



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL,
MICROESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE PEROVSKITAS
COMPLEXAS DO TIPO $Ba_2La_{1-x}TR_xZrO_y$ com $TR=Sr, Fe$**

por

Laura Teresa Corredor Bohórquez

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

Banca Examinadora:

Prof. José Albino Oliveira de Aguiar (Orientador-UFPE)

Prof. Fernando Luis de Araújo Machado (DF – UFPE)

Prof. Antônio Jefferson da Silva Machado (DEM - FAENQUIL)

Recife - PE, Brasil
Agosto - 2006



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL,
MICROESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE PEROVSKITAS
COMPLEXAS DO TIPO $Ba_2La_{1-x}TR_xZrO_y$ com $TR=Sr, Fe$

por

Laura Teresa Corredor Bohórquez

Corredor Bohórquez, Laura Teresa

Produção e caracterização estrutural, microestrutural e
magnética de perovskitas complexas do tipo

$Ba_2La_{1-x}TR_xZrO_y$ com $TR=Sr, Fe$ / Laura Teresa Corredor
Bohórquez. - Recife : O autor, 2006.

xii 99 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Física, 2006.

Inclui bibliografia.

1. Física da matéria condensada. 2. Novos materiais. 3.
Perovskitas. 4. Nanomateriais. I. Título.

530.41

CDD (22.ed.)

FQ2006-008



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++) 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++) 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Laura Teresa Corredor Bohórquez

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MICROESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE PEROVSKITAS COMPLEXAS DO TIPO $Ba_2La_{1-x}TR_xZrO_y$ com $TR=Sr, Fe$

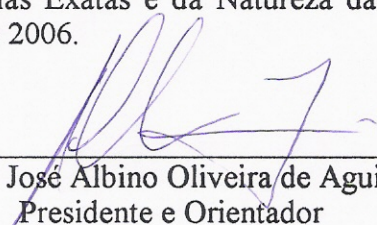
A Banca Examinadora composta pelos Professores José Albino Oliveira de Aguiar (Presidente e Orientador), Fernando Luis de Araújo Machado, ambos da Universidade Federal de Pernambuco e Antônio Jefferson da Silva Machado, da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, consideram a candidata:

☒ Aprovada com Distinção

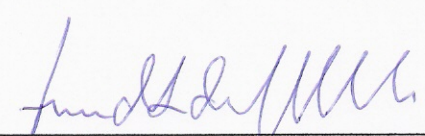
☐ Aprovada

☐ Reprovada

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em onze de agosto de 2006.



Prof. José Albino Oliveira de Aguiar
Presidente e Orientador



Prof. Fernando Luis de Araújo Machado



Prof. Antônio Jefferson da Silva Machado

EL AMOR ES A LA DISTANCIA COMO EL VIENTO AL FUEGO...APAGA LAS
PEQUEÑAS HOGUERAS Y AVIVA LOS GRANDES INCENDIOS...

A LUIS...

AOS MEUS PAIS
AUGUSTO E ISOLINA
AOS MEUS IRMÃOS
VICKY, ANDRÉS E ALVARITO

Agradecimentos

- ✠ A Luis. Não tenho palavras para descrever a enorme admiração que sinto agora, pela paciência e apoio mais do que incondicional, que só pode achar explicação num amor tão grande que só eu posso compreender. Agora é minha vez. Obrigada.
- ✠ À minha família, pelo apoio constante. Obrigada por fazer dos seus os meus sonhos, me acompanhando tanto nas etapas ruins quanto nos momentos de sucesso. A constante comunicação sempre foi meu alento, me fazendo tirar novas forças cada dia para não desistir. Obrigada. Obrigada mesmo.
- ✠ Ao meu orientador, professor Albino. Obrigada por ter desenvolvido em mim esse “defeito” da autonomia, que antigamente não conhecia, e que tantas experiências para minha vida me forneceu nestes anos. E pelo sincero apoio e amizade que me brindou desde o início. Nunca esquecerei a pessoa fantástica que é você. Obrigada.
- ✠ Às minhas colegas do SuperLab: Janaina e Mylena. Ninguém como Janaina sabe tudo o que a gente sofreu ao longo deste trabalho. Ninguém como Mylena sabe o que a gente tem que viver no dia a dia do laboratório. A parte boa é que no meio dos problemas nasceu uma amizade que fez meus dias no DF sempre alegres, e que, espero, estará sempre presente nas lembranças de cada uma de nós. Obrigada.
- ✠ Aos meus colegas da turma do mestrado, especialmente a Juliana e Maxwell. Obrigada por ter me acolhido daquele jeito, graças a vocês levo ótimas lembranças e a melhor imagem dos brasileiros. Obrigada.
- ✠ A Flávia e Dani, pela sua valiosíssima ajuda com as amostras de estado sólido e as de ferro. Se não fosse vocês, não sei o que teria sido do meu trabalho. Obrigada também por me oferecer sua ajuda justamente nos momentos mais difíceis. Obrigada.
- ✠ Ao Recife, por ter me acolhido durante estes dois anos. Para sempre levarei comigo a lembrança de um país maravilhoso, de uma cidade cheia de beleza e cultura, que me fez sentir admiração até o ponto de a querer como minha própria. Levarei sempre Recife num cantinho do meu coração. Obrigada.

- ✠ A Virginia, pela sua amizade e valiosa ajuda no laboratório de química do df.
- ✠ A João Carlos, pela ajuda sempre eficiente com as medidas de difração de raios-X; á professora Dulcina Ferreira de Souza e a Camila Lapa, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCAR, pelas medidas de área superficial BET; ao professor Renato Jardim do Instituto de Física da USP, pelas medidas magnéticas; e a Francisco, pelas observações com microscopia eletrônica.
- ✠ Ao Departamento de Física da UFPE, pela excelente formação acadêmica e as oportunidades que me brindou.
- ✠ Ao CNPq pelo financiamento do meu mestrado.

A todos, muchas gracias!

Resumo

Este trabalho apresenta a produção e caracterização das perovskitas duplas $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$, já reportada anteriormente, $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$ e $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$ estas últimas produzidas pela primeira vez até o nosso conhecimento. As duas primeiras foram produzidas utilizando o método de combustão, e caracterizadas morfológicamente por microscopia eletrônica de varredura, estruturalmente por difração de raios-X e análise por dispersão de energia de raios-X, além de área superficial BET, que determinou a natureza nanométrica dos pós obtidos, junto com cálculos de diâmetro médio de grão D_{BET} e tamanho de cristalito pela Fórmula de Scherrer. A família $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$, com $x = 0.1 - 0.5$, foi produzida pelo método de reação de estado sólido ou método cerâmico, e caracterizada de igual maneira morfológica e estruturalmente. O estudo dos difratogramas de raios-X de todas as amostras com o software *Carine* permitiu determinar o sistema cristalino das três perovskitas como cúbico, com parâmetros de rede em torno de 8,3 Å. Um estudo magnético do $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$ foi realizado, mediante medidas de magnetização dc e susceptibilidade magnética ac, encontrando-se um comportamento tipo paramagnético do composto. O momento magnético do material foi calculado, levando à obtenção de diversas informações acerca da estrutura do material. Os resultados das diferentes caracterizações são discutidos em detalhe, o que resulta em propostas com perspectivas imediatas.

Palavras chave: 1. Física da matéria condensada 2. Novos materiais 3. Perovskitas 4. Nanomateriais

Abstract

This work presents the production and characterization of the double perovskites $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$, $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$ and $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$: the first one already reported, and the other ones produced by the first time, to the best of our knowledge. $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ and $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$ were produced by using the combustion method, and then characterized. The morphological properties of the materials were studied by scanning electron microscopy (SEM), and their structure by X-ray powder diffraction and energy dispersive X-ray analysis (EDX). BET surface area measurements confirm the nanosized nature of the powders. The grain size and crystallite size were determined by means of the Scherrer equation and mean diameter D_{BET} , respectively. By the other hand, the family $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$ with $x = 0.1-0.5$ was produced by solid state reaction (or ceramic method), and also characterized. The crystal structures at room temperature were determined as cubic with the aim of the software *Carine*, with lattice parameters near to 8,3 Å. Magnetic ac susceptibility and dc magnetization measurements reveal a paramagnetic behavior. The magnetic moment of the sample was calculated, which lead to obtain information about the structure of the material. The results of the characterization are widely discussed, leading to proposes with immediate perspectives.

Key words: 1. Condensed matter physics 2. Novel materials 3. Perovskites
4. Nanomaterials

Conteúdo

	i
	ii
Introdução	1
1 Revisão conceitual	3
1.1 As Perovskitas	3
1.2 Perovskitas duplas	5
1.2.1 Estrutura	6
1.2.2 Interesse e aplicações	7
1.2.3 A família $\text{Ba}_2\text{TRZrO}_{5.5}$	9
1.3 O método de combustão	12
1.3.1 Combustão e perovskitas	14
2 Experimental	18
2.1 Preparação das amostras...	18
2.1.1 Rota da mistura sólida	21
2.1.2 $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$	22
2.1.3 $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$	24
2.1.4 $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$	25
2.2 Preparação das amostras...	26
2.3 Técnicas de caracterização utilizadas	26
2.3.1 Difração de raios X	26
2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
2.3.3 Análise de raios X por dispersão de energia (EDX)	29
2.3.4 Análise de área superficial BET	29
2.3.5 Susceptibilidade magnética e magnetização	30
3 Caracterização estrutural-Parte I: combustão	33
3.1 Morfologia e estrutura cristalina	33
3.1.1 $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$	33
3.1.2 $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$	48
3.1.3 $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$	51
3.2 Área superficial BET	65
3.3 Análise do tamanho de partícula	66

4	Caracterização estrutural-Parte II: estado sólido	70
4.1	Morfologia e estrutura cristalina	70
4.2	Determinação da estrutura cristalina	78
4.2.1	$\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$	78
4.2.2	$\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$	80
4.2.3	$\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$	81
5	Caracterização magnética: $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$	84
	Conclusões e perspectivas	92
	Referências	95

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina de uma perovskita simples	4
1.2	Estrutura cristalina de uma perovskita dupla	6
1.3	Rede de octoedros numa perovskita dupla	7
1.4	Ba ₂ FeMoO ₆ :(a) resistividade vs temperatura e (b) magnetoresistência do composto[26]	8
1.5	Esquema da estrutura cristalina do Sr ₂ FeMoO ₆ [29]	9
1.6	Difração de raios-X do Sr ₂ CaWO ₆	10
1.7	Ba ₂ LaZrO _{5.5} : Variação do fator de perda ($\tan \delta$) com a frequência em (a) nitrogênio líquido e (b) temperatura ambiente[45]	11
1.8	Difratograma de raios X do Ba ₂ LaZrO _{5.5} sinterizado a 1375°C por 6 h[48]	11
1.9	Micrografia TEM do Ba ₂ LaZrO _{5.5} produzido pelo método de combustão[48]	12
1.10	Imagem MEV de La _{0.9} Sr _{0.1} CoO ₃ obtida pelo método de combustão[21]	13
1.11	Difratograma de raios X do Sr ₂ FeMoO ₆	15
1.12	Difratograma de raios X do BLZO [48]	16
2.1	Principais estágios do processo: (a) solução aquosa, (b) evaporação e (c) pó final	18
2.2	Processo de produção das amostras pelo método de combustão .	19
2.3	Processo de combustão: sequência desde (a)iniciação da auto combustão até (f)obtenção do produto final	20
2.4	Produto da combustão	20
2.5	Processo de produção das amostras pela rota da mistura sólida .	21
2.6	Configuração de Bragg para difração de raios-X.	27
2.7	Magnetômetro SQUID. Assinala-se como (1) o sistema de controle e como (2) a parte criogênica	30
2.8	Haste de medidas e estrutura do criostato com os componentes magnéticos	31
2.9	Sistema de detecção de um SQUID	32
3.1	BLZO 1 - Micrografia obtida logo após a combustão	34
3.2	BLZO 1 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico	35
3.3	Ba ₂ LaZrO _{5.5} [48]: Difratogramas de raios-X para (a)produto da combustão, tratado a (b)500°C , (c)800°C e (d)1100°C	36

3.4	$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [30]: Difractogramas de raios-X para (a) produto da combustão, tratado a (b) 400°C, (c) 700°C e (d) fase única	36
3.5	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ [17]: Difractogramas de raios-X para diferentes temperaturas de sinterização: (O) LaGaO_3 ; (+) $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$; (Δ) fase não identificada	37
3.6	BLZO 2 - Micrografia obtida logo após a combustão	38
3.7	BLZO 2 - Comparação dos difractogramas de raios-X para diferentes temperaturas de sinterização	39
3.8	BLZO 3 - Micrografias obtidas logo após a combustão	40
3.9	BLZO 3 - Comparação dos difractogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico	41
3.10	BLZO 3 - Micrografia obtida logo após a combustão	41
3.11	BLZO 3 - Micrografia da amostra tratada a 900°C	42
3.12	BLZO 3 - Micrografia da amostra tratada a 1400°C	42
3.13	BLZO 4 - Micrografia obtida logo após a combustão	43
3.14	BLZO 4 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1550°C	44
3.15	BLZO 4 - Comparação dos difractogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico	44
3.16	BLZO 5 - Micrografias obtidas logo após a combustão	46
3.17	BLZO 5 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1400°C	47
3.18	BLZO 5 - Comparação dos difractogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico	47
3.19	BLSZO 1 - Micrografia obtida logo após a combustão	48
3.20	BLSZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 900°C	49
3.21	BLSZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1300°C	49
3.22	BLSZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1400°C	50
3.23	BLSZO 1 - Comparação dos difractogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico	51
3.24	BFZO 1 - Micrografias obtidas logo após a combustão	52
3.25	BFZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 900°C	53
3.26	BFZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1000°C	53
3.27	BFZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1100°C	54
3.28	BFZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1200°C	54
3.29	BFZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1400°C	55
3.30	BFZO 1 - Comparação dos difractogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico	55
3.31	BFZO 2 - Micrografia obtida logo após a combustão	56
3.32	BFZO 2 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 900°C	57
3.33	BFZO 2 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1000°C	57
3.34	BFZO 2 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1100°C	58
3.35	BFZO 2 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1200°C	58
3.36	BFZO 2 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1400°C	59
3.37	BFZO 2 - Comparação dos difractogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico	59
3.38	BFZO 3 - Micrografias obtidas logo após a combustão	60

3.39	BFZO 3 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 900°C	61
3.40	BFZO 3 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1000°C	61
3.41	BFZO 3 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1100°C	62
3.42	BFZO 3 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1200°C	62
3.43	BFZO 3 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1400°C	63
3.44	BFZO 3 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento	63
3.45	BFZO 3 - Evolução do pico principal (220) de difração de raios-X com a temperatura	64
3.46	Parâmetros utilizados na derivação da Fórmula de Scherrer . . .	67
4.1	Ba ₂ LaZrO _{5.5} - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido	71
4.2	Ba ₂ LaZrO _{5.5} - Difratograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido	71
4.3	Ba ₂ La _{1-x} Sr _x ZrO _{5.5+δ} : x=0.1 - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido	73
4.4	Ba ₂ La _{1-x} Sr _x ZrO _{5.5+δ} : x=0.1 - Difratograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido	73
4.5	Ba ₂ La _{1-x} Sr _x ZrO _{5.5+δ} : x=0.2 - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido	74
4.6	Ba ₂ La _{1-x} Sr _x ZrO _{5.5+δ} : x=0.2 - Difratograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido	75
4.7	Ba ₂ La _{1-x} Sr _x ZrO _{5.5+δ} : x=0.3 - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido	75
4.8	Ba ₂ La _{1-x} Sr _x ZrO _{5.5+δ} : x=0.3 - Difratograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido	76
4.9	Ba ₂ La _{1-x} Sr _x ZrO _{5.5+δ} : x=0.4 - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido	76
4.10	Ba ₂ La _{1-x} Sr _x ZrO _{5.5+δ} : x=0.4 - Difratograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido	77
4.11	Ba ₂ La _{1-x} Sr _x ZrO _{5.5+δ} : x=0.5 - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido	77
4.12	Ba ₂ La _{1-x} Sr _x ZrO _{5.5+δ} : x=0.5 - Difratograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido	78
4.13	Ba ₂ LaZrO _{5.5} : Estrutura cristalina gerada com os parâmetros de rede encontrados experimentalmente	79
4.14	Ba ₂ LaZrO _{5.5} : Superposição dos difratogramas experimental e teórico	79
4.15	Ba ₂ FeZrO _{5.5} : Estrutura cristalina gerada com os parâmetros de rede encontrados experimentalmente	80
4.16	Ba ₂ FeZrO _{5.5} : Superposição dos difratogramas experimental e teórico	81
4.17	Ba ₂ La _{0.5} Sr _{0.5} ZrO _{5.25} : Estrutura cristalina gerada com os parâmetros de rede encontrados experimentalmente	82
4.18	Ba ₂ La _{0.5} Sr _{0.5} ZrO _{5.25} : Superposição dos difratogramas experimental e teórico	83

5.1	Magnetização dc em função da temperatura, com campos aplicados de 500 e 5000 Oe para a amostra A	85
5.2	Magnetização dc em função da temperatura, com campo aplicado de 500 Oe para a amostra B	86
5.3	Susceptibilidade ac em função da temperatura, com um campo aplicado de 500 Oe para a amostra A	87
5.4	Susceptibilidade ac em função da temperatura, com um campo aplicado de 500 Oe para a amostra B	88
5.5	Ajuste teórico tipo Curie-Weiss da susceptibilidade magnética para a amostra A	89
5.6	Ajuste teórico tipo Curie-Weiss da susceptibilidade magnética para a amostra B	90
5.7	Desdobramento dos níveis de energia do orbital d devido a um campo cristalino octaédrico	90

Lista de Tabelas

2.1	Reagentes utilizados para a produção de $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$	22
2.2	Resumo de experimentos com $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$	23
2.3	Reagentes utilizados para a produção de $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$	24
2.4	Descrição do experimento com $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$	24
2.5	Reagentes utilizados para a produção de $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$	25
2.6	Resumo de experimentos com $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$	25
2.7	Reagentes utilizados para a produção de $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$ pelo método de estado sólido	26
3.1	Área superficial BET dos produtos da combustão	65
3.2	Tamanhos de cristalito e partícula calculados para os produtos da combustão	69
4.1	Parâmetros de rede experimentais das perovskitas estudadas	82
5.1	Constantes magnéticas das amostras de $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$	88
5.2	Momentos magnéticos efetivos do ion Fe [81]	89

Introdução

A quantidade de estudos em materiais cerâmicos com estrutura tipo perovskita durante as últimas décadas está mais do que justificada, dada a variedade de disposições cristalográficas que originam inúmeras propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, mecânicas e termoeletricas, entre outras, abrindo novas linhas de pesquisa em novos materiais. Existe uma amplíssima área de possibilidades de otimização e melhoramento dos processos físicos utilizados em diversidade de dispositivos tecnológicos, assim como variedade de materiais tipo perovskita pouco estudados.

Tudo isto, junto com a perspectiva de produzir novos materiais com características particulares relacionadas com requerimentos tecnológicos específicos, são fatores que constituem-se a maior motivação para o estudo das propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e de transporte de materiais pertencentes a esta família. Isto é conferido pela grande proporção das pesquisas experimentais na área da matéria condensada hoje em dia que tem a ver com estudos deste tipo de estruturas.

Neste trabalho, são estudados três tipos de materiais pertencentes à sub-classe de perovskitas duplas: $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$, $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$ e $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$, sendo as duas últimas produzidas pela primeira vez. Dois métodos de produção foram adotados, o primeiro, o método de combustão, desenvolvido nas últimas décadas para a obtenção de compostos tais como ferritas e perovskitas simples, é um dos métodos químicos mais promissórios na obtenção de cerâmicas, devido às várias vantagens que apresenta em quanto a temperatura, tempo e custo de produção. O segundo método adotado foi o método de reação de estado sólido, mais amplamente conhecido e utilizado atualmente, por fornecer amostras com boas propriedades, embora os tratamentos sejam longos, e precisem de altas temperaturas de trabalho. Uma comparação de ambos métodos foi realizada, através do estudo das propriedades estruturais, microestruturais, morfológicas e magnéticas das diferentes perovskitas.

No capítulo 1, uma breve revisão das propriedades dos materiais tipo perovskita é apresentada, em particular da família $\text{Ba}_2\text{AZrO}_{5.5}$, o interesse principal deste trabalho, assim como uma descrição e discussão do método de combustão, apresentando-se os resultados mais relevantes até o momento na produção de materiais tipo perovskita.

O capítulo 2 inclui uma descrição de todos os procedimentos experimentais, assim como das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

A caracterização estrutural e morfológica das perovskitas estudadas está dividida em duas partes: no capítulo 3 as amostras produzidas pelo método de combustão são caracterizadas, incluindo medidas de área superficial e tamanho de partícula, devido à natureza nanométrica que apresentam amostras obtidas por esta técnica.

A segunda parte é apresentada no capítulo 4, onde as perovskitas produzidas pelo método de estado sólido são caracterizadas estruturalmente, e um estudo mais profundo dos difratogramas de raios-X permite obter informação da estrutura cristalina dos compostos estudados.

Finalmente, o capítulo 5 apresenta a caracterização magnética da perovskita $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$, onde um comportamento paramagnético é observado nas medidas de susceptibilidade ac e magnetização dc. O cálculo do momento magnético do composto é apresentado, revelando informação acerca das valências do ferro presentes na amostra.

Nas conclusões discutem-se as implicações dos resultados obtidos, tanto na parte de produção como de caracterização das amostras, propondo modificações em alguns dos procedimentos experimentais, visando perspectivas imediatas para a otimização das propriedades das perovskitas estudadas.

Capítulo 1

Revisão conceitual

1.1 As Perovskitas

Desde 1945, quando as propriedades ferroelétricas do titanato de bário (BaTiO_3) foram reportadas por von Hippel[1] nos Estados Unidos, assim como de forma independente por pesquisadores em outros países, os compostos ABO_3 têm sido amplamente estudados. A maioria dos compostos com fórmula geral ABO_3 possuem estrutura tipo perovskita, cujo arranjo atômico foi achado pela primeira vez na perovskita mineral CaTiO_3 , chamada de titanato de cálcio. Acreditava-se que a cela unitária deste material poderia ser representada por íons de cálcio nos vértices de um cubo, com átomos de titânio localizados no seu centro, e íons de oxigênio centrados nas faces (Figura 1.1). Esta estrutura cúbica simples recebeu o nome de *perovskita*, embora depois venha a ser descoberto que o CaTiO_3 tem estrutura ortorrômbica. Através dos anos foi encontrado que poucos óxidos tipo perovskita possuem uma estrutura cúbica simples a temperatura ambiente, mas esta estrutura ideal é geralmente assumida a temperaturas mais altas[2]. Nas perovskitas, o cátion A está coordenado com doze íons oxigênio e o cátion B com seis. Assim, o cátion A normalmente é um pouco maior do que o cátion B. Para que todos os átomos tenham contato, $R_A + R_O$ deve ser igual a $\sqrt{2}R_B + R_O$, onde R_A , R_B e R_O são os raios iônicos. Goldschmidt[3] mostrou que a perovskita cúbica é estável somente se o fator de tolerância t , definido como $R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O)$, está dentro de uma faixa aproximada de $0.8 < t < 0.9$. Para perovskitas distorcidas, a faixa é um pouco maior. Porém, a literatura a este respeito é conflitante, e por tanto é difícil achar um só critério para tais estruturas.

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas. Comercialmente, as perovskitas de elementos terras raras como o CaTiO_3 [4] ou o $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ [5], têm sido muito aplicadas na fabricação de eletrodos[6], no desenvolvimento de MLCC (multilayer ceramic capacitor) e ressonadores dielétricos para comunicações por microondas[7]. Por outro lado, as manganitas, perovskitas que contém manganês em sua estrutura, apresentam uma das linhas de pesquisa mais rica na atualidade, devido a suas propriedades magnéticas exóticas, o que converte-as em ótimos candidatos para a produção de dispositivos eletrônicos[8, 9]. Em geral, os compostos tipo perovskita hoje em dia têm muitas aplicações, em

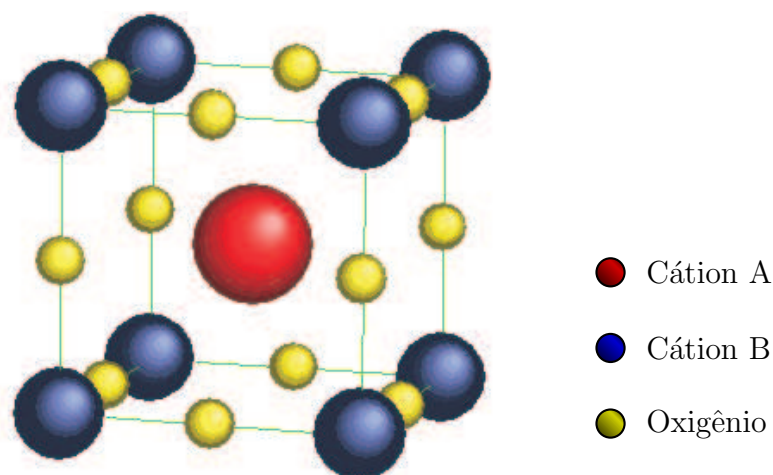


FIGURA 1.1: Estrutura cristalina de uma perovskita simples

diversas áreas. Uma das mais relevantes nos últimos anos é a catálise, onde vários trabalhos na área ambiental têm demonstrado a versatilidade das perovskitas contendo os metais de transição Co e Mn[10]. Assim, as perovskitas tem sido aplicadas na oxidação de CO e hidrocarbonetos, na redução de NO com CO ou hidrogênio para produzir CO₂ e N₂[11]. Outras aplicações, tais como combustão do metano, acoplamento oxidativo de alcanos, hidrogenação e hidrogenólise de hidrocarbonetos[12] e oxidação da amônia, evidenciam a importância dos óxidos do tipo perovskita nesta área.

Por outro lado, mais recentemente, um novo campo de estudo foi aberto às perovskitas. Nos últimos cinco anos, uma atenção especial tem sido dada ao desenvolvimento de novos materiais fosforescentes, que podem ser ativados na faixa do ultravioleta afastado (300-420nm) e/ou na de radiação azul. Tal interesse é devido à necessidade de incrementar a eficiência dos dispositivos de estado sólido emissores de luz branca, uma nova geração de lâmpadas como fonte alternativa de iluminação. Para tais aplicações, os compostos tipo $TRAlO_3$ (TR = terras raras) representam uma interessante classe de materiais devido às suas propriedades ópticas. Entre eles, o $EuAlO_3$ [13], uma perovskita ortorrômbica, revela propriedades luminescentes não usuais, o qual faz com que seja possivelmente aplicado em lâmpadas de estado sólido. Este material apresenta a propriedade da conversão ascendente de radiação infravermelha em luz visível (*up-conversion luminescence*), fazendo-o muito atrativo para a tecnologia atual. Tais cerâmicas são requeridas em aplicações como fontes de luz compactas e dispositivos fotônicos, como no caso do $PbTiO_3: Er^{3+}/Yb^{3+}$ [14], para obter fontes de luz de curto comprimento de onda que possam ser bombeados com lasers de diodo.

Mas não é só nas áreas de pesquisa básica que estes interessantes materiais encontram aplicação. As chamadas células a combustível de óxido sólido (SOFC) têm atraído a atenção como um dispositivo conversor de energia, por causa de sua alta eficiência e seu caráter não poluente, convertendo-se em uma das mais promissórias formas alternativas de produção de energia elétrica.

Tais células, que operam em temperaturas da ordem de 1000°C , apresentam unidades produtoras de energia compostas de ânodo-eletrólito-cátodo que, em quase todas as concepções, são colocadas em série e dispostas em camadas. Durante a operação destas células, os interconectores entre estas unidades produtoras de energia estão simultaneamente expostos às condições oxidantes do cátodo e as condições redutoras do ânodo. Por tais razões, as pesquisas em SOFC tem se centrado em dois objetivos: desenvolver materiais que suportem este tipo de condições, ou materiais que operem em temperaturas mais baixas e, portanto em condições mais favoráveis. Dentro dos primeiros estão o LaCrO_3 [15], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [16] entre outros. Estes materiais atendem às especificações requeridas, já que apresentam uma boa resistência a ambientes tanto oxidantes como redutores em altas temperaturas. Por outro lado, a busca de materiais que trabalhem em baixas temperaturas deu início às IT-SOFC, células a combustível de óxido sólido a temperaturas intermédias. Entre estas destacam-se as baseadas em LaGaO_3 , como $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ [17], ou em ferro, como $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ [18], as quais operam em temperaturas na faixa de 500°C - 800°C , o que começa a facilitar à aplicação destas células a escala industrial.

Finalmente, a outra grande área onde as perovskitas ganham cada dia mais espaço é nos sensores de gás. A medição de níveis de gás é crucial para um grande número de aplicações ambientais, pelo qual uma ampla gama de materiais tem sido desenvolvida. Os gases mais comumente suscetíveis de ser monitorados são H_2S , N_2O , CO e NO , em ambientes onde é necessário controlar a qualidade do ar ou em aplicações na indústria automotora. O princípio operacional desses sensores consiste em que a absorção do gás na superfície do material sensor produz calor de reação ou altera as propriedades superficiais. Estas propriedades são freqüentemente ópticas ou elétricas. A detecção elétrica tem vantagens, pela simplicidade e facilidade de integrar sinais. Materiais como LaFeO_3 [19], SmFeO_3 , LaCoO_3 [20], $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [21] tem sido estudados com este propósito, devido a seus altos níveis de condutividade iônica e eletrônica. Para melhorar o desempenho destes dispositivos, é crucial o incremento da área superficial do sensor, e/ou melhorar o sinal da resposta elétrica do mesmo, o qual tem se tornado uma área que envolve melhoramento dos materiais partindo do método mesmo de preparação, como será visto nas próximas seções.

1.2 Perovskitas duplas

Uma subclasse de óxidos perovskita é representada pela fórmula $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$, mais conhecida como perovskita dupla. Nelas, dois cátions B' e B'' diferentes ocupam a subrede B: se a diferença de raio iônico ou de cargas entre B' e B'' for o suficientemente grande, eles formarão uma superestrutura ordenada com parâmetro de rede maior do que uma perovskita simples, $a_0 \approx 4\text{\AA}$. Quando o ordenamento de B' e B'' é perfeito, uma subestrutura da forma NaCl é observada na subrede B (Figura 1.2). Para cátions A grandes, a superestrutura é cúbica de face centrada, e pode ser descrita pelo grupo

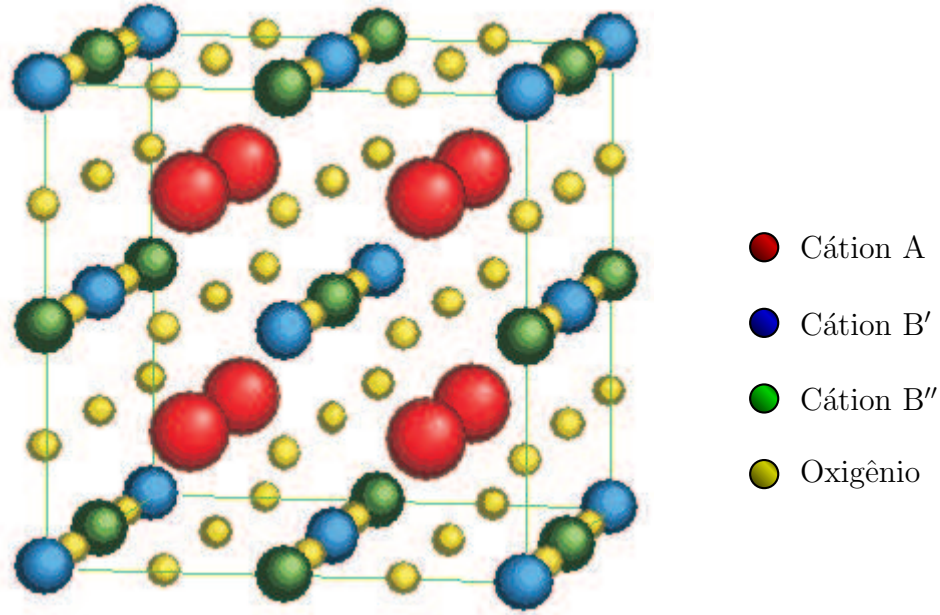


FIGURA 1.2: Estrutura cristalina de uma perovskita dupla

espacial $Fd-3m$. Para cátions A menores, existe uma inclinação progressiva dos octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$, levando a distorções da superestrutura, com simetria tetragonal, ou ainda monoclinica.

1.2.1 Estrutura

Em anos recentes, as perovskitas duplas tem sido extensivamente estudadas. Esta atenção é devida ao fato de muitos compostos desta família apresentarem interessantes propriedades elétricas e magnéticas que poderiam ser usadas em aplicações tecnológicas. Porém, as propriedades estruturais destes materiais tem sido relativamente pouco estudadas. A estrutura de perovskita dupla pode ser representada como uma rede tridimensional de octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$ que alternam-se na estrutura, com átomos A ocupando os sítios intersticiais (Figura 1.3). Esta estrutura é mais bem simples, mas a estrutura cristalina real é às vezes difícil de determinar, devido à simetria pseudo-cúbica, e ao relativo desordem dos cátions B que é apresentado em muitos compostos de perovskita dupla.

Uma das dificuldades no estudo da estrutura destes materiais, vem do fato que monocristais deste tipo têm sido raramente produzidos[22, 23], e portanto a maioria das informações estruturais têm sido obtidas a partir de dados de difração em policristais, tanto através de difração de raios-X como de nêutrons. O estudo das transições de fase estruturais é muito importante no entendimento das propriedades das perovskitas duplas, o qual pode ser exemplificado pelo Sr_2FeMoO_6 [24, 25] onde, recentemente, observou-se uma coincidência entre a temperatura de transição de fase tetragonal para cúbica, a temperatura

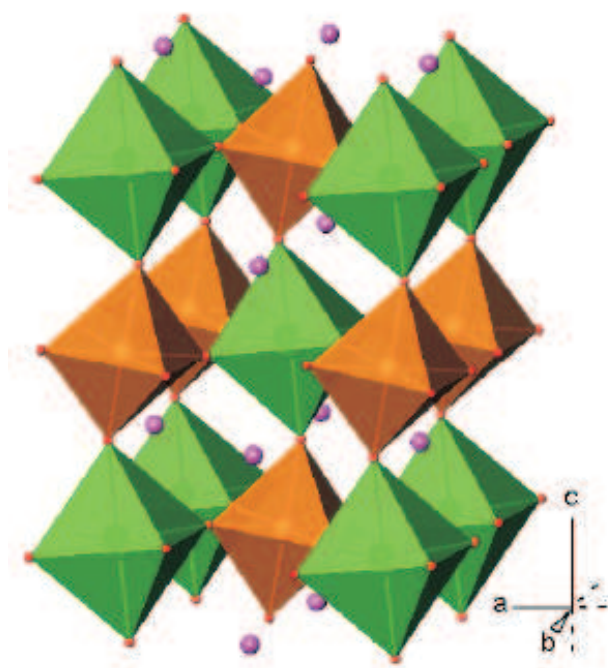


FIGURA 1.3: Rede de octaedros numa perovskita dupla

de Curie, e a temperatura de transição metal-isolante. Embora o papel da mudança estrutural ainda não seja claro, a coincidência entre as mencionadas temperaturas de transição sugere que tal relação provavelmente exista. Inclusive, estudos de como o tamanho de grão afeta este tipo de propriedades físicas tem sido realizados, por exemplo no $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, onde o tempo de sinterização é encontrado como um parâmetro crucial[26]. Isto pode ser visto na Figura 1.4 onde são mostradas medidas de resistividade e magnetoresistência para diferentes tempos de sinterização e, por tanto, diferentes tamanhos de grão. Estudos estruturais desta família de compostos revelam que nem sempre a perovskita é cúbica, dependendo da temperatura. Com frequência estes sistemas sofrem transições estruturais simultaneamente com transições magnéticas, tal como o $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$ que sofre uma transição de fase cúbica para tetragonal na temperatura de Curie[27]. Outros exemplos são o Sr_2CaWO_6 , apresentando distorções monoclinicas, e o Sr_2MgWO_6 mudando sua estrutura de tetragonal a cúbica em 570K[28].

1.2.2 Interesse e aplicações

Hoje em dia as perovskitas duplas representam uma parte importante das atuais pesquisas tanto em física do estado sólido, quanto em química e materiais. Uma destas linhas de pesquisa envolve um especial interesse na família de perovskitas duplas A_2FeMoO_6 com $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ e Ca , entre outros, que começou com a descoberta da magnetoresistência colossal (CMR) no $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (Figura 1.5)[29]. A elevada temperatura de transição T_c e a magnetoresistência para campos baixos, indicam um comportamento “half-metallic” deste composto, convertendo-o em um sistema de interesse para a

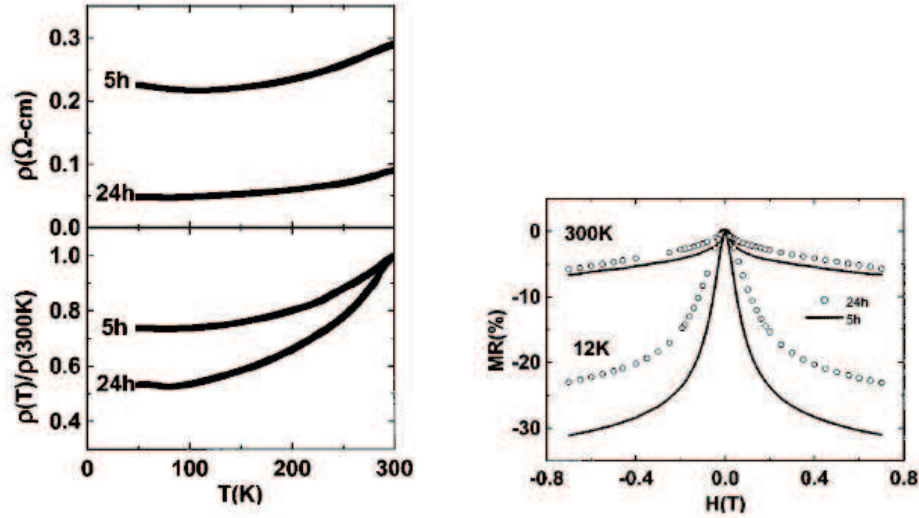
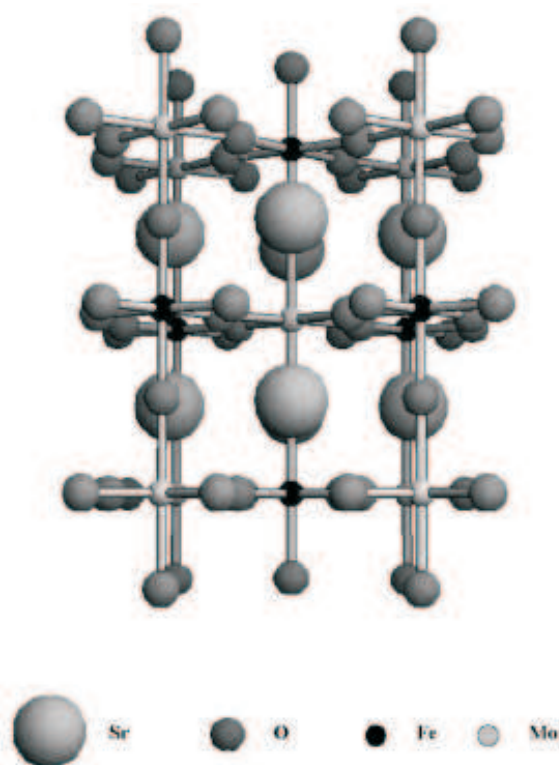


FIGURA 1.4: $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$: (a) resistividade vs temperatura e (b) magnetoresistência do composto[26]

nascente “spintrônica”, utilizando tanto a carga quanto o spin dos elétrons[30, 31]. Assim também, o $\text{Ba}_2\text{FeMoO}_6$, $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ apresentam propriedades similares, abrindo um campo amplíssimo no desenvolvimento de técnicas de preparação de amostras de ótima qualidade, assim como nas técnicas diretas de aplicação[32]. Exemplos recentes são os contínuos trabalhos enfocados a melhorar a magnetoresistência, nos quais são feitos diferentes tipos de substituições. O $\text{Sr}_{1.9}\text{A}_{0.1}\text{FeMoO}_6$ com $\text{A}=\text{Ca}$, Ba , La e Pr , é um desses exemplos, onde o melhor resultado foi obtido com Ba , com um aumento dramático da magnetoresistência, até o ponto de ser duplicada[33].

