

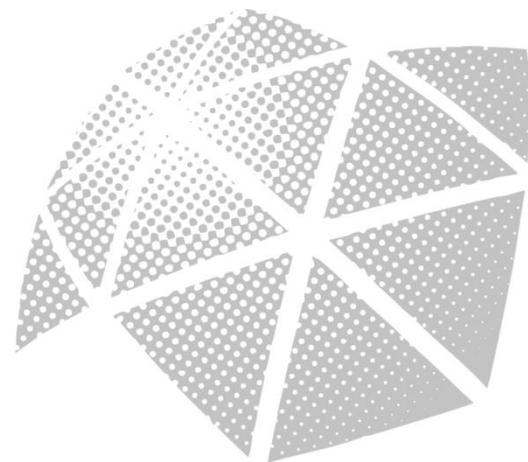


**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE NANOCRISTAIS**  
**FERROELÉTRICOS EM SISTEMA VÍTREO À BASE DE  $\text{TeO}_2$**

**Renato Cruvinel de Oliveira**

**2019**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

**"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"**

**FACULDADE DE ENGENHARIA – CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM)

**CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE NANOCRISTAIS  
FERROELÉTRICOS EM SISTEMA VÍTREO À BASE DE TeO<sub>2</sub>**

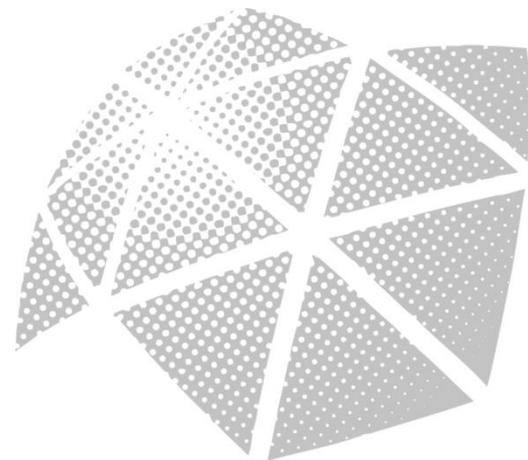
**Renato Cruvinel de Oliveira**

**Orientador: Prof. Dr. José de los Santos Guerra**

**Coorientador: Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

**2019**



FICHA CATALOGRÁFICA  
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Oliveira, Renato Cruvinel de.  
O48c      Cinética de formação de nanocristais ferroelétricos em sistema vítreo à base de  $\text{TeO}_2$  / Renato Cruvinel de Oliveira. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2019  
128 f. : il.

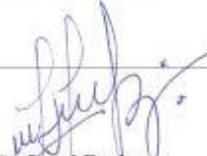
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Ciência e Engenharia de Materiais, 2019

Orientador: José de los Santos Guerra

Coorientador: Noélio Oliveira Dantas

Inclui bibliografia

1. Vitrocerâmicas. 2.  $\text{TeO}_2$ . 3. Nanocristais ferroelétricos. 4.  $\text{BaTiO}_3$ .



João Josué Barbosa

Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação  
Diretor Técnico  
CRB 8-5642

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA TESE: CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE NANOCRISTAIS FERROELÉTRICOS EM SISTEMA VÍTREO A BASE DE TeO<sub>2</sub>

**AUTOR: RENATO CRUVINEL DE OLIVEIRA**

**ORIENTADOR: JOSE DE LOS SANTOS GUERRA**

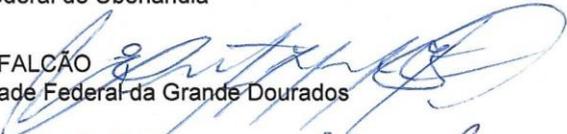
**COORDENADOR: NOELIO OLIVEIRA DANTAS**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Ciência e Engenharia dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. JOSE DE LOS SANTOS GUERRA   
Instituto de Física / Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. MARCO AURÉLIO DE OLIVEIRA   
Departamento de Física / Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. ATAIR CARVALHO DA SILVA   
Instituto de Física / Universidade Federal de Uberlândia

Prof. Dr. EVARISTO ALEXANDRE FALCÃO   
Departamento de Física / Universidade Federal da Grande Dourados

Prof. Dr. IDALCI CRUVINEL DOS REIS   
Laboratório de Materiais / Instituto Federal Goiano

Ilha Solteira, 26 de julho de 2019

## DADOS CURRICULARES DO AUTOR

Renato Cruvinel de Oliveira, nascido em 21 de agosto de 1977, natural de Rio Verde/GO. Iniciou o Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais, Área de Ciência e Engenharia de Materiais, pela Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira/UNESP em 2014. Ano em que se tornou membro do Grupo de Pesquisa de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais da Universidade Federal de Uberlândia/UFU. Obteve o título de Mestre em Ciência dos Materiais no ano de 2005, pela Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira/UNESP, na área de Física da Matéria Condensada. Atua como professor de matemática e estatística básica a 19 (dezenove) anos, nas diferentes fases do ensino. Recebeu o Título de Especialista em Matemática e Estatística pela Universidade Federal de Lavras/UFLA em 2001 e o Título de Graduado em Ciências com Habilitação em Matemática - Licenciatura Plena pela Universidade de Rio Verde no ano de 1999. Tornou-se servidor público federal em 2014, aprovado em primeiro lugar em concurso de provas e títulos realizado pelo Instituto Federal do Triângulo Mineiro (IFTM). Em 2015 foi redistribuído para o Instituto Federal Goiano - IF Goiano, campus de Rio Verde/GO, onde permanece lotado sob o regime de 40 horas com dedicação exclusiva.

### Artigos completos publicados em periódicos:

- DSC studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses. *Thermochimica Acta (Print)*, v. 426, p. 157-161, 2005.
- Thermo-optical characterization of tellurite glasses by thermal lens, thermal relaxation calorimetry and interferometric methods. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3363-3756, 2006.
- Temperature and wavelength dependence of the thermo-optical properties of tellurite and chalcogenide glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 102, p. 073507-1-073507-6, 2007.
- Inversion in the temperature coefficient of the optical path length close to the glass transition temperature in tellurite glasses. *Applied Physics Letters*, v. 94, p. 251903-251903, 2009.
- Study of the crystallization kinetics of ferroelectric nanocrystals into TeO<sub>2</sub>-based glass system. *Ferroelectrics*, v.533, p.19-25, 2018.

### Resumos publicados em anais de congressos:

- Estudo da Cristalização dos Vidros Teluretos do Sistema (20-x) Li<sub>2</sub>O-80TeO<sub>2</sub>-xTiO<sub>2</sub>. XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2004.
- Síntese de materiais vitrocerâmicos para aplicações biomédicas. XII Congresso de Física Aplicada à Medicina (CONFIAM), 2016. Botucatu, SP. Brasil
- Study of the crystallization kinetics of ferroelectric nanocrystals into TeO<sub>2</sub>-based glass system. 14TH International Meeting on Ferroelectricity (IMF), 2017, Santo Antonio, Texas.
- Crystallization of ferroelectric nanocrystals in TeO<sub>2</sub>-based glass ceramics. XVI Brazilian MRS meeting, 2017, Gramado, RS. Brazil.
- Investigation of the thermal and structural properties of TeO<sub>2</sub>-based glass-ceramics. 7 th International Congress on Ceramics (ICC 7), 2018, Foz do Iguaçu, PR, Brazil.
- Thermal and Structural Properties of Glass-ceramic Based Composites Containing Ferroelectric Nanocrystals. *Materials Science & Technology (MS&T)*, 2018. Columbus, Ohio, U.S.A.
- Properties of Glass-Ceramic in TeO<sub>2</sub>-Based Containing Ferroelectric Nanocrystals (I SPIMF), 2019, São Carlos, SP

Os otimistas são ingênuos, os pessimistas são amargos, mas vale ser um realista esperançoso [1].

Penso que as escolhas forjam o caráter, revelam sobre quais alicerces se preferiu nortear o sentido à vida. Escolhi, em Cristo Jesus, os frutos do amor, presentes incondicionalmente no amparo dedicado de meus pais, **Gervásio e Edna**, da minha esposa **Rosilane** e de nossa filha **Rafaela**.

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José de los Santos Guerra pelas orientações, compreensão, parceria, apoio, diante aos desafios à execução desse trabalho.

Aos amados de minha alma permeados de familiares e amigos, demais colegas e incentivadores como o eterno amigo e professor, Me. Célio Ignacio.

À Universidade Estadual Paulista, campus de Ilha Solteira, na qualidade dos Professores Dr. João Manuel Marques Cordeiro, Dr. João Carlos Silos Moraes e Dr. Rafael Zadorosny, Coordenadores do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – (PPGCM), na vigência desse projeto de pesquisa; aos demais Professores e Servidores do Departamento de Física e Química – (DFQ). Aos Servidores da Seção de Pós-Graduação – (STPG), representados pelas Sras. Márcia Regina Nagamachi Chaves e Graciele Perez Viegas Nizo, à equipe da Biblioteca da Feis, na qualidade de seu Diretor Técnico, Sr. João Josué Barbosa.

À Universidade Federal de Uberlândia – (UFU), Instituto de Física, à equipe do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores – (LNMIS), notadamente ao Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas. Aos Técnicos, responsáveis pelos Laboratórios, singularmente ao Me. Guilherme de Lima Fernandes. À equipe do Grupo de Ferrolétricos e Materiais Multifuncionais (GFeMM), primordialmente ao Dr. Atair Carvalho da Silva, Dr. Marco Aurélio de Oliveira e a Dra. Yanela Méndez González.

Ao Instituto Federal Goiano – (IFGoiano), seus Servidores, representados de modo benemérito pelo Magnífico Reitor, Dr. Vicente Pereira de Almeida, em consorte do Exmo. Dr. Anísio Correa da Rocha, Diretor do campus Rio Verde.

As agências de fomento à pesquisa, CNPq, CAPES, FAPEMIG, FAPESP, FAPEG e ao IFGoiano por seu Programa de Incentivo à Qualificação Docente (PIQ).