Existem áreas nas quais as perovskitas duplas encontram uma aplicação direta que, ao mesmo tempo, ajuda no desenvolvimento de outros materiais. Este é o caso de sua utilização como substratos para filmes finos supercondutores, como acontece com o $\text{NdBa}_2\text{SbO}_6$, $\text{DyBa}_2\text{ZrO}_{5.5}$ [34, 35], $\text{LaBa}_2\text{HfO}_{5.5}$ [36]. Eles tem comprovado ser melhores do que os substratos convencionais como TiSrO_3 ou MgO . Isto é devido, por uma parte, ao alto acoplamento do parâmetro de rede destas cerâmicas com compostos como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, e por outra, à estabilidade química da perovskita nas temperaturas de deposição necessárias para obter os filmes supercondutores, o que faz com que as propriedades dos mesmos sejam otimizadas[37]. Existem também outros interesses nestas cerâmicas que vêm crescendo nos últimos anos, entre eles, o relacionado com a área da catálise. Da mesma maneira que as perovskitas simples, as duplas chegaram a ser muito populares como catalisadores, já que o arranjo específico de cátions B diferentes pode ser de grande interesse desde o ponto de vista catalítico. A razão é que as propriedades das perovskitas como catalisadores estão geralmente determinadas pela natureza dos cátions B, assim como dos seus estados de oxidação e o arranjo relativo dos mesmos, como no caso da família A_2FeMoO_6 com $\text{A} = \text{Ca}$, Sr e Ba [38, 39].

Além das aplicações que já estão sendo desenvolvidas, existem outras ainda propostas, como a extensão da utilização deste tipo de compostos como sen-

FIGURA 1.5: Esquema da estrutura cristalina do $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [29]

sores, área na qual as perovskitas simples já são amplamente reconhecidas, como foi visto na seção 1.1. Como já foi mencionado, as características essenciais que deve apresentar um óxido para ser usado como sensor são: uma grande área superficial, e propriedades elétricas que permitam a detecção de determinado gás.

Concluindo, as cerâmicas tipo perovskita desempenham cada dia um papel mais importante em várias áreas de pesquisa. Esta é a principal razão do interesse deste trabalho, onde é proposta a produção de uma perovskita dupla já conhecida, o $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$, e de duas, até o nosso conhecimento, inexistentes: $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$ e $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$. A possibilidade de fazer estes materiais por um método inovador, que leve a uma melhoria das propriedades morfológicas e estruturais das cerâmicas torna-se o objetivo inicial, para depois propor uma futura aplicação para cada uma delas no final deste estudo. Na seção seguinte é apresentada a família à qual estes compostos pertencem, e que como será visto ao longo deste trabalho, é uma das mais controversais entre as perovskitas duplas.

1.2.3 A família $\text{Ba}_2\text{TRZrO}_{5.5}$

Esta família de compostos tem sido recentemente desenvolvida pelo grupo indiano de Rajan Jose, Asha Mary John e Jacob Koshy pertencente ao *Regional Research Laboratory (CSIR)*, em Trivandrum, Índia, junto com outros colaboradores. Fazem parte desta pesquisa os compostos $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5.5}$ [40],

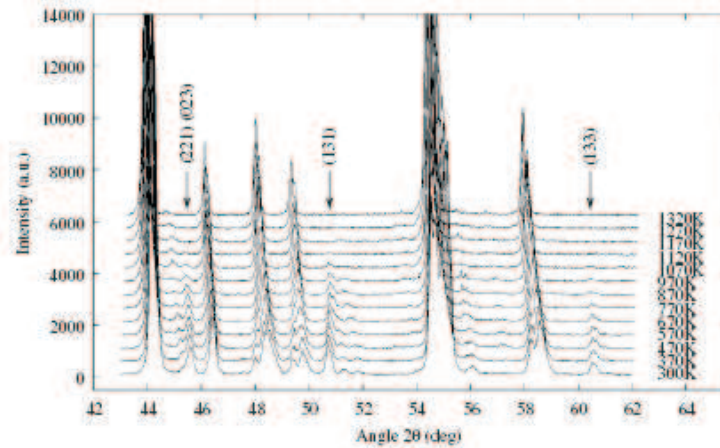


FIGURA 1.6: Medidas de difração de raios-X do Sr_2CaWO_6 em diferentes temperaturas. Note que os picos de difração com $h + k + l = 2n + 1$ estão ausentes para as medidas acima de 1120°C [28]

$\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5.5}$ [41], $\text{Ba}_2\text{YZrO}_{5.5}$ [42], $\text{Ba}_2\text{CeZrO}_{5.5}$, $\text{Ba}_2\text{YbZrO}_{5.5}$ [43], e um dos que é estudado neste trabalho, o $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ [44, 45]. Inicialmente, estes compostos foram desenvolvidos com o objetivo de experimentar várias perovskitas duplas visando sua potencial aplicação como substratos para filmes supercondutores [46, 47]. Estas cerâmicas foram produzidas pelo método convencional de estado sólido, encontrando-se que, para atingir uma fase única, eram necessárias altas temperaturas de sinterização e prolongados tempos de tratamento, o que não é facilmente reproduzível, nem comercialmente atraente. Nesses trabalhos foram estudadas diversas propriedades das cerâmicas em questão, principalmente, propriedades estruturais. Também foram realizadas medidas de constante dielétrica, e ensaios de estabilidade química com materiais supercondutores como o $\text{Bi}(2223)$ [36, 45]. Porém, não foram desenvolvidas análises de transporte nem de outras propriedades físicas da amostra, a exceção da constante dielétrica (Figura 1.7).

Em anos subseqüentes, o grupo indiano desenvolveu outra técnica de preparação, que levasse a amostras sem impurezas, com tratamentos térmicos a temperaturas mais baixas e tempos mais curtos. Foi assim que começou uma série de trabalhos [48, 41, 42, 49, 50, 51] onde foram obtidas as mesmas perovskitas, mas produzidas pelo chamado *método de combustão modificado*, que leva à obtenção de pós de tamanho nanométrico, o qual pode melhorar notavelmente as propriedades do material, como será visto mais adiante. Tais trabalhos, publicados em diferentes revistas científicas entre os anos 1997 e 2003, mostram a mesma linha de caracterizações para todas as cerâmicas. Estruturalmente, todas são caracterizadas por difração de raios-X, fazendo também caracterização morfológica através de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM). De forma adicional, os estudos são acompanhados de espectrometria de infra-vermelho (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA), análise térmica diferencial (DTA), e medidas de área superficial BET. Os resultados mostrados nestes estudos são aparentemente muito interessantes, visto que as cerâmicas obtidas têm propriedades ótimas, tanto estruturais quanto

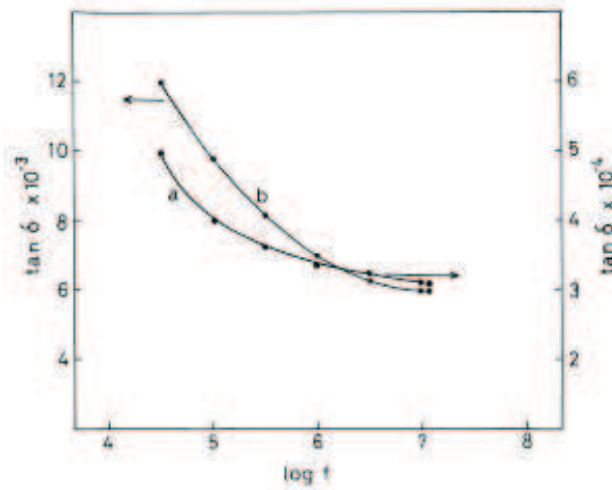


FIGURA 1.7: $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$: Variação do fator de perda ($\tan \delta$) com a frequência em (a) nitrogênio líquido e (b) temperatura ambiente[45]

morfológicas. Na Figura 1.8 é mostrado no difratograma de difração de raios-X do $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$, onde os picos característicos da perovskita estão presentes, inclusive com índices hkl ímpares como o 111 e 311. Por outro lado, micrografias TEM (Figura 1.9) mostram partículas nanométricas com tamanho médio entre 50nm-100nm. Uma das particularidades destes estudos, é o fato de que os pós resultantes da combustão já mostram uma fase única, sem nenhum tratamento térmico, ou seja, sem precisar de calcinação. Como será visto na seção seguinte, isto não é obtido para nenhum outro composto, encontrando-se sempre que o método precisa sim de um processo de calcinação além da sinterização.

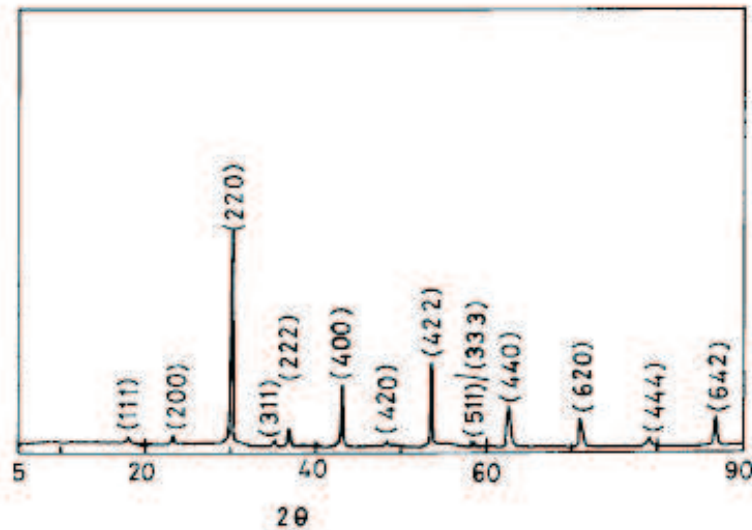


FIGURA 1.8: Difratograma de raios X do $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ sinterizado a 1375°C por 6 h[48]

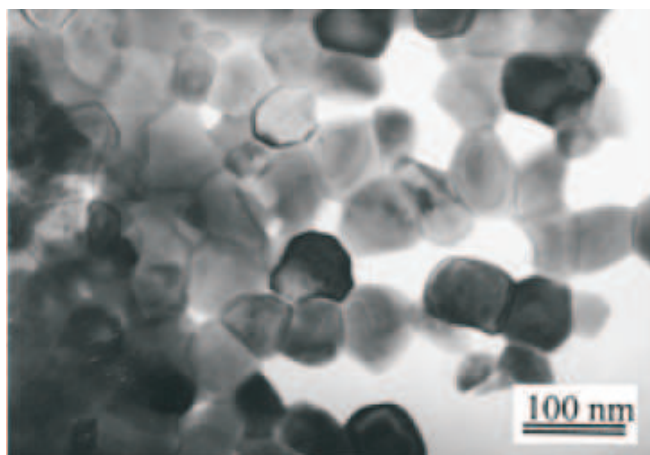


FIGURA 1.9: Micrografia TEM do $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ produzido pelo método de combustão[48]

1.3 O método de combustão

Como já foi mencionado anteriormente, os materiais cerâmicos hoje em dia tem inúmeras aplicações. O método mais usado para produzi-los é o chamado método cerâmico ou reação de estado sólido. Mas, todo pesquisador que trabalhe com este tipo de materiais sabe que a reação de estado sólido precisa de altas temperaturas de calcinação, levando a um incontável crescimento do grão, segregação de óxidos, e possíveis perdas de estequiometria devido à volatilização de reagentes em altas temperaturas[52]. Outros métodos tem sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar as propriedades da cerâmica, tais como o método de co-precipitação, o qual melhora a reatividade dos componentes, mas também tem desvantagens, pois a precipitação incompleta resulta numa alteração da estequiometria, e a homogeneidade química não pode ser rapidamente atingida devido às diferenças na solubilidade ou complexação entre as várias espécies químicas[53].

Entre os métodos alternativos destaca-se a síntese de combustão, que consiste de uma solução aquosa contendo sais do metal desejado na estrutura do composto (os nitratos são geralmente preferidos por causa de sua boa solubilidade em água), um combustível e/ou um agente complexante, e, dependendo do material, também é usada amônia (HNO_3) para ajustar o pH da solução. A chave desta técnica é que o calor requerido para conduzir à síntese é fornecido pela própria reação exotérmica que ocorre entre os reagentes, reduzindo grandemente o calor necessário de fontes externas. Desta maneira, a combinação de nitratos com um combustível provoca a ignição da mistura de precursores a uma temperatura relativamente baixa, assim como o avanço da reação exotérmica. Isto traz a vantagem de que o sistema não é forçado a permanecer em temperaturas elevadas por longos períodos de tempo, prevenindo assim a sinterização das partículas.

Se por uma parte a síntese de combustão é um método eficiente e rápido para preparação de materiais tipo óxido, por outro lado o mecanismo do processo em termos das reações envolvidas é bastante complexo. Além disso,

tem sido comprovado que as propriedades dos óxidos resultantes, tais como estrutura, tamanho de cristalito, área superficial, aglomeração, etc, dependem fortemente dos parâmetros adaptados durante o processo[54]. Apesar das extensas pesquisas em torno deste método, a maioria delas se concentram nas propriedades do produto final, mas o mecanismo da síntese de combustão ainda não é totalmente entendido, provavelmente devido ao curto tempo de síntese e ao elevado número de parâmetros que influenciam esse processo. Várias teorias a respeito destes mecanismos tem sido lançadas, mas recentes estudos verificam que a síntese de combustão é um processo complexo que não pode ser descrito com apenas uma reação[55, 56, 57].

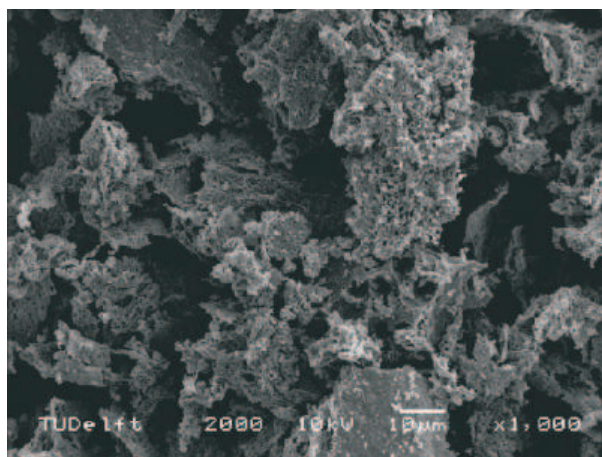


FIGURA 1.10: Imagem MEV de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ obtida pelo método de combustão[21]

Existem vários combustíveis que são usados neste método, dependendo do material, as propriedades de interesse, etc. Por exemplo, as ferritas (estrutura tipo spinel) têm sido obtidas com grande sucesso usando este método para sua produção, aumentando o número de trabalhos publicados nos últimos anos. Este tipo de estrutura é facilmente conseguida utilizando combustão, pois uma das vantagens mais divulgadas é que a estequiometria sempre é atingida, e que não tem risco de segregação de material, nem fases secundárias[58, 59]. Um dos combustíveis mais usados para a preparação de ferritas é a uréia (NH_4CO).

Têm sido realizados vários estudos para determinar o efeito da quantidade de combustível em diversos sistemas, observando-se que dependendo do material estudado, a razão molar uréia-cátions ideal é diferente. Estes estudos são importantes já que a quantidade de combustível incide diretamente no tempo de reação da chama na combustão, o qual exerce um efeito importante nas características finais do produto. É por isso que o ajuste da razão combustível-metal permite, se não controlar, pelo menos ter uma idéia do tempo que durará a chama, e por tanto do seu efeito na formação da fase requerida e no tamanho dos aglomerados. Segundo alguns autores[60], na reação de combustão o número de moles de gases e carbono envolvidos incrementa na medida que a razão combustível-metal aumenta, o qual evitaria a aglomeração entre partículas resultando numa estrutura altamente porosa, incrementando a área superficial (Figura 1.10).

Isto produz uma série de vantagens, levando em conta que normalmente o tamanho de partícula de uma perovskita pelo estado sólido é duas ordens de grandeza maiores quando comparado com o obtido pela combustão, e portanto a área superficial é menor, geralmente da ordem de $1\text{--}2\text{ m}^2/\text{g}$ [61, 62]. Neste tipo de materiais, nem sempre é obtida uma área superficial muito alta do produto da combustão, oscilando entre $2\text{--}6\text{ m}^2/\text{g}$ [60, 15]. Na preparação de outro tipo de óxidos, tais como ZrO_2 , este método não é tão favorável quanto para as ferritas, pois não é atingida uma fase única. Porém, para este material as áreas superficiais são muito maiores, da ordem de $20\text{--}35\text{ m}^2/\text{g}$ [63]. Assim existem vários tipos de materiais produzidos através da combustão, como os de estrutura K_2NiF_4 , nos quais é observada sempre a segregação de óxidos no produto da combustão[65], o SnO_2 , um semiconductor com aplicações em eletroquímica, recobrimentos, etc.[66], e pseudobrokitas da forma A_2BO_5 , que são obtidas pelo método de combustão sem maiores inconvenientes[67], entre outros.

Além do combustível e dos nitratos, outra peça chave do método é o uso de um agente complexante presente na solução. O papel principal dele é ajudar os cátions se organizarem segundo a estequiometria requerida pelo composto. Alguns dos mais usados são ácido cítrico, ácido maleico, glicina, PVA e etileno glycol, estes últimos mais usados nas chamadas rotas químicas úmidas, muito utilizadas em catalisadores. Alguns estudos recentes demonstram que, no caso das perovskitas, o ácido cítrico é melhor complexante que outros como glicina e hidrazina, permitindo um tamanho de partícula menor[68]. Por outro lado, ajustar o pH da solução é também de grande importância, pois a dissociação do ácido cítrico, assim como a reação complexante entre íons metálicos e o ácido cítrico são altamente dependentes do pH da solução. Só quando o pH for superior a 6,4 é que a reação pode ocorrer completamente[54]. Segundo alguns estudos feitos em ferritas, os melhores resultados são obtidos com ácido cítrico e amônia na solução, onde esta última determina fortemente a formação da estrutura. Lembre-se que a principal tarefa da amônia é a de ajustar o pH. Outros agentes ainda são testados, como o glycol, mas este parece não ter efeito sobre a estrutura do material, senão no tamanho de partícula[69].

Finalmente, uma das vantagens decisivas do método é que as temperaturas de sinterização são geralmente pelo menos 100°C mais baixas do que pela reação de estado sólido[17]. Isto é devido ao fato de que pós nanométricos com área superficial maior podem ser obtidos pela combustão, resultando em caminhos de difusão mais curtos, nos quais a força motora aumenta, reduzindo assim a temperatura de sinterização[70].

1.3.1 Combustão e perovskitas

Muitos dos materiais que agora estão sendo produzidos por combustão usualmente eram fabricados por reação de estado sólido ou sol-gel. O estado sólido requer a moagem de misturas de óxidos por um longo período de tempo e uma sinterização demorada, a distribuição de componentes não é homogênea e os tamanhos das partículas são grandes, por outro lado, o sol-gel requer precur-

sores alkóxidos muito caros, e necessita-se de muito cuidado na mistura dos precursores para conseguir a estequiometria desejada. Ao igual que o método de sol-gel, este método não precisa equipamentos especializados, e a temperatura de ignição é baixa. A mistura dos componentes a nível molecular é lograda em solução, ganhando materiais óxidos ultrafinos. Obviamente, as vantagens que traz este método fazem com que cada dia torne-se mais popular, embora as condições de preparação para cada material sejam sempre muito diferentes, e às vezes, difíceis de determinar. No caso dos óxidos tipo perovskita, é mais comum encontrar trabalhos feitos com perovskitas simples, e ainda dentro desta grande família existem diversos tipos de implementação do método de combustão[71, 72, 73]. Mais difícil ainda é achar trabalhos sobre perovskitas duplas mediante esta técnica, pois a complexidade da estrutura dificulta a obtenção de amostras sem impurezas.

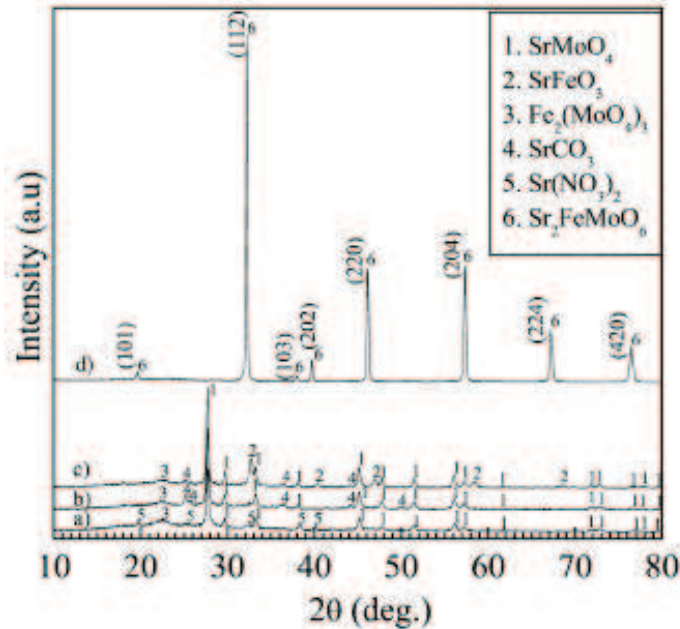


FIGURA 1.11: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Difratoograma de raios-X de (a) pó obtido da combustão, (b) com tratamento a 400°C, (c) com tratamento a 700°C e (d) fase única

Cerâmicas complexas, como a perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ [17], mostram resultados interessantes respeito desta técnica. Neste tipo de material, os difratogramas de raios-X mostram que a medida que a temperatura de sinterização se aproxima da temperatura ótima, aparecem fases intermédias. Isto mostra que o processo de formação da perovskita requer que o material sofra transformações e passe por diferentes etapas antes de chegar à fase requerida. De maneira geral, as perovskitas raramente formam-se na reação de combustão, precisando de tratamento térmico posterior, contrário ao que acontece com outras estruturas como ferritas e outros óxidos[14, 15, 18, 60]. Já para as perovskitas duplas o processo deve ser ainda mais cuidadoso, pois para atingir uma fase única são necessários diversos tratamentos. Por exemplo, o $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, cujas propriedades magnéticas já foram mencionadas em seções

anteriores, foi produzido por combustão por Venkatesan et al.[30], com o objetivo de melhorar as propriedades magnéticas da cerâmica. A razão é que esta apresenta magnetoresistência a campos baixos, a qual depende fortemente do número e da natureza das fronteiras intergranulares. Por tanto, diminuindo o tamanho de grão é a magnetoresistência otimizada. Na Figura 1.11 são mostrados os difratogramas de raios-X do material depois de diversos tratamentos. A fase única só é atingida depois de um tratamento a 400°C para decompor os nitratos que não participaram na reação, outro a 700°C para remover matéria orgânica, e finalmente uma sinterização a 1200°C em atmosfera de 1% H₂-Ar levou à obtenção da fase única. Um processo semelhante é necessário no composto da mesma família, Ba_{1,6}Sr_{0,4}FeMoO₆[74].

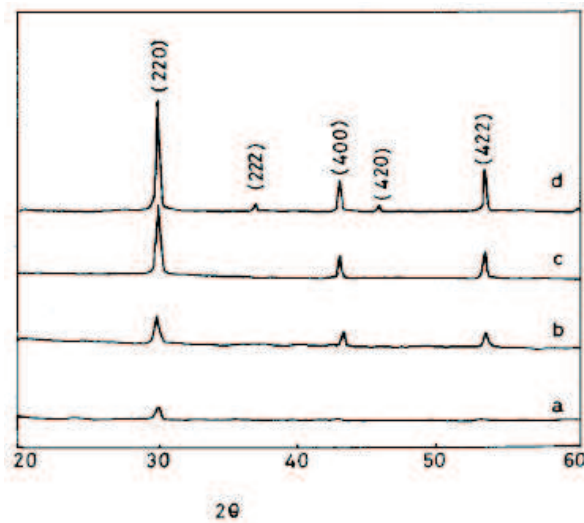


FIGURA 1.12: Difratograma de raios-X do BLZO: (a) produto da combustão, e tratado termicamente a (b) 500°C, (c) 800°C, e (d) 1100°C [48]

Outro exemplo é a perovskita dupla LaCaMnCoO₆[75], pertencente às perovskitas A'A''B'B''O₆. O material é produzido por combustão para se fazer um estudo estrutural completo, com amostras de alta qualidade. Da mesma maneira que as anteriores, esta perovskita só atinge a fase única depois de um tratamento térmico. Neste caso a amostra é submetida a 550°C por 5 dias e depois a 1000°C por 12 horas para conseguir uma boa cristalinidade. Em vista da complexidade destes tratamentos (quando comparados com os necessários para outros materiais), é surpreendente encontrar nos trabalhos do grupo indiano a obtenção das perovskitas Ba₂TRZrO_{5,5}, onde nenhum tratamento térmico é necessário para conseguir uma amostra sem impurezas e completamente formada, sendo necessária apenas uma curta sinterização. No caso do Ba₂LaZrO_{5,5}, os melhores resultados foram obtidos mediante uma variante do método convencional, onde o combustível é substituído por amônia, e o agente complexante por ácido cítrico, em vez de uréia e PVA respectivamente[48].

Na Figura 1.12 mostram-se os difratogramas de raios-X do Ba₂LaZrO_{5,5} tanto da combustão quanto de subseqüentes tratamentos. Note-se que os difratogramas são muito diferentes dos mostrados por outros autores para perovskitas similares, mostrando ausência total de impurezas desde o início. O

mesmo ocorre com os outros estudos do grupo para $TR = \text{Eu, Y, Yb, Ho, Ce}$, mencionados na seção 1.2.3. É por isso que o interesse deste trabalho voltou-se à reprodução deste método de combustão modificado para a produção das perovskitas propostas. A sua aparente simplicidade, e os ótimos resultados reportados fizeram com que o principal objetivo deste estudo tornara-se a reprodução, no caso do $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$, e a extensão do método a outras perovskitas duplas no caso de $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$ e $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$. Como será visto no capítulo 3, o método apresenta certas características importantes, que não foram analisadas anteriormente, e que serão amplamente discutidas.

Capítulo 2

Experimental

2.1 Preparação das amostras através do método de combustão

Todos os materiais estudados foram produzidos mediante o método de combustão, já discutido no capítulo 1. Como já foi mencionado na seção 1.2.2, os materiais propostos são o $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$, $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$ e $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$. O primeiro é um material já reportado, que foi escolhido para otimizar o método, tentando reproduzi-lo. O segundo, o $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ dopado com estrôncio, foi estudado com o objetivo de observar as mudanças do parâmetro de rede da perovskita, para fazer um estudo das propriedades estruturais da mesma com respeito a esse parâmetro. Por último, o $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$ foi proposto como uma nova perovskita na qual um estudo da relação entre propriedades estruturais e magnéticas fosse possível. Embora alguns parâmetros tenham variado dependendo do material, este processo foi essencialmente igual para todas as amostras (Figura 2.1).



FIGURA 2.1: Principais estágios do processo: (a) solução aquosa, (b) evaporação e (c) pó final

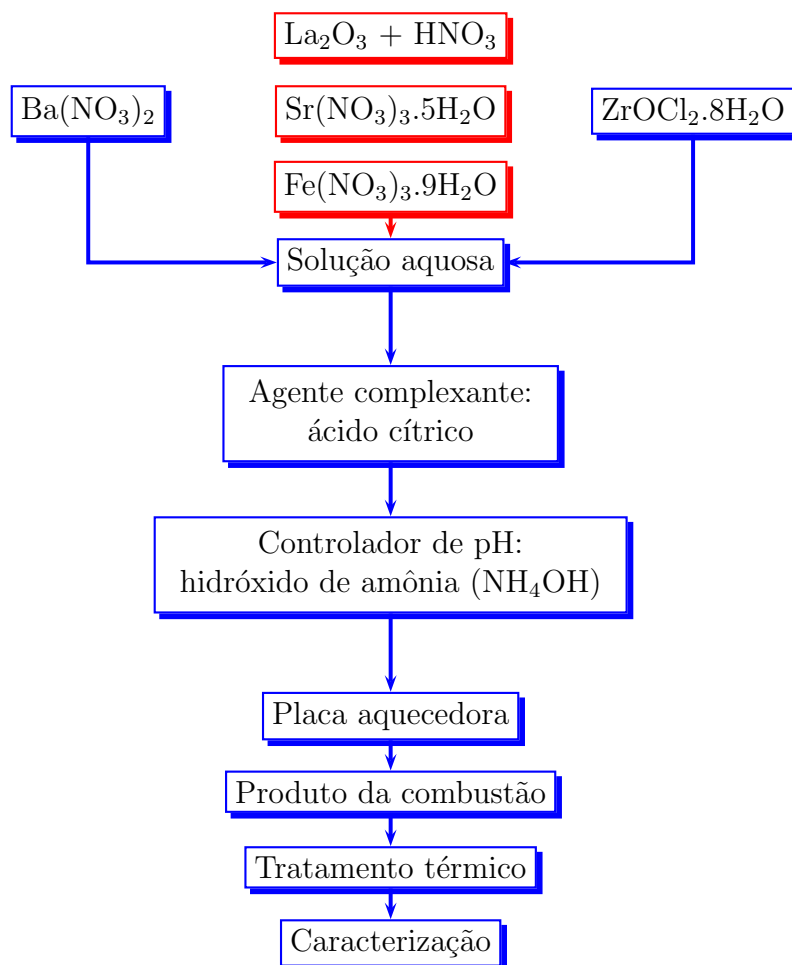


FIGURA 2.2: Processo de produção das amostras pelo método de combustão

O processo de fabricação das cerâmicas é esquematizado na Figura 2.2. De acordo com a composição desejada, foram misturadas soluções aquosas (em água deionizada) dos materiais precursores em quantidades estequiométricas, adicionando logo uma solução de ácido cítrico, como agente complexante, em diferentes razões molares cátions:ácido cítrico. O pH da solução foi ajustado adicionando hidróxido de amônia e ácido nítrico. Tal mistura foi feita em diferentes tipos de recipiente, procurando as melhores condições para a combustão. Alguns dos utilizados foram Becker *pyrex*, recipientes refratários, e o que finalmente foi adotado para todas as experiências: cápsulas de porcelana. Este último foi o que melhor resultado forneceu na distribuição homogênea da temperatura dentro do recipiente, assim como a sua maior resistência a altas temperaturas. A solução foi levada para chapa aquecedora a temperaturas entre 250°C – 350°C , onde esta evaporou-se, começando logo o processo de auto-combustão, como é ilustrado na Figura 2.3. O resultado é uma esponja frágil de cor cinza, que é convertida em um pó finíssimo ao ser tocada, como pode ser visto na Figura 2.4. Este é o chamado produto da combustão. O produto é depois pastilhado em discos de aproximadamente 5 mm de diâmetro

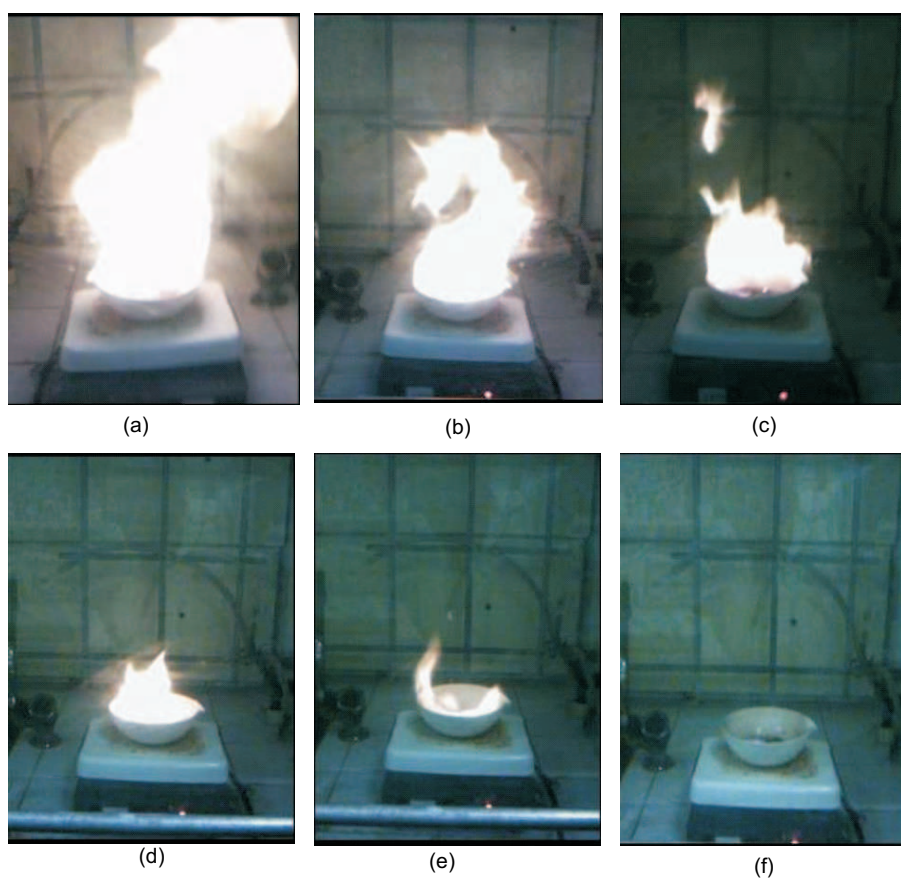


FIGURA 2.3: Processo de combustão: seqüência desde (a)iniciação da auto combustão até (f)obtenção do produto final



FIGURA 2.4: Após a combustão obtém-se uma frágil esponja que destrói-se ao ser tocada, o que fornece como resultado um pó finíssimo: o chamado produto da combustão

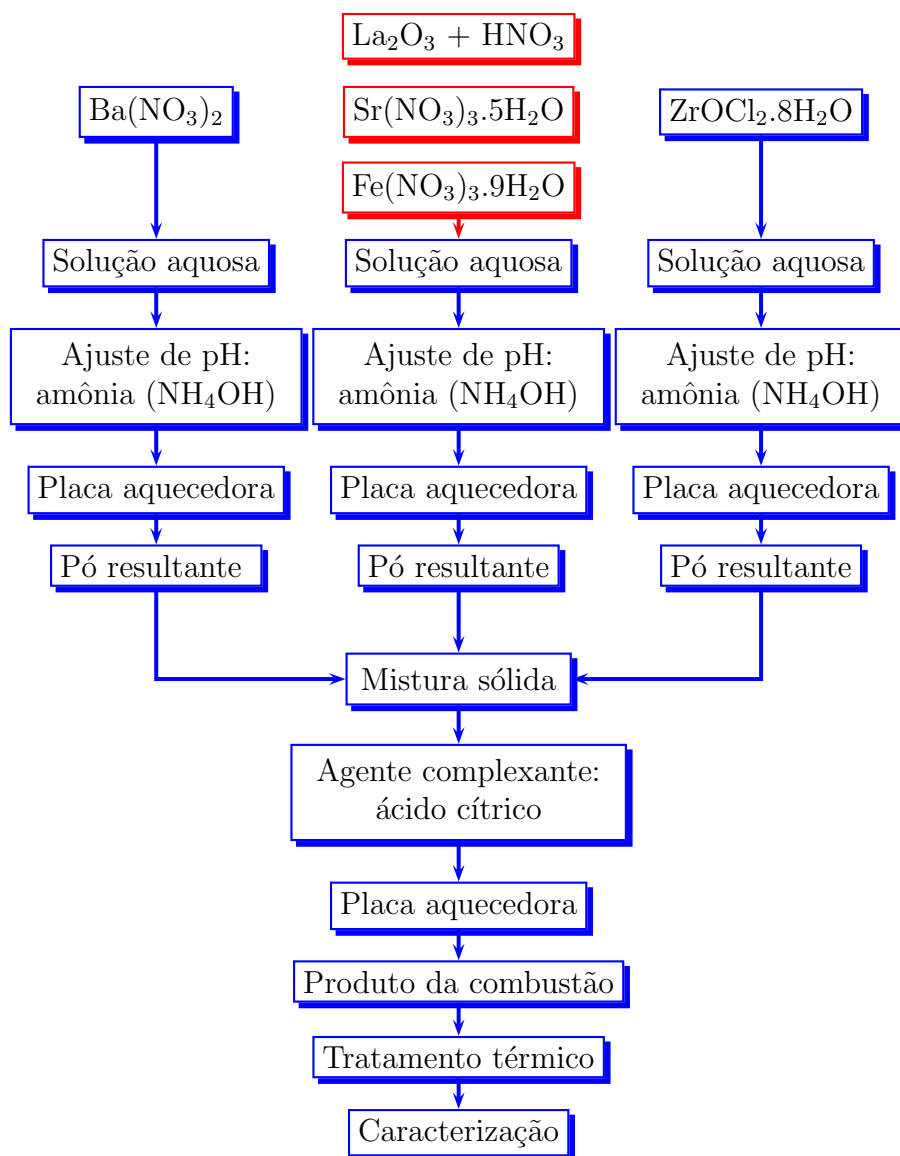


FIGURA 2.5: Processo de produção das amostras pela rota da mistura sólida e tratado a diferentes temperaturas. Nas seções seguintes se descreve com detalhe o procedimento específico para cada amostra.

2.1.1 Rota da mistura sólida

Além do procedimento convencional, foi proposta também uma nova rota de síntese, resumida na Figura 2.5. Esta consiste em uma variação do método de homogeneização, no qual as diferentes soluções das sais de metais são tratadas separadamente para a evaporação. Segundo a estequiometria do material, a solução é preparada e o pH ajustado. Depois ela é evaporada até ficar em forma de pó. Este mesmo procedimento é realizado com cada uma das soluções. O ácido cítrico é então adicionado aos pós resultantes na razão molar adequada

na forma inicial de cristais. Assim, todos os precursores ficam na forma sólida, e são misturados e homogeneizados em almofariz, para logo levá-los a uma cápsula de porcelana na chapa aquecedora, de forma semelhante ao método de combustão convencional. Foi observado que seguindo esta rota a combustão é muito mais violenta que com o outro método, mostrando uma maior liberação de gases e no final, uma chama muito alta ($\approx 50\text{cm}$), que deixa como produto uma esponja do mesmo tipo que com o outro método. Os resultados obtidos por esta rota para cada material são tratados mais adiante.

2.1.2 $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$

Este composto já tinha sido estudado pelo grupo indiano de Jacob Koshy et al. [44, 45, 48], produzido tanto pelo método de estado sólido quanto pelo método de combustão. Por esta razão, a primeira intenção foi reproduzir o procedimento relatado por esse grupo. Com este fim, foi seguido o procedimento geral da Figura 2.2, fazendo algumas variações para estudar o efeito destas na qualidade do produto final. Os reagentes utilizados para a produção deste composto são listados na tabela 2.1.