**Recebam, com honraria e respeito, sinceros e efusivos agradecimentos!**

## RESUMO

Os materiais vítreos a base de  $\text{TeO}_2$  têm sido amplamente estudados e suas potencialidades requerem particular atenção para o desenvolvimento de novos sistemas vitrocerâmicos. Neste trabalho, com o objetivo de formar nanocristais de  $\text{BaTiO}_3$  (na fase tetragonal) através da estequiometria do sistema  $x\text{BaO}-x\text{TiO}_2-(100-2x)\text{TeO}_2$  (BTT), tratamentos isotérmicos foram realizados sob diferentes condições. Desse modo, foram investigadas as propriedades físicas do sistema BTT para as composições  $x = 7,5, 10,0$  e  $12,5$  mol%, de nomenclaturas 85BTT, 80BTT e 75BTT, respectivamente. As amostras foram obtidas pelo método convencional de fusão, seguido de um rápido resfriamento (*quenching*). Particularmente, suas propriedades térmicas, estruturais e óticas foram analisadas a partir de Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia Raman (ER) e de Absorção Ótica (AO). Os resultados revelaram uma forte influência das concentrações de BaO-TiO<sub>2</sub> nas propriedades estudadas, que pode ser associada à quebra de simetria da unidade estrutural elementar ( $\text{TeO}_4$ ), devido à variação estrutural  $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_{3+1} \rightarrow \text{TeO}_3$ , ao caráter covalente das ligações Te-O, a presença do par de elétrons livres na camada de valência do  $\text{TeO}_2$  e, conseqüentemente, à formação de oxigênios não ligantes (NBO's). As bandas de cortes no UV-Vis apresentaram absorção fundamental na região de 400-450nm, onde a rede mais polimerizada da composição 80BTT proporcionou os valores mais elevados do *gap* indireto ( $E_i = 2,87\text{eV}$ ) e direto ( $E_d = 2,96\text{eV}$ ). Os resultados obtidos por DRX e Raman confirmaram a presença dos polimorfismos  $\alpha\text{-TeO}_2$  (paratelerito) e  $\gamma\text{-TeO}_2$  (metaestável) na rede estrutural dos vidros. A partir dos tratamentos isotérmicos realizados por até 3h, em torno da temperatura inicial de cristalização ( $T_x$ ), se confirmou a hierarquia da fase estável paratelerito para amostra 80BTT e da fase metaestável para as composições 85BTT e 75BTT. Além disso, se identificou por DRX, conforme a carta cristalográfica ICSD-073644, a presença reflexões características da fase ferroelétrica do  $\text{BaTiO}_3$  (BT), com simetria tetragonal, que revelaram a formação de nanocristais (NCs) com dimensão em torno de 34nm, 38nm e 42nm e com os devidos modos vibracionais identificados por ER. Em última análise, os resultados apresentados neste trabalho apontam para materiais com potencial tecnológico às aplicações de nanotecnologia como por exemplo no rol da nanofotônica e no campo das memórias óticas.

**Palavras-chave:** Vitrocerâmicas,  $\text{TeO}_2$ ; nanocristais ferroelétricos;  $\text{BaTiO}_3$ ; mecanismos de cristalização.

## ABSTRACT

TeO<sub>2</sub>-based glassy materials have been extensively studied and their potentialities require particular attention for the development of new ceramic-glass materials. In this work, viewing the formation of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> nanocrystals by considering the  $x\text{BaO}-x\text{TiO}_2-(100-2x)\text{TeO}_2$  (BTT) stoichiometry formula, isothermal treatments were performed under different conditions. Thus, the physical properties of the BTT system were investigated for compositions with  $x = 7.5, 10.0$  and  $12.5$  mol%, hereafter labeled as 85BTT, 80BTT and 75BTT, respectively. The samples were obtained by the conventional fusion method followed by rapid cooling (known as the quenching method). Particularly, the thermal, structural and optical properties were studied from Differential Thermal Analysis (DTA), X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy and Optical Absorption (OA) analyses. The results showed a strong influence of the BaO-TiO<sub>2</sub> concentrations on the studied properties, which could be related to the symmetry breaking of the elemental structural unit (TeO<sub>4</sub>), due to the TeO<sub>4</sub>→TeO<sub>3+1</sub>→TeO<sub>3</sub> structural variation, the covalent character of the Te–O bonds, the presence of the lone-pair valence electrons in the TeO<sub>2</sub> and, consequently, the formation of non-binding oxygen (NBO's). The UV-Vis cut-off bands revealed the fundamental absorption in the 400-450nm region, where the most polymerized network of the 80BTT samples has provided the highest indirect ( $E_i = 2.87\text{eV}$ ) and direct ( $E_d = 2.96\text{eV}$ ) gap values. The results obtained from XRD and Raman confirmed the presence of the  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> (paratellurite) and  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> (meta-stable) polymorphisms in the structural lattice of the glasses. From the isothermal treatments performed up to 3h, around the initial crystallization temperature ( $T_x$ ), the hierarchy of the stable paratellurite phase ( $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>) was confirmed for the 80BTT sample whereas the metastable phase ( $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>) was confirmed for the 85BTT and 75BTT compositions. In addition, the characteristic reflections of the BaTiO<sub>3</sub> (BT) tetragonal ferroelectric phase were identified by XRD (ICSD-073644), revealing the formation of nanocrystals (NCs) with 34nm, 38nm and 42nm average size, with their corresponding vibrational modes identified by Raman spectroscopy. Finally, the results presented in this work show materials with technological potential for nanotechnology applications, such as the role of nanophotonics and the field of optical memories.

**Keywords:** Ceramic-glass; TeO<sub>2</sub>; ferroelectric nanocrystals; BaTiO<sub>3</sub>; crystallization mechanisms.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidade estrutural básica $\text{TeO}_4$ (disfenóide). Os dois círculos pequenos em [E] representa o par de elétrons livres [23], adaptado. ....	22
Figura 2. Estruturas (a) $\text{TeO}_4$ (b) $\text{TeO}_{3+1}$ e (c) $\text{TeO}_3$ . [E] é a posição do par de elétrons livres e [OM] a do óxido modificador [25], Adaptado. ....	23
Figura 3. Polimorfismos do $\text{TeO}_2$ : (a) $\alpha\text{-TeO}_2$ ; (b) $\beta\text{-TeO}_2$ ; (c) $\gamma\text{-TeO}_2$ . O átomo de Te está representado pelas esferas maiores e o comprimento das ligações em Å. Adaptado [30]. ....	25
Figura 4. Evolução do processo de cristalização vítrea (a) formação de núcleos (b) crescimentos cristalinos a partir dos núcleos (c) microestrutura de uma vitrocerâmica [9]. ....	26
Figura 5. Efeito da temperatura sobre as taxas de nucleação e crescimento de cristais em um vidro [31] [33]. ....	27
Figura 6. Ciclo de processamento controlado de um material vitrocerâmico [35]. ....	28
Figura 7. Variação da energia livre ( $\Delta G$ ) em função do raio (r) [9], adaptado. ....	30
Figura 8. Esquema hipotético de uma nucleação heterogênea, onde (H) representa o agente nucleante, (S) o núcleo cristalino (Fluido 1), (L) a massa fundida (Fluido 2) e ( $\theta$ ) o ângulo de contato relacionado com as interações entre moléculas na gota de líquido (forças coesivas) e a superfície sólida (forças adesivas) [9]. ....	32
Figura 9: Diagrama de classificação dos materiais ferroelétricos no rol dos materiais dielétricos [75], adaptado. ....	40
Figura 10: Diagrama de classificação das estruturas cristalinas [75]. ....	41
Figura 11: Estrutura Perovskita $\text{ABO}_3$ [79]. ....	42
Figura 12: Célula unitária da estrutura perovskita do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) de simetria cúbica (a) e simetria tetragonal com polarização (P) ascendente (b) e descendente (c), respectivamente [80]. ....	43
Figura 13. Reversão na direção da polarização espontânea em $\text{BaTiO}_3$ por inversão da direção do campo aplicado [81]. ....	43
Figura 14: Transformações de fase do $\text{BaTiO}_3$ , estruturas cristalinas: (a) cúbica ( $t \geq 120^\circ\text{C}$ ), (b) tetragonal ( $5^\circ\text{C} \leq t < 120^\circ\text{C}$ ), (c) ortorrômbica ( $5^\circ\text{C} < t \leq -90^\circ\text{C}$ ) (c) e romboédrica ( $t < -90^\circ\text{C}$ ) [84]. ....	46
Figura 15: Domínios de um material ferroelétricos: (a) em seu estado natural (sem sofrer a ação do campo elétrico (E)); (b) polarizado na direção do campo elétrico ( $E \neq 0$ ) aplicado; (c) com	

polarização remanescente após a retirada do campo elétrico externo ( $E=0$ ) [3] [4], adaptado. .....	47
Figura 16. Representação esquemática dos domínios e paredes de domínios de $90^\circ$ e $180^\circ$ em um ferroelétrico com simetria tetragonal [3] [4]. .....	47
Figura 17: Curva cíclica ideal de uma histerese ferroelétrica [86], adaptado. ....	48
Figura 18: Representação bidimensional da polarização espontânea dipolar em cristais [6]. .	49
Figura 19: Esquema hipotético do comportamento da polarização ( $P$ ) versus campo elétrico ( $E$ ) para materiais no estado paraelétricos (a), ferroelétricos (b) e antiferroelétricos (c). A área em destaque está relacionada a densidade de energia armazenada [87]. .....	50
Figura 20: Comportamento da polarização espontânea de um ferroelétrico normal em função da temperatura [88].....	50
Figura 21: Comportamento das curvas de polarização e permissividade dielétrica em função da temperatura (adaptado) [6]. .....	52
Figura 22: Parâmetros físicos da transição de fase: polarização espontânea, permissividade e o recíproco da permissividade em função da temperatura [94].....	53
Figura 23: Comportamento das curvas de polarização e permissividade real, em função da temperatura, para os três tipos de transição de fase ferroelétrica (adaptado) [6]. .....	54
Figura 24: Curva típica da polarização ( $P$ ) versus campo elétrico ( $E$ ) de um material ferroelétrico normal (a) e (b) relaxor. A área destacada é proporcional a capacidade de armazenamento de energia desses materiais [87]......	55
Figura 25. Esquema da configuração que as chamadas regiões nanopolares (c) podem assumir em um material ferroelétrico normal (I) ou em um relaxor (II) [97].....	56
Figura 26: Esquema representativo (a) de um ferroelétrico normal, onde os <i>clusters</i> apresentam correlação de “longo” alcance e (b) de um ferroelétrico relaxor com <i>clusters</i> fracamente correlacionados [106], adaptada. ....	60
Figura 27. Pormenores do procedimento experimental: (a) almofariz de ágata, (b) cadinho de platina, (c) forno de resistência elétrica de carvão de silício (d) retirada do cadinho, após 30min, a $800^\circ\text{C}$ , (e) aplicação do processo de resfriamento e (f) vidro obtido. ....	63
Figura 28. Aspecto físico das amostras do sistema BTT.....	64
Figura 29. Termograma ideal, obtido à temperatura ambiente, com a identificação dos parâmetros térmicos de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ),	

temperatura máxima do pico exotérmico de cristalização ( $T_p$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) [108], adaptado. ....	66
Figura 30. Esboço dos 12 modos vibracionais que o $BaTiO_3$ tetragonal pode exibir [114], adaptada. ....	71
Figura 31. Representação hipotética da energia histerética, onde área em cinza (área II) indica a energia dissipada ( $Jd$ ) e a área em amarelo (área I) representa a densidade de energia armazenada ( $Jarm$ ), resultante da aplicação do campo elétrico [87], adaptada. ....	74
Figura 32. Termogramas obtidos logo após o <i>quenching</i> das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT. Na figura estão indicadas: a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), a temperatura máxima do pico de cristalização ( $T_p$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ). ....	76
Figura 33. Padrões de DRX das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT tratadas termicamente nas respectivas $T_x$ , descritas na Tabela 5, por até 3h. ....	80
Figura 34. DRX das amostras do sistema BTT tratadas termicamente por 3h em torno das respectivas temperaturas de início de cristalização ( $T_x$ ). ....	81
Figura 35. Espectros Raman do pó comercial de $TeO_2$ (a) e dos vidros do sistema BTT (b), não tratados termicamente, normalizados em relação ao pico máximo e obtidos à temperatura ambiente. ....	83
Figura 36. Espectros Raman dos vidros do sistema BTT, normalizados em relação ao pico máximo e obtidos a temperatura ambiente, que foram deconvoluídos na região entre $350$ e $850\text{cm}^{-1}$ . ....	85
Figura 37. Raman normalizado do pó comercial $BaTiO_3$ _(BT) tetragonal (Aldrich < $3\mu\text{m}$ , 99 %), obtido à temperatura ambiente. ....	86
Figura 38. Evolução dos espectros Raman normalizados da amostra 85BTT a partir de seu estado natural e tratado termicamente por até 3h em torno da $T_x$ . ....	88
Figura 39. Evolução dos espectros Raman normalizados da amostra 80BTT a partir de seu estado natural e tratado termicamente por até 3h em torno da $T_x$ . ....	88
Figura 40. Evolução dos espectros Raman normalizados da amostra 75BTT a partir de seu estado natural e tratado termicamente por até 3h em torno da $T_x$ . ....	89
Figura 41. Espectros de absorção óptica dos vidros do sistema em condição natural, não tratados termicamente, obtidos à temperatura ambiente. ....	91