<i>Reagente</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>
nitrito de bário $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$	Vetec	99%
óxido de lantânio La_2O_3	REacton	99,999%
oxicloreto de zircônio $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,5%
n-propóxido de zircônio $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}$	Aldrich	—

TABELA 2.1: Reagentes utilizados para a produção de $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$

Foram introduzidas modificações no procedimento proposto por Koshy et al. uma vez que seguindo-se esse processo não foram obtidas amostras de boa qualidade. No experimento BLZO 2 foi utilizado n-propóxido de zircônio, por sugestão de alguns trabalhos feitos com combustão que incluem este elemento[63]. Esses autores afirmam que utilizando o cloreto de zircônio não é conseguida uma fase única, devido à presença remanente do cloro, que é difícil de ser eliminado. Porém, no nosso composto este precursor não deu bons resultados, apresentando ainda fases secundárias na amostra. Nos experimentos BLZO 3 e BLZO 4 foram adicionadas razões de ácido cítrico maiores, numa tentativa de achar a quantidade ideal do agente complexante para que a reação fosse feita na sua totalidade. Mas, os resultados foram praticamente iguais no caso da razão 2:1, e piores para o caso 3:1. Em nenhum dos experimentos foi obtida com sucesso a fase única da perovskita dupla. Por último, no

experimento BLZO 5 foi utilizada a mistura sólida, onde apareceram muitos picos de fases secundárias, entre as quais uma não identificada. Em todos os casos o produto da combustão foi peneirado com peneira de 270 mesh ($53\ \mu\text{m}$). Como já foi mencionado anteriormente, os nitratos são preferidos neste tipo de reações devido a sua boa solubilidade em água, mas nem sempre é possível ter acesso a estes reagentes, como neste caso. Por isso no caso do lantânio, o precursor foi preparado dissolvendo o óxido (La_2O_3) em ácido nítrico (HNO_3), preparando-se logo uma solução dele em água deionizada. Porém, no caso do n-propóxido de zircônio, não é possível preparar uma solução em água, já que o zircônio precipita. Portanto a solução foi feita em álcool isopropílico. No total foram feitas cinco experiências, que são relacionadas na tabela 2.2, junto com as respectivas descrições. Todas as amostras foram pastilhadas e tratadas termicamente a diferentes temperaturas por 6 horas, para acompanhar a evolução das fases cristalinas.

<i>Experimento</i>	<i>Descrição</i>	<i>Temperaturas de tratamento térmico</i>
BLZO 1	combustão convencional 1:1	1300°C 1400°C 1550°C
BLZO 2	substituição de cloreto de Zr por n-propóxido de Zr	900°C 1000°C 1100°C 1200°C
BLZO 3	razão ácido cítrico: cátions 2:1	1300°C 1400°C 1550°C
BLZO 4	razão ácido cítrico: cátions 3:1	1300°C 1550°C
BLZO 5	combustão pela rota de mistura sólida	1300°C 1400°C

TABELA 2.2: Resumo de experimentos com $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$

2.1.3 $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$

Com o objetivo de analisar as propriedades estruturais do material com respeito ao parâmetro de rede, foi proposta a dopagem com estrôncio (Sr) no lugar do cátion B. Este elemento tem um raio iônico ($1,12\text{\AA}$) maior do que o lantânio ($1,02\text{\AA}$), além de valências diferentes, no caso do La é 3+ enquanto o estrôncio é 2+. Isto leva a vacâncias nos lugares do oxigênio que dependem da porcentagem de Sr na estrutura, o que poderia levar a distorções da estrutura cúbica inicial. Este material foi produzido com várias dopagens pelo método de estado sólido (ver seção 4.1), e como medida de comparação foi realizado um experimento pelo método de combustão, com dopagem do 50%, seguindo a combustão convencional. Os reagentes utilizados mostram-se na tabela 2.3. O tempo do tratamento térmico a que foram submetidas as amostras foi de 6 horas.

<i>Reagente</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>
nitrito de bário $\text{Ba}(\text{NO}_3)_3$	Vetec	99%
óxido de lantânio La_2O_3	REacton	99,999%
oxiclreto de zircônio $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,5%
nitrito de estrôncio $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck	99%

TABELA 2.3: Reagentes utilizados para a produção de $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$

<i>Experimento</i>	<i>Descrição</i>	<i>Temperaturas de tratamento térmico</i>
BLSZO 1	combustão convencional 1:1	1300°C 1400°C

TABELA 2.4: Descrição do experimento com $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$

2.1.4 Ba₂FeZrO_{5.5}

Em uma tentativa de achar um novo material que conseguisse formar uma superestrutura, com grande área superficial, e na qual pudesse ser estudada a relação entre propriedades estruturais e propriedades magnéticas, foi proposta a substituição do ferro no lugar do lantânio (cátion B'). Tais experimentos foram realizados pela combustão convencional, e em diferentes razões molares ácido cítrico:cátions, para estudar o efeito da quantidade de combustível nas propriedades do material. Nas tabelas 2.5 e 2.6 listam-se os reagentes utilizados e um resumo dos experimentos com suas respectivas temperaturas de tratamento térmico, cuja duração foi sempre de 12 horas.

<i>Reagente</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>
nitrato de bário Ba(NO ₃) ₃	Vetec	99%
nitrato de ferro Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Aldrich	99,99%
oxicloreto de zircônio ZrOCl ₂ .8H ₂ O	Vetec	99,5%

TABELA 2.5: Reagentes utilizados para a produção de Ba₂FeZrO_{5.5}

<i>Experimento</i>	<i>Descrição</i>	<i>Temperaturas de tratamento térmico</i>
BFZO 1	combustão convencional 1:1	900°C 1000°C 1200°C 1100°C 1400°C
BFZO 2	razão ácido cítrico:cátions 2:1	900°C 1000°C 1200°C 1100°C 1400°C
BFZO 3	razão ácido cítrico:cátions 3:1	900°C 1000°C 1200°C 1100°C 1400°C

TABELA 2.6: Resumo de experimentos com Ba₂FeZrO_{5.5}

2.2 Preparação das amostras pelo método de reação de estado sólido

No caso do composto $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$, não existem, em nosso conhecimento, relatos de amostras produzidas por método nenhum. Essas amostras foram preparadas pelo método de reação de estado sólido (também conhecido como método cerâmico), com dopagens entre $x = 0.1 - 0.5$. Este método é o mais utilizado atualmente na produção de cerâmicas, mas tem a desvantagem de precisar de altas temperaturas de sinterização, e sobretudo, longos tempos de tratamento. Porém, as cerâmicas obtidas são quase sempre de boa qualidade, o que permite fazer estudos estruturais com os resultados dos difratogramas de raios-X, assim como microestruturais utilizando microscopia eletrônica de varredura. Os reagentes utilizados aparecem na tabela 2.7. Os óxidos precursores foram misturados em razões estequiométricas e homogêneos em almofariz de ágata, para logo ser levados para o processo de calcinação, por 36 horas a 1350°C em ar, com moagens intermediárias a cada 12 horas. Depois o pó foi pastilhado em discos de 5 mm de diâmetro e levado à sinterização, que foi feita a 1520°C por 12 horas em ar.

<i>Reagente</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>
carbonato de bário BaCO_3	Vetec	98%
óxido de lantânio La_2O_3	REacton	99,999%
oxicloreto de zircônio $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Vetec	99,5%
carbonato de estrôncio SrCO_3	Vetec	98%

TABELA 2.7: Reagentes utilizados para a produção de $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$ pelo método de estado sólido

2.3 Técnicas de caracterização utilizadas

No desenvolvimento deste trabalho, foram realizadas medidas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise por raios-X por dispersão de energia, análise de área superficial e medidas magnéticas. Nas seções seguintes descrevem-se brevemente cada uma destas técnicas.

2.3.1 Difração de raios X

Para observar a evolução das fases cristalinas e comprovar a formação dos compostos, todas as amostras foram analisadas por difração de raios-X, uti-

lizando um difratômetro Siemens D5000 com radiação Cu K α (1.5406 Å) pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Os difratogramas foram coletados numa varredura do ângulo de dispersão 2Θ entre 10° e 90° , com uma velocidade de varredura de 1.2 graus por minuto. Os sistemas cristalinos e parâmetros de rede foram determinados mediante o programa *Carine* para análise de espectros, cujo funcionamento descreve-se a seguir.

Software *Carine*

O cálculo do difratograma de raios-X é realizado desde os dados da cela unitária, para uma amostra em pó aleatoriamente orientada, com a configuração de Bragg mostrada na Figura 2.6, onde θ é o chamado *ângulo de Bragg*.

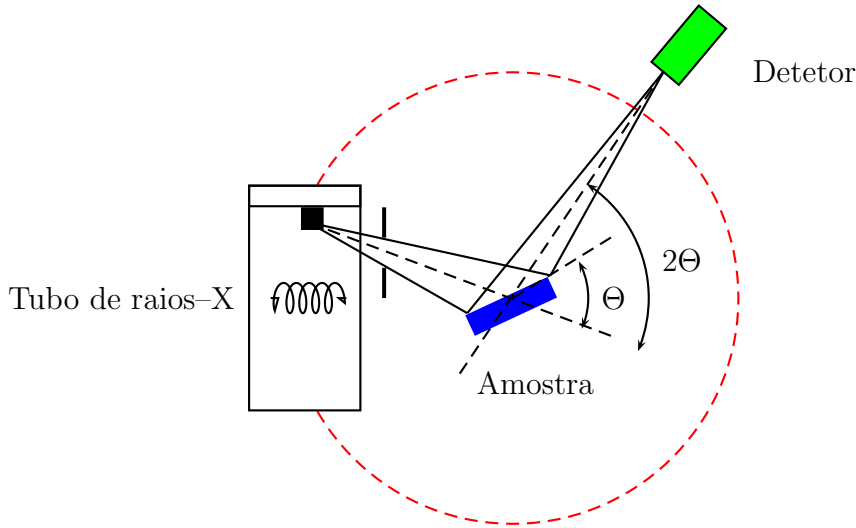


FIGURA 2.6: Configuração de Bragg para difração de raios-X.

O ângulo de difração calcula-se a partir da distância interplanar e do comprimento de onda incidente λ :

$$\lambda = 2 \sin \Theta \left(\frac{d_{hkl}}{n} \right). \quad (2.1)$$

Para cada plano (hkl), o fator de estrutura calcula-se usando a equação:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n f_{occ} e^{2\pi i(hx_0 + ky_0 + lz_0)}, \quad (2.2)$$

onde f_n é o fator de difração atômico para raios-X; x_n , y_n e z_n são as coordenadas do n-ésimo átomo da cela; f_{occ} é o fator de ocupação do sítio ($0 < f_{occ} < 1$). Os fatores de dispersão atômica variam como uma função do ângulo de Bragg e o comprimento de onda de raios-X.

O *Carine* utiliza a seguinte aproximação:

$$f\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-b_i \left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)^\lambda}, \quad (2.3)$$

onde a_i , b_i e c são coeficientes de ajuste. Para calcular a intensidade dos picos, *Carine* leva em conta os seguintes fatores:

- O fator de Lorentz:

$$f_{Lorentz} = \frac{1}{4 \sin^2 \Theta \cos \Theta}. \quad (2.4)$$

- O fator de polarização:

$$f_{pol} = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \Theta). \quad (2.5)$$

- O fator de temperatura (suposto constante para todos os átomos da cela), que é dado pelo usuário:

$$f_{temp} = e^{-2B\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)^2}. \quad (2.6)$$

- O fator de multiplicidade, que depende do plano (hkl) e da cela unitária.

Finalmente, as intensidades dos picos são calculadas da seguinte maneira:

$$I = \|F\|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta} \right) e^{-2B\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)^2} p \quad (2.7)$$

Estas intensidades são normalizadas em relação ao pico mais alto. Note-se que o fator de absorção não é levado em conta no cálculo das intensidades normalizadas, já que este factor é independente de θ :

$$f_{abs} = \frac{1}{2\mu} \quad (2.8)$$

Além disso, podem ser obtidas as distâncias interplanares e parâmetros de rede calculados a partir do difratograma experimental, como será visto no capítulo seguinte.

2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras é uma característica importante na avaliação da qualidade do método. Imagens MEV de todas as amostras foram observadas, tanto por elétrons secundários (SEI) quanto por elétrons retroespalhados (BSE). As imagens SEI permitem observar a topografia da amostra, mostrando inhomogeneidades, porosidade, tamanho de grão, e em geral, a disposição dos aglomerados dentro da estrutura. Por outro lado, as imagens BSE provem informação das diferentes fases presentes na amostra, mediante

contraste de cores em escala de cinzas, dependendo da composição na região observada. As observações foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-5900 no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

2.3.3 Análise de raios X por dispersão de energia (EDX)

Em algumas das amostras foi realizada uma análise química qualitativa, para determinar a composição das amostras. O detetor utilizado é marca NORAN, que utiliza o software *Vantage* para análise de espectros. Esta sonda é acessório do microscópio eletrônico de varredura descrito anteriormente.

2.3.4 Análise de área superficial BET

O método de combustão fornece como produto um pó nanométrico, deste modo é de se esperar que a área superficial dele seja maior do que a de um pó produzido por outros métodos, tais como reação de estado sólido, por exemplo. Para comprovar isto, foram realizadas medidas de área superficial BET, com um equipamento marca Micromeritics 2700, utilizando N₂ na temperatura de 77K. Esta técnica baseia-se na adsorção de gás. Quando uma molécula de gás se aproxima de uma superfície, podem ocorrer dois fenômenos: ou a molécula golpeia-a e volta, ou a molécula fica na superfície por um certo tempo, fazendo com que a concentração de moléculas de gás seja mais alta na superfície do que no volume do gás. Este fenômeno é chamado de adsorção. A quantidade de gás adsorbido em uma temperatura dada para distintas pressões relativas de gás é conhecida como isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção são muito úteis para a caracterização de sólidos porosos. Atualmente são reconhecidos 6 tipos de isotermas de adsorção. Em nosso caso estamos interessados nas isotermas tipo II, características de sólidos porosos.

Em 1938 Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller [76] publicaram a teoria BET para a medida de área superficial. Esta é uma extensão da teoria de Langmuir, uma teoria para adsorção molecular em monocamada, para adsorção de multicamada, com as seguintes hipóteses: (a) as moléculas de gás são fisicamente adsorvidas sobre um sólido em camadas, de tamanho infinito, (b) não existe interação entre camadas de adsorção e (c) a teoria de Langmuir pode ser aplicada para cada camada. A idéia central consiste em que sendo conhecida a quantidade de gás adsorvido necessário para formar uma monocapa (e por tanto o número de moléculas que formam a monocapa) e a área que ocupa uma destas moléculas adsorvidas, é possível estimar a área do sólido. Para estimar a quantidade de gás adsorbido necessário para a formação de uma monocapa, utiliza-se a equação BET:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{Cn_m} + \frac{C - 1}{Cn_m} \frac{P}{P_0} \quad (2.9)$$

Onde P e P_0 são as pressões de equilíbrio e saturação dos adsorbatos na temperatura de adsorção, n é a quantidade de gás adsorbido, n_m é a quantidade

de gás adsorvido em uma monocamada, e C é a constante BET, relacionada com o calor de adsorção da primeira monocamada. Graficando $\frac{P}{n(P_0-P)}$ versus a pressão relativa obtemos $\frac{1}{Cn_m}$ como ordenada na origem e como inclinação $\frac{C-1}{Cn_m}$. A partir destes valores podemos calcular C e n_m . Este gráfico é a isoterma de adsorção. Existe uma grande variedade de adsorbatos que são utilizados neste tipo de medidas, os mais utilizados são N_2 , O_2 , Ar, Kr, CO_2 e alguns hidrocarbonetos, tais como benzeno. Porém, a adsorção de N_2 a 77K é a mais amplamente utilizada devido a cobrir toda a faixa de níveis de porosidade, e a N_2 interagir fracamente com a maioria dos sólidos. Este foi o adsorbato usado nas medidas realizadas neste trabalho. As medidas foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Paulo-SP.

2.3.5 Susceptibilidade magnética e magnetização

As medidas de susceptibilidade ac e magnetização dc foram realizadas em um magnetômetro com sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica) da Quantum Design, pertencente ao Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, do Instituto de Física, da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo-SP. O ímã supercondutor é capaz de produzir campos magnéticos no intervalo de -50 KOe até 50 KOe, na faixa de temperatura de operação entre 1.7K e 400K, com uma precisão de 0.01K. A susceptibilidade magnética pode ser medida em campos de até 50 KOe, com uma precisão de 5×10^{-9} emu. O software do sistema fornecido pelo fabricante permite controlar todas as funções do equipamento, cujos principais componentes são mostrados na Figura 2.7.

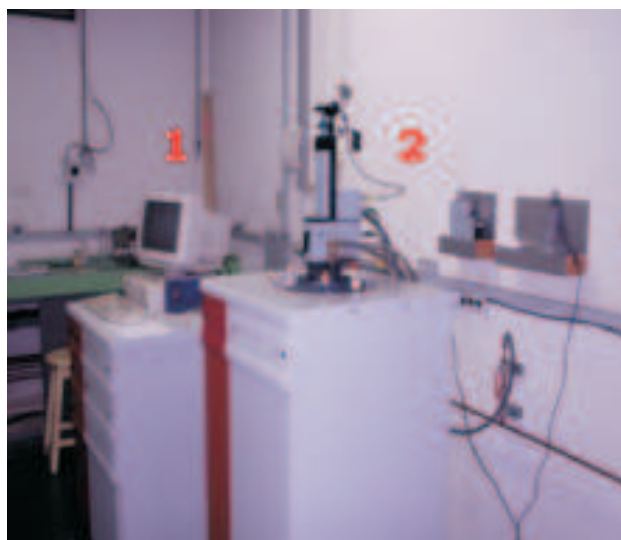


FIGURA 2.7: Magnetômetro SQUID. Assinala-se como (1) o sistema de controle e como (2) a parte criogênica

O sistema criogênico está formado por um criostato super isolado que contém o ímã supercondutor, o sensor SQUID, a eletrônica associada, a ter-

mometria e a haste de medidas mostrados na Figura 2.7. O sistema de controle é constituído por um computador, que processa de maneira totalmente automática o equipamento através de uma interface IEEE-488. Três controladores, comandados diretamente pelo computador mediante o software da Quantum Design, encarregam-se da operação do magnetômetro. O primeiro é um controlador modelo 1822 encarregado da translação e transporte da amostra, do acoplamento do aquecedor interno do SQUID, da fonte de corrente para a bobina supercondutora, da chave para a operação no modo persistente, da impedância e do detetor de nível de hélio líquido. Em outras palavras, o controlador 1822 toma conta de todos os mecanismos da Figura 2.8. O segundo é o controlador de gás RSO que opera a chave de fluxo de gás e do aquecedor, e a bomba de vácuo. O terceiro controlador é uma ponte R/G modelo 1802 que da conta do sensor de temperatura e o aquecedor de gás.

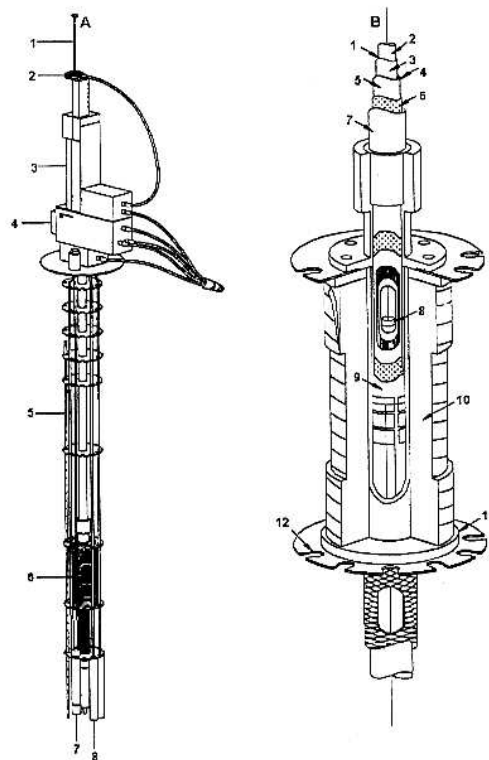


FIGURA 2.8: Haste de medidas e estrutura do criostato com os componentes magnéticos. Na figura A: 1-vara de sustentação da amostra. 2-sistema de rotação da vara. 3-transporte da amostra. 4-válvula de segurança. 5-sensor de nível de hélio. 6-solenóide supercondutor. 7- impedância. 8- cápsula do SQUID. Na figura B: 1-câmara da amostra. 2-espaco para a amostra. 3-lâmina isotérmica com aquecedor. 4-região de isolamento térmico. 5-parede de vácuo interno. 6- superisolamento. 7- parede de vácuo externo. 8-amostra. 9- parede interna da bobina supercondutora. 10-fio supercondutor multifilamentar. 11- parede externa da bobina. 12-flange.

As bobinas coletoras (*pickup coils*) que compõem o sistema de detecção do SQUID estão acopladas ao circuito detector mediante um transformador de fluxo. O circuito detector está composto por um anel que contém uma junção Josephson (S-N-S) que está acoplada a uma fonte de VHF, às bobinas coletoras e a um amplificador de sinal especial. O sistema funciona sem blindagem magnética, já que as bobinas coletoras foram enroladas na configuração de segunda derivada. A Figura 2.9 mostra um esquema da detecção do magnetômetro SQUID, onde nota-se que ao mexer a amostra no interior das bobinas coletoras, esta provoca uma variação do fluxo magnético gerando uma voltagem proporcional ao momento magnético da amostra.

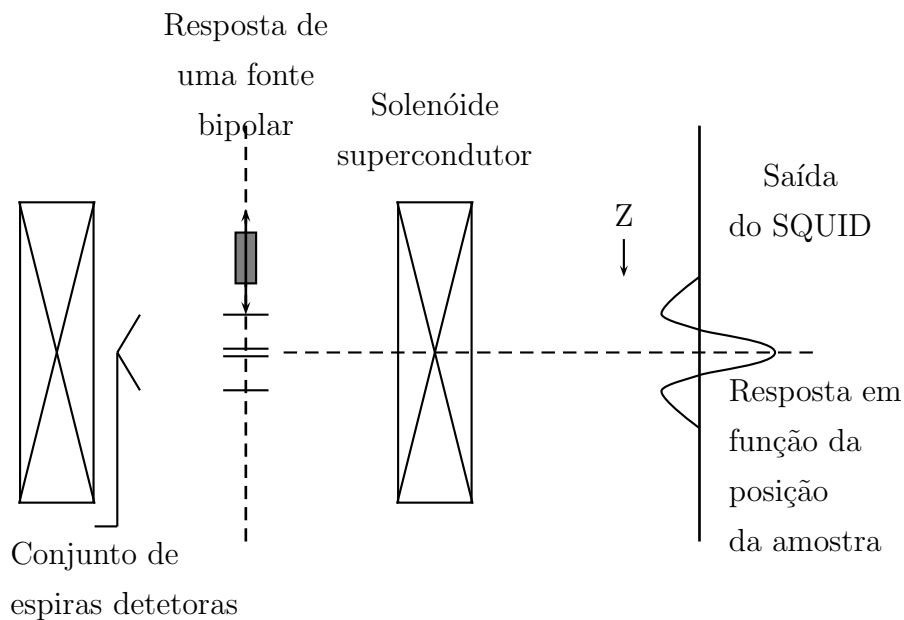


FIGURA 2.9: Sistema de detecção de um SQUID. A curva da direita mostra uma curva típica de tensão em função da posição da amostra.

Capítulo 3

Caracterização estrutural

Parte I: método de combustão

3.1 Morfologia e estrutura cristalina

Uma das principais características do método de combustão, é que o produto obtido é um pó muito fino, devido ao tamanho nanométrico das partículas, apresentando-se macroscopicamente em forma de aglomerados. Para observar tanto o tamanho quanto as características destes aglomerados, foram caracterizadas as amostras, ainda em forma de pó, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Já as amostras sinterizadas foram observadas em forma de pastilha, para conferir a correta união entre grãos. A estrutura cristalina dos materiais foi estudada por difração de raios-X, onde foram comparados os resultados para diferentes condições de síntese, e identificadas as possíveis fases de impurezas presentes em algumas etapas da produção. Nas seções seguintes são apresentados os resultados destas caracterizações para cada material estudado.

3.1.1 $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$

Como foi descrito na seção 2.1.2, foram realizadas cinco experiências diferentes para este composto, classificadas como BLZO n. De forma geral, nenhuma destas experiências levou à obtenção da perovskita como fase única, pois sempre apresentaram-se traços de fases secundárias. Porém, foi observado que a mudança nas condições de preparação influencia altamente o resultado final.

BLZO 1: combustão convencional

Uma das micrografias obtidas para este experimento é mostrada na Figura 3.1. Esta corresponde ao produto da combustão, sem tratamento térmico. Como pode ser observado, a morfologia não é uniforme, apresentando-se aglomerados de tamanhos bem diferentes dentro de uma área relativamente pequena. Lembre-se que este experimento tem como característica utilizar o método relatado por Jose et.al.[48], onde a solução aquosa precursora, com razão cátions:ácido cítrico 1:1, é evaporada em chapa aquecedora, onde ocorre a auto-ignição. A presença de grãos isolados altamente sinterizados, pode ser

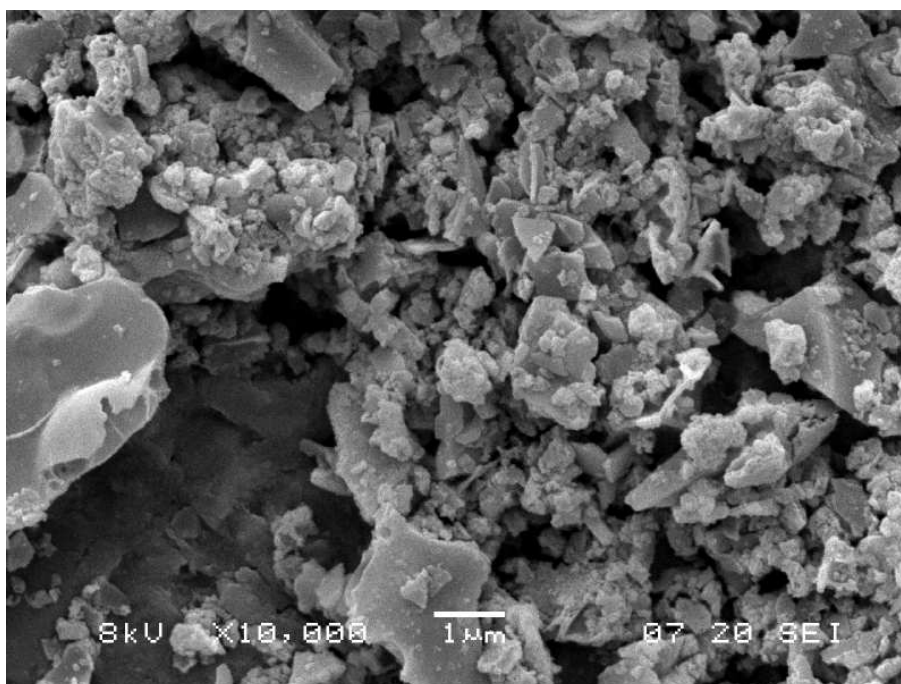


FIGURA 3.1: BLZO 1 - Micrografia obtida logo após a combustão

atribuída à temperatura desigual em diferentes zonas do “gel” no momento da combustão. De fato, uma das observações realizadas foi que quando a auto-ignição começou, esta não foi uniforme em toda a extensão do gel formado, mas a faísca foi pegando algumas zonas da amostra, deixando outras sem queimar, tornando-se necessário misturar o pó para que a faísca atingisse a sua totalidade. Os raios-X tanto do produto da combustão quanto das amostras tratadas termicamente estão condensados na Figura 3.2. As linhas verticais na parte inferior dos difratogramas, daqui em diante, correspondem às posições dos picos do difratograma teórico. Aqui pode ser visto que o pó sem tratamento térmico tem muitos traços de impurezas, e não aparecem todos os picos principais da fase, aparecendo só os mais intensos, mas com uma largura muito grande e baixa intensidade. Após a realização de tratamentos térmicos, estes picos começam a destacar-se, e algumas das fases secundárias desaparecem.

Os melhores resultados foram obtidos após realizar um tratamento térmico a temperatura de 1400°C , onde observa-se que os picos correspondentes a outras fases diminuem. Tais picos foram indexados como hidróxido de lantânio, $\text{La}(\text{OH})_3$. Note-se que temperaturas de tratamento mais altas, ao invés de levar a uma melhoria da amostra, parecem ajudar a que as fases impuras se desenvolvam. As temperaturas foram escolhidas dentro de uma faixa que contivesse a temperatura de sinterização reportada por Jose et.al.[48] que foi de 1375°C . O processo foi reproduzido na sua totalidade, mas é visto que os resultados do grupo indiano não parecem ser reproduzíveis, pelo menos da maneira reportada por eles. Inclusive os difratogramas de raios-X do produto de combustão que eles apresentam, são totalmente diferentes dos que obtivemos neste trabalho, e de trabalhos de outros autores com materiais tipo perovskita, como é exemplificado nas Figuras 3.3, 3.4 e 3.5. A primeira figura é tirada da re-

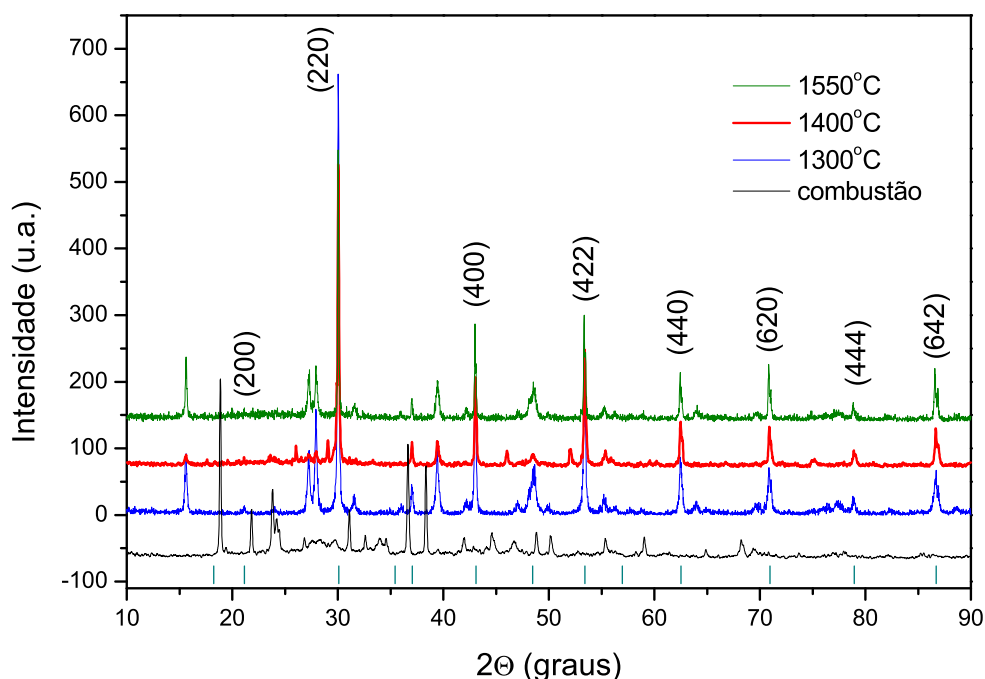


FIGURA 3.2: BLZO 1 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico

ferência [48], que mostra raios-X sem nenhuma impureza, apresentando só os picos da fase mais relevantes, com uma intensidade pequena, fazendo com que o processo de tratamento térmico só sirva para que os picos menos intensos apareçam e a largura diminua. Porém, na maioria dos trabalhos revisados, os difratogramas de raios-X do pó da combustão sempre apresentam fases secundárias, que somente desaparecem após tratamento térmico, como é visto nas outras duas figuras. A Figura 3.4 mostra os resultados para a perovskita $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, já mencionada no capítulo 1. Claramente os difratogramas de raios-X do produto da combustão não correspondem a uma fase única, apresentando diversas fases secundárias, todas elas identificadas. Só depois de vários tratamentos, descritos na revisão conceitual (pág. 15), é atingida uma fase perovskita pura. Por outro lado, a Figura 3.5 mostra os difratogramas de raios-X da síntese por combustão da perovskita $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, que pode ser utilizada como célula a combustível de óxido sólido (SOFC), como também mencionada no capítulo 1. Como pode-se observar, os difratogramas apresentam um comportamento similar aos anteriormente discutidos. O produto da combustão mostra uma fase perovskita existente no material, porém com muitas impurezas adicionais.

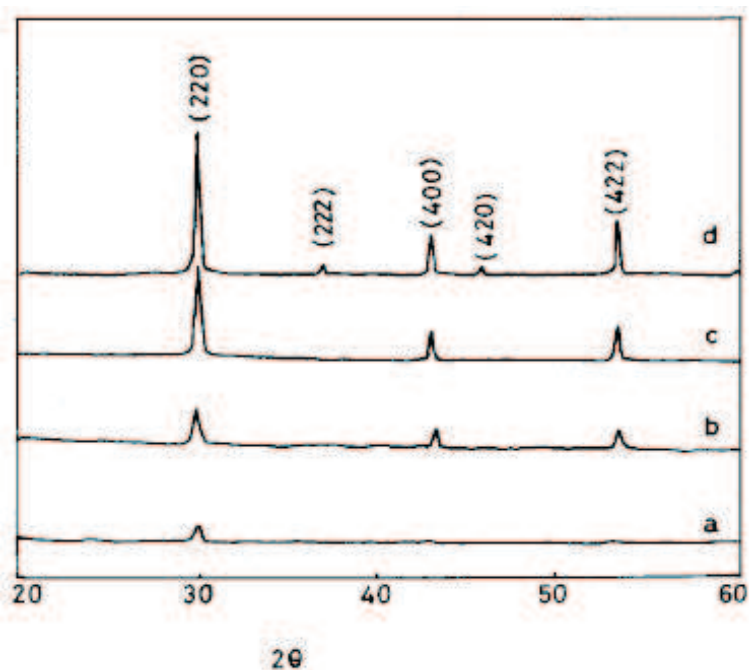


FIGURA 3.3: $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ [48]: Difrátogramas de raios-X para (a) produto da combustão, tratado a (b) 500°C , (c) 800°C e (d) 1100°C

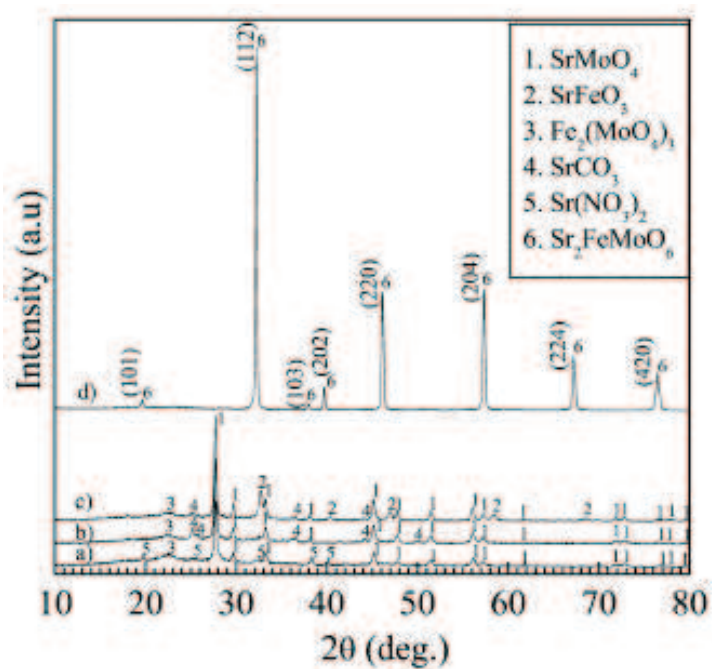


FIGURA 3.4: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [30]: Difrátogramas de raios-X para (a) produto da combustão, tratado a (b) 400°C , (c) 700°C e (d) fase única

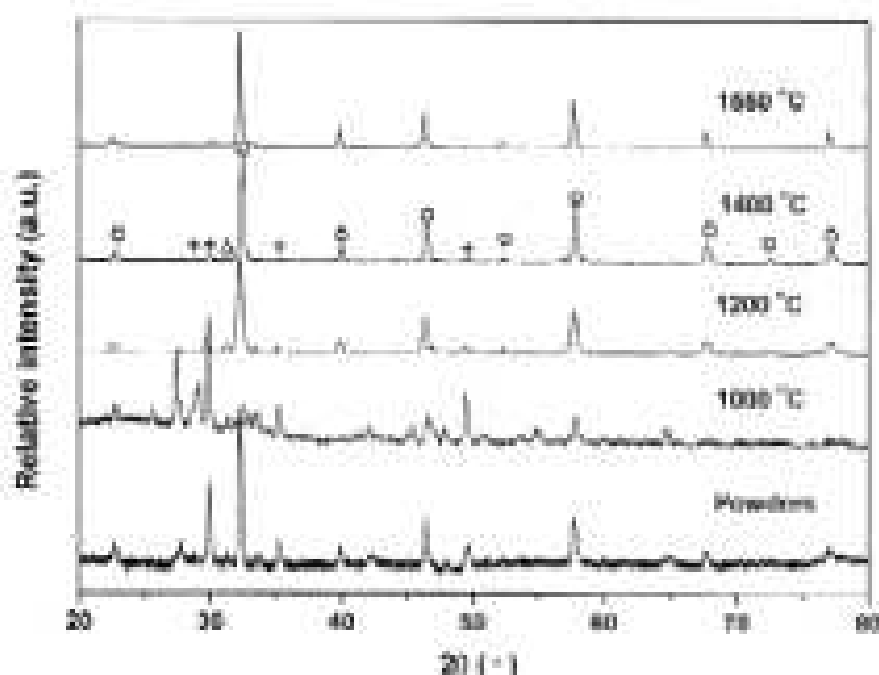


FIGURA 3.5: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ [17]: Difrátogramas de raios-X para diferentes temperaturas de sinterização: (O) LaGaO_3 ; (+) $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$; (Δ) fase não identificada

Tais fases secundárias foram identificadas parcialmente, como é indicado na figura. Note-se que inclusive em temperaturas tão altas quanto 1400°C, ainda persistem estas fases, embora tenham-se reduzido só a uma fase indesejada. Finalmente, a 1550°C é conseguida a fase perovskita com sucesso. Pode se pensar que neste caso o método não traz muitas vantagens, visto que a temperatura de tratamento é elevada. Mas observando estudos anteriores[77], esta perovskita era conseguida pelo método de estado sólido, se bem que não totalmente livre de impurezas. Eram necessárias temperaturas na mesma faixa, mas com tempos entre 12 e 36 horas, enquanto por combustão o tempo baixou para somente 6 horas. Em resumo, levando em conta estas análises, e os fatos de que os artigos do grupo indiano são os únicos que conseguem tal tipo de resultados, assim como também que nenhum deles tem sido reproduzido por nenhum outro grupo, foi concluído que ou não reportaram o processo corretamente, ou não é possível mesmo obter a fase perovskita complexa num só passo, sendo necessário sempre o tratamento térmico. Por esta razão, foram projetados outros experimentos variando-se os parâmetros da reação, buscando uma melhora na estrutura do material.

BLZO 2: n-propóxido de zircônio

Este experimento foi realizado buscando melhoria na condição de fase única da amostra, já que segundo alguns autores [63, 64], o n-propóxido de zircônio evitaria a aparição de fases impuras, coisa que aconteceria com maior facilidade utilizando oxicloreto de zircônio, devido à remanência do cloro e fases associadas na estrutura. Portanto, a única variação neste experimento foi a



FIGURA 3.6: BLZO 2 - Micrografia obtida logo após a combustão

substituição do oxicloreto de zircônio pelo n-propóxido de zircônio. Os resultados obtidos por MEV são mostrados na Figura 3.6. Observa-se que os aglomerados ainda tem tamanhos muito diferentes, embora a forma deles seja muito mais uniforme. A morfologia apresentou uma melhora notável, com aglomerados de tamanhos na faixa de $0.5\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$. Os raios-X de todas as amostras são mostrados na figura 3.7. A faixa de temperaturas de tratamento térmico foi alterada com o propósito de averiguar se a temperaturas menores era atingida a fase única. Para o produto da combustão observa-se um comportamento similar ao da prova BLZO 1. Mas, analisando o difratograma das amostras tratadas termicamente, podemos concluir que o n-propóxido não ajuda na formação da perovskita senão ao contrário. Na medida que a temperatura aumenta, as impurezas também aumentam, tanto em presença quanto em intensidade.