Figura 42. Valor do gap óptico indireto ( $E_i$ ) e direto ( $E_d$ ) dos vidros do sistema BTT estimados pelo modelo de Tauc.....	93
Figura 43. Energia de Urbach ( $E_U$ ) das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT, obtida através do gráfico do logaritmo natural do coeficiente de absorção ( $\ln\alpha$ ) versus a energia do fóton, $h\nu$ (eV). .....	95
Figura 44. Curva cíclica de histerese das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT, tratadas termicamente por 3h na $T_x$ , obtida a temperatura ambiente (5Hz) e sob a ação de um campo elétrico de $35 \text{ kV.cm}^{-1}$ . .....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resistência relativa de alguns vidros, vitrocerâmicas e cerâmicas convencionais [36]. .....	28
Tabela 2. Sistemas vitrocerâmicos e suas fases cristalinas [66]. .....	38
Tabela 3. Propriedades físicas dos reagentes óxidos, utilizados na síntese do sistema vítreo BTT [107] .....	63
Tabela 4. Massa (g) para cada uma das composições estudadas do sistema BTT .....	64
Tabela 5. Propriedades térmicas obtidas a partir das curvas de DTA .....	79
Tabela 6. Fases cristalinas identificadas de acordo com as cartas de dados ICSD, em relação ao padrão de DRX obtido para as amostras do sistema BTT, após tratamento térmico por 3h ...	82
Tabela 7. Frequências Raman relativas ao $\alpha$ -TeO <sub>2</sub> e as bandas de maior amplitude dos vidros do sistema BTT.....	85
Tabela 8. Frequências Raman (cm <sup>-1</sup> ) referentes aos polimorfos do TeO <sub>2</sub> : $\alpha$ -TeO <sub>2</sub> e $\gamma$ -TeO <sub>2</sub> e do BaTiO <sub>3</sub> tetragonal localizados nos espectros das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT, tratadas termicamente por 3h em torno das respectivas temperaturas de início de cristalização (T <sub>x</sub> )...	90
Tabela 9. Energia de Urbach ( $E_u$ ), Energia de <i>gap</i> indireto ( $E_i$ ), índice de refração ( $n$ ), eletronegatividade óptica ( $\Delta\chi^*$ ), polarizabilidade eletrônica ( $\alpha_{O^{2-}}$ ) e basicidade óptica ( $\Lambda$ ), determinadas empiricamente para as amostras 85, 80, 75BTT. ....	96
Tabela 10. Valores obtidos para as densidades de energia armazenada ( $J_{arm}$ ), dissipada ( $J_d$ ) e eficiência ( $\eta$ ) relativas às composições 80BTT e 75BTT.....	98

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	17
I. INTRODUÇÃO .....	17
1.1 Materiais ferroelétricos .....	17
1.2 Materiais vítreos .....	18
1.3 Objetivos .....	19
1.4 Justificativa .....	20
CAPÍTULO II.....	22
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	22
2.1 Vidros à base de TeO <sub>2</sub> .....	22
2.1.1 Polimorfismo do TeO <sub>2</sub> .....	24
2.2 As vitrocerâmicas.....	25
2.3 Nucleação e crescimento de cristais.....	27
2.3.1 Nucleação homogênea .....	29
2.3.2 Nucleação heterogênea.....	32
2.3.3 Crescimento de cristais .....	34
2.4 Vitrocerâmicas transparentes .....	36
2.5 Classificações das estruturas cristalinas.....	40
2.5.1 A ferroeletricidade .....	41
2.5.2 Materiais ferroelétricos normais (ou clássicos).....	50
2.5.3 Materiais ferroelétricos relaxores.....	54
CAPÍTULO III .....	62
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	62
3.1 Materiais e métodos .....	62
3.2 Técnicas de caracterização.....	66
3.2.1 Análise térmica diferencial (DTA).....	66
3.2.2 Difração de raios-X (DRX).....	67

3.2.3 Espectroscopia Raman (ER) .....	68
3.2.3.1 Modos vibracionais .....	70
3.2.4 Absorção óptica (AO) .....	72
3.2.5 Histerese ferroelétrica .....	73
CAPÍTULO IV .....	76
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	76
4.1 Propriedades térmicas – (DTA) .....	76
4.2 Propriedades estruturais .....	79
4.2.1 Difração de raios-X – (DRX) .....	79
4.2.2 Espectroscopia Raman – (ER) .....	83
4.4 Propriedades ópticas – (AO) .....	91
4.5 Propriedades ferroelétricas – (Ciclo de histerese).....	97
CAPÍTULO V .....	99
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	99
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	101
APÊNDICE A: vidros e cinética de cristalização .....	112
1. Vidros .....	112
1.1 Formação vítrea.....	113
1.2 Temperatura de transição vítrea .....	117
2. Cinética de cristalização .....	119
3. Referências bibliográficas do apêndice .....	126

## CAPÍTULO I

### I. INTRODUÇÃO

#### 1.1 Materiais ferroelétricos

A investigação da ferroeletricidade em vitrocerâmicas se apresenta com razoável demanda no sentido de explorar as potencialidades ferroelétricas em meio aos diferentes sistemas vítreos possíveis. Nesse rol, torna-se pertinente compreender as associações das propriedades dos sistemas a base de telúrio, em face aos diversos comportamentos exibidos por nanocristais ferroelétricos. Assim, vale ressaltar que os ferroelétricos são materiais dielétricos pertencentes a uma classe de materiais cristalinos polares que apresentam, para um intervalo de temperatura, polarização espontânea. Sua intrigante característica é a capacidade de reverter essa polarização mediante a aplicação de um campo elétrico externo alternado. Podem ainda ser encontrados em quatro tipos de configurações estruturais, em relação à célula unitária do cristal, onde são observadas estruturas cristalinas do tipo tungstênio-bronze, pirocloro, camadas de bismuto e octaedros de oxigênio [2] [3].

Neste contexto, grupo dos octaedros de oxigênio, representados pelas perovskitas, tem despertado interesse devido suas potencialidades em aplicações tecnológicas. Essa estrutura possui fórmula química  $ABO_3$ , com A e B como cátions metálicos e O sendo o oxigênio. Ressalta-se que os íons de metais do sítio B, que possuem a camada  $d$  desocupada, permitem formar ligações covalentes de caráter direcional com os íons de oxigênio. Essa propriedade pode levar a uma distorção na cela unitária com o deslocamento relativo dos átomos. Por conseguinte, se rompe o equilíbrio estabelecido no centro de cargas – por meio da formação de dipolos elétricos – e a ferroeletricidade é revelada [2] [3] [4].

Nos materiais ferroelétricos o centro de cargas positivas não coincide com o centro de cargas negativas, o que dá origem aos dipolos intrínsecos. Entretanto, pelas posições aleatórias desses dipolos, as contribuições de momento de dipolo se anulam do ponto de vista macroscópico. Ao aplicar um campo elétrico externo suficiente para provocar torques nos dipolos, ocorre uma orientação dos mesmos no sentido do campo e o efeito da polarização aparece. Mesmo após a retirada do campo elétrico aplicado, uma relativa polarização remanescente pode ser observada. A curva de polarização dos materiais ferroelétricos se comporta como uma função não linear do campo elétrico aplicado; particularmente denominada

de ciclo de histerese ferroelétrica. Tais curvas denotam informações específicas de cada material, sendo que em ferroelétricos clássicos observa-se uma curva mais ampla e de elevada polarização remanescente, quando comparada aos ferroelétricos relaxores que possuem curva de histerese mais estreita [2] [3] [5].

Outro comportamento típico nos ferroelétricos clássicos está relacionado à anomalia que ocorre nas proximidades da temperatura de transição (temperatura de Curie), onde são percebidas transições de primeira ou de segunda ordem. Nos ferroelétricos relaxores, não existe uma única temperatura que define o instante da transição (ferroelétrica para a paraelétrica), mas um intervalo de temperatura pelo qual o fenômeno se estende. Nesse caso, observa-se uma temperatura de máxima permissividade ( $T_m$ ), com a singularidade na permissividade dielétrica relativamente mais larga, sem um pico pronunciado. Desse modo, o ferroelétrico relaxor é caracterizado por apresentar uma transição de fase difusa (TFD), onde as curvas de permissividade dielétrica são dependentes da frequência do campo aplicado [6].

## 1.2 Materiais vítreos

Os materiais vítreos, por sua vez, reservam sua importância desde o início da história das civilizações, sendo um dos materiais mais antigos já conhecidos pelo homem. Acredita-se que os primeiros objetos de vidro produzidos pelo homem datam do ano 7000 a 4000a.C. e foram encontrados no Egito e na Mesopotâmia. Outrossim, nos tempos pré-históricos, vidros naturais semelhantes às obsidianas vulcânicas eram utilizados na fabricação de pontas de lanças, de facas e de outras ferramentas de corte. Com o advento da modernidade, receberam destaque às aplicações no campo das tecnologias (com base na microeletrônica e fotônica), construção civil, indústria aeroespacial, materiais bioativos [7].

A ciência dos vidros esteve amparada por notáveis colaboradores como, por exemplo, o cientista e industrial Otto Schott (1851-1935), inventor dos vidros borossilicatos, Ernst Abbe (1840-1905), professor da Universidade de Jena e Carl Zeiss (1816-1888), que até a Primeira Guerra Mundial manteve um monopólio no campo da ótica, em particular com microscópios. Destarte, o avanço na compreensão das propriedades químicas, físicas, térmicas - um marco de dez anos de progresso (1950-60) - em que se consagrou a Universidade de Jena (na Alemanha) como o maior centro de ciência e engenharia do vidro [8].

Uma das problemáticas no processo de fabricação do vidro relacionava-se com a cristalização vítrea, que até por volta de 1953 era considerada um defeito. Contudo, Donald

Stookey, pesquisador da *Corning Glass Works*, ao estudar a fotonucleação de vidros, percebeu (acidentalmente) que tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas, resultavam em materiais altamente cristalinos com espessura da ordem de  $1\mu\text{m}$ . Descobriu ainda que os agregados metálicos existentes em seus vidros, como pequenas porções de prata, de cobre ou de ouro, serviram como germe ou núcleo ao crescimento de fases cristalinas dentro da matriz vítrea.

O “acidente” de Stookey, o fez pormenorizar o efeito dos tratamentos térmicos nos vidros e, conseqüentemente, descobrir elementos com a ação nucleadora. Assim, em 1960 registrou a patente - US2920971, *Method of making ceranics and products thereof*, onde o  $\text{TiO}_2$  passou a ser reconhecido como agente nucleante à diversos sistemas vítreos. Com a sistematização do processo de devitrificação controlada, novos materiais com baixo coeficiente de expansão térmica e alta resistência foram investigados. Tais materiais ficaram conhecidos como vitrocerâmicas, tendo o seu primeiro produto comercial lançado em 1958 pela *Corning Glass* [8].