As fases secundárias foram identificadas como hidróxido de lantânio, $\text{La}(\text{OH})_3$, e óxido de zircônio, ZrO_2 , o que revela uma remanência de Zr que não ocorria no ensaio com combustão convencional. Isto é, nesta experiência começou-se a comprovar que o processo deve ser diferente para cada tipo de material: os parâmetros que funcionam para certo tipo de cerâmica não necessariamente são iguais quando o material muda. O contraste entre a simplicidade do método de produção, uma vez é otimizado, e a dificuldade em achar os parâmetros adequados para cada tipo de material fazem como que esta técnica torne-se complexa quando utilizada para produzir um material pela primeira vez.

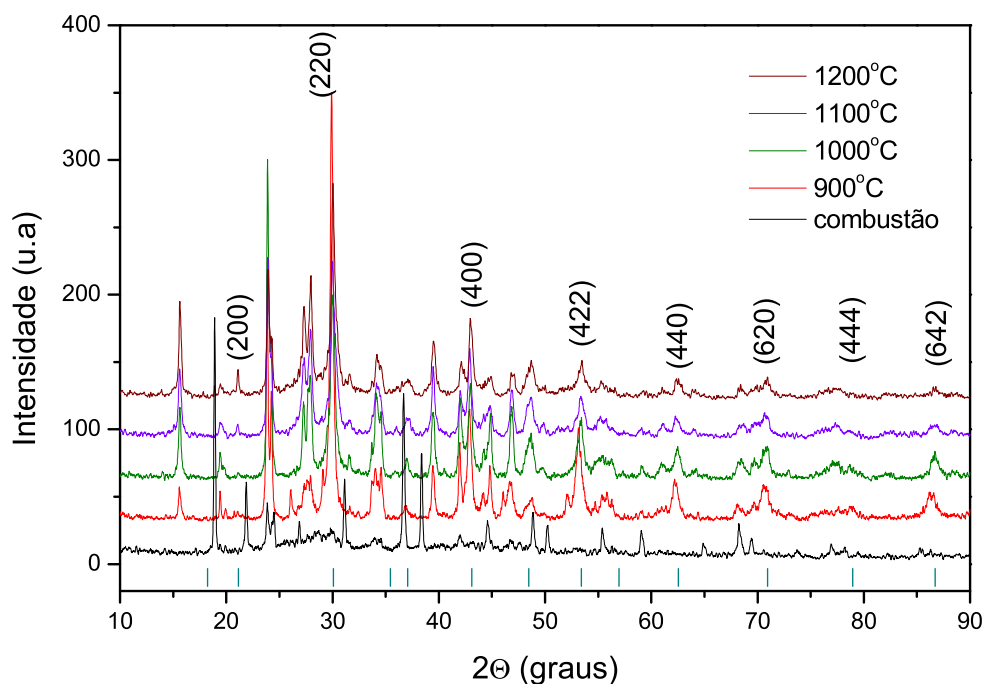


FIGURA 3.7: BLZO 2 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de sinterização

BLZO 3: ácido cítrico 2:1

Ao perceber que o problema da formação da perovskita não estava relacionado com a remanência de cloro, foi descartado o uso de n-propóxido de zircônio no processo de combustão. Assim, foi seguido outro caminho, desta vez baseado na relação entre proporção molar ácido cítrico:cátions e as propriedades do produto da combustão. O agente complexante, neste caso o ácido cítrico, tem um papel fundamental na formação da estrutura, e nem sempre a razão ideal é a mesma para todos os materiais. Já que foi utilizada a razão 1:1 nos ensaios anteriores, decidiu-se fazer um estudo da influência da quantidade de ácido cítrico, seguindo as sugestões de vários autores, que estudam por exemplo, a razão molar cátions:combustível [15, 53, 60]. No ensaio BLZO 3 foi adicionado um excesso de ácido cítrico em razão molar 2:1, fazendo os cálculos estequiométricos correspondentes. Micrografias obtidas para o produto da combustão são mostradas na Figura 3.8. Como pode ser observado, a morfologia é totalmente diferente quando comparada com as obtidas nos ensaios anteriores.

A estrutura não é mais um conjunto de partículas dispersas sobre uma grande base altamente sinterizada. Pelo contrário, as partículas encontradas são em geral uniformes, em formato de cavidades esféricas, sugerindo o rompimento de estruturas tipo “bolha”, com partículas de tamanho menor aderidas

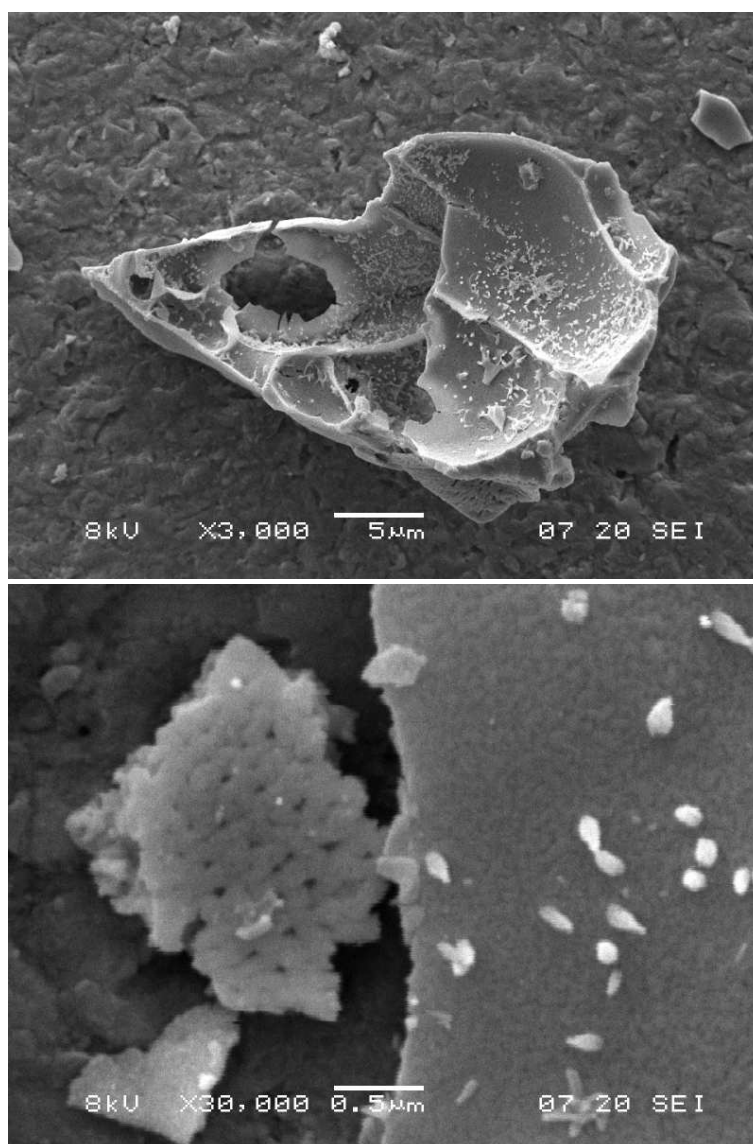


FIGURA 3.8: BLZO 3 - Micrografias obtidas logo após a combustão

na sua superfície. Tais partículas não conseguiram ser identificadas por análise EDX, devido ao seu tamanho reduzido em comparação com a matriz que os contém, o que faz com que o resultado da análise não seja totalmente confiável. Porém, ao ser observada a imagem por elétrons retroespalhados, foi concluído que a sua composição é distinta à do resto do material. Segundo os resultados de raios-X mostrados na Figura 3.9, tem-se a hipótese de que estas partículas correspondem a hidróxido de lantânio, sendo esta a fase identificada que não pertence à estrutura perovskita da amostra. Por outro lado, é interessante observar que a microestrutura destas “bolhas” evidencia a sua formação a partir de pequenos aglomerados nanométricos, como é visto na parte inferior da Figura 3.8, que corresponde a uma ampliação da foto acima. Isto era de se esperar, já que a rápida explosão que leva à síntese do material não permite uma completa sinterização dos pós, fazendo com que estes se aglomerem mas não atinjam uma união sólida entre grãos.

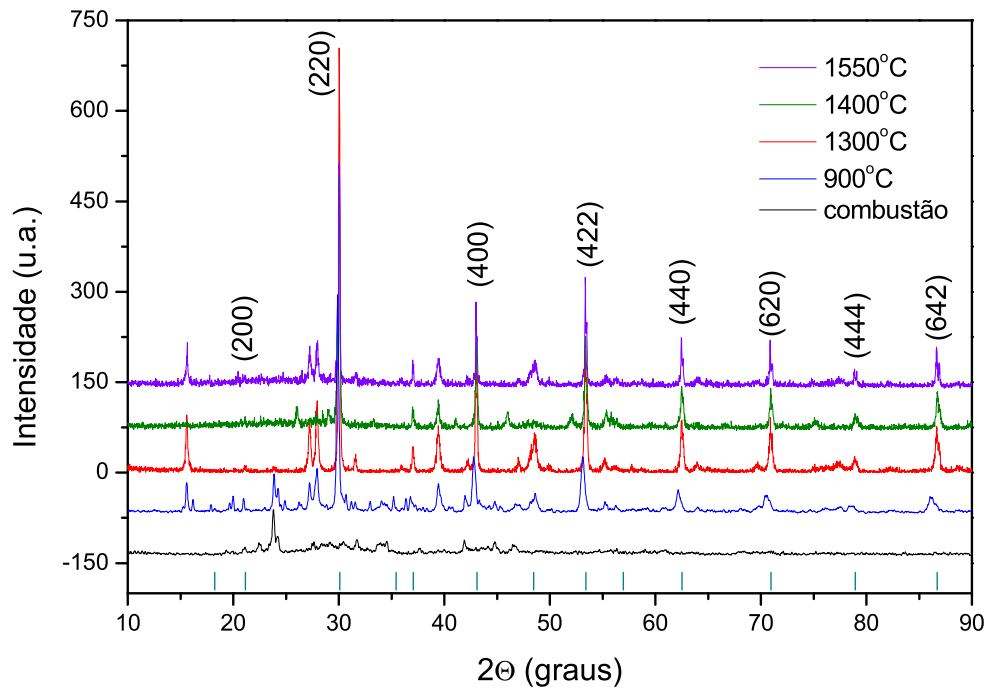


FIGURA 3.9: BLZO 3 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico

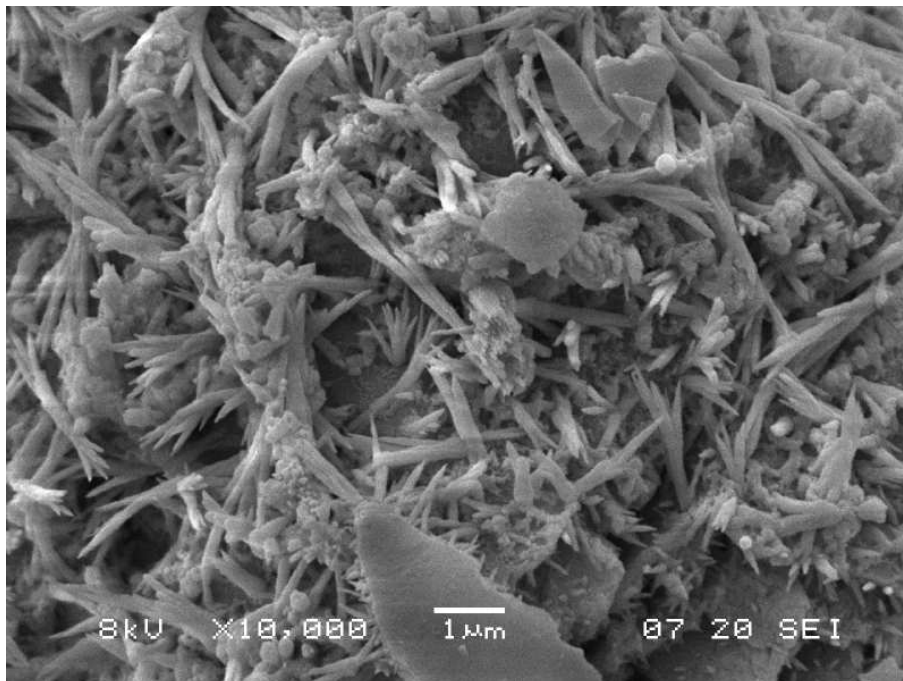


FIGURA 3.10: BLZO 3 - Micrografia obtida logo após a combustão

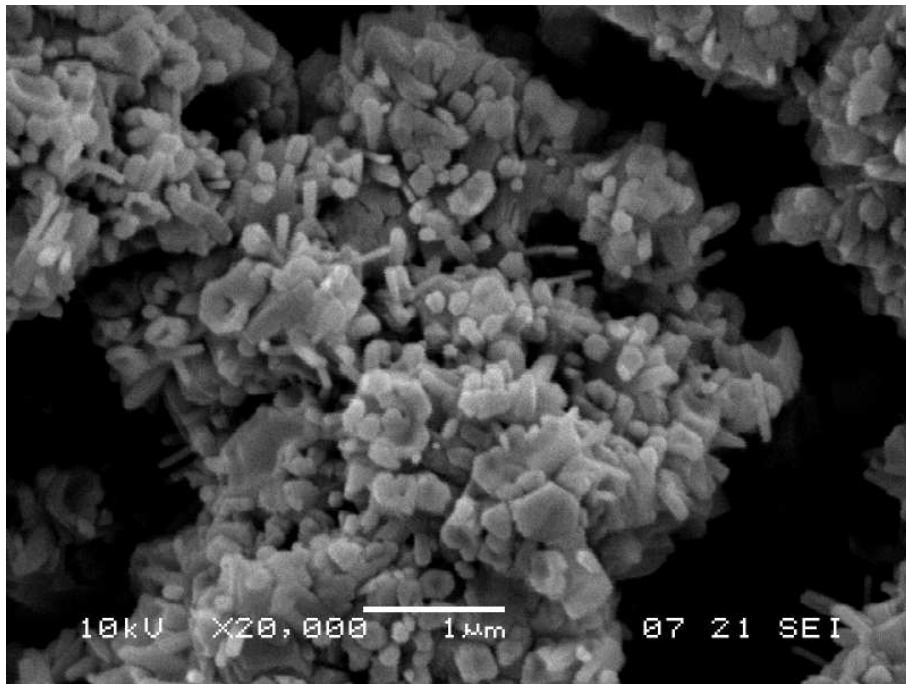


FIGURA 3.11: BLZO 3 - Micrografia da amostra tratada a 900°C

Mas nem toda a amostra apresentou uma estrutura uniforme assim, observando-se estruturas isoladas do tipo mostrado na Figura 3.10, onde uma mistura de partículas de todo tipo é encontrada dentro de algumas das estruturas uniformes discutidas anteriormente. Presume-se que tais aglomerados poderiam corresponder a algumas das muitas fases segregadas presentes nos raios-X,

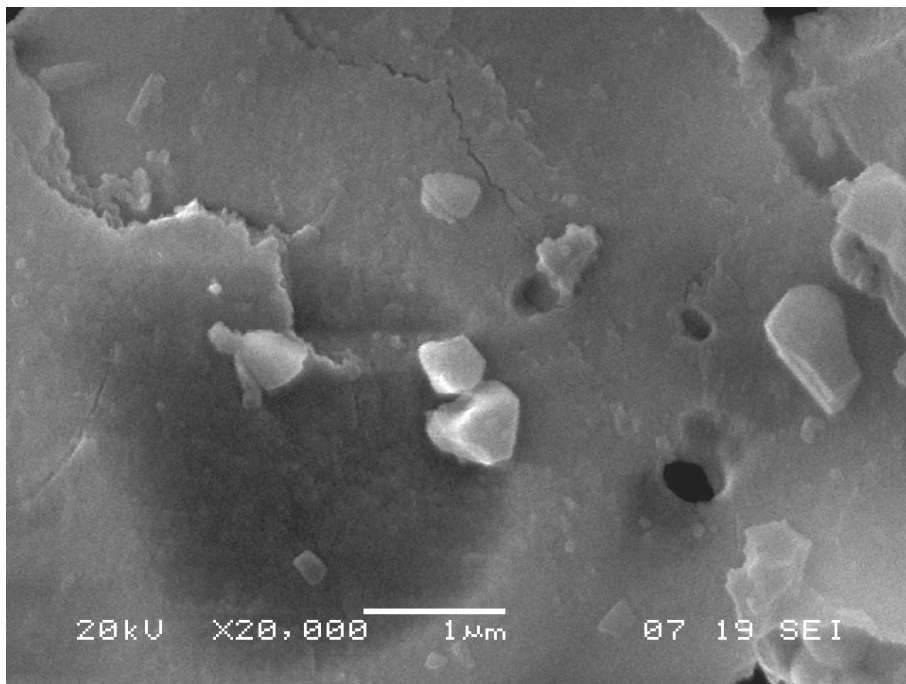


FIGURA 3.12: BLZO 3 - Micrografia da amostra tratada a 1400°C

os quais dificilmente misturam-se com o restante do material, levando a que ainda em altas temperaturas de tratamento o material não possa atingir uma fase limpa. Para as amostras tratadas termicamente, observou-se o processo de união entre grãos, como é ilustrado nas Figuras 3.11 e 3.12. A amostra tratada a 900°C apresenta uma estrutura em formação, com pequenas partículas ainda deslocadas do conjunto. Muito diferente é a amostra tratada a 1400°C, que mostra-se altamente compactada e homogênea. Porém, os raios-X correspondentes não mostram uma perovskita pura na sua totalidade, o qual pode ser adjudicado às pequenas partículas ainda existentes na superfície da amostra, possíveis impurezas que não reagiram com o seu entorno. No entanto, os resultados para esta experiência melhoraram a qualidade do material quando comparada com o ensaio BLZO 2, sendo comparáveis com os obtidos em BLZO 1, sugerindo ambas 1400°C como a melhor temperatura de tratamento.

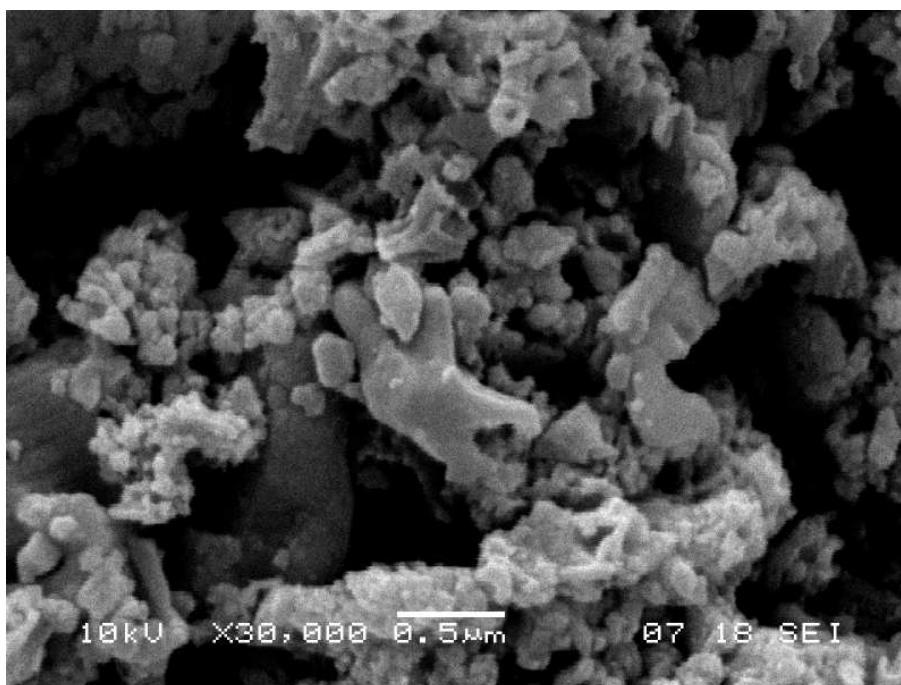


FIGURA 3.13: BLZO 4 - Micrografia obtida logo após a combustão

BLZO 4: ácido cítrico 3:1

Dando continuidade ao estudo da influência da razão ácido cítrico:cátions nas propriedades do material, foi realizado outro ensaio onde essa razão foi estabelecida como 3:1 na estequiometria da solução precursora. Os resultados são mostrados nas Figuras 3.13 a 3.15. O produto da combustão apresenta uma estrutura muito irregular, com aglomerados pequenos e deslocados, conferindo um caráter inhomogêneo à amostra. Por outro lado, as amostras tratadas termicamente não apresentaram uma grande melhoria desta estrutura, como é exemplificado na Figura 3.14. A amostra tratada a uma temperatura de 1550°C é a mais homogênea do grupo, porém não é ainda um material de qualidade. Embora os grãos tenham crescido de maneira mais ou menos uniforme,

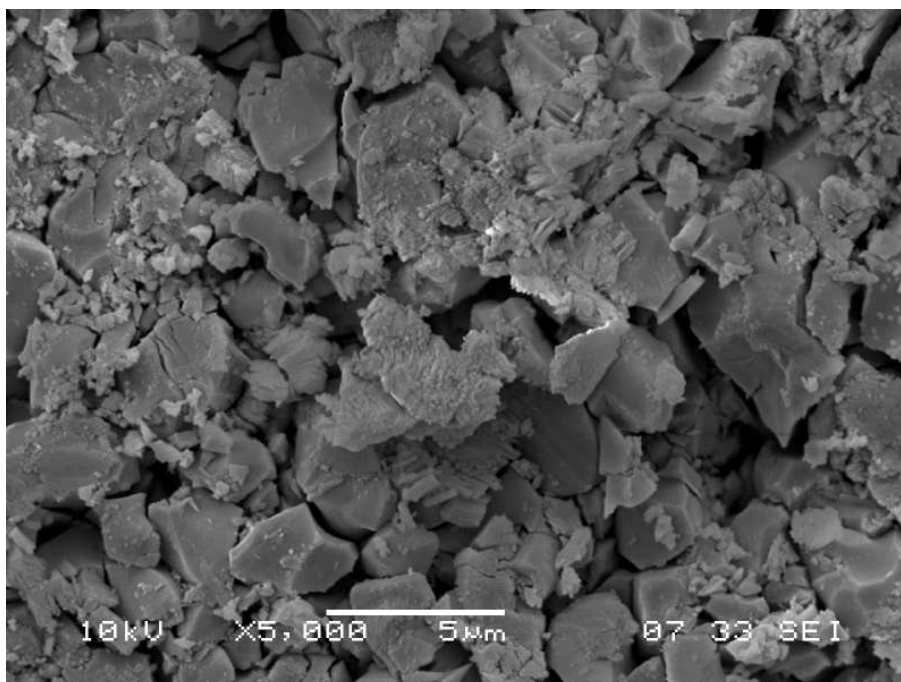


FIGURA 3.14: BLZO 4 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1550°C

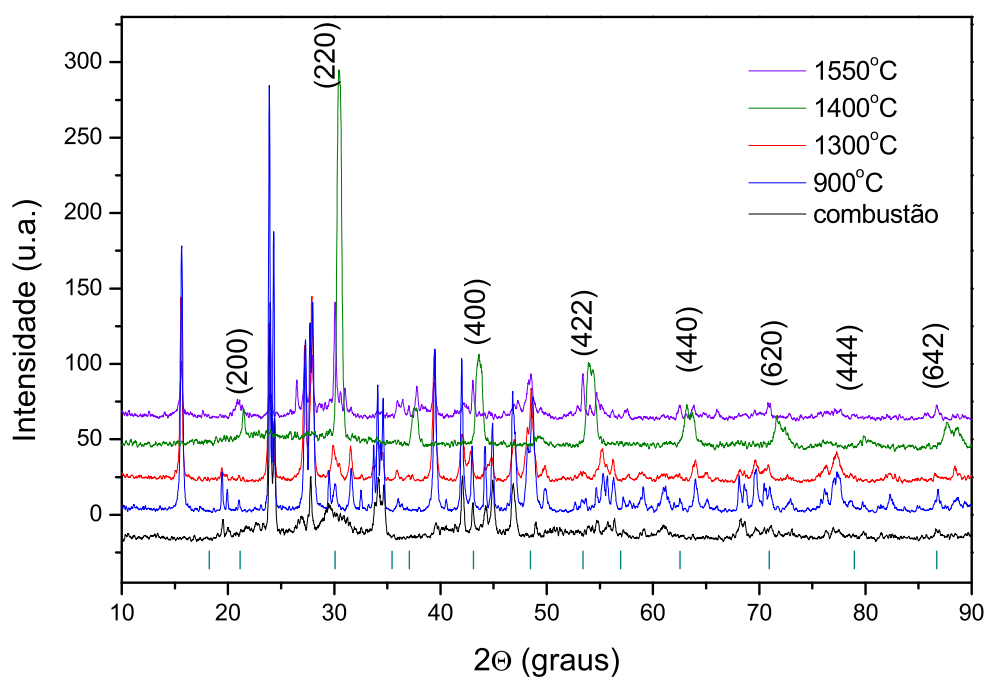


FIGURA 3.15: BLZO 4 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico

não existe uma união entre eles, prejudicando assim as propriedades físicas da amostra. Estes resultados acompanham os obtidos nas análises realizadas por difração de raios-X, onde é obvio que a fase perovskita nunca é atingida na sua totalidade, mostrando dificuldades para conseguir uma estabilidade na fase. As fases secundárias observadas no difratograma identificaram-se como hidróxido de lantânio, $\text{La}(\text{OH})_3$, e óxido de zircônio, ZrO_2 . Note-se que os picos principais destacados no difratograma estão quase todos presentes nas diferentes temperaturas, mas ocorre um deslocamento das posições, que é mais evidente no difratograma da amostra tratada a 1400°C . Os picos deslocam-se para direita, em quanto os outros difratogramas deslocam-se para esquerda. Isto pode ser devido a uma mudança no parâmetro de rede da estrutura, podendo ser explicada pelo posicionamento de átomos em sítios diferentes segundo a temperatura, mudando o arranjo e portanto a sua simetria. Visto que os resultados obtidos não são satisfatórios, conclui-se que este aumento na razão ácido cítrico:cátions não melhora as propriedades da amostra, ao contrário, prejudica-as, continuando como a melhor a experiência BLZO 1. Neste ponto, por uma sugestão particular, foi adotada uma nova rota de síntese, para tentar uma mudança total do método que levasse por fim à obtenção da perovskita complexa. Tal rota é a “mistura sólida” já mencionada no capítulo 2 e discutida em seguida.

BLZO 5: mistura sólida

A rota da mistura sólida já foi descrita na página 21. As diferentes soluções aquosas contendo bário, lantânio e zircônio, foram ajustadas a $\text{pH}=7$ e evaporadas separadamente, cada uma delas virando um novo pó precursor. Tais pós foram logo misturados em almofariz, junto com a quantidade apropriada de ácido cítrico em sua forma sólida inicial de cristais. A mistura assim obtida é a chamada “mistura sólida”, que foi despejada em uma cápsula de porcelana e levada à chapa aquecedora. De maneira surpreendente, a chama observada na hora da combustão foi muito alta quando comparada às obtidas nas anteriores experiências, e de maior duração. Isto revelou que na mistura sólida o processo de auto-ignição é muito mais rápido e violento, sugerindo um maior aproveitamento do combustível durante a reação. No entanto, o tempo prolongado da chama (aproximadamente 10 seg) criou a preocupação de que o produto da combustão ficasse aglomerado demais.

Na Figura 3.16 mostram-se as características morfológicas deste produto para duas zonas diferentes. Na figura acima observa-se uma estrutura porosa, altamente aglomerada mas com abundantes espaçamentos entre conjuntos de grãos de tamanho nanométrico e diversas cavidades. Muito diferente é a imagem inferior, mostrando grãos de tamanho maior, muito sinterizados e uniformes. Observações feitas no modo de elétrons retroespalhados conferiram uma diferença de composição entre as duas zonas, evidenciando a formação de fases distintas dentro da amostra. Os resultados de difração de raios-X concordam com tais análises, mostrando um difratograma para o produto da combustão com abundantes picos de diferentes fases, e aliás, sem apresentar todos os picos principais da fase perovskita, o que sim aconteceu nos anteriores

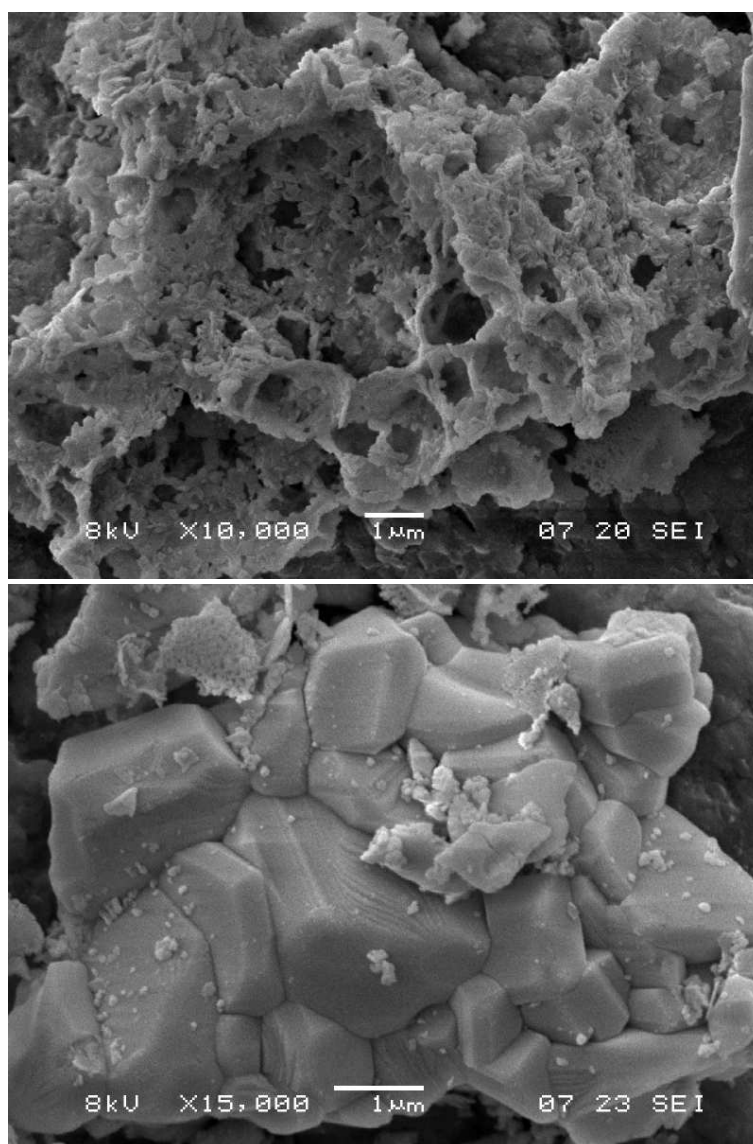


FIGURA 3.16: BLZO 5 - Micrografias obtidas logo após a combustão

ensaios. Novamente tais fases secundárias identificaram-se como hidróxido de lantânio e óxido de zircônio. Já para as amostras com tratamento térmico observou-se uma mudança na morfologia, como é ilustrado na Figura 3.17. Os grãos que anteriormente estavam dispersos numa estrutura porosa, agora compactaram-se de forma uniforme, embora não tenham ainda se unido o suficiente para criar uma amostra com boa conectividade entre eles.

Os difratogramas de raios-X correspondentes mostram que a estrutura inicial obtida na combustão praticamente mantém-se depois de tratamento térmico, revelando a co-existência da fase perovskita com outras fases estáveis desde a combustão. Isto pode ser causado precisamente pelo comportamento da chama durante o processo: uma temperatura muito alta durante um tempo prolongado pode ter levado à uma calcinação prematura dos pós precursores antes de permitir que estes reagissem completamente, levando à formação de tais fases estáveis restando apenas o processo de sinterização dos grãos.

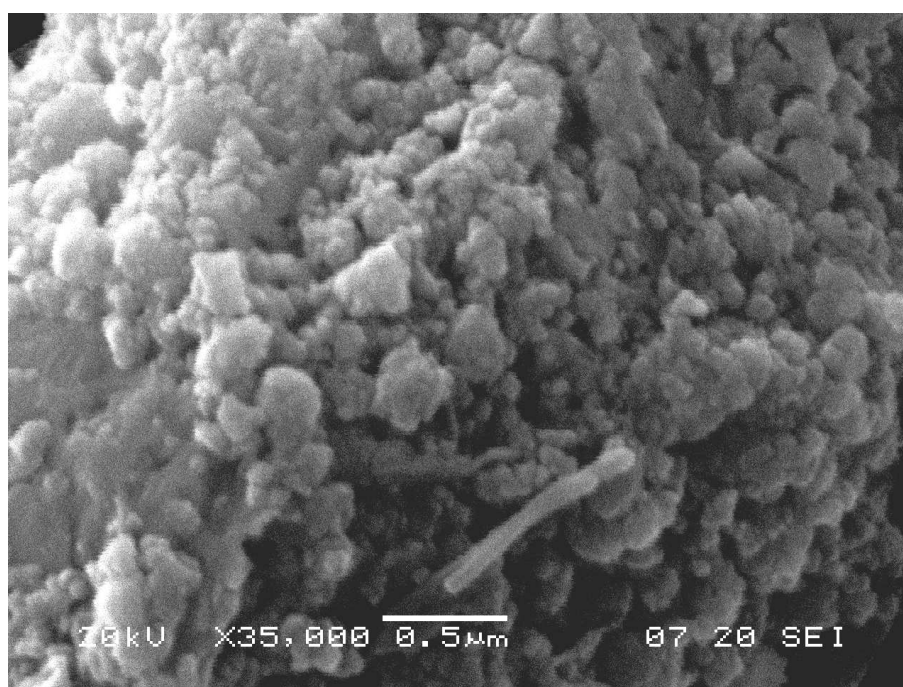


FIGURA 3.17: BLZO 5 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1400°C

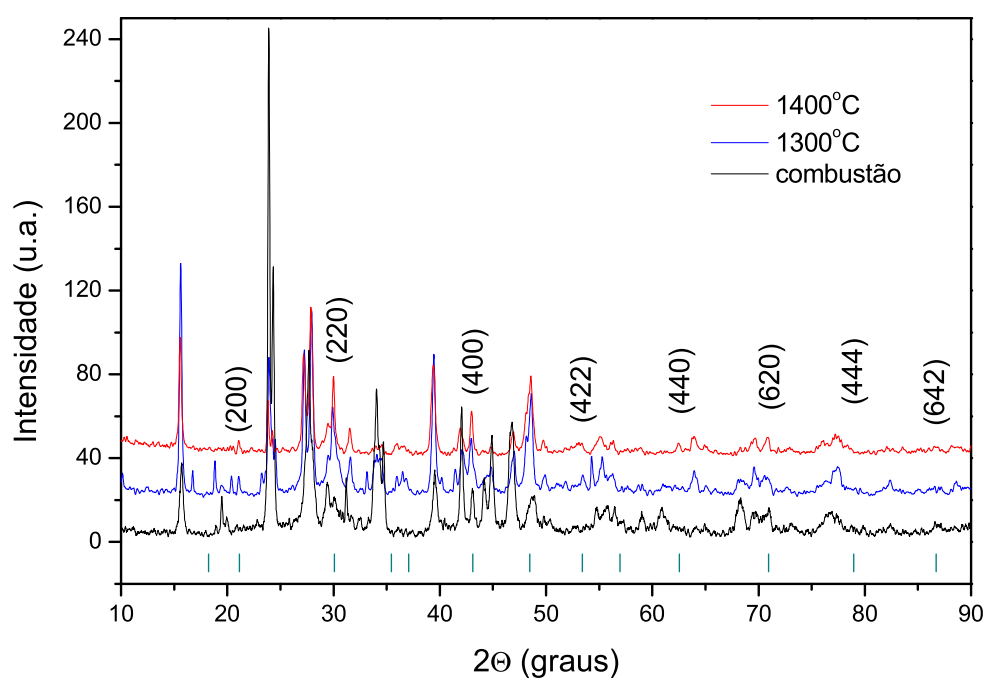


FIGURA 3.18: BLZO 5 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico

Portanto, este método também não levou a resultados satisfatórios na fabricação das amostras, pelo que concluiu-se que a melhor rota para a produção das mesmas foi a primeira, ou seja, a combustão convencional. Este método fornece amostras com fase perovskita bem definida, mesmo que sempre estejam presentes impurezas no material. Esta última conclusão é a que não é apresentada pelo estudo original do grupo de Jose et al., e que é comprovada mediante as várias experiências realizadas, as quais estão mais em concordância com estudos de outros autores, tal como foi discutido anteriormente. Assim, a combustão convencional foi adotada nos demais experimentos, já tendo conferido tanto suas vantagens como suas limitações, tentando sempre otimizá-lo.

3.1.2 $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$

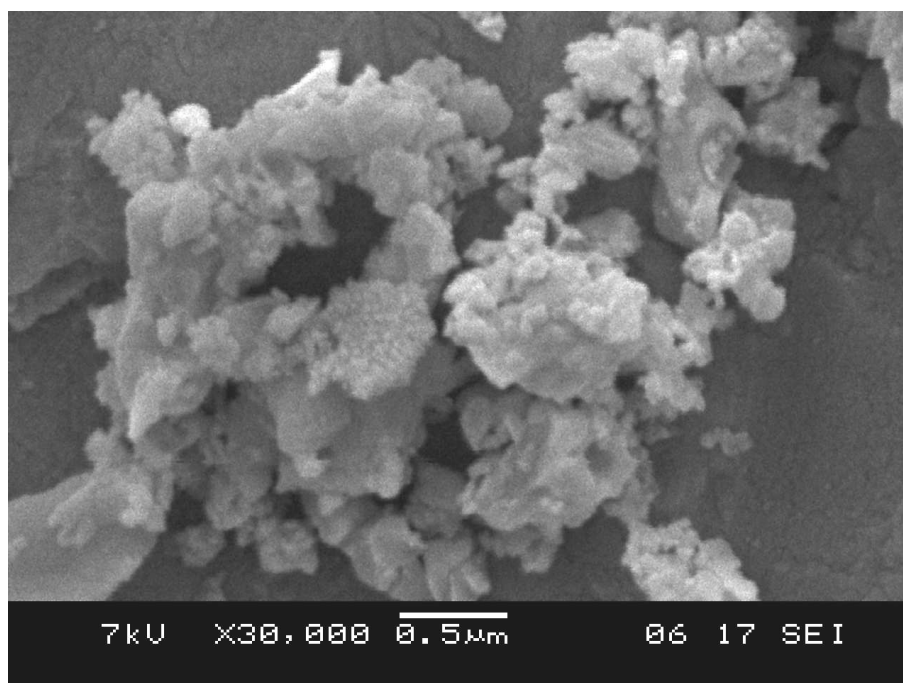


FIGURA 3.19: BLSZO 1 - Micrografia obtida logo após a combustão

Como parte do estudo de materiais tipo perovskita dupla, foi proposta a dopagem do material estudado, como já foi apresentado na seção 4.1. Essas amostras foram produzidas pelo método de reação de estado sólido, porém foi realizada uma experiência para a amostra com dopagem mais alta ($x=0.5$), como medida de comparação, pelo método de combustão. Este ensaio foi realizado mediante a combustão convencional. A Figura 3.19 mostra a morfologia do produto da combustão. Observa-se que o tamanho dos aglomerados é menor, fazendo com que a amostra constitua-se de vários deles, espalhados e sem conexão. Além disso, note-se que alguns dos grãos principais contêm partículas muito menores na sua superfície, o que também aconteceu nas amostras da experiência BLZO 3, onde tais partículas pertenciam a outras fases adicionais presentes.