De modo geral as vitrocerâmicas são conhecidas por apresentarem relativa facilidade de fabricação, conformação, propriedades como baixos coeficientes de expansão térmica, controle de porosidade, boa aderência aos metais, resistência mecânica, resistividade e rigidez elétrica comparável à alumina. Entre outras possibilidades, permitem desenvolver sistemas para dispositivos que utilizam, por exemplo, as transições internas dos íons terras-raras [9]. Circunstancialmente, às matrizes de teluritos apresentam-se como interessantes hospedeiras de íons opticamente ativos com alta solubilidade, baixas energias de modos vibracionais e transmissão na região do infravermelho (IR). Suas propriedades são promissoras ao desenvolvimento de lasers, amplificadores ópticos [10], às aplicações em eletrônica de baixa potência e optoeletrônica como semicondutores 2D [11].

### 1.3 Objetivos

A realização desse trabalho visa caracterizar a matriz vítrea  $x\text{BaO}-x\text{TiO}_2-(100-2x)\text{TeO}_2$ , para  $x = \{7,5; 10,0; 12,5 \text{ mol}\% \}$ , a partir da formação de nanocristais ferroelétricos (NCsFe)<sub>2</sub>BaTiO<sub>3</sub>, em função da própria estequiometria do sistema.

Neste sentido, objetiva-se de forma específica:

- a) Avaliar as condições adequadas à preparação dos materiais vítreos, a partir de diferentes composições, por meio do método tradicional de fusão e resfriamento;
- b) Aplicar uma programação controlada de tempo e temperatura aos sistemas vítreos, suficientes à formação da fase tetragonal do BaTiO<sub>3</sub>;
- c) Realizar a caracterização térmica e estrutural das amostras, através das técnicas de Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman (ER), Absorção Óptica (AO);
- d) Examinar a resposta ferroelétrica das amostras com a fase do BaTiO<sub>3</sub> tetragonal, mediante a obtenção do ciclo de histerese;
- e) Identificar os resultados mais relevantes, relativamente, à literatura com o propósito de estabelecer crítica e discussão, que permitam o seus devidos registros e publicação;
- f) Contribuir com a comunidade acadêmica ao estabelecer parâmetros fundamentais sobre o intrigante comportamento ferroelétrico, no contexto de vitrocerâmicas à base de TeO<sub>2</sub>.

#### **1.4 Justificativa**

As vitrocerâmicas transparentes, notadamente, com suas respectivas propriedades elétricas, ópticas e de resistência, têm sido objeto de constantes investigações às novas tecnologias. Nessa perspectiva, os sistemas hospedeiros de íons ativos gozam de lugar cativo, em virtude de suas reconhecidas propriedades ópticas. Para tanto, os sistemas vítreos à base de TeO<sub>2</sub> têm sido amplamente estudados e suas potencialidades requerem particular atenção às novas vitrocerâmicas. A busca por materiais mais eficientes, tal como, àqueles de arquitetura de cristal único e o desenvolvimento de capacitores de alta densidade de energia, torna sugestivo explorar as propriedades ferroelétricas nas cerâmicas de vidro [9] [12].

Notadamente, o BaTiO<sub>3</sub> apresenta índices de refração próximos aos obtidos para os teluritos, com a possibilidade de gerar segundo e terceiro harmônico [13]. Neste contexto,

formar nanocristais ferroelétricos, a partir da estequiometria do material em estudo, pode revelar um interessante desafio à demanda tecnológica. Os teluritos apresentam, relativamente, propriedades como baixa temperatura de fusão e natureza não higroscópica. Além disso, ganhos nas propriedades térmicas, ópticas e dielétricas de materiais com base em  $\text{TeO}_2$  têm sido registrados [12].

As vitrocerâmicas de sistemas hospedeiros de íons opticamente ativos (terras-raras), com alta solubilidade para estes íons, que apresentam baixas energias de modos vibracionais completam requisitos à demanda tecnológica por lasers ou amplificadores ópticos que operam em regiões específicas do espectro [14]. É imperativo ressaltar que sistemas a base de  $\text{TeO}_2$  são propensos a geração de segundo e terceiro harmônicos [15], têm possibilitado a dopagem com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  com resultados expressivos de emissões de conversão ascendente vinte vezes a do vidro original, em torno de 550 nm [16].

Em consonância, as vitrocerâmicas ferroelétricas são materiais com forte viés à exploração tecnológica [9] [17] [18], pois reservam, sobretudo, importância à dispositivos electro-ópticos, eletroluminescentes, de lasers de alta potência, circuitos integrados ópticos, óptica adaptativa, ressonador óptico, micro-ondas, dispositivos piroelétricos e piezoelétricos, tecnologia LTCC, dentre outras, tal como, aplicações em dispositivos eletrônicos de potência e optoeletrônicos (de curto comprimento de onda) aplicadas à tecnologia de semicondutores 2D [11] [19] [20] .

## CAPÍTULO II

### 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo é dedicado à apresentação dos fundamentos teóricos que circundam os materiais vítreos e os ferroelétricos. Particular atenção será dada tanto à natureza dos vidros teluritos tal como a estrutura perovskita do titanato de bário tetragonal. Ter-se-á uma revisão de tópicos concernentes à nucleação, crescimentos de cristais, envolvidos na conformação de vitrocerâmicas a base de  $\text{TeO}_2$ .

#### 2.1 Vidros à base de $\text{TeO}_2$

À revelia dos formadores convencionais, o átomo de telúrio (IV) possui um par eletrónico de elétrons livres [ $E = 5s^2$ ], que completa a unidade estrutural elementar [ $(\text{TeO}_4) E$ ] de bipirâmides trigonais (tbp's), chamada de disfenóide (Figura 1). Nessas tbp's, as ligações Te–O possuem dois átomos de oxigênio ( $O_{\text{eq}}$ ) em posição equatorial com ligações mais curtas (covalente) e dois átomos de oxigênio ( $O_{\text{ax}}$ ) em posição axial com ligações mais longas [21] [22].