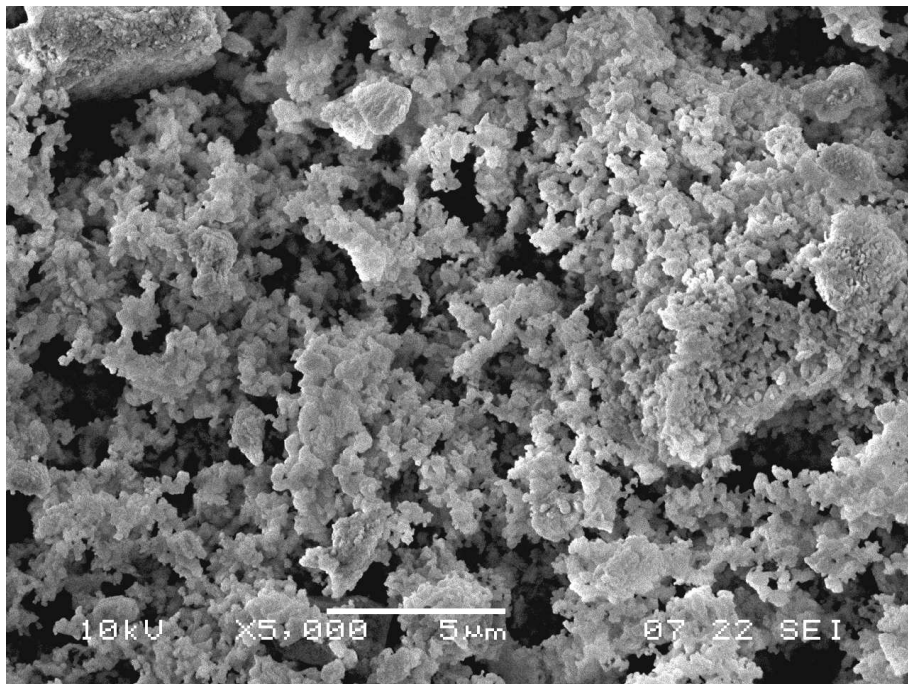


FIGURA 3.20: BLSZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 900°C

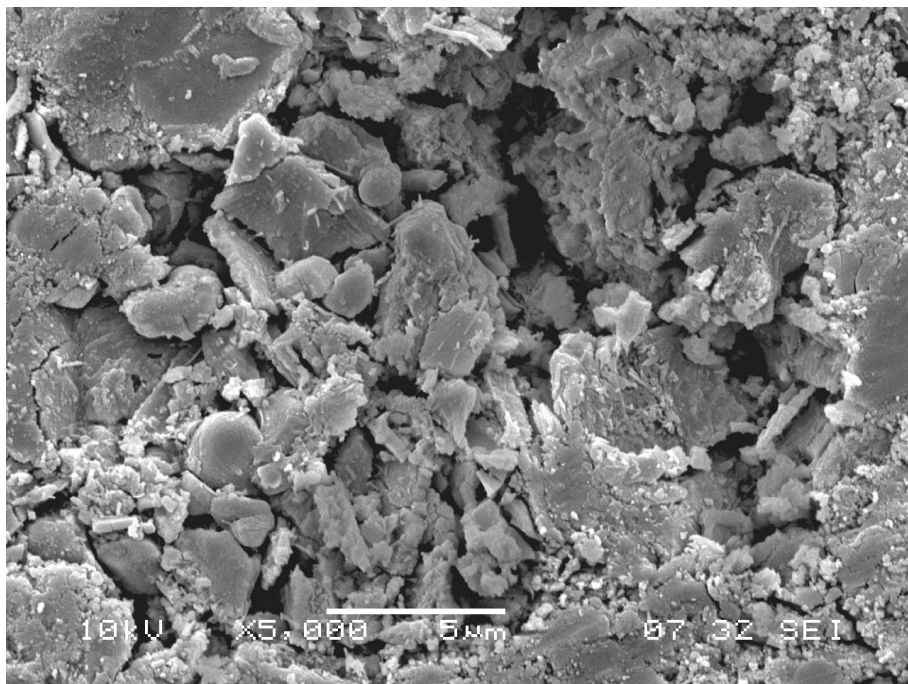


FIGURA 3.21: BLSZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1300°C

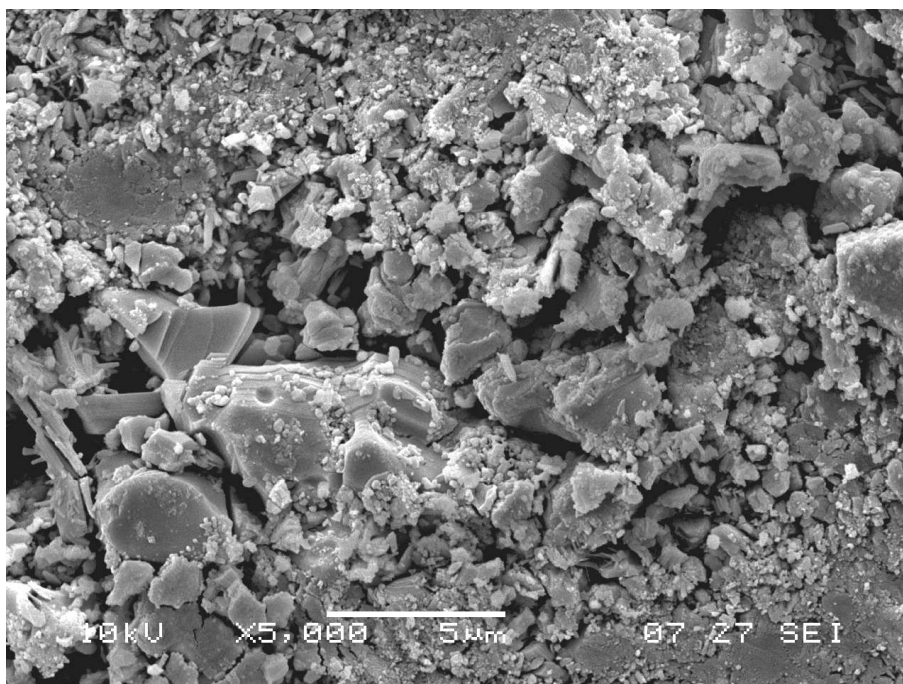


FIGURA 3.22: BLSZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1400°C

Depois de passar por tratamento térmico, uma evolução nas propriedades morfológicas foi observada. As Figuras 3.20, 3.21 e 3.22 apresentam amostras tratadas a três temperaturas diferentes ilustrando o processo gradual de sinterização: na Figura 3.20 uma amostra muito porosa, logo no começo do processo de união entre grãos, mais definidos nas Figuras 3.21 e 3.22. No entanto, em nenhuma das amostras acharam-se propriedades morfológicas que levassem a uma estrutura compacta, mesmo com tratamento a alta temperatura. Os difratogramas de raios-X mostrados na Figura 3.23 revelam uma característica peculiar: o produto da combustão aparentemente contém a fase perovskita, embora outras fases impuras apareçam em quantidades apreciáveis. Estas fases impuras foram identificadas como hidróxido de lantânio, $\text{La}(\text{OH})_3$ e óxido de zircônio, ZrO_2 , além de outra fase que não conseguiu ser identificada. A medida que a temperatura aumenta, a fase perovskita, em vez de consolidar-se, começa a se debilitar, permitindo que em troca, algumas das fases estranhas se definam, convertendo a fase perovskita numa fase secundária dentro da amostra. Isto pode ser devido a que, no caso da dopagem de uma perovskita complexa, os fatores que afetam a formação de uma superestrutura aumentam, fazendo com que os átomos possam se localizar em sítios inadequados. Se, por exemplo, átomos de estrôncio ocuparem sítios correspondentes ao bário, fariam com que a estrutura fosse instável, além de ajudar a segregação de óxidos dentro do material. Este tipo de inconvenientes aumenta neste tipo de métodos, onde a perda de material por segregação durante o processo de evaporação pode chegar a afetar a estequiometria da amostra se, como neste caso, a porcentagem de algum dos elementos na estrutura é reduzido com respeito aos outros. Sendo este ensaio feito com a porcentagem mais alta de

dopagem, não foi continuada a produção por este método, tendo em vista que os resultados não foram satisfatórios, deixando uma análise mais completa para as amostras produzidas pelo método de reação de estado sólido, como será visto no capítulo seguinte.

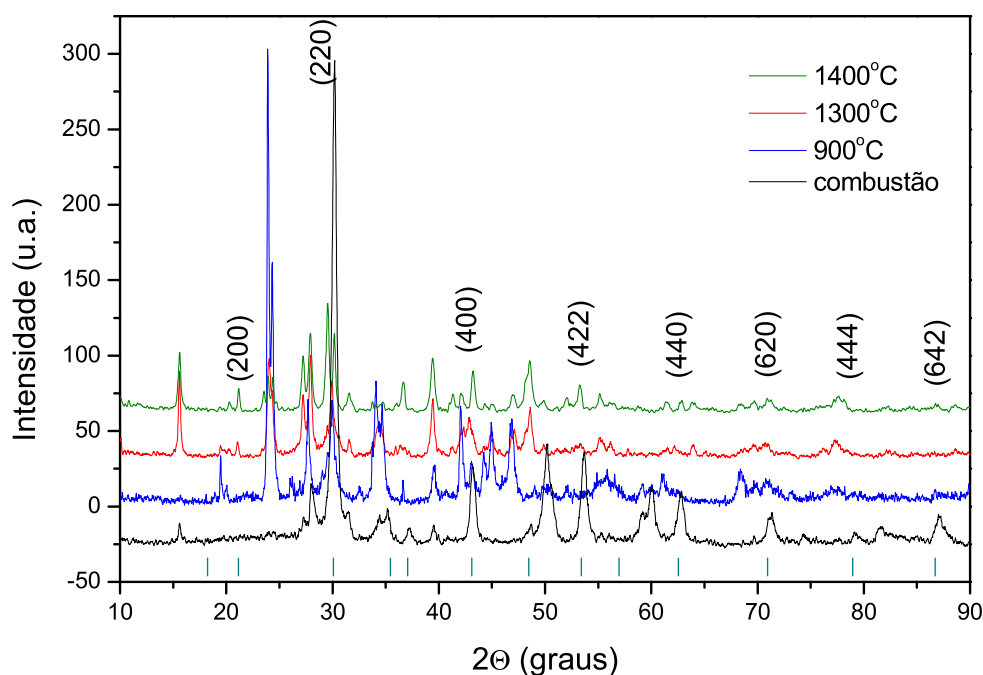


FIGURA 3.23: BLSZO 1 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico

3.1.3 $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$

Na busca de um material totalmente novo com propriedades diferentes, que pudesse ser estudado tanto na sua produção como na sua caracterização, foi proposto o $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$. A substituição do La^{3+} pelo Fe^{3+} é um fator que esperava-se tivesse efeitos consideráveis nas propriedades físicas do material. Com o objetivo de fazer um estudo mais amplo da obtenção dessa perovskita, variaram-se as razões ácido cítrico:cátions para fazer uma comparação da influência deste parâmetro na preparação, lembrando que as condições para cada material são distintas e não pode ser generalizado um resultado para outro material, mesmo sendo de composições próximas.

BFZO 1: ácido cítrico 1:1

A produção da perovskita $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$ foi realizada mediante a combustão convencional em todos os ensaios. Uma das particularidades observadas foi

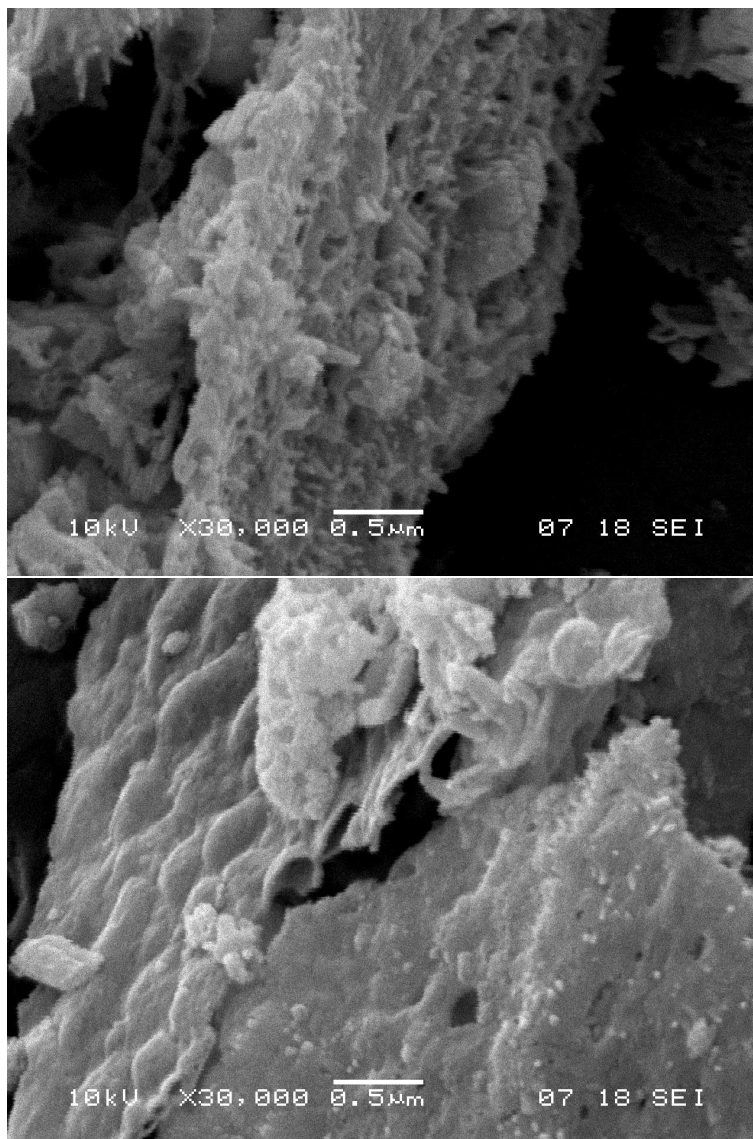


FIGURA 3.24: BFZO 1 - Micrografias obtidas logo após a combustão

que com este material não produziu-se uma chama na hora da auto-combustão, senão só uma pequena ignição que percorria a amostra lentamente. As consequências disto foram analisadas mediante a observação do produto da combustão mediante microscopia eletrônica de varredura, como é mostrado na Figura 3.24.

Observam-se dois tipos de estrutura diferentes: a primeira, muito porosa, com numerosas cavidades e forma irregular. A segunda, estruturas mais planas e uniformes, inclusive com formas arredondadas. Estas últimas sugerem a formação de “bolhas” dentro do material em algum momento do processo, as quais fizeram com que o mesmo ficasse formado da maneira observada. Associando estas observações com o processo de combustão, pensa-se que uma combustão mais controlada parece ter um efeito positivo na morfologia do produto da combustão, visto que quanto mais porosa seja a amostra, maior

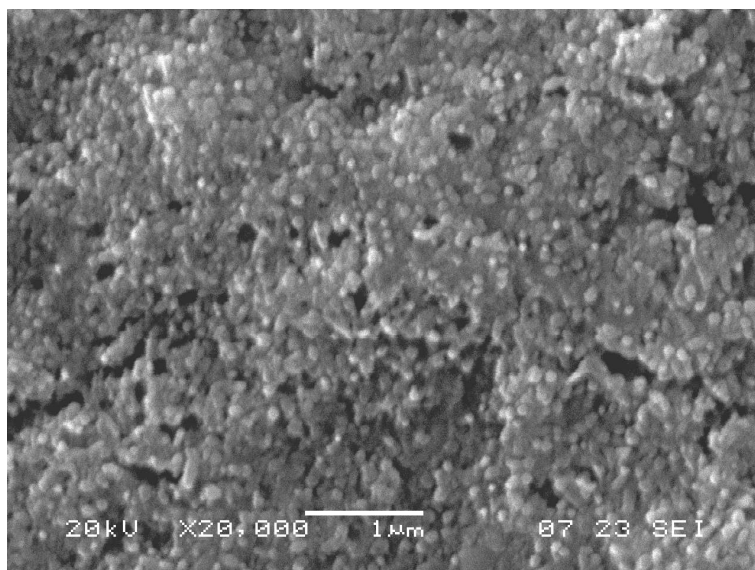


FIGURA 3.25: BFZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 900°C

área superficial e maiores chances de atingir uma sinterização uniforme após tratamento térmico. Provavelmente a temperatura atingida na hora da combustão foi menor que a obtida, por exemplo, pela rota da mistura sólida, cuja chama alta e duradoura fez com que a amostra ficasse sinterizada de forma prematura, coisa que não ocorreu neste ensaio, obtendo-se um produto com boas propriedades morfológicas. As amostras tratadas termicamente também foram analisadas, como é mostrado nas Figuras 3.25 a 3.29. A medida que a temperatura aumenta, acompanha-se um melhoramento na morfologia, começando em 900°C com partículas pequenas homogeneamente distribuídas e em processo

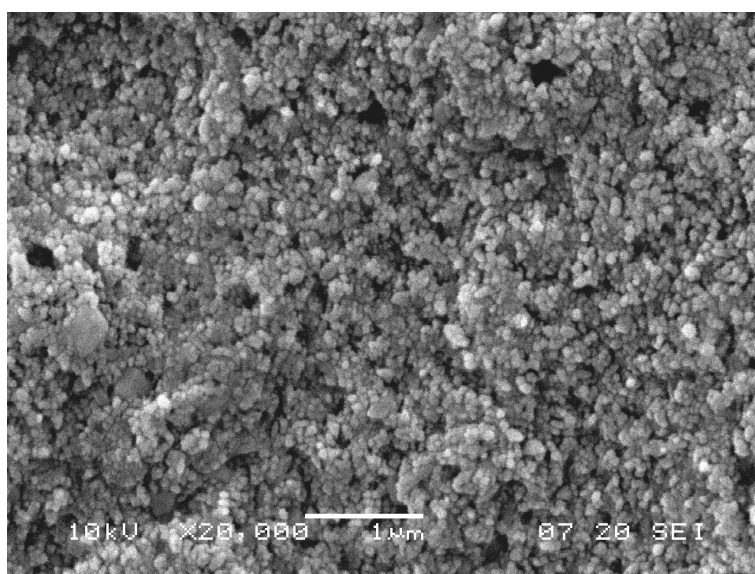


FIGURA 3.26: BFZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1000°C

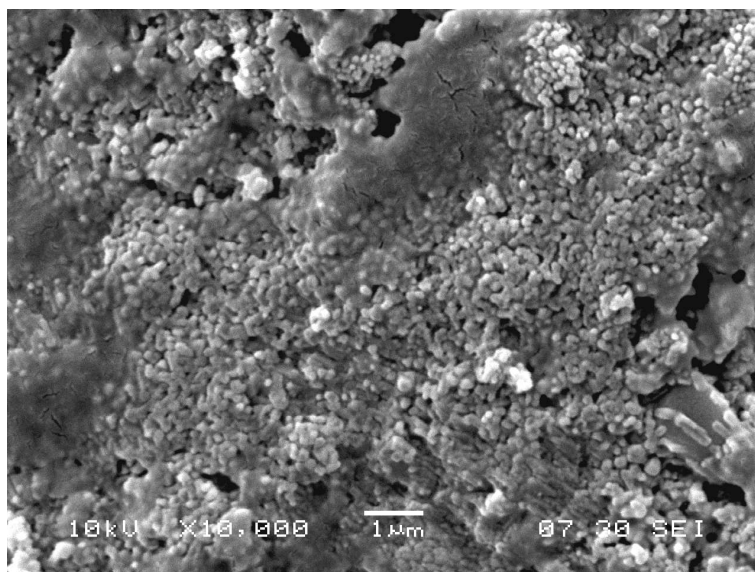


FIGURA 3.27: BFZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1100°C

de união, passando por 1000°C e 1100°C com uma estrutura mais compacta, embora não totalmente sinterizada, até chegar a 1200°C, onde observamos uma sinterização completa do material, quase sem porosidade. Já em 1400°C observa-se uma mudança nesta estrutura, também sinterizada, mas com muitos poros, o que poderia fazer com que as propriedades de transporte da amostra sejam afetadas.

Os difratogramas de raios-X das amostras são mostrados na Figura 3.30. O produto da combustão ainda não apresenta uma fase perovskita bem definida, embora os três picos principais apareçam no difratograma. Depois do

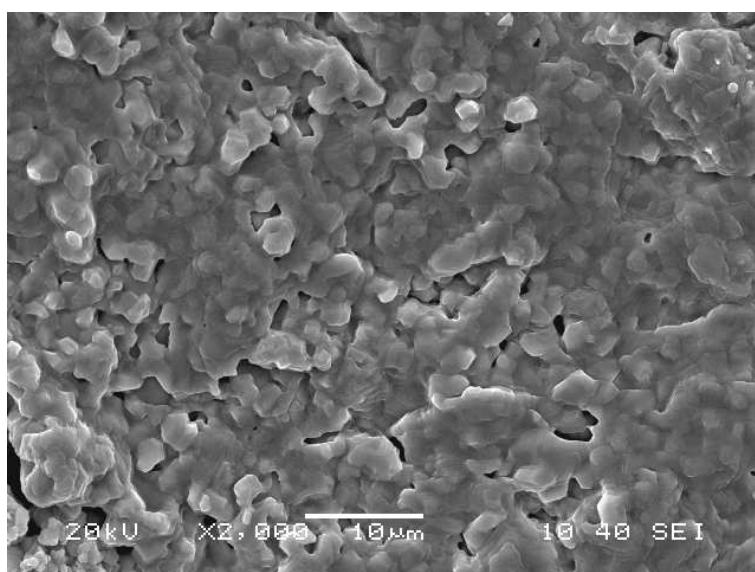


FIGURA 3.28: BFZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1200°C

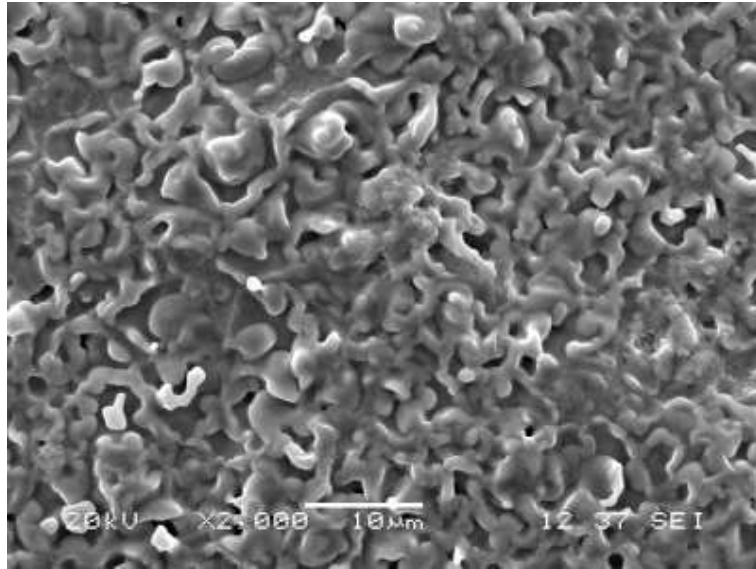


FIGURA 3.29: BFZO 1 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1400°C

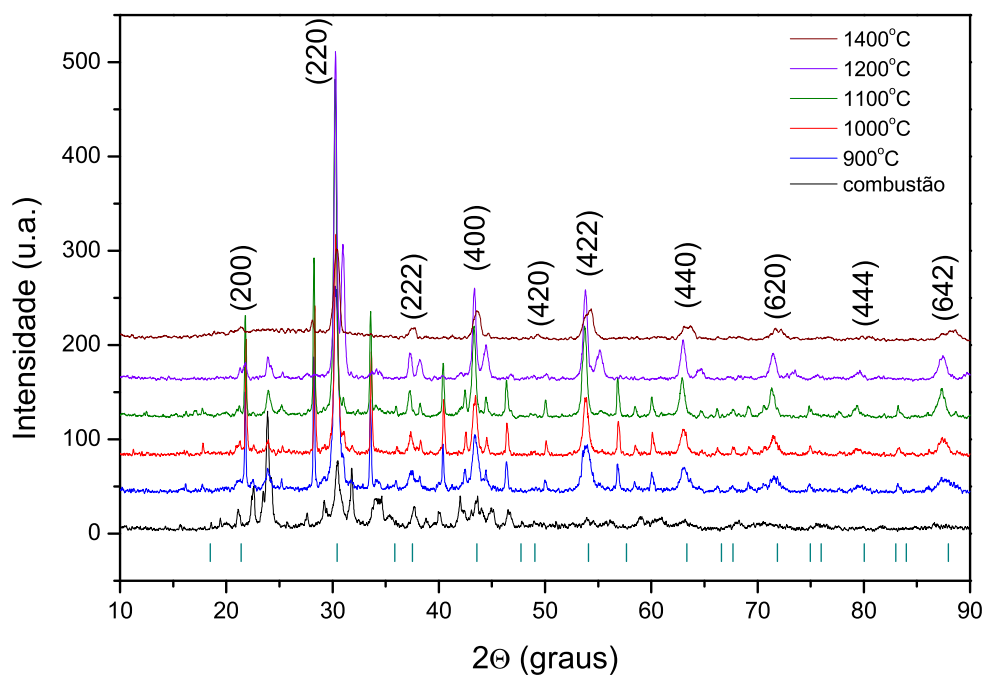


FIGURA 3.30: BFZO 1 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico

tratamento térmico, a fase perovskita começa a surgir claramente, e as outras fases também presentes começam a desaparecer. Finalmente, em 1400°C, as fases secundárias praticamente desaparecem, restando apenas um pico não identificado na posição $2\theta \approx 28^\circ$. No entanto, os picos nesta temperatura são em geral largos, o que evidencia um tamanho de partícula pequeno. Isto será mais amplamente discutido na seção 3.3. Visto que os resultados obtidos são satisfatórios, pode-se afirmar que foi conseguida a síntese do novo material, que tentou ser otimizado mediante sua produção com outras razões ácido cítrico:cátions como é apresentado nas seções a seguir.

BFZO 2: ácido cítrico 2:1

Continuando o estudo da relação entre a quantidade de ácido cítrico e as propriedades da amostra, realizou-se o ensaio adicionando o dobro de ácido cítrico na solução aquosa precursora. O comportamento da chama na hora da combustão foi igual do que no ensaio BFZO 1, apresentando-se apenas uma ignição que deixou o produto feito cinza ao seu término. As análises realizadas por MEV são mostradas nas Figuras 3.31 e 3.32.

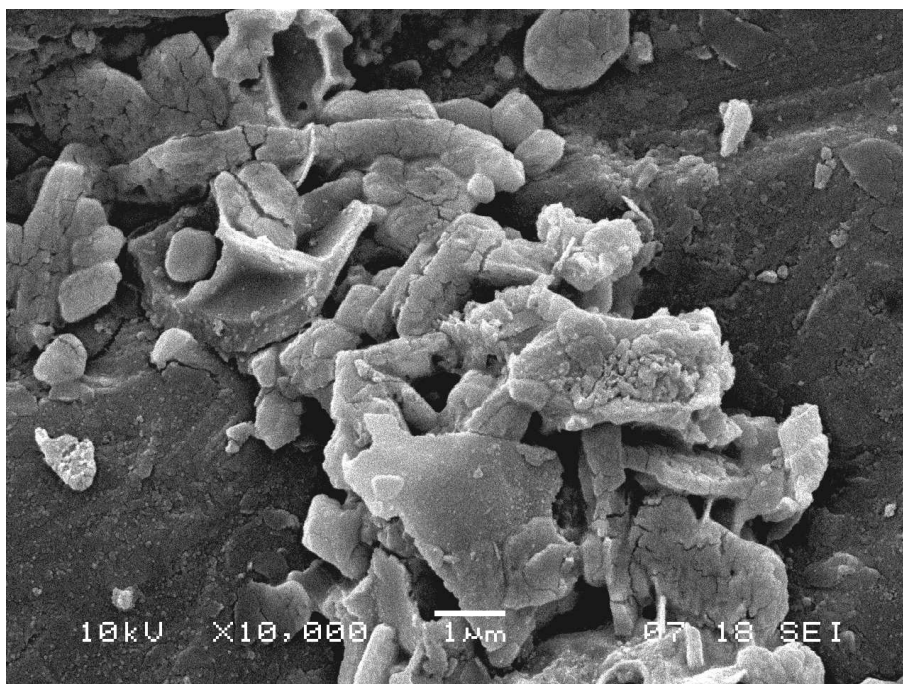


FIGURA 3.31: BFZO 2 - Micrografia obtida logo após a combustão

Na primeira observa-se um produto da combustão muito irregular, com aglomerados de diversas formas e tamanhos. Note-se que algumas destas partículas têm forma semi-arredondada, como se alguma vez fossem parte de estruturas esféricas que logo partiram-se. Se esta micrografia é comparada com a mostrada na Figura 3.24, do ensaio BFZO 1, pode-se deduzir que em algum momento do processo a amostra tinha o mesmo formato da anterior, mas no produto final da combustão tais estruturas esféricas sofreram um rompimento

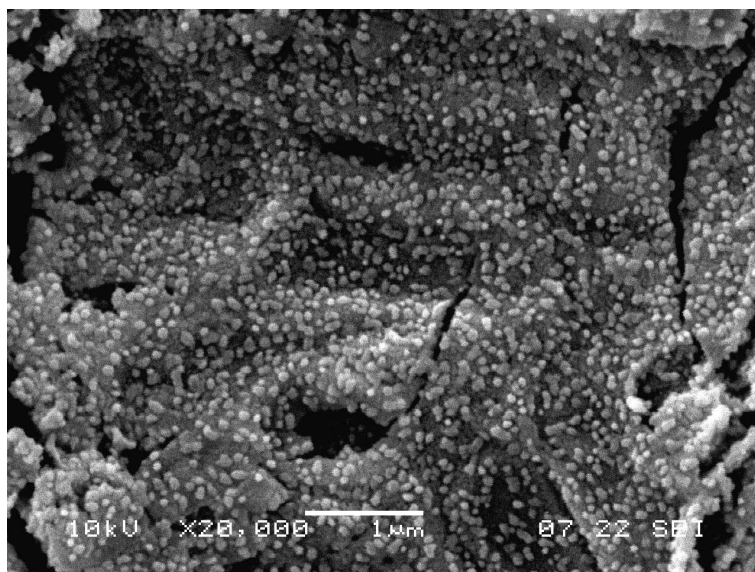


FIGURA 3.32: BFZO 2 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 900°C

que deixou apenas pedaços espalhados. A morfologia da amostra após tratamento térmico é apresentada nas Figuras 3.32 a 3.36. O processo de sinterização observa-se claramente. Em 900°C, a amostra apresenta uma parte homogênea, mas cheia de pequenas partículas na sua superfície, enquanto a 1000°C tais partículas começam a sumir, dando lugar a aparição de poros dentro da amostra. Já em 1100°C e 1200°C observa-se uma transição onde poros e partículas desaparecem totalmente, para formar uma estrutura altamente sinterizada em 1400°C. Tais análises foram comparadas com os resultados de raios-X mostrados na Figura 3.37, onde novamente se observa o processo

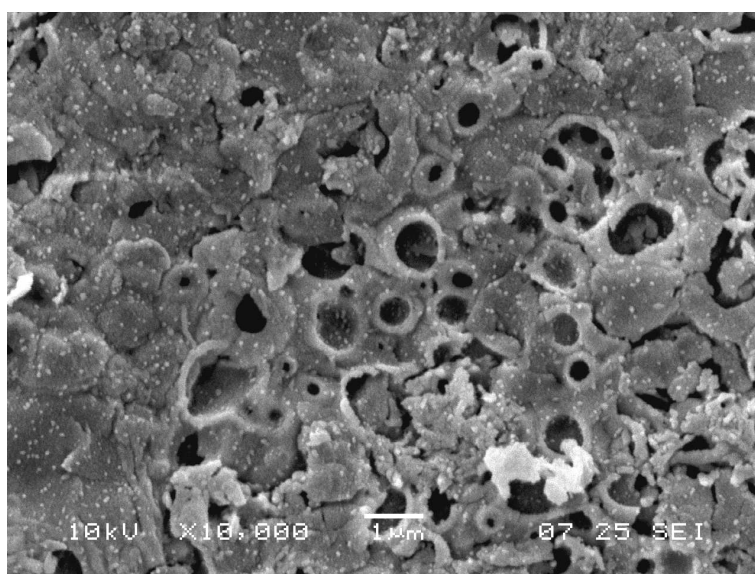


FIGURA 3.33: BFZO 2 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1000°C

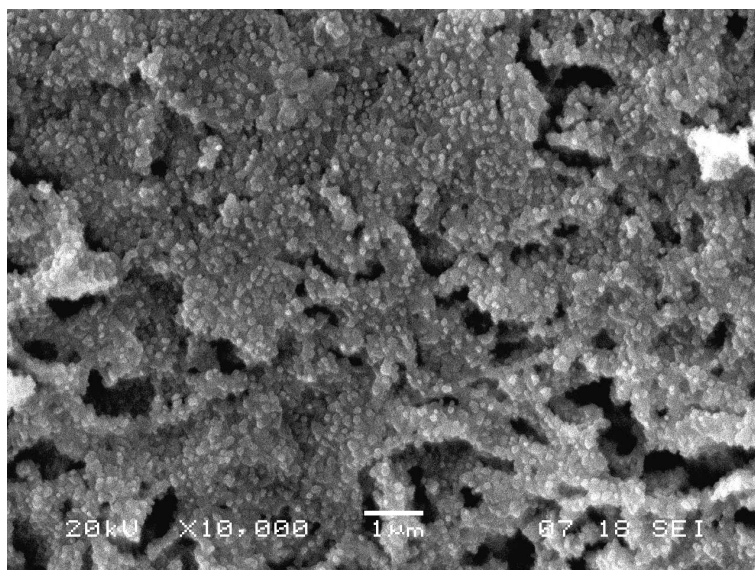


FIGURA 3.34: BFZO 2 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1100°C

que sofre a amostra, passando por várias fases intermédias até atingir a fase única em 1400°C. Ao contrário do ocorrido no ensaio BFZO 1, não aparecem mais picos sem identificação, isto é, a fase perovskita estabilizou não só como fase dominante, como formou uma superestrutura na totalidade do volume da amostra. Note-se que os picos ainda são relativamente largos, no entanto apresentam-se mais agudos. Este ótimo resultado leva à conclusão de que as condições ótimas de preparação da perovskita proposta envolvem uma razão ácido cítrico:cátions diferente das utilizadas para outras perovskitas duplas, o que de novo confere a alta dependência do método com o material buscado.

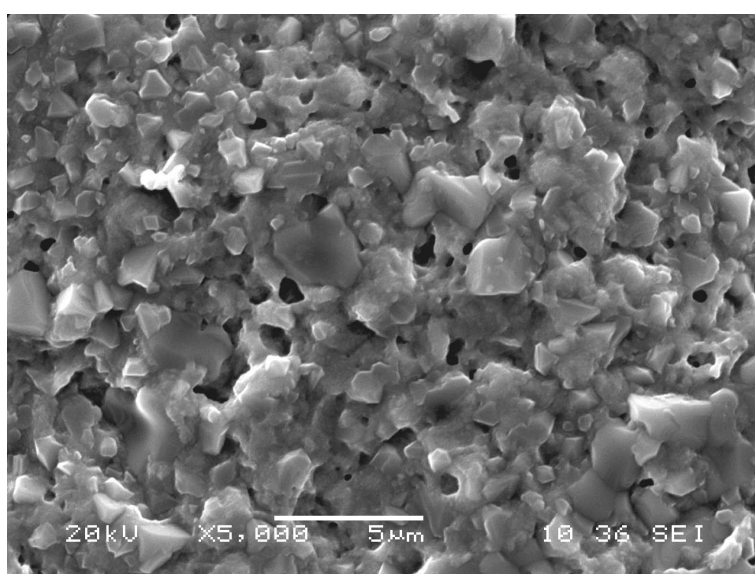


FIGURA 3.35: BFZO 2 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1200°C

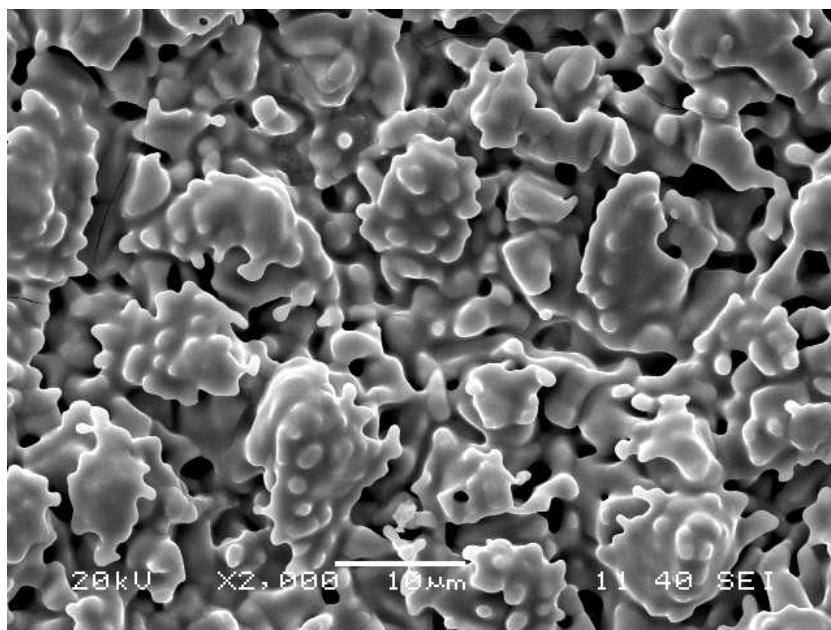


FIGURA 3.36: BFZO 2 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1400°C

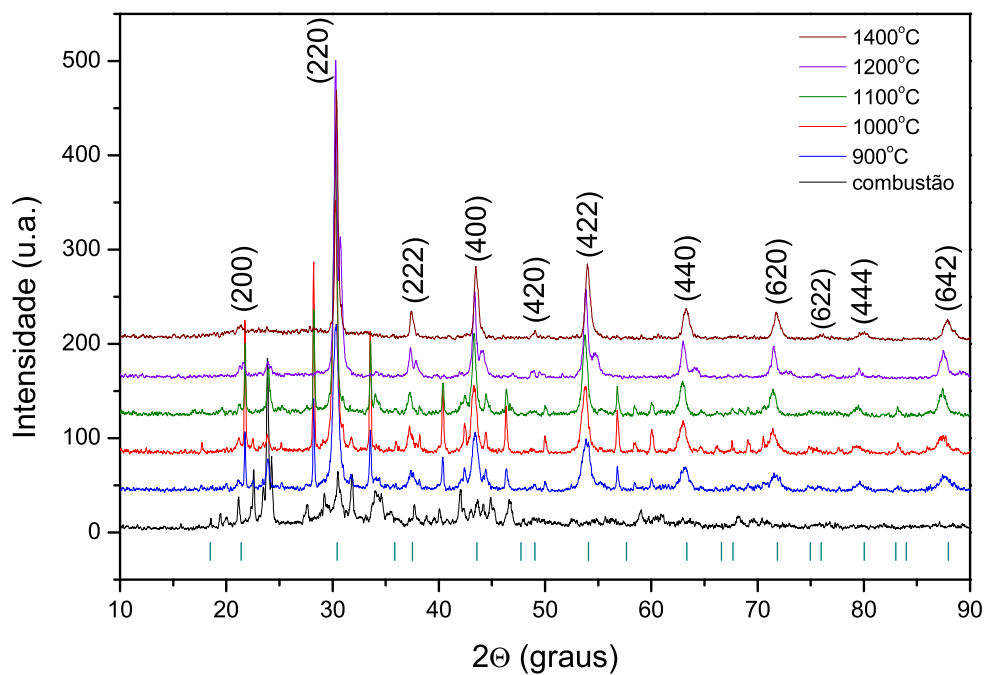


FIGURA 3.37: BFZO 2 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico

BFZO 3: ácido cítrico 3:1

Para finalizar o estudo sobre a produção desta perovskita, fez-se ainda outro ensaio adicionando desta vez o triplo do agente complexante, o ácido cítrico. Na Figura 3.38 observa-se a morfologia do produto da combustão. Nesta ocasião, não aparecem estruturas ordenadas, ao invés disso têm-se aglomerados irregulares e espalhados. Mas, a imagem da figura inferior mostra algo bem diferente, noutra zona do material. Apresenta-se uma estrutura particular, onde parecem estar presentes varias fases num só aglomerado. Observações feitas no modo de elétrons retroespalhados demonstraram que tanto a “base” homogênea quanto cada forma de partícula superficial correspondem a uma composição diferente.

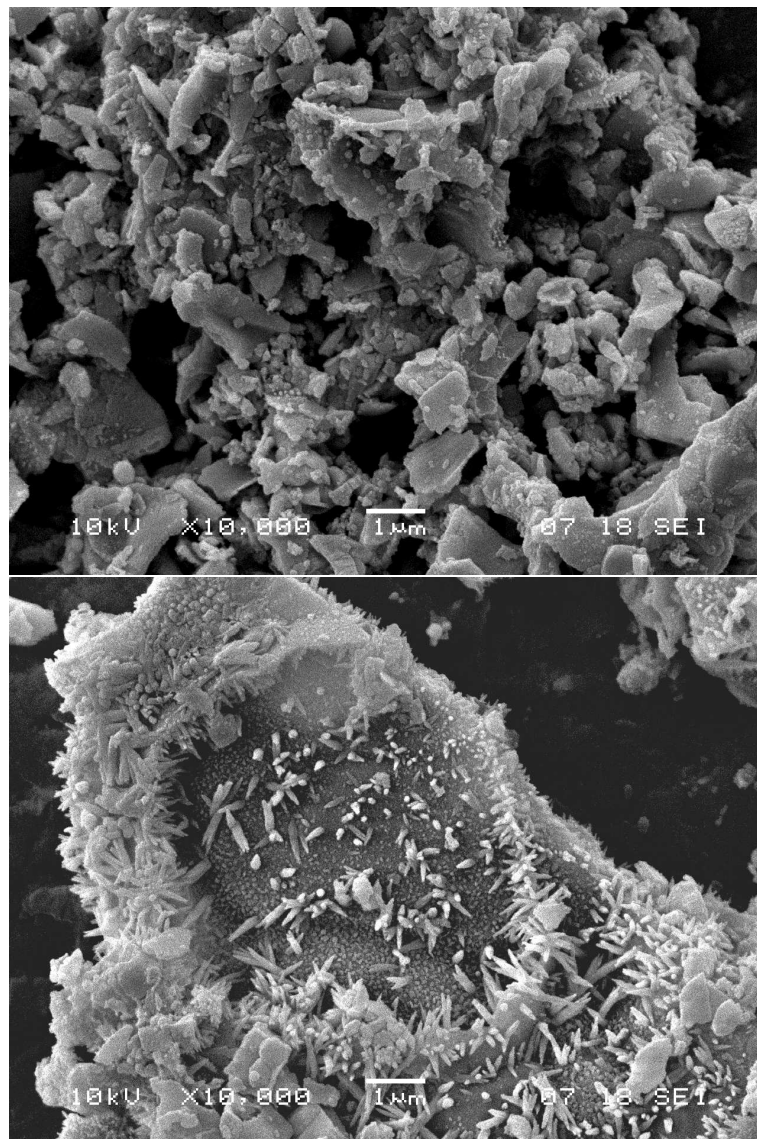


FIGURA 3.38: BFZO 3 - Micrografias obtidas logo após a combustão

Portanto, o aumento no combustível parece dissociar os possíveis aglomerados presentes, assim como contribuir à segregação de fases na hora da combustão. A dependência da morfologia com a temperatura de tratamento térmico das

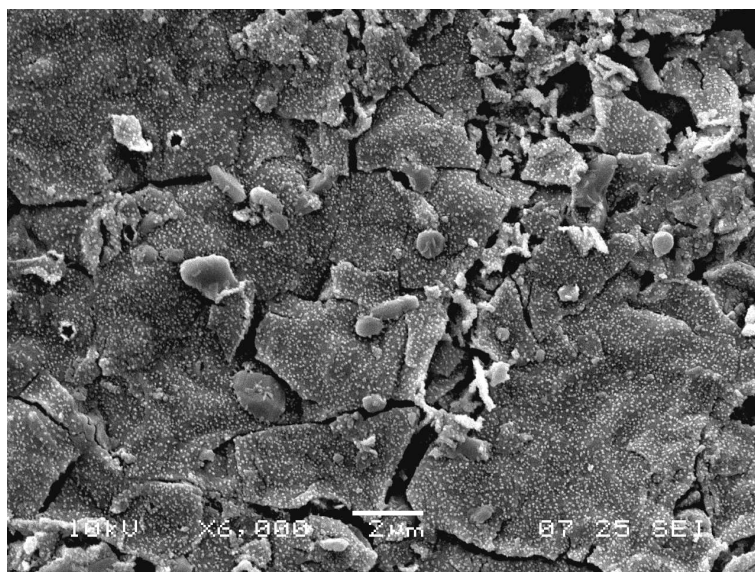


FIGURA 3.39: BFZO 3 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 900°C

amostras é ilustrada nas Figuras 3.39 a 3.43. Para 900°C observa-se uma estrutura semi-compacta, mas com remanência de pequenas partículas na superfície. Quando a temperatura aumenta, a morfologia da amostra muda completamente, passando por uma fase crítica em 1000°C onde a quantidade de partículas diminui, mas a superfície quebra-se, dando lugar a porosidade excessiva, para logo em 1100°C voltar a compactar-se.

A micrografia para uma temperatura de 1200°C mostra-se interessante, com grãos pequenos mas uniformes que começam a formar uma espécie de rede, a qual une-se finalmente em 1400°C, onde pode ser visto que os grãos pequenos

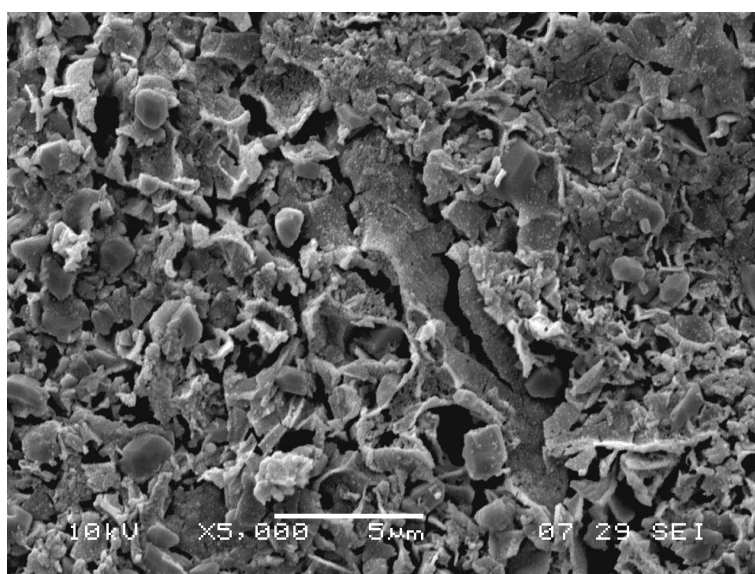


FIGURA 3.40: BFZO 3 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1000°C

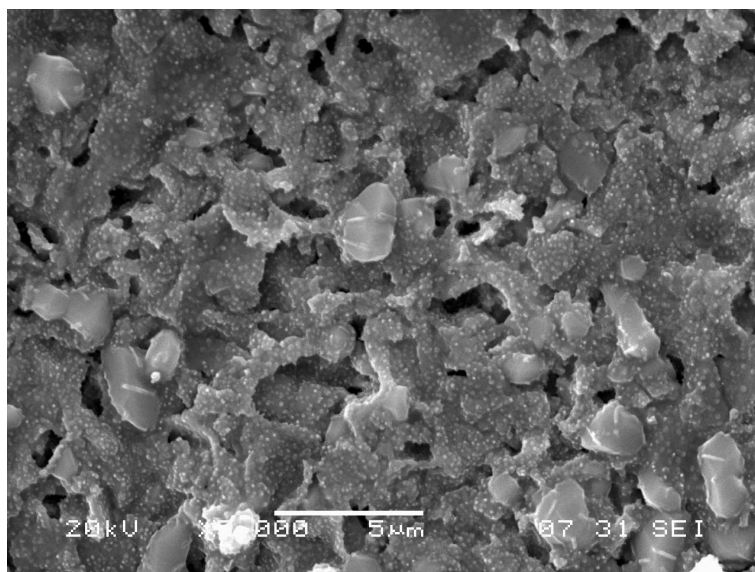


FIGURA 3.41: BFZO 3 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1100°C

uniram-se para formar estruturas maiores. Estas discussões acompanham os resultados de raios-X, mostrados na Figura 3.44. Pode-se observar a evolução das fases dentro do material, começando com um difratograma cheio de impurezas que somem a medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta. Destacam-se os difratogramas obtidos para as temperaturas de 1200°C e 1400°C, onde alguns picos aparecem abertos em dois. Este comportamento já foi observado nos difratogramas para os dois ensaios anteriores na temperatura de 1200°C (ver Figuras 3.30 e 3.37), mas neste ensaio particular ainda para

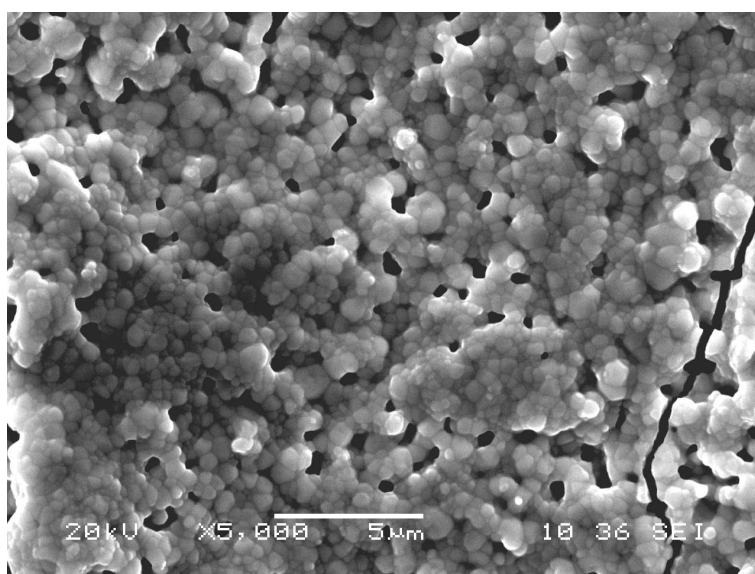


FIGURA 3.42: BFZO 3 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1200°C

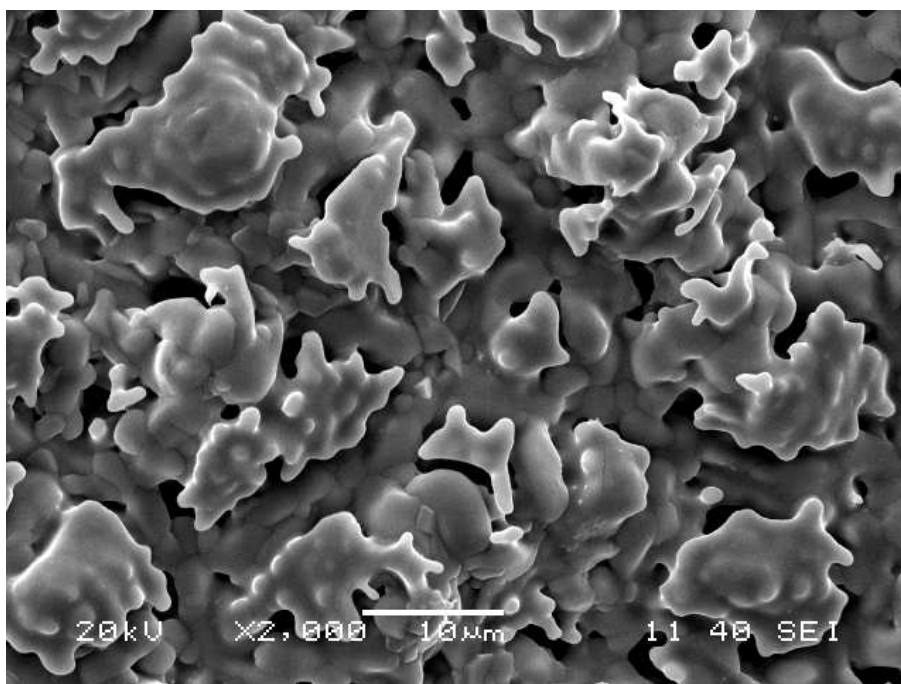


FIGURA 3.43: BFZO 3 - Micrografia obtida após a amostra ser tratada a 1400°C

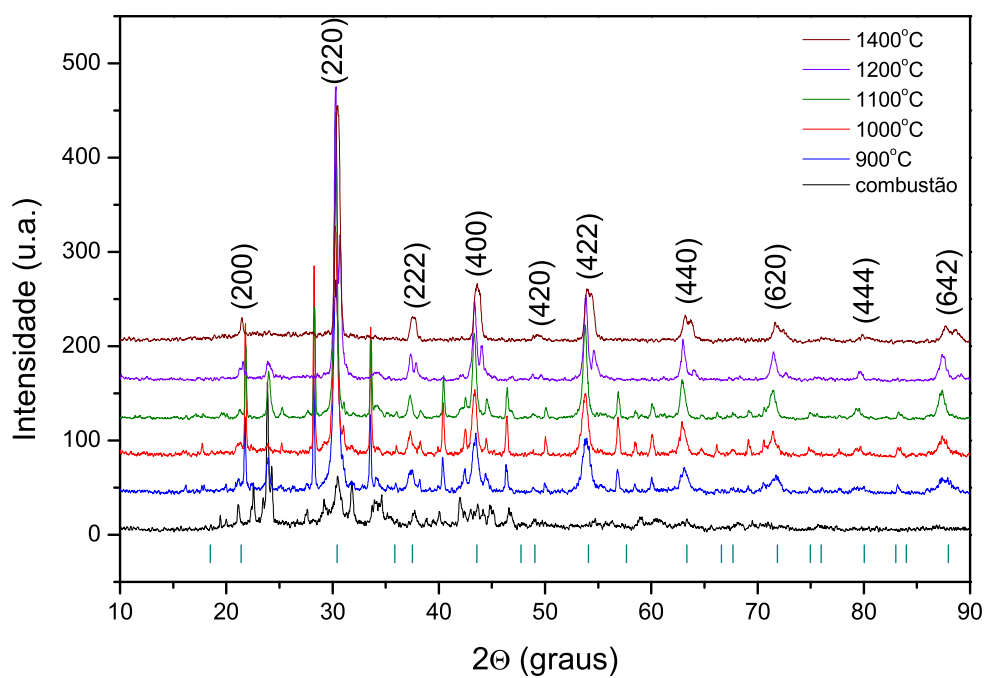


FIGURA 3.44: BFZO 3 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento

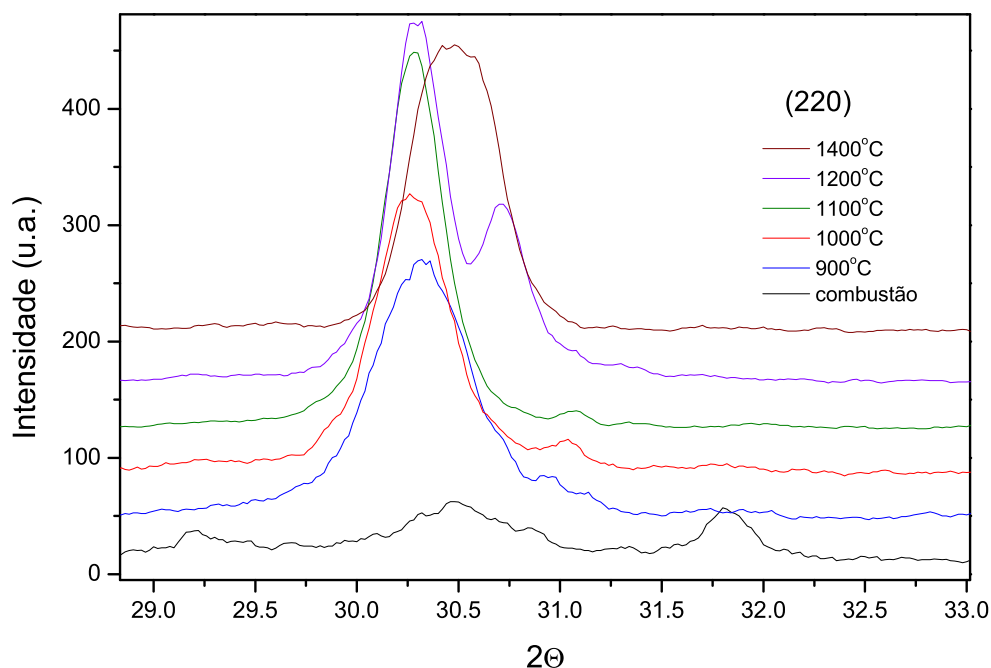


FIGURA 3.45: BFZO 3 - Evolução do pico principal (220) de difração de raios-X com a temperatura

1400°C os picos correspondentes a ângulos altos permanecem abertos. Mostra-se com detalhe a evolução do pico principal (220) na Figura 3.45. Este tipo de desdobramentos podem ser associados à falta de sinterização do material, que faz com que as reflexões abram-se, a outras fases perovskita presentes ou a contribuição da linha $K\alpha_2$, quando esta não é completamente filtrada. Esta última possibilidade foi descartada, logo que os difratogramas de raios-X foram analisados com o software **PowderX**. Este permite fazer uma série de correções no difratograma experimental, incluindo a subtração de possíveis picos associados com a radiação $K\alpha_2$ do cobre. Todos os difratogramas que apresentaram picos abertos foram analisados, e nenhum deles foi associado com esta contribuição. Assim, foi estudada a outra possibilidade, isto é, outras possíveis fases perovskita presentes na amostra. Mas, depois de comparar as diferentes possibilidades, tanto de perovskitas duplas como de perovskitas simples que poderiam-se formar, nenhuma deu conta desses picos. Portanto, concluiu-se que a causa da abertura dos picos é a falta de sinterização, fazendo com que os picos observados sejam um pico da fase perovskita aberto em dois, e não dois picos diferentes.

Em resumo, a perovskita $Ba_2FeZrO_{5.5}$ foi produzida com sucesso pelo método de combustão, obtendo-se que a razão ácido cítrico:cátions ótima é 2:1. Já para outras razões diferentes como 1:1 e 3:1, a fase perovskita também é obtida mas sempre com remanência de impurezas.

3.2 Área superficial BET

Como foi discutido no capítulo 1, uma das maiores vantagens do método de combustão na produção de óxidos, é que este fornece como produto um pó nanométrico. Por tanto, as possibilidades de uma melhor sinterização aumentam, visto que quanto menor seja o tamanho de partícula, maior será a sua área superficial, e portanto maior o contato entre elas. Medidas realizadas mediante análise BET para os produtos da combustão de todos os experimentos são listadas na Tabela 3.1.

<i>Ensaio</i>	<i>Descrição</i>	<i>Área superficial (m²/g)</i>
BLZO 1	combustão convencional	4,826(0)
BLZO 2	substituição de cloreto de Zr por n-propóxido de Zr	2,648(9)
BLZO 3	razão ácido cítrico: cations 2:1	3,597(7)
BLZO 4	razão ácido cítrico: cations 3:1	10,163(8)
BLZO 5	combustão pela rota de mistura sólida	4,376(8)
BLSZO 1	combustão convencional	9,253(6)
BFZO 1	combustão convencional	14,891(3)
BFZO 2	razão ácido cítrico: cations 2:1	13,355(9)
BFZO 3	razão ácido cítrico: cations 3:1	9,228(3)

TABELA 3.1: Área superficial BET dos produtos da combustão

Como pode-se observar, as áreas superficiais dos diferentes compostos são em geral, maiores do que áreas superficiais de materiais obtidos pelo método de reação de estado sólido (ou método cerâmico), que como já foi discutido na revisão do capítulo 1, geralmente encontram-se na faixa de $1\text{--}2\text{ m}^2/\text{g}$ [61, 62]. Para as amostras de lantânio, ensaios da série BLZO, as áreas superficiais são relativamente pequenas, sendo a menor delas $2,648(9)\text{ m}^2/\text{g}$, correspondendo à experiência realizada substituindo o oxicloreto de zircônio por n-propóxido de zircônio. Se a morfologia da amostra (Figura 3.6, pág. 38) é comparada com este resultado, pode-se perceber que os aglomerados apresentaram pouca ou nenhuma porosidade, correspondendo mais a estruturas bem formadas e compactadas, o que explica a pequena área superficial obtida. Em contraste, o ensaio BLZO 4 mostrou uma área superficial muito maior: $10,163(8)\text{ m}^2/\text{g}$. Observando a Figura 3.13, pág. 43, vemos que a morfologia desta amostra é totalmente oposta à primeira, muito inhomogênea e cheia de poros e partículas soltas, o qual faz com que a área da superfície total da amostra aumente, como

é esperado. Acontece de maneira semelhante com o ensaio BLSZO 1, onde as mesmas conclusões são obtidas quando analisada a Figura 3.19, pág. 48. De novo aparecem estruturas de características variadas e aglomerados separados, o que levou a um resultado de área superficial relativamente alto de 9,253(6) m²/g. Já para as amostras contendo ferro na sua estrutura, observa-se um melhoramento indiscutível na área superficial. Contrário ao observado nas amostras de lantânio, a maior área foi achada para a menor quantidade de agente complexante, o que concorda com as análises morfológicas e estruturais realizadas. Nas Figuras 3.24 e 3.38, páginas 52 e 60 respectivamente, observa-se a diferença entre elas: enquanto a amostra BFZO 3 apresentou uma morfologia parecida com a amostra de lantânio BLZO 4 que atingiu a maior área, aliás, muito próxima à do composto de ferro, o produto do ensaio BFZO 1 apresentou formas altamente porosas. Tais poros e cavidades contribuem à área total efetiva da amostra, incrementando sua área superficial sendo ela a maior obtida. As vantagens que traz isto no processo de obtenção da perovskita são comprovadas também nos resultados de raios-X (ver páginas 35, 44, 55 e 63). Independentemente da obtenção ou não da fase perovskita em cada uma das experiências destacadas, note-se que nas amostras com menor área superficial a sinterabilidade da amostra é menor, o que é revelado pelos picos largos até altas temperaturas, assim como uma dificuldade maior na estabilização das fases. Coisa que não acontece nas amostras com área superficial grande, como por exemplo o BFZO 1, onde uma cristalinidade maior é observada mesmo para temperaturas relativamente baixas.

3.3 Análise do tamanho de partícula

O tamanho de partícula em materiais policristalinos tem efeitos importantes em muitas de suas propriedades físicas, tais como propriedades de transporte. Com o objetivo de acompanhar as análises de área superficial, foram calculados tanto o diâmetro médio de partícula como o tamanho de cristalito. O tamanho de partícula D_{BET} , é encontrado utilizando os dados de área superficial BET achados experimentalmente. Este cálculo baseia-se na suposição de que as partículas do material são esféricas, o que leva a uma expressão simples do seu diâmetro:

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho S_{BET}} \quad (3.1)$$

onde ρ é a densidade teórica do material, achada mediante os difratogramas de raios-X, e S_{BET} é a área superficial BET medida anteriormente. O tamanho de cristalito foi calculado mediante a fórmula de Scherrer, descrita brevemente a seguir.

Fórmula de Scherrer

A derivação da Lei de Bragg assume condições ideais, tais como um cristal perfeito, e um feixe incidente composto de raios perfeitamente paralelos e estritamente monocromático. Estas condições nunca existem na realidade, o

que leva a determinar o efeito desses desvios do cristal ideal sobre a difração. Em particular, tem que ser destacado o fato de que a forma na qual a interferência destrutiva é produzida em todas as direções a exceção daquela dos raios difratados, é consequência da periodicidade do arranjo de átomos tanto quanto a interferência construtiva.

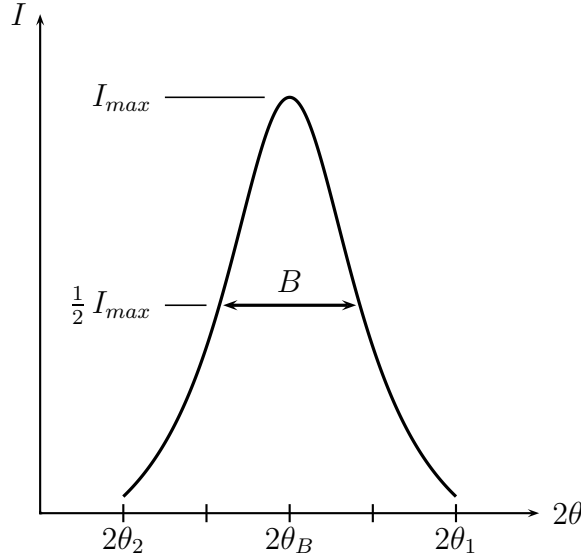


FIGURA 3.46: Parâmetros utilizados na derivação da Fórmula de Scherrer

Sabe-se que a condição de reforço (ou cancelamento) da sinal é que as ondas difratadas devem diferir no seu comprimento do caminho percorrido, por exatamente um número inteiro (ou semi-inteiro) de comprimentos de onda. Se a diferença de caminho entre os raios difratados pelos dois primeiros planos difere só levemente de um número inteiro de comprimentos de onda, então o primeiro plano difrata um raio exatamente fora de fase com algum outro raio no meio do cristal que cumpra a condição de estar fora de fase com ele. Se o cristal é tão pequeno que este plano não existe, o cancelamento dos raios espalhados não é completo. Por tanto, existe uma conexão entre a quantidade de raios fora de fase que podem ser tolerados e o tamanho do cristal. Tais interferências que não conseguiram ser canceladas, começam a contribuir para a largura do pico, acumulando-se. Portanto a largura aumenta a medida que o tamanho do cristal diminui. Isto pode ser visualizado de forma matemática da seguinte maneira: considere-se um pico de largura B , o qual encontra-se centrado em $2\theta_B$ e cuja largura compreende ângulos entre $2\theta_1$ e $2\theta_2$ (ver Figura 3.46). Esta largura pode ser medida de maneira aproximada como

$$B \simeq \frac{1}{2} (2\theta_1 - 2\theta_2) \simeq \theta_1 - \theta_2 \quad (3.2)$$

Pela lei de Bragg, estes dois ângulos relacionam-se por

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \quad (3.3)$$

O que pode-se expressar como

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (3.4)$$

Mas, como $\theta_1 \simeq \theta_2 \simeq \theta_B$, temos que

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \simeq \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (3.5)$$

O que leva às seguintes expressões,

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos \theta_B = \lambda \quad (3.6)$$

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.7)$$

Fazendo um tratamento mais exato do problema, obtém-se finalmente

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.8)$$

Esta equação é conhecida como a *Fórmula de Scherrer*, amplamente utilizada para estimar o tamanho de partícula de cristais de tamanho reduzido, a partir da medida da largura de seus picos de difração.

Na tabela 3.2 listam-se os resultados de ambos cálculos. O tamanho de cristalito calculou-se baseado na largura do maior pico pertencente à fase perovskita (em torno de 30°) de cada difratograma. A largura do pico foi medida com ajuda do software **PowderX** para análise de difratogramas de raios-X, que mediante ajuste por segunda derivada reconhece e calcula os dados de cada pico, tais como posição exata, largura a meia altura, área e intensidade relativa, entre outros. Note-se que ao se utilizar somente o pico da fase perovskita, o cálculo não deveria levar em conta tamanhos de outras partículas correspondentes a fases impuras presentes na amostra, mas só das partículas de interesse. No entanto, uma análise mais detalhada destes resultados, revela contradições entre os resultados de área superficial BET e o tamanho de partícula de algumas amostras. É o caso do experimento BLZO 2, que apresenta uma área superficial baixa em torno de $2 \text{ m}^2/\text{g}$ e ao mesmo tempo um tamanho de cristalito bem reduzido, próximo a 16 nm , que comparado com os tamanhos de outras amostras com área superficial baixa, como a BLZO 1, é muito menor. Isto pode ser explicado analisando o difratograma de raios-X da combustão deste ensaio (pág. 39). O pico principal da fase perovskita de fato parece muito largo, o que é facilmente associado com um tamanho de cristalito muito pequeno. Porém, esse difratograma foi um dos que mais impurezas apresentou, levando a possíveis solapamentos de picos pertencentes às várias fases co-existent na amostra. Visto que nem o cálculo manual nem o

software utilizado podem diferenciar entre um pico muito largo e vários picos de intensidades pequenas formando um conjunto centrado no pico principal, a medida da largura é errônea, e por tanto o cálculo do tamanho de cristalito não é confiável. Isto mesmo pode ser estendido para os resultados obtidos nas amostras BLZO 3 e BLZO 5. Muito diferentes são os resultados para as amostras BLSZO 1 e as da série BFZO. Os resultados do tamanho de partícula acompanham os obtidos na análise BET, correspondendo tamanhos menores a áreas superficiais maiores. Note-se que a maior área superficial obtida corresponde a um tamanho de cristalito em torno de 16 nm, para a amostra BFZO 1 obtida mediante combustão convencional. Isto era de se esperar, depois dos estudos feitos por microscopia eletrônica de varredura, onde a morfologia com grande porosidade evidenciava pequenos tamanhos de partícula.

<i>Ensaio</i>	<i>Descrição</i>	<i>Tamanho de cristalito (nm)</i>	<i>Tamanho de partícula D_{BET} (nm)</i>
BLZO 1	combustão convencional	44,956	183,61
BLZO 2	substituição de cloreto de Zr por n-propóxido de Zr	16,175	547,81
BLZO 3	razão ácido cítrico: cations 2:1	22,855	246,29
BLZO 4	razão ácido cítrico: cations 3:1	30,107	87,18
BLZO 5	combustão pela rota de mistura sólida	15,531	202,45
BLSZO 1	combustão convencional	25,963	98,46
BFZO 1	combustão convencional	16,175	67,21
BFZO 2	razão ácido cítrico: cations 2:1	16,875	74,93
BFZO 3	razão ácido cítrico: cations 3:1	21,571	108,46

TABELA 3.2: Tamanhos de cristalito e partícula calculados para os produtos da combustão

Por outro lado, os valores de diâmetro médio de partícula acompanham perfeitamente os resultados discutidos. Note-se que as amostras que apresentaram maior aglomeração nas análises realizadas com microscopia eletrônica de varredura, como a BLZO 2 e BLZO 3, concordam totalmente com os resultados de D_{BET} mostrados, onde a aglomeração é bastante alta quando comparada com as outras amostras. Destaca-se o fato de que, no caso da série de experimentos com BFZO, o grau de aglomeração aumenta com o incremento do ácido cítrico, ao contrário de outros sistemas, onde acontece exatamente o contrário[53].

Capítulo 4

Caracterização estrutural

Parte II: método de estado sólido

A segunda parte deste estudo compreende a produção das perovskitas $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$ pelo método de reação no estado sólido, com o objetivo de comparar as duas técnicas de preparação no que refere-se às propriedades estruturais e microestruturais do material. Também foi realizado um estudo mais profundo dos difratogramas de raios-X, obtendo a maior informação possível acerca da estrutura mesma de cada sistema.

4.1 Morfologia e estrutura cristalina

A técnica de reação no estado sólido é amplamente utilizada na produção de materiais cerâmicos devido aos resultados de relativamente boa qualidade e custo razoável, dependendo do material produzido. Mas, como já foi mencionado anteriormente, este método precisa de altas temperaturas de calcinação e longos tempos de preparação. Da mesma maneira, muitas vezes o processo não é fácil de otimizar, tratando-se de um material novo, apresentando-se inconvenientes como crescimento incontrollável dos grãos, segregação de óxidos, e possíveis perdas de estequiometria devido à volatilização de reagentes em altas temperaturas[52]. No entanto, uma vez otimizado, a cristalinidade obtida quase sempre é boa e a sinterização completa. Nesta seção mostram-se os resultados tanto de raios-X como de microscopia eletrônica de varredura para as seis amostras produzidas, incluindo o $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ que corresponde a $x=0$.

O tratamento térmico ao qual foram submetidas as amostras é descrito na seção 2.2. De forma geral, todas as amostras apresentaram uma morfologia similar, com boa sinterização e tamanhos de grão na faixa de $1\text{--}5\mu\text{m}$. Destaca-se a micrografia mostrada na Figura 4.1, onde observa-se além da topografia esperada da amostra, outra estrutura de bordas quadradas. Note-se que a imagem foi coletada com elétrons retroespalhados, pelo qual pode ser afirmado que dita estrutura corresponde a uma fase diferente. Análises de EDX revelaram que trata-se de óxido de lantânio (La_2O_3) segregado, presente em todas as amostras. Na parte morfológica, estas amostras apresentam propriedades

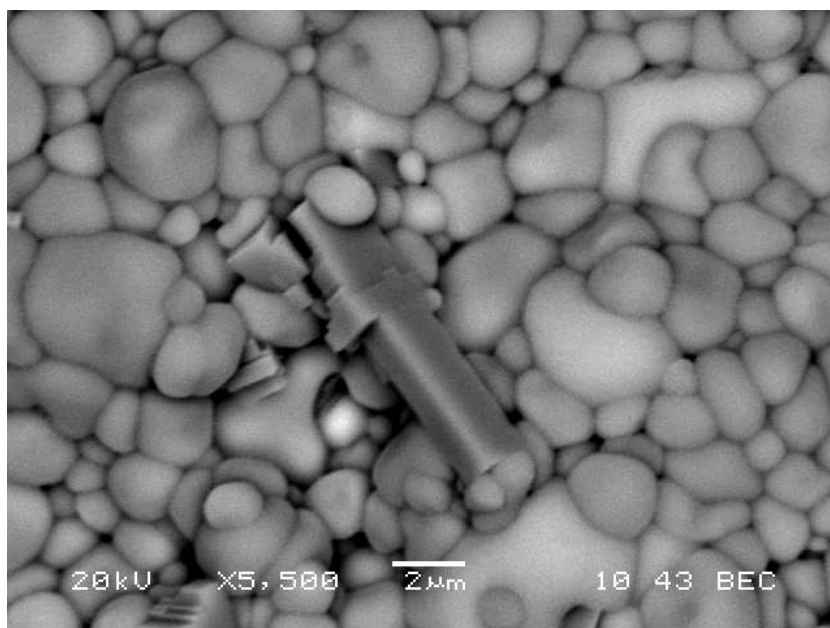


FIGURA 4.1: $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido

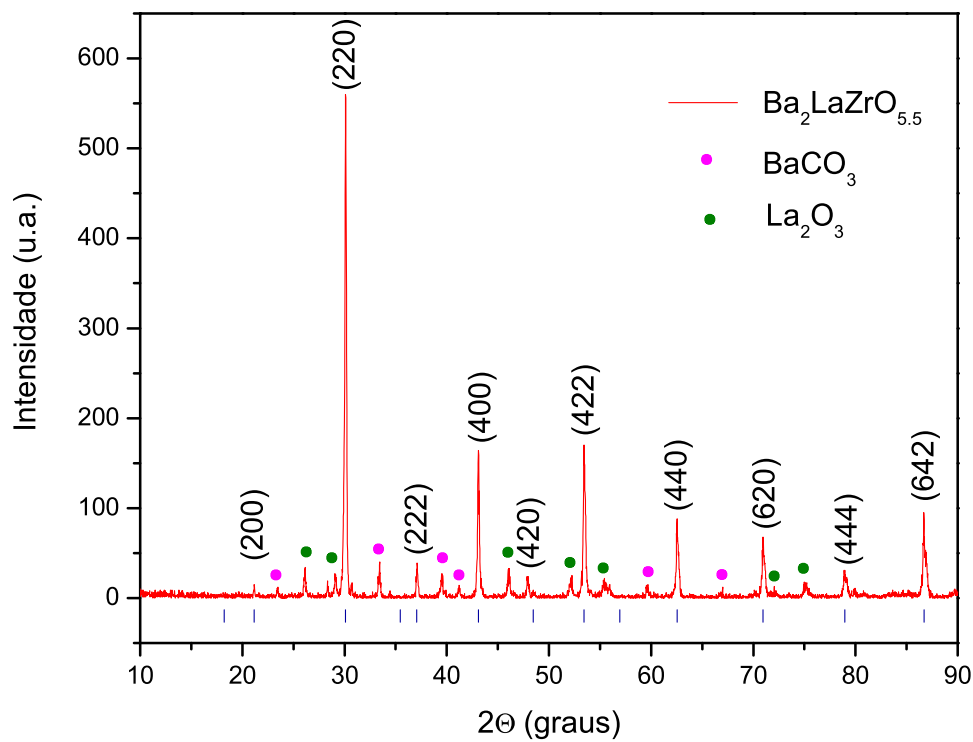


FIGURA 4.2: $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ - Difratograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido

bem melhores do que as produzidas pelo método de combustão. Mais uma vez, apresenta-se o compromisso entre uma amostra de boas propriedades e métodos de produção rápidos e de baixo custo. No caso das perovskitas $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$, o método de combustão não teve um bom desempenho, enquanto a reação de estado sólido forneceu amostras com propriedades morfológicas muito melhores, ainda que em troca, o procedimento é muito mais caro e longo. Por outro lado, os resultados de raios-X, mostrados nas Figuras 4.2 a 4.12 revelaram, de maneira geral, a formação de uma superestrutura desordenada com a presença de fases secundárias identificadas. Isto quer dizer que a fase perovskita sempre foi atingida, apresentando-se um ordenamento aleatório dos cátions B, compartilhando os sítios B' e B'' na estrutura de perovskita dupla, sendo no presente caso os cátions La, Sr e Zr. Isto explicaria a presença de planos com índices pares unicamente, característica que já foi observada também nos difratogramas das amostras produzidas pelo método de combustão e foi deixada para a presente discussão. Quando uma das posições atômicas em uma estrutura é suscetível de ser ocupada por dois ou mais classes de átomos, existe a possibilidade de que o material, de maneira macroscópica, seja ordenado ou desordenado. Quando os átomos alternam as posições uma a uma de maneira ordenada, em toda a extensão do material, este denomina-se *ordenado*. Mas, quando existe um ordenamento de longo alcance dado por uma média das posições ocupadas pelos diferentes átomos, conservando de igual maneira a estrutura, o material denomina-se *desordenado*. Em ambos casos, a fase é atingida, pois em média o material possui a mesma composição e a mesma estrutura, mudando apenas as posições a nível local de átomos individuais. Isto pode ser conferido mediante análises de raios-X, já que as condições para a difração mudam de maneira notável. Como foi explicado na seção 2.3.1, a presença ou não de picos de difração depende do fator de estrutura (equação 2.3.1) do arranjo atômico, que representa a onda resultante espalhada por todos os átomos da cela unitária, expressando tanto sua amplitude como sua fase. Isto é, este fator determina qual combinação de índices de Miller (hkl) de determinado plano corresponderão a picos e quais não, dependendo da posição dos átomos nele. Quando, por exemplo, duas famílias de planos intercalados têm a mesma configuração, mas formadas por átomos de espécies diferentes, aparecem picos de difração devido ao fato do fator de espalhamento ser diferente para cada átomo, sem importar que a diferença de caminhos dos feixes difratados pelas duas famílias seja um múltiplo semi-inteiro de um comprimento de onda. Isto faz com que o fator de estrutura seja diferente de zero, e por tanto apareça o pico correspondente. Mas, se as duas famílias de planos são formadas por átomos iguais, na mesma configuração, os fatores de espalhamento serão iguais, e a diferença de caminhos semi-inteira faz com que o pico desapareça. Isto é o que acontece numa estrutura desordenada, onde vários planos de difração estão ocupados por várias classes de átomos mas de maneira aleatória, o que faz com que em média, os planos sejam iguais. As condições para os índices de Miller dos planos que podem desaparecer numa estrutura desordenada dependem de cada estrutura, envolvendo condições tais

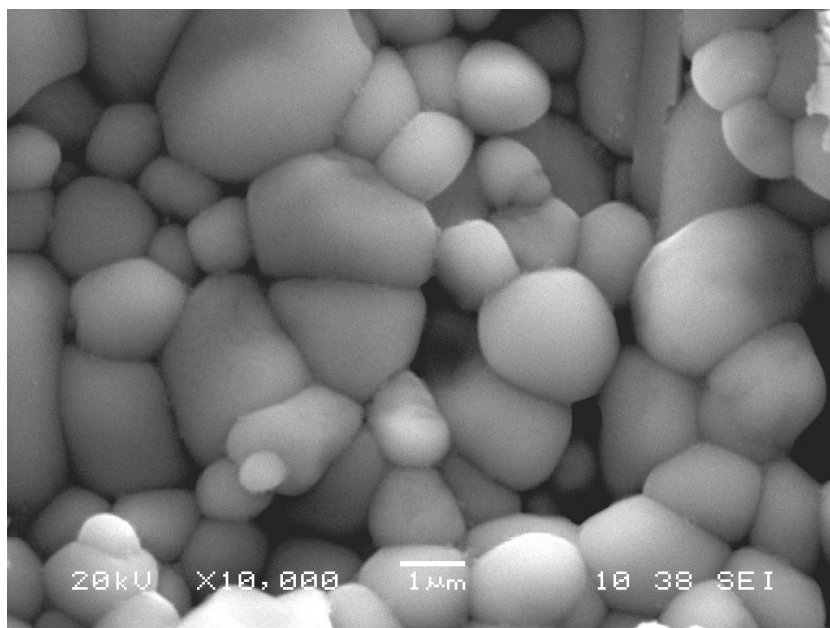


FIGURA 4.3: $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$: $x=0.1$ - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido

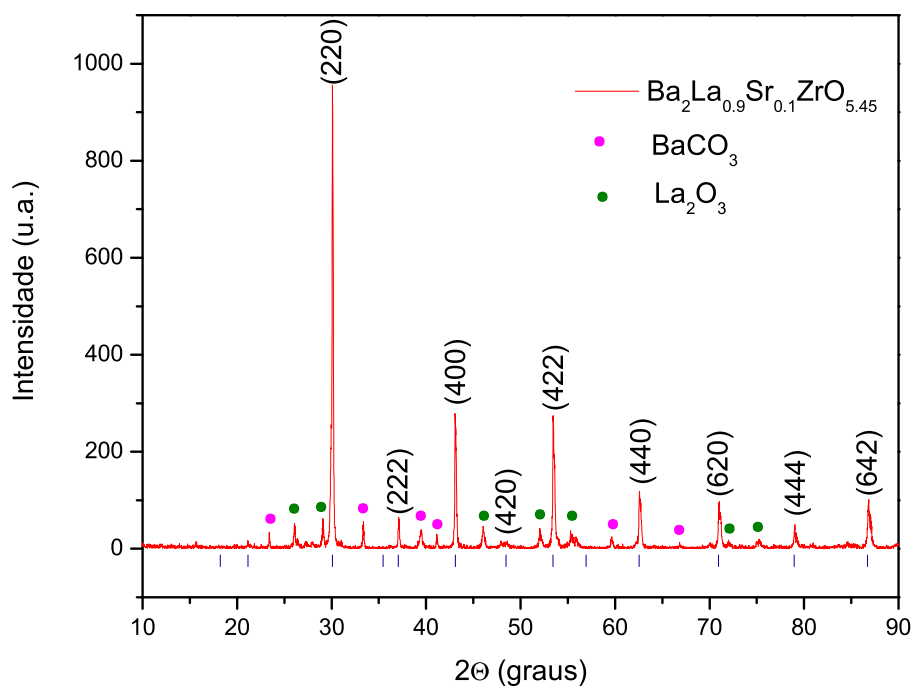


FIGURA 4.4: $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$: $x=0.1$ - Difratoograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido

como que todos os índices sejam pares, ou todos ímpares, etc. As linhas de difração de planos que aparecem tanto na estrutura ordenada quanto na desordenada, são chamadas de *linhas fundamentais*, enquanto as linhas adicionais que só aparecem no caso da estrutura ordenada são chamadas *linhas de superrede*[78]. Por outro lado, se analisados os planos de difração de uma estrutura tipo perovskita, pode se notar que os três picos principais com índice ímpar (111), (311) e (333/511) correspondem a planos contendo cátions da sub-rede B. Pode então ser deduzido que estes correspondem a picos de superrede, ausentes devido ao caráter desordenado (isto é, apresentando um ordenamento de longo alcance) da estrutura. Portanto uma mistura dos cátions B nas diferentes posições possíveis, explica a aparição só de picos com índices pares em todos os difratogramas. Os diferentes difratogramas revelam que não só na parte morfológica a reação de estado sólido fornece melhores amostras, senão que na parte estrutural também apresenta resultados mais satisfatórios. Embora sempre estivessem presentes picos das fases óxido de lantânio (La_2O_3) e carbonato de bário (BaCO_3) em pequena proporção, a fase perovskita manteve-se como fase principal em todos os compostos estudados. Nota-se que tais fases secundárias desaparecem gradualmente a medida que a porcentagem de estrôncio aumenta, tanto em presença quanto em intensidade. Isto sugere que o estrôncio poderia dar mais estabilidade à estrutura do que o lantânio, que é praticamente o único elemento segregado que está sempre presente na totalidade das amostras, tanto de combustão como de estado sólido.

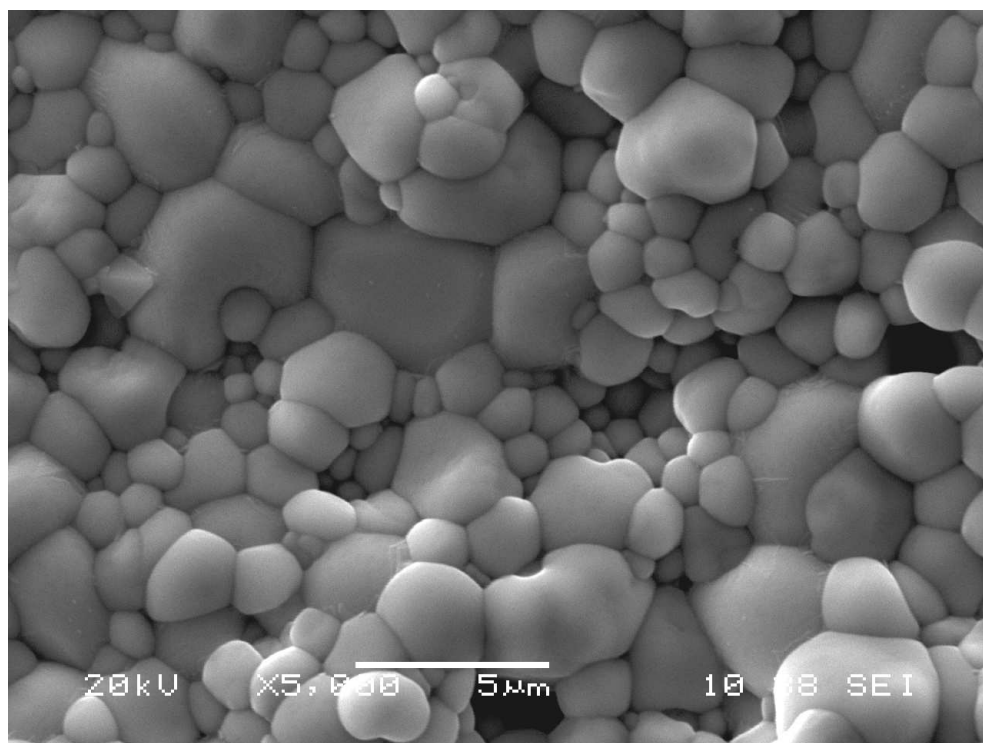


FIGURA 4.5: $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$: $x=0.2$ - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido

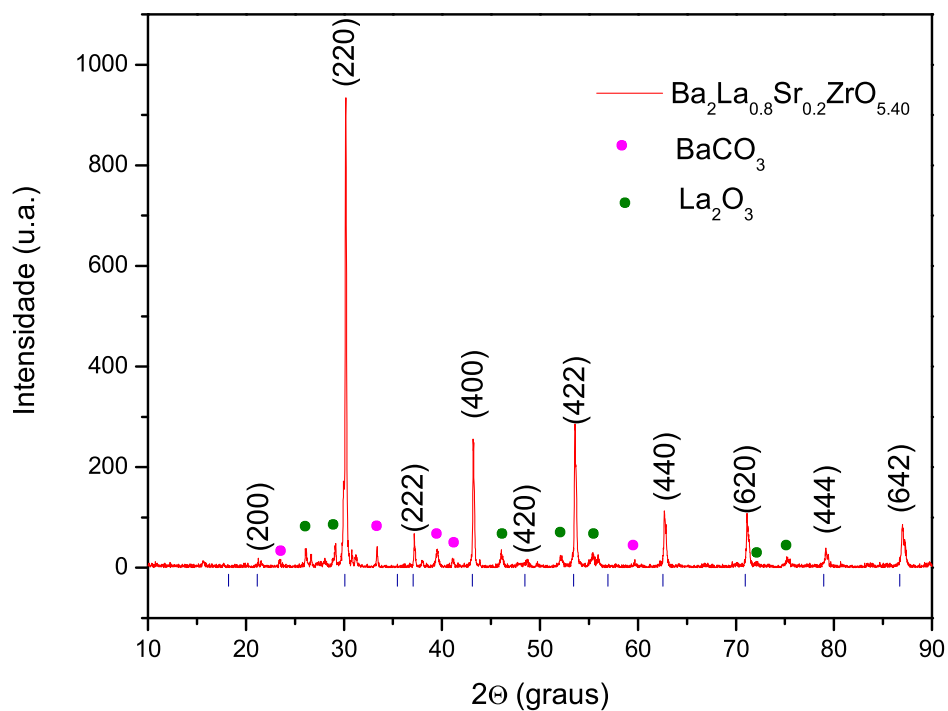


FIGURA 4.6: $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$: $x=0.2$ - Difratoograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido

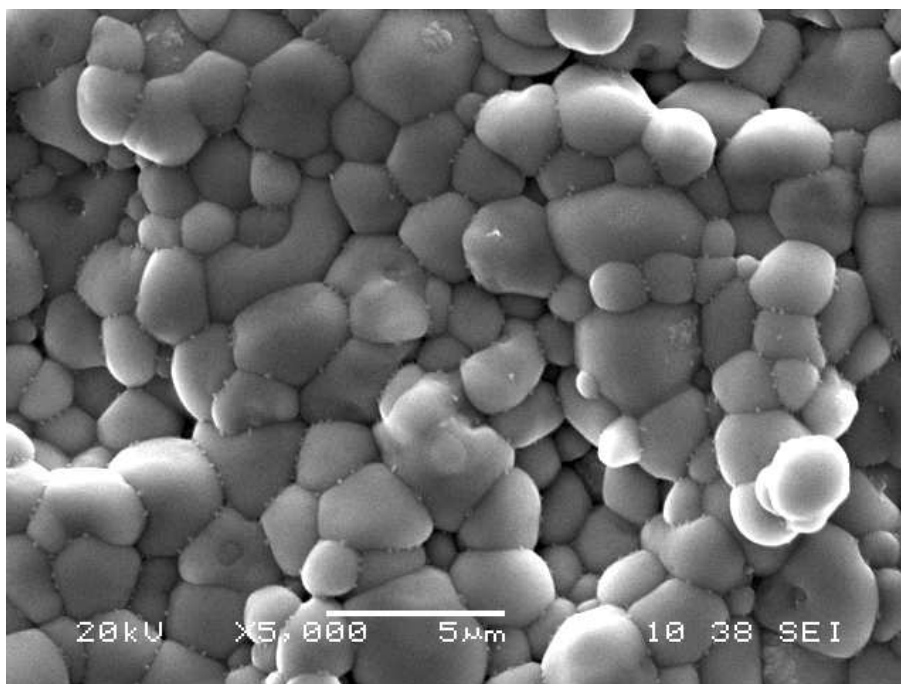


FIGURA 4.7: $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$: $x=0.3$ - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido

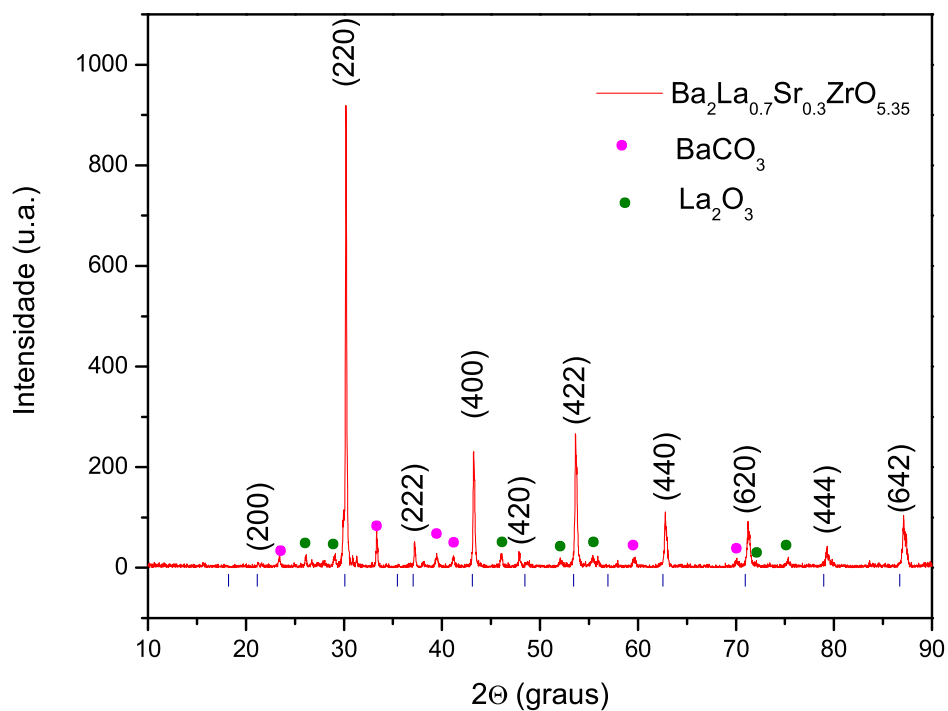


FIGURA 4.8: $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$: $x=0.3$ - Difratoograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido

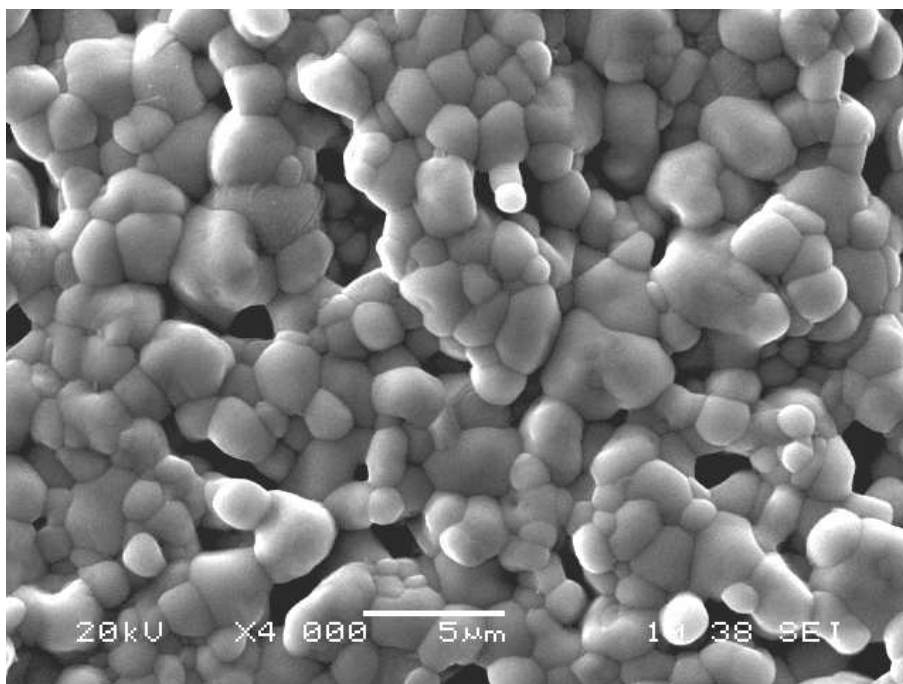


FIGURA 4.9: $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$: $x=0.4$ - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido

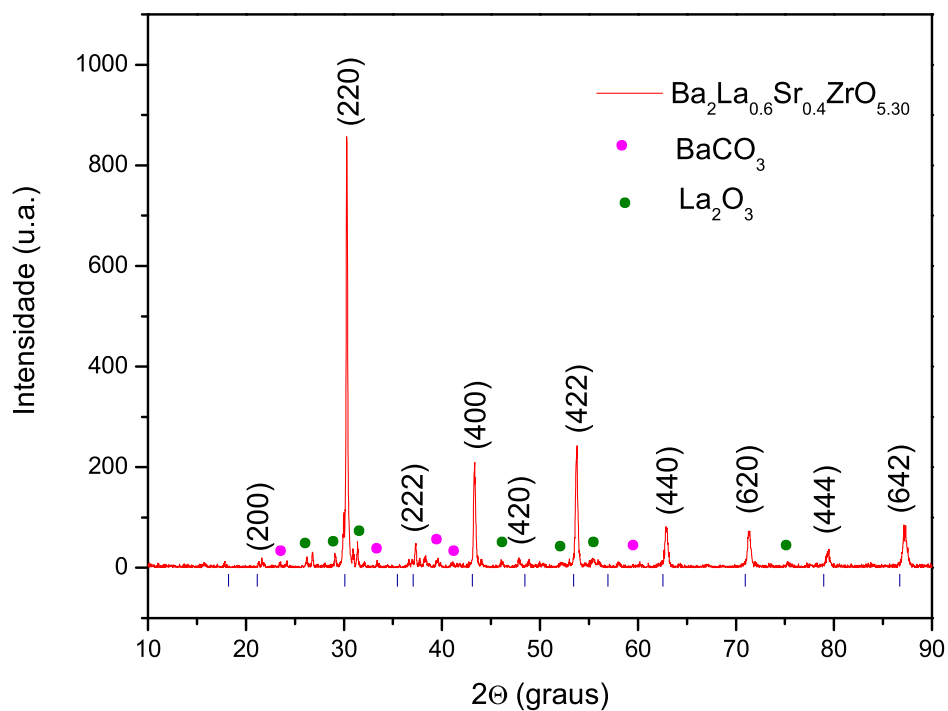


FIGURA 4.10: $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$: $x=0.4$ - Difratoograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido

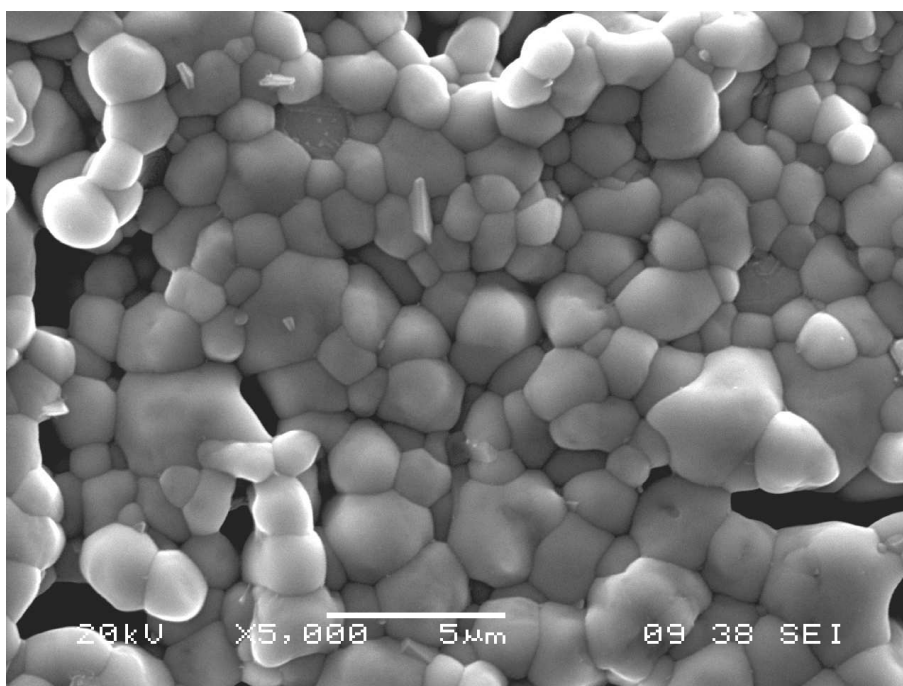


FIGURA 4.11: $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$: $x=0.5$ - Micrografia da amostra produzida pelo método de estado sólido

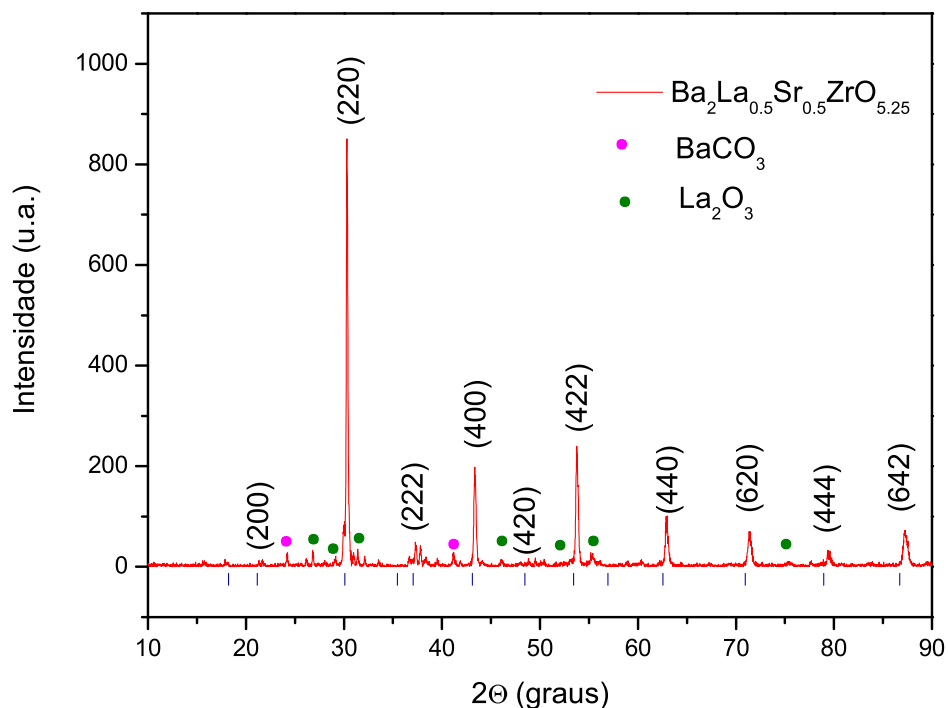


FIGURA 4.12: $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$: $x=0.5$ - Difratoograma de raios-X da amostra produzida pelo método de estado sólido

4.2 Determinação da estrutura cristalina

Informações importantes como o parâmetro de rede, sistema cristalino, picos presentes, etc podem ser determinados criando uma estrutura teórica com o software *Carine*, descrito com detalhe na seção 2.3.1. Partindo das posições atômicas, é criada uma estrutura teórica, que pode ser refinada até coincidir com a estrutura real do material mediante o ajuste dos difratogramas de raios-X experimentais. Para cada material foram utilizados os melhores difratogramas obtidos. No caso do $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ e $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$, os difratogramas correspondentes às amostras produzidas pelo método de reação de estado sólido foram utilizados, enquanto para o $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$, ajustou-se o difratograma correspondente à experiência BFZO 2, que forneceu o melhor resultado. As estruturas mostradas foram geradas utilizando os parâmetros de rede encontrados experimentalmente.

4.2.1 $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$

A Figura 4.14 mostra a superposição do difratograma de raios-X experimental e o espectro teórico gerado pelo *Carine*, o que forneceu informação com respeito

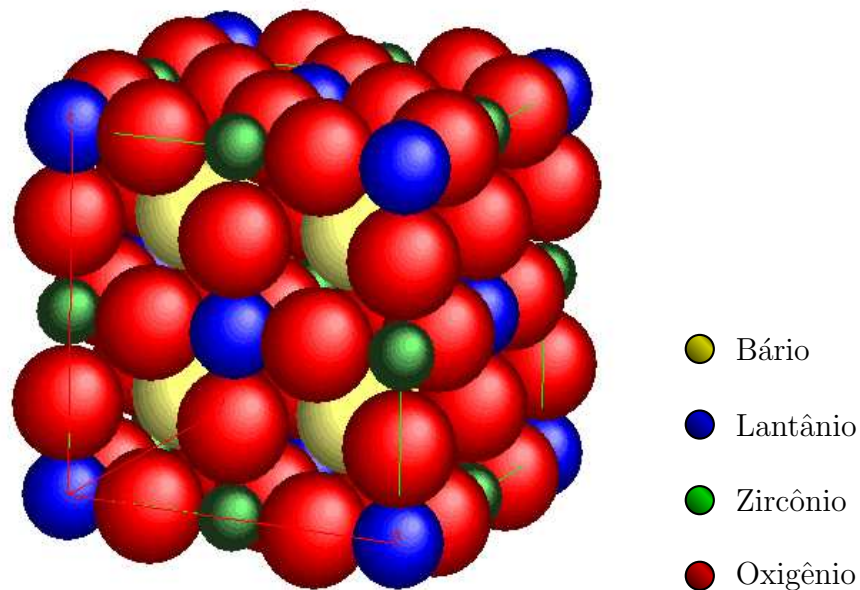


FIGURA 4.13: $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$: Estrutura cristalina gerada com os parâmetros de rede encontrados experimentalmente

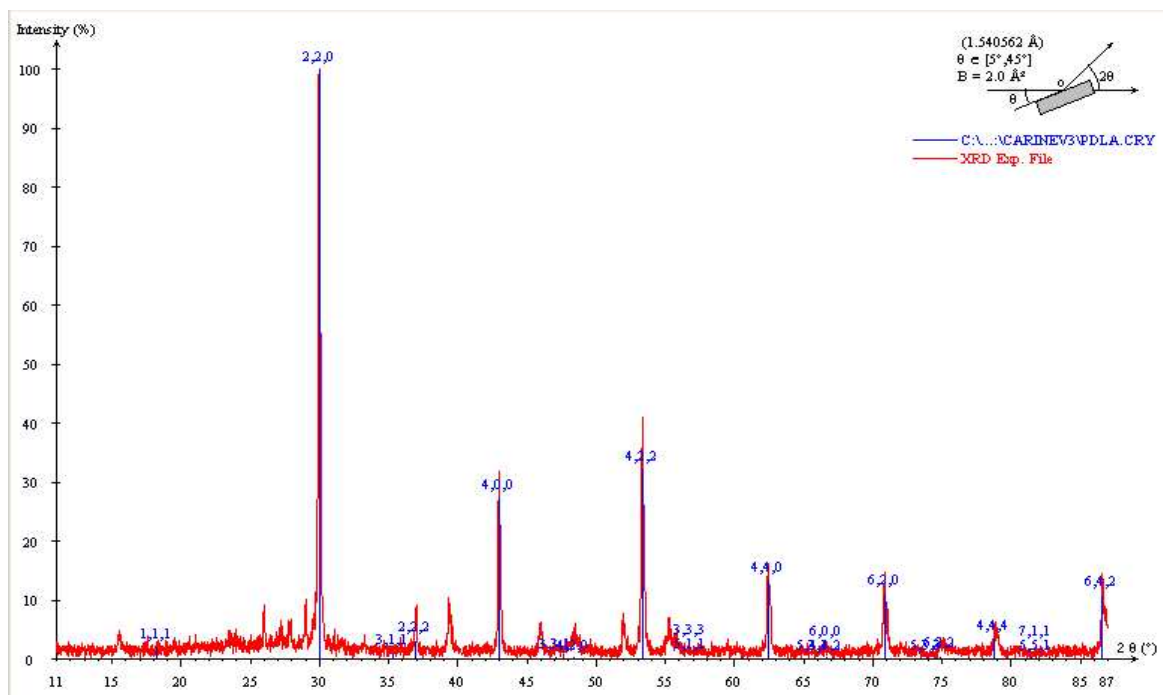


FIGURA 4.14: $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$: Superposição dos difratogramas experimental e teórico

à estrutura cristalina desta perovskita. A simetria encontrada foi cúbica, com parâmetro de rede $a = b = c = 8,385 \text{ \AA}$, levemente menor do que o reportado por Jose et al.[48], $8,395 \text{ \AA}$. Note-se a presença no difratograma teórico das linhas com índices ímpares, já que a estrutura é gerada para uma perovskita ordenada. Isto confirma o já discutido na seção anterior, revelando uma ordem de longo alcance na amostra, ratificado pelo fato da simetria da amostra continuar sendo cúbica, embora o ordenamento dos cátions não seja perfeitamente alternado. Uma imagem da estrutura do $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ é mostrada na Figura 4.13, gerada com os parâmetros obtidos experimentalmente.

4.2.2 $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$

Para averiguar a estrutura cristalina de este composto foi utilizado o difratograma de raios-X correspondente ao ensaio BFZO 2 das experiências com combustão, visto que foi o melhor resultado obtido. A Figura 4.16 apresenta a superposição do difratograma de raios-X experimental e o difratograma teórico gerado pelo Carine. Novamente uma simetria cúbica foi encontrada, com parâmetro de rede $a = b = c = 8,310 \text{ \AA}$. Este parâmetro é menor do que para o $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$, o que é de se esperar devido ao reduzido raio iônico do ferro ($0,64 \text{ \AA}$) em comparação com o lantânio ($1,02 \text{ \AA}$). A estrutura do $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$ gerada é mostrada na Figura 4.15. Observe-se que o fato do raio iônico do ferro ser menor não afeta a estabilidade nem a simetria da estrutura, mostrando-se sempre cúbica, e de maneira igual que a anterior, de caráter desordenado.

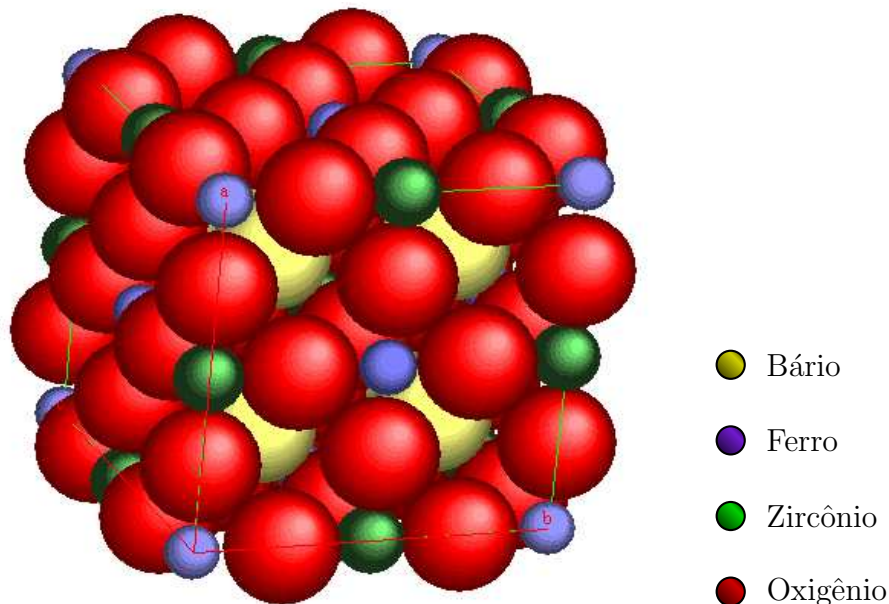


FIGURA 4.15: $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$: Estrutura cristalina gerada com os parâmetros de rede encontrados experimentalmente

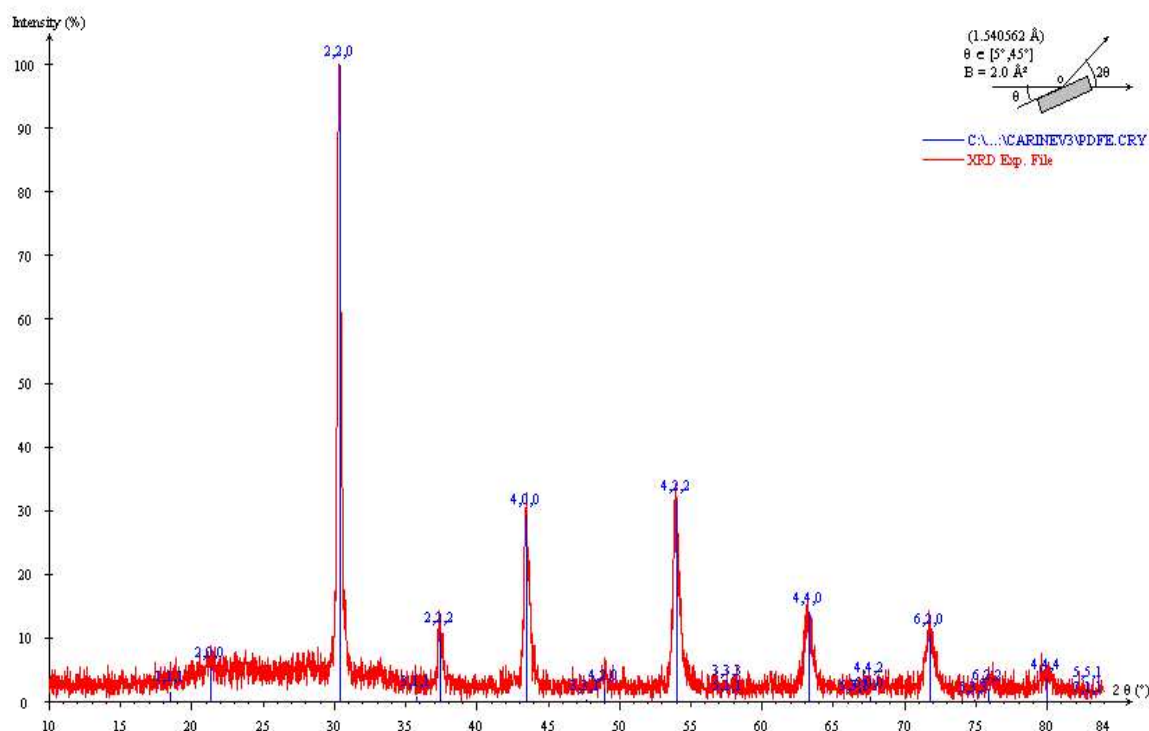


FIGURA 4.16: $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$: Superposição dos difratogramas experimental e teórico

4.2.3 $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$

No caso das amostras desta série, todos os difratogramas das amostras produzidas por reação de estado sólido foram ajustados. Devido à semelhança dos difratogramas, na Figura 4.18 é mostrado de maneira representativa o ajuste realizado para a amostra correspondente a $x=0.5$, $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$. Esse ajuste revelou uma simetria cúbica, com parâmetros de rede $a = b = c$ entre 8,341–8,390 Å. Uma lista detalhada destes parâmetros é apresentada na tabela 4.1, onde observa-se uma diminuição no parâmetro de rede com o aumento de estrôncio na estrutura. Isto em princípio não é o resultado esperado, já que o raio iônico do estrôncio (1,12 Å) é maior do que o do lantânio (1,02 Å), o que deveria levar a um aumento no parâmetro de rede com a porcentagem do estrôncio na estrutura. Uma possível explicação é que o estrôncio não esteja ocupando unicamente sítios na subrede B, mas também que esteja ocupando o sítio do cátion A. Levando em conta que o raio iônico do estrôncio é próximo ao do bário (1,34 Å) e que nos difratogramas uma das fases secundárias identificadas foi carbonato de bário (BaCO_3), pode-se deduzir que provavelmente o bário ausente na estrutura perovskita devido à segregação do carbonato está sendo suprida por átomos de estrôncio, que por ter um raio iônico menor do que o bário, faz com que em média o parâmetro de rede a perovskita diminua. Tal hipótese é

altamente provável visto que o estrôncio também possui condições para ocupar o sítio do cátion A, o que é exemplificado por perovskitas como $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [30], Sr_2CaWO_6 [28], ou $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [16], entre outras. A Figura 4.17 mostra a estrutura gerada para a amostra com $x=0.5$, $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$. Pode ser observada uma distribuição aleatória dos átomos de La, Sr e Zr, que muda na medida que observam-se celas vizinhas, fazendo com que um ordenamento só faça sentido em dimensões macroscópicas.

<i>Perovskita</i>	<i>Parâmetro de rede</i>
$\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$	8,385 Å
$\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$	8,310 Å
$\text{Ba}_2\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ZrO}_{5.45}$	8,390 Å
$\text{Ba}_2\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{ZrO}_{5.40}$	8,373 Å
$\text{Ba}_2\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{ZrO}_{5.35}$	8,369 Å
$\text{Ba}_2\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{ZrO}_{5.30}$	8,345 Å
$\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$	8,341 Å

TABELA 4.1: Parâmetros de rede experimentais das perovskitas estudadas

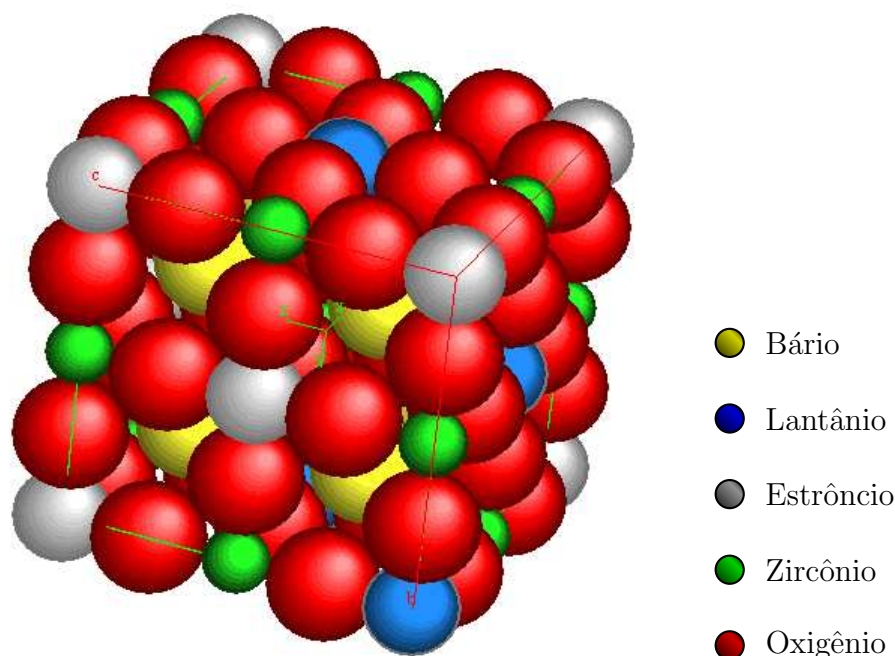


FIGURA 4.17: $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$: Estrutura cristalina gerada com os parâmetros de rede encontrados experimentalmente

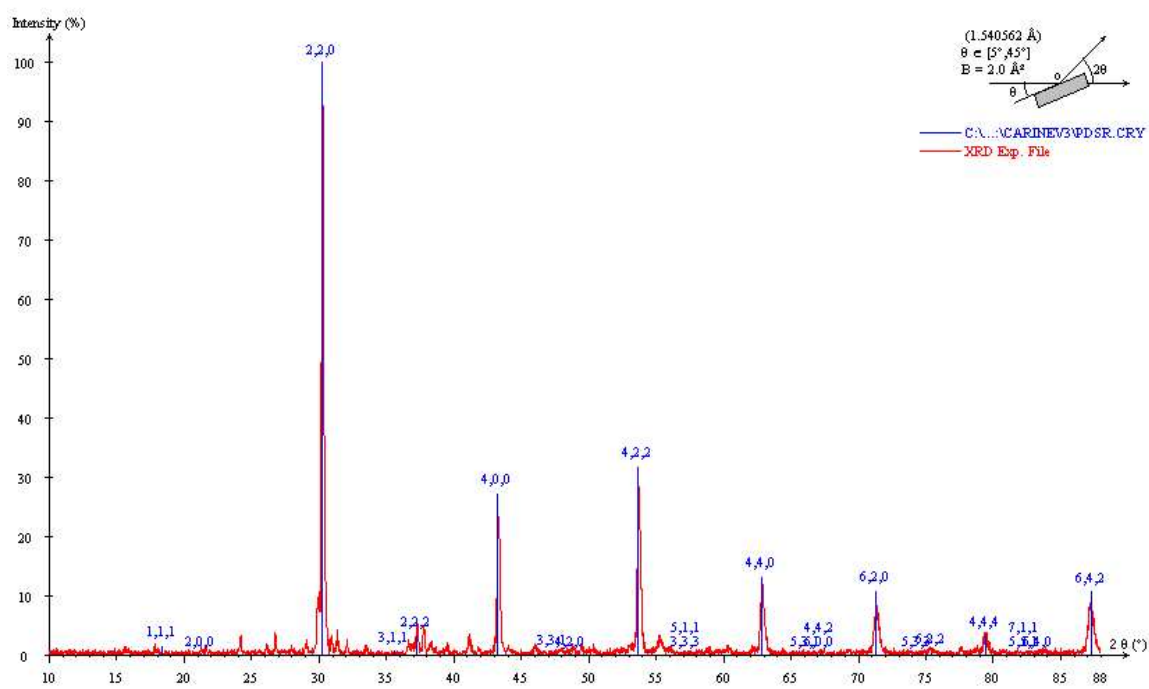


FIGURA 4.18: $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$: Superposição dos difratogramas experimental e teórico

Capítulo 5

Caracterização magnética: $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$

Com o objetivo de medir o momento magnético do íon ferro presente na estrutura do $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$, duas amostras foram caracterizadas magneticamente. Tais amostras correspondem ao ensaio BFZO 2 produzidas por combustão (seção 2.1.4), com um tratamento térmico de 1400°C por 12 horas (amostra A) e 24 horas (amostra B). Estas amostras foram escolhidas por apresentarem ótimas propriedades estruturais. Nas Figuras 5.1 e 5.2 apresentam-se os resultados de magnetização de das duas amostras. Observa-se um comportamento essencialmente paramagnético, para duas diferentes intensidades de campo aplicado, 500 Oe e 5KOe. O paramagnetismo neste tipo de substâncias é normal, explicado pelo fato de que os elementos pertencentes tanto ao grupo do ferro quanto aos elementos lantanídeos, tem uma camada interna semi-cheia, com elétrons não emparelhados. Quando tais elementos são incluídos em compostos, estes elétrons internos não são incorporados completamente nos enlaces químicos, e por tanto mantém os momentos magnéticos provenientes das camadas internas.

No caso do ferro, este possui configuração eletrônica $(\text{Ar})3d^64s^2$, com a camada $3d$ incompleta. Os elétrons d em sólidos iônicos têm um papel muito importante na sua estrutura eletrônica, determinando as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas destes materiais. Em um cristal iônico, um íon magnético é submetido a um campo elétrico intenso e não uniforme, devido aos íons vizinhos negativamente carregados. Este *campo cristalino* é de grande importância para determinar o comportamento de íons magnéticos, como será visto mais adiante[79].

Por outro lado, a susceptibilidade ac, Figuras 5.3 e 5.4, apresenta um comportamento pseudo-linear da componente real da susceptibilidade, próximo à lei de Curie. Da mesma maneira que óxidos, sulfatos ou carbonatos contendo elementos do grupo do ferro ou terras raras, encontra-se que a susceptibilidade depende fortemente da temperatura. De acordo com a teoria quântica do paramagnetismo[80], o momento magnético de um átomo ou íon no espaço livre está dado por:

$$\mu = \gamma \hbar \mathbf{J} = -g\mu_B \mathbf{J} \quad (5.1)$$

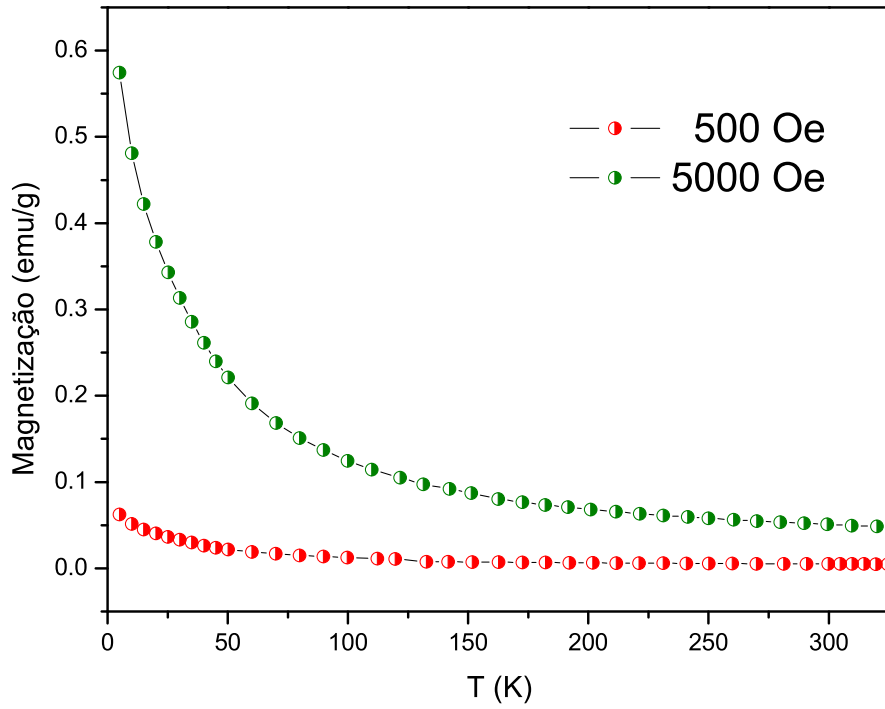


FIGURA 5.1: Magnetização dc em função da temperatura, com campos aplicados de 500 e 5000 Oe para a amostra A

onde o momento angular total $\hbar\mathbf{J}$ é a soma dos momentos angulares orbital, $\hbar\mathbf{L}$, e de spin $\hbar\mathbf{S}$. A constante γ é a razão entre o momento magnético e o momento angular, chamada de razão giromagnética. Para sistemas de elétrons, o factor g está definido por:

$$g\mu_B \equiv -\gamma\hbar \quad (5.2)$$

Para átomos livres o factor g está dado pela equação de Landé,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (5.3)$$

Por sua vez, o magneton de Bohr μ_B está definido como

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (5.4)$$

Quando analisados os níveis de energia do sistema em presença de um campo magnético, encontra-se que a susceptibilidade resultante por unidade de volume pode ser expressada por:

$$\frac{M}{B} \cong \chi = \frac{N_A J(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{N_A p_{eff}^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (5.5)$$

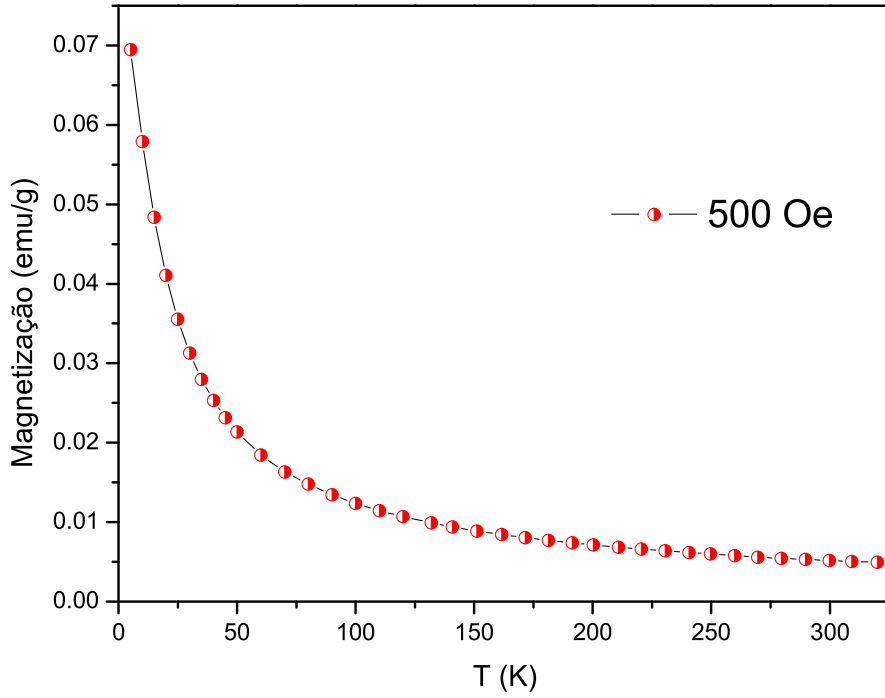


FIGURA 5.2: Magnetização dc em função da temperatura, com campo aplicado de 500 Oe para a amostra B

onde N_A é o número de Avogadro, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, C a constante de Curie, e p_{eff} é chamado de *número efetivo de magnetons de Bohr*, definido por

$$p_{eff} \equiv g[J(J+1)]^{1/2} \quad (5.6)$$

A equação 5.5 expressa a *lei de Curie*, que estabelece uma relação inversa entre a susceptibilidade e a temperatura:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (5.7)$$

Por outro lado, a equação 5.5 fornece uma expressão adicional para o momento magnético efetivo p_{eff} , se o mesmo é colocado em evidência,

$$p_{eff}^2 = \frac{3k_B C}{N_A \mu_B^2} \quad (5.8)$$

Substituindo as constantes na equação 5.8, obtém-se o valor

$$p_{eff} = 2.839 \sqrt{C} \quad (5.9)$$

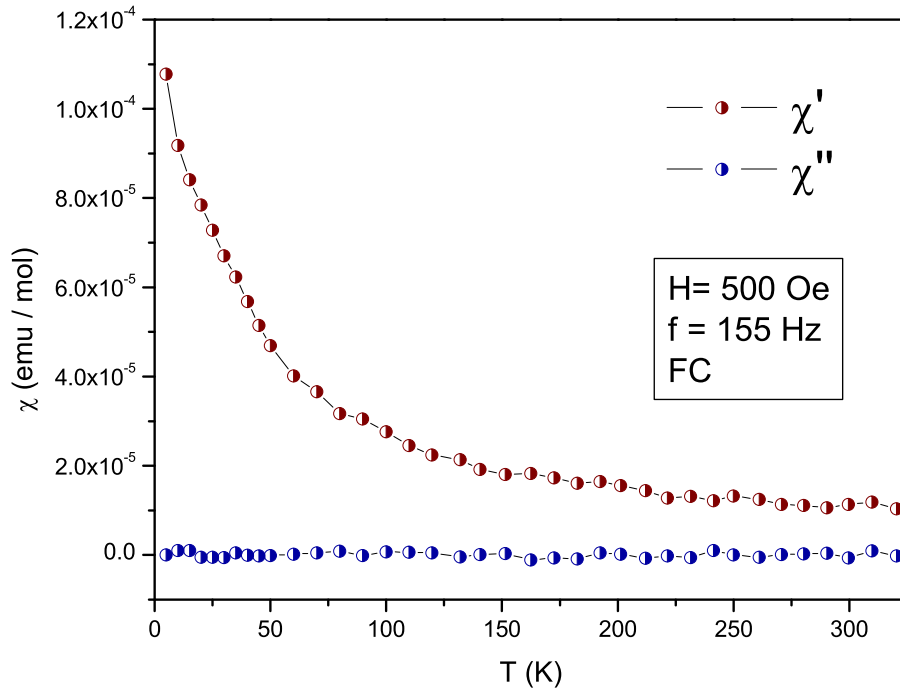


FIGURA 5.3: Susceptibilidade ac em função da temperatura, com um campo aplicado de 500 Oe para a amostra A

Portanto, o cálculo do momento magnético efetivo fica reduzido à obtenção da constante de Curie C , que pode ser calculada a partir de um ajuste experimental em um gráfico de χ em função de T , se o material obedece à lei de Curie. Porém, este é um comportamento ideal, encontrando-se que, em paramagnetos não ideais, o comportamento observado é do tipo Curie–Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T + \Delta} + \alpha \quad (5.10)$$

Onde Δ é a constante de Weiss, C a constante de Curie e α é um termo independente da temperatura, correspondendo à contribuição diamagnética dos elétrons nas camadas cheias, atribuída à perturbação dos movimentos orbitais dos mesmos devido à força que experimentam quando movimentam-se num campo magnético. Portanto, um ajuste experimental do gráfico de χ contra T , deve contemplar não só a constante de Curie, senão também as constantes Δ e α .

No caso das medidas realizadas no $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$, este ajuste foi realizado no programa *Origin*. Os gráficos obtidos para esse ajuste são apresentadas nas Figuras 5.5 e 5.6. Na Tabela 5.1 aparecem relacionadas as constantes encontradas, assim como os resultados do momento magnético efetivo de cada amostra, calculados a partir da constante de Curie.

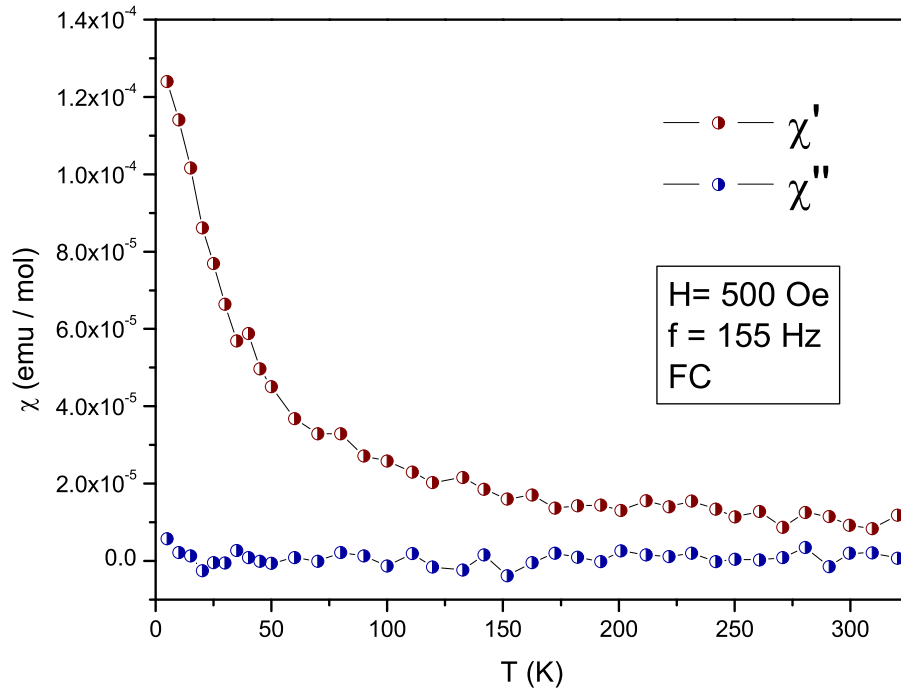


FIGURA 5.4: Susceptibilidade ac em função da temperatura, com um campo aplicado de 500 Oe para a amostra B

O baixo momento magnético encontrado nas duas amostras pode ser explicado uma vez comparado com os possíveis momentos magnéticos do íon Fe. Isto pode ser feito visto que o ferro é o único íon magnético do material, portanto o momento magnético efetivo da amostra está diretamente associado com ele. Os possíveis momentos magnéticos efetivos que apresenta o íon Fe em diferentes configurações eletrônicas são apresentados na Tabela 5.2 [81].

Note-se que existe uma configuração, com valência 2+ para quem o momento magnético efetivo observado do ferro é próximo ao valor encontrado nas amostras de $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$. Essa configuração (1S_0), corresponde à encontrada quando o íon encontra-se sob a os efeitos de um campo cristalino com simetria octaédrica.

Amostra	C	Δ	α	p_{eff}
A	0.00352	21.49812	-1.8833×10^{-6}	0.16843
B	0.00419	32.75021	-2.8975×10^{-6}	0.18376

TABELA 5.1: Constantes magnéticas das amostras de $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$

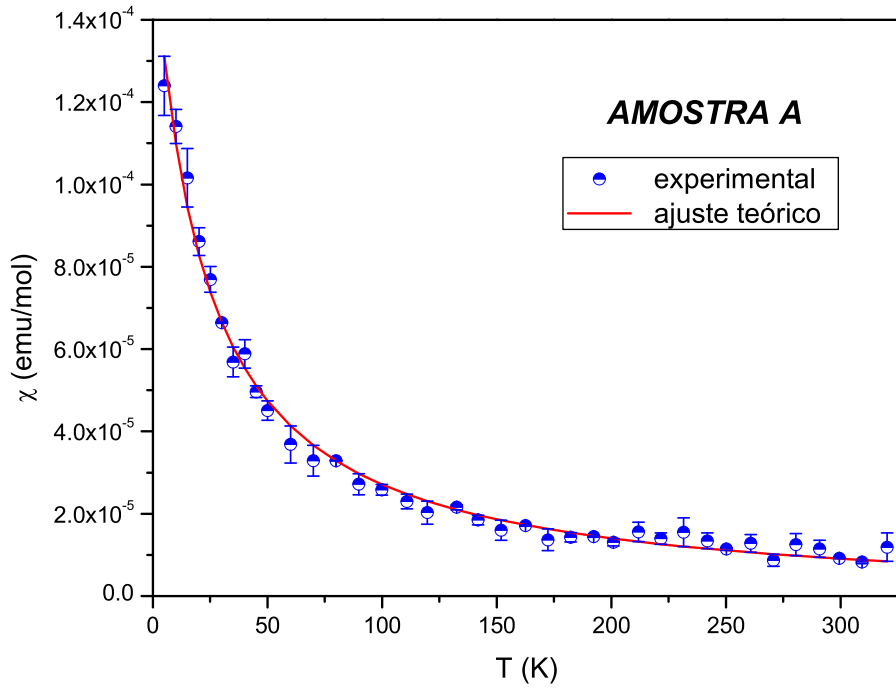


FIGURA 5.5: Ajuste teórico tipo Curie-Weiss da susceptibilidade magnética para a amostra A

Quando, como neste caso, um íon pertencente ao grupo do ferro ocupa uma posição com simetria octaédrica respeito aos íon vizinhos, no caso, os átomos de oxigênio (ver Figura 4.15), apresenta-se um *quenching* do momento angular L devido à simetria, fazendo com que o momento magnético efetivo passe a ser expressado como:

$$p_{eff} \equiv g[S(S+1)]^{1/2} \quad (5.11)$$

o que, neste caso resulta em $p_{eff} = 0$. A razão encontra-se no desdobramento do orbital $3d$, cinco vezes degenerado, levando a dois níveis de energia, um deles

Ion	Configuração	P _{eff}	
		calculado	observado
Fe ³⁺	⁶ S _{5/2}	5.92	5.9
Fe ³⁺	² D _{5/2}	1.73	2.4
Fe ²⁺	⁵ D ₄	4.90	5.4-5.5
Fe ²⁺	¹ S ₀	0.00	0.1

TABELA 5.2: Momentos magnéticos efetivos do ion Fe [81]

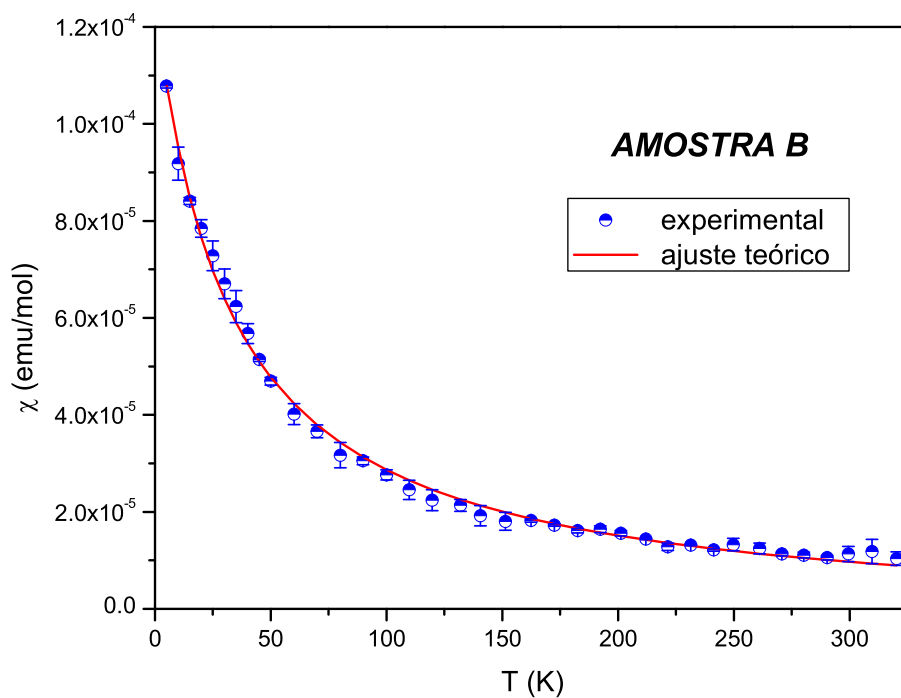


FIGURA 5.6: Ajuste teórico tipo Curie-Weiss da susceptibilidade magnética para a amostra B

duas vezes degenerado, e outro três vezes degenerado, chamados de t_{2g} e e_g respectivamente. Já que o ferro possui 6 elétrons no orbital $3d$, eles emparelham-se ocupando os níveis e_g , de energia mais baixa, resultando em um momento magnético efetivo nulo, conforme é esquematizado na Figura 5.7.

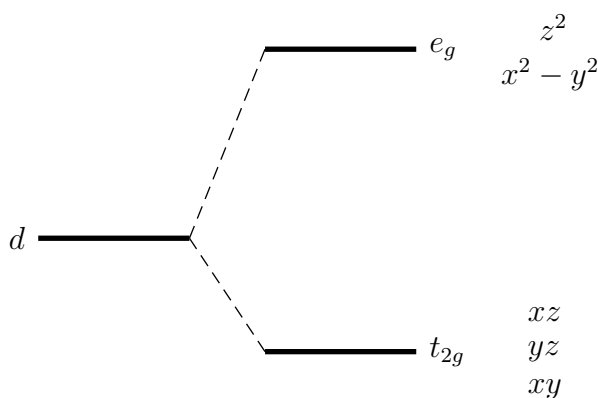


FIGURA 5.7: Desdobramento dos níveis de energia do orbital d devido a um campo cristalino octaédrico

Assim, pode-se concluir que a valência mais provável do ferro presente na estrutura estudada é $2+$, visto que as outras valências possíveis levariam a momentos magnéticos muito diferentes, quando comparados com o aqui calculado, sendo necessárias outras caracterizações tais como, por exemplo, difração de nêutrons, para poder afirmá-lo.

A diferença entre os valores obtidos ($\sim 0,17\mu_B$) e o mostrado na Tabela 5.2 ($\sim 0,1\mu_B$), poderia ser atribuída a uma possível mistura de valências do ferro (Fe^{+2} ou Fe^{+3}) ou a presença de Fe^{+2} em outra simetria na perovskita. As prováveis misturas fornecem valores em torno de 1-3% de presença de íons Fe com outra valência ou em outra simetria na estrutura. Porém, mediante as técnicas de caracterização utilizadas não pode ser distinguido quais dessas hipóteses é a correta. No entanto, pode-se afirmar que qualquer que seja a hipótese correta a contribuição não tem um efeito apreciável na simetria cúbica do material.

Conclusões e perspectivas

Este trabalho apresentou uma breve revisão das cerâmicas tipo perovskita, suas propriedades e aplicações, assim como destacada a importância do estudo deste tipo de materiais, dando ênfase às propriedades estruturais e suas consequências nas propriedades físicas dos óxidos tipo perovskita.

Da mesma maneira, foi realizada uma revisão do método de combustão, utilizado para a produção das perovskitas estudadas. Mediante comparação de resultados de diferentes autores, chegou-se à conclusão de que esta técnica utiliza uma ampla diversidade de parâmetros, diferentes para cada material, assim não pode ser generalizado um método para todos os materiais, nem sequer para todas as perovskitas, levando a que a otimização do método seja uma tarefa muitas vezes difícil.

Uma especial atenção foi dada à família $\text{Ba}_2\text{TRZrO}_{5.5}$, produzida pelo método de combustão pelo grupo indiano de Rajan Jose, Asha Mary John e Jacob Koshy do *Regional Research Laboratory (CSIR)*, em Trivandrum, Índia. Análises dos resultados obtidos por este grupo comparados com os obtidos para perovskitas semelhantes produzidas pelo mesmo método mas por diferentes grupos de pesquisa, levaram a perceber uma diferença notável, fazendo com que o método utilizado pelo grupo indiano resultasse em um início muitas vezes melhor, levando a resultados praticamente perfeitos com uma técnica relativamente fácil de implementar.

No entanto, ao reproduzir a produção da perovskita $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ reportada pelo grupo em questão, os resultados obtidos não chegaram a ser satisfatórios, ainda variando-se parâmetros como substituição de oxicloreto de zircônio por n-propóxido de zircônio, e a razão ácido cítrico:cátions no processo de combustão. Portanto conclui-se que os procedimentos reportados pelo grupo indiano não são confiáveis, levando a pensar que não é possível mesmo obter uma perovskita dupla sob as condições propostas por eles, ou que os procedimentos reportados não são totalmente verídicos.

Continuando o estudo do método de combustão, foram produzidas por esta técnica mais duas perovskitas complexas, desta vez materiais não reportados: $\text{Ba}_2\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{ZrO}_{5.25}$ e $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$. A primeira não forneceu bons resultados, apresentando sempre fases secundárias em alto número e deficientes propriedades morfológicas. A segunda foi produzida com sucesso, achando que os parâmetros ótimos de preparação envolvem uma razão ácido cítrico: cátions 2:1 e tratamento térmico a uma temperatura de 1400°C , apresentando ótimas propriedades estruturais e morfológicas.

Medidas de área superficial BET, assim como cálculos de diâmetro médio de partícula D_{BET} e tamanho de cristalito mediante a Fórmula de Scherrer, conferiram o caracter nanométrico das partículas obtidas em todas as amostras produzidas, característica essencial dos produtos obtidos mediante o método de combustão, apresentando tamanhos de partícula em torno de 15–45 nm.

A segunda parte deste trabalho compreendeu o estudo da perovskita complexa $Ba_2La_{1-x}Sr_xZrO_{5.5+\delta}$, com $x = 0.1-0.5$. A mesma foi produzida pelo método de reação de estado sólido ou método cerâmico, fornecendo amostras com boas propriedades morfológicas, que revelaram a formação de uma superestrutura perovskita com ordenamento de longo alcance. O cálculo do parâmetro de rede realizado mediante o software *Carine*, mostrou que este diminui na medida que a porcentagem de estrôncio na amostra aumenta. Este resultado junto com a identificação da fase secundária carbonato de bário ($BaCO_3$) presente nos espectros de difração de raios-X, levaram à conclusão de que possivelmente o estrôncio entra tanto no lugar do bário quanto no do lantânio nesta estrutura, o qual não é impedimento para manter a simetria cúbica da perovskita, com parâmetros de rede em torno de $a = 8,345-8,390$ Å.

As estruturas das perovskitas $Ba_2LaZrO_{5.5}$ e $Ba_2FeZrO_{5.5}$ também foram analisadas utilizando o software *Carine*, mostrando simetria cúbica em ambas, com parâmetros de rede $a = 8,385$ Å e $a = 8,310$ Å respectivamente. As perovskitas apresentaram um caracter de superestrutura desordenada, evidenciado pela ausência dos picos com índices ímpares nos espectros de difração de raios-X. Imagens das estruturas geradas com os parâmetros experimentais foram apresentadas para todas as perovskitas estudadas, ilustrando os respectivos arranjos atômicos.

Devido à presença do ion Fe na estrutura do $Ba_2FeZrO_{5.5}$, este foi também caracterizado magnéticamente, mediante medidas de magnetização dc e susceptibilidade ac em função da temperatura, utilizando campos magnéticos aplicados de 500 Oe e 5KOe. Um comportamento paramagnético foi observado na faixa de temperaturas estudada de 5–300K, provavelmente explicado tanto pelos efeitos devidos à presença do campo cristalino, quanto à configuração eletrônica resultante depois de formar enlaces com os ions oxigênio em coordenação octaédrica. Foi encontrado que provavelmente a valência do ion Fe corresponde a Fe^{2+} , mediante o cálculo do momento magnético do material, que foi de $p_{eff} = 0.162 - 0.171\mu_B$. Porém, outras técnicas de caracterização são necessárias para conferir este resultado, o que leva a propor as mesmas como perspectiva de continuidade do trabalho.

Enquanto ao método de combustão, só a perovskita $Ba_2FeZrO_{5.5}$ foi produzida com sucesso, o que leva a fazer algumas propostas com a intenção de modificar o processo para a obtenção de outras perovskitas cúbicas complexas deste tipo, tais como a substituição total o parcial do ácido cítrico por glicina ou hidrazina, que ainda quando levam, segundo os reportes, a partículas maiores, poderiam contribuir a uma melhora na estrutura do material. Outra sugestão é uma modificação no tratamento térmico, onde a amostra não seja levada de vez para altas temperaturas, senão passe primeiro por um processo de

calcinação em temperaturas mais baixas, para ajudar à formação da estrutura de maneira gradual.

Estas discussões permitem estabelecer algumas perspectivas imediatas. Uma das propostas é a produção de outras perovskitas duplas contendo ferro pelo método de combustão, que apresentem a possibilidade de possuir propriedades magnéticas exóticas, como por exemplo, comportamentos tipo “half-metallic”. Com este fim, um cálculo de bandas prévio do material seria necessário, para depois passar ao processo de produção dos materiais pelo método desenvolvido. Este estudo seria de grande interesse, já que, como foi discutido em várias ocasiões neste trabalho, a qualidade morfológica e estrutural das amostras influencia altamente as propriedades físicas de este tipo de materiais.

Finalmente, conclui-se que três perovskitas cúbicas complexas foram produzidas, duas pela primeira vez, mediante os métodos de combustão e/ou reação de estado sólido. As vantagens do método de combustão no caso do $\text{Ba}_2\text{FeZrO}_{5.5}$ foram conferidas, utilizando reagentes de baixo custo, equipamento não sofisticado e curtos tempos de tratamento térmico. A perovskita $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ZrO}_{5.5+\delta}$ mostrou por sua vez as vantagens do método de reação de estado sólido, fornecendo amostras com boas propriedades, o que não foi possível mediante o método de combustão, mostrando que o conceito de um método de preparação não pode ser generalizado, dependendo altamente do tipo de material requerido.

Referências

- [1] A. von Hippel and B. Matthias, Physical Review B 73 (1948)
- [2] F. Galasso, Structure, properties and preparation of provskite-type compounds, Pergamon Press, Hungria (1969)
- [3] V.M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat. Naturv. Kl. 8 (1926)
- [4] T. Liu, X.Z. Zhao, W. Chen, Journal of the American Ceramic Society 89 (2006) 1153-1155
- [5] R.Y. Kim, H.S. Kim et al., Integrated Ferroelectrics 66 (2004)
- [6] K.K. Hansen, E. M. Skou et al., Journal of Catalysis 199 (2001)
- [7] M.Z.C. Hu, V. Kurian, E.A. Payzant, C.J. Rawn e R.D. Hunt, Powder Technology 110 (2000) 2-14
- [8] P. Raychaudhuri, A.E.P. de Araujo, F.L.A. Machado, A.R. Rodrigues et al., Solid State Communications 112 (1999) 423-427
- [9] G.M.B. Castro, A.R. Rodrigues, F.L.A. Machado e R.F. Jardim, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 272 (2004) 1848-1850
- [10] S. Cimino, S. Colonna, S. De Rossi et al., Journal of Catalysis 205 (2002)
- [11] L. Forni, C. Oliva, T. Barzetti et al., Applied Catalysis B 13 (1997)
- [12] G. Saracco, F. Geobaldo, G. Baldi, Applied Catalysis B 20 (1999)
- [13] G.A. Hirata, F.E. Ramos e J. McKittrick, Optical Materials 27 (2005) 1301-1304
- [14] F.C.D. Lemos, D.M.A. Melo e J.E.C. da Silva, Materials Research Bulletin 40 (2005) 187-192
- [15] L.F.G. Setz, H.P.S. Correa, R.F. Carrile, C. Yamagata e M. Castanho, Influência da relação de combustível na obtenção do LaCrO_3 pela rota de síntese de combustão. Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica (2005)
- [16] T. Ohtani, K. Kuroda, K. Matsugami e D. Katoh, Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 2721-2726

-
- [17] L. Cong, T. He, Y. Ji, P. Guan, Y. Huang e W. Su, *Journal of Alloys and Compounds* 348 (2003) 325-331
- [18] R.N. Basu, F. Tietz, E. Wessel, H. Buchkremer, D. Stöver, *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 1335-1345
- [19] V. Lantto, S. Sauko, N.N. Toan, L.F. Reyes e C.G. Granqvist, *Journal of Electroceramics* 13 (2004) 721-726
- [20] E. Di Bartolomeo, E. Traversa, M. Baroncini, V. Kotzeva e R.V. Kumar, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2691-2699
- [21] D. Berger, V. Fruth, I. Jitaru e J. Schoonman, *Materials Letters* 58 (2004) 2418-2422
- [22] Y. Todate, *Journal of Physics and Chemistry of Solids B* 60 (1999) 1173
- [23] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai e K.-I. Kobayashi, *Physical Review B* 61 (2000) 422
- [24] O. Chmaissem, R. Kruk, B. Dabrowski, D.E. Brown, X. Xiong et al., *Physical Review B* 62 (2000) 14197
- [25] Y. Moritomo, S. Xu, A. Machida, T. Akimoto, E. Nishibori et al., *Journal of the Physical Society of Japan* 69 (2000) 1723
- [26] H. Han, B.J. Han, J.S. Park, B. W. Lee, S.J. Kim e C.S. Kim, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 7687-7689
- [27] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, S. Short e J.D. Jorgensen, *Physical Review B* 71 174421 (2005)
- [28] M. Gateshki e J.M. Igartua, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004) 6639-6649
- [29] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura e Y. Tokura, *Nature* 395 (1998) 677
- [30] M. Venkatesan, V.U. Varadaraju, P.A. Douvalis, C.B. Fitzgerald, M.F. Rhena e J.D. Coey, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 2184-2186
- [31] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, U.V. Varadaraju e J.M.D. Coey, *IEEE Transactions on Magnetics* 38 (2002)
- [32] Z. Szotek, W.M. Temmerman, A. Svane, L. Petit, G.M. Stocks e H. Winter, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2004) 272-276 1816-1817
- [33] J.P. Zhou, R. Dass, H.Q. Yin, J.S. Zhou, L. Rabenberg e J.B. Goodenough, *Journal of Applied Physics* 87 (2000) 5037-5039
- [34] Q. Madueño, D.A. Tellez, J. Roa-Rojas, *Modern Physics Letters B* 8 (2006) 427-437

-
- [35] P.K. Sajith et al., *Superconductor Science and Technology* 10 (1997) 862-866
 - [36] A.M. John, R. Jose, M.A. Ittyachen et al., *Superconductor Science and Technology* 15 (2002) 907-912
 - [37] K. Ohnishia, M.Takahashi et al. *Applied Physics Letters* 74 (1999)
 - [38] N. Yamazoe e Y. Teraoka, *Catalysis Today* 8 (1990) 175
 - [39] H. Falcón, J.A. Barbero, G. Araujo, M.T. Casais, M.J. Martínez-Lope et al., *Applied Catalysis B: Environmental* 53 (2004) 37-45
 - [40] R. Jose, A. M. John e J. Koshy, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 2389-2394
 - [41] R. Jose, A. M. John, J. Koshy e R. Divakar, *Journal of Materials Research* 15 (2000) 2125-2130
 - [42] R. Jose, A. M. John, D. Sundararaman, J. Koshy e R. Divakar, *NanoStructured Materials* 11 (1999) 623-629
 - [43] R. Jose, A.M. John, J. Kurian et al., *Journal of Materials Research* 12 (1997) 2976-2980
 - [44] R. Jose, A. M. John, J. Kurian, P. K. Sajith e J. Koshy, *Journal of Materials Research* 12 (1997) 2976
 - [45] R. Jose, A. M. John, J. James, K. V. O. Nair, K. V. Kurian e J. Koshy, *Materials Letters* 41 (1999)
 - [46] J. Koshy, J. Kurian, R. Jose et al., *Bulletin of Materials Science* 22 (1999) 243-249
 - [47] A.M. John, R. Jose, J. Kurian et al., *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 1421-1424
 - [48] R. Jose, J. James, A.M. Jhon, R. Divakar e J. Koshy, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 8 (2000)
 - [49] R. Jose, A. M. John e J. Koshy, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 2395-2398
 - [50] A.M. John, R. Jose, R. Divakar et al., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 1 (2002) 107-111
 - [51] A.M. John, R. Jose e J. Koshy, *Journal of Nanoparticle Research* 3 (2001) 413-417
 - [52] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta e P. Kishan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 208 (2000)13-19
 - [53] J. Zhang e L. Gao, *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 2249-2225

-
- [54] J. McKittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalski e E.J. Bosze, *Displays* 19 (1999) 169-172
- [55] S. Biamino e C. Badini, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 3021-3034
- [56] V.C. Sousa, A.M. Segadães, M.R. Morelli e R.H.G.A. Kiminami, *International Journal of Inorganic Materials* 1 (1999) 235-241
- [57] D.A. Fumo, M.R. Morelli e A.M. Segadães, *Materials Research Bulletin* 31 (1996) 1243-1255
- [58] A. Verma, T.C. Goel e R.G. Mendiratta, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 210 (2000) 274-278
- [59] A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta e R.G. Gupta, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 192 (1999) 271-276
- [60] A.F.M. Costa, M. Morelli, R.H.G. Kiminami *Journal of Materials Synthesis and Processing* 9 (2001) 347-352.
- [61] D.Fumo, J. Jurado, A.M. Segadães e J. Frade, *Materials Research Bulletin* 32 (1997) 1459-1470
- [62] V. Stathopoulos, V. Belessi e A. Ladavos, *React. Kinet. Catal. Lett.* 72 (2001)
- [63] A.C.L.A. Paiva, A.M.D. Leite, L. Gama, H.L. Lira R.H.G.A. Kiminami e A.C.F.M. Costa, *Preparação via reação de combustão de pós de ZrO₂: caracterização estrutural e morfológica*, Anais 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica (2005)
- [64] L.G.F. Vieira, Lins L., D.F. Maia, A.C.F.M. Costa et al., *Influência da proporção de ácido cítrico/n-propóxido de zircônio nas características do pó de ZrO₂*, Anais 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica (2005)
- [65] S. Ekambaram e M. Maaza, *Journal of Alloys and Compounds* 395 (2005) 132-134
- [66] M.I.B. Bernardi, S. Cava, C.O. Paiva-Santos, E.R. Leite, C.A. Paskocimas e E. Longo, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 2911-2919
- [67] A.M. Segadães, M.R. Morelli e R.G.A. Kiminami, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 771-781
- [68] K.H. Wu, T.H. Ting, M.C. Li e W.D. Ho, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 298 (2006) 25-32
- [69] R.Q. Guo, M.G. Gu, H.G. Li et al., *Journal of Materials Science* 39 (2004) 987-991

-
- [70] A.C.F.M. Costa, M.R. Morelli e R.H.G.A. Kiminami, *Cerâmica* 49 (2003) 133-140
- [71] K. Suresh, T.S. Panchapagesan e K.C. Patil, *Solid State Ionics* 126 (1999) 299-305
- [72] B.M. Nagabhushanaa, G.T. Chandrappa, R.P. Chakradharb, K.P. Rameshb e C. Shivakumara, *Solid State Communications* 136 (2005) 427-432
- [73] H. Wang, Z. Zhaoa, C. Xua e J. Liua, *Catalysis Letters* 102 (2005) 251-256
- [74] A.P. Douvalis, M. Venkatesan, P. Velasco, C.B. Fitzgerald e J.M.D. Coey, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 8071-8073
- [75] J. Androulakis, N. Katsarakis, J. Giapintzakis, N. Vouroutzis, E.Pavlidou et al., *Journal of Solid State Chemistry* 173 (2003) 350-354
- [76] S. Braunauer, P.H. Emmet e E. Teller, *Journal of the American Chemistry Society* 92 (1938) 309-319
- [77] E. Djurado et al., *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 1397
- [78] B.D. Cullity, *Elements of X ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company (1967)
- [79] D.H. Martin, *Magnetism in solids*, London Iliffe Books Ltd (1967)
- [80] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Jhon Wiley & Sons (1976)
- [81] J.A. McMillan, *Electron Paramagnetism*, Reinhold Book Corporation, (1968)