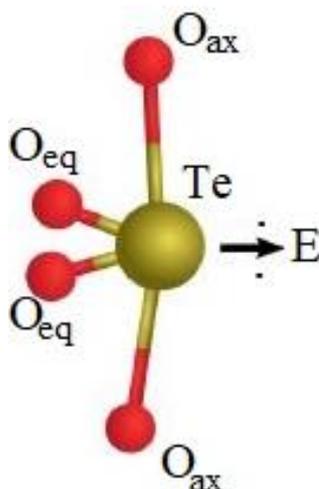


Figura 1. Unidade estrutural básica  $\text{TeO}_4$  (disfenóide). Os dois círculos pequenos em [E] representa o par de elétrons livres [23], adaptado.

Na formação do vidro, o disfenóide poderá sofrer alterações estruturais a depender do aumento da concentração ou porção do modificador de rede empregado. Sabe-se que a ação dos

óxidos modificadores - tais como: BaO, TiO<sub>2</sub>, ZnO, PbO, Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, CaO - é suficiente para enfraquecer (estirar) ou até mesmo romper as ligações Te-<sub>ax</sub>O, das estruturas *tbp*'s, e com isso formar vidros teluritos [24].

No caso hipotético da Figura 2, dois disfenóides são atacados por um óxido modificador (OM) (Figura 2a) ao iniciar o processo de clivagem na rede. O estiramento da ligação O<sub>ax</sub>-Te, leva a formação das unidades TeO<sub>3+1</sub> (Figura 2b) e, conseqüentemente, da pirâmide trigonal (*tp*) TeO<sub>3</sub> (Figura 2c), que apresenta uma ligação do tipo Te=O. Deveras, a ruptura das ligações das *tbp*'s reduz a conectividade da rede, provocam novas configurações estruturais com NBO's, presença de buracos e defeitos [25]. Por outro lado, sabe-se que é possível induzir a reparação dos octaedros de TeO<sub>2</sub>, com a recombinação estrutural da rede, ao se utilizar na estequiometria metais de transição como o Ti<sup>4+</sup> [26].

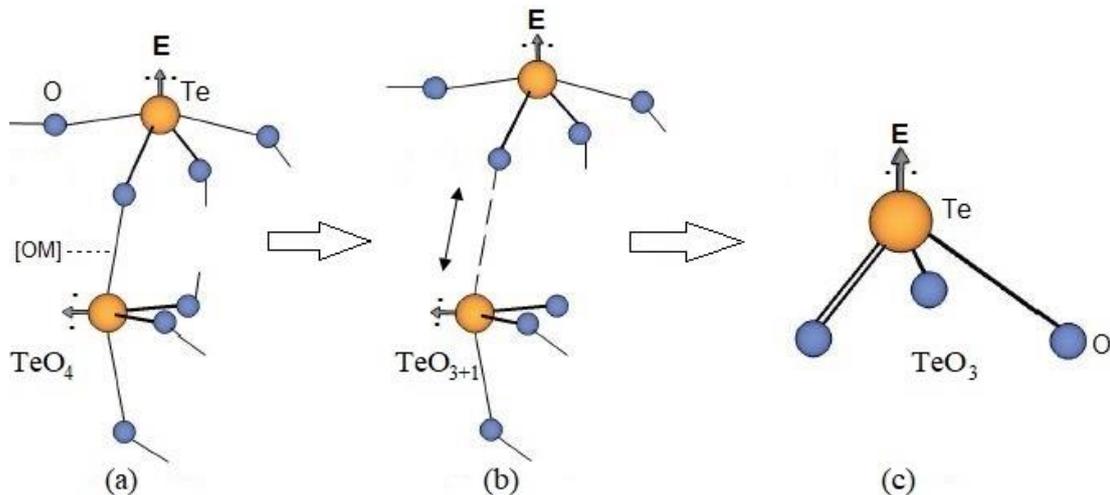


Figura 2. Estruturas (a) TeO<sub>4</sub> (b) TeO<sub>3+1</sub> e (c) TeO<sub>3</sub>. [E] é a posição do par de elétrons livres e [OM] a do óxido modificador [25], Adaptado.

Estudos recentes sugerem que a própria estrutura do vidro e, em específico, a natureza das ligações Te-O-Te tem sido responsável, juntamente com o seu par de elétrons livres, pela gama de propriedades dos vidros teluritos [27]. Em última análise, os vidros à base de óxido de telúrio estão entre os mais promissores candidatos à integração em dispositivos ópticos não lineares, como sistemas de frequência de conversão ascendente e comutadores ópticos de alta velocidade, uma vez que exibem boas propriedades ópticas lineares e não lineares [18]. Em particular, sua suscetibilidade óptica de terceira ordem ( $\chi^3$ ) está entre as mais altas dos vidros óxidos sendo, por exemplo, 50 a 100 vezes maior do que a dos vidros a base de SiO<sub>2</sub>. Além

disso, resultados iniciais sobre os estudos do  $\beta$ -TeO<sub>2</sub>, mineral de monocamada (2D), tem chamado a atenção por apresentarem alta estabilidade (térmica e dinâmica) e *gap* direto ( $\sim 3,70$  eV) suficiente à mobilidade de elétrons ( $\sim 1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e de buracos ( $\sim 900 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [11].

Ressalta-se que óxidos podem ser considerados formadores de vidro, ao apresentarem valores de eletronegatividade na escala de Pauling de 1.7-2.1. Neste sentido, o telúrio possui eletronegatividade igual a 2,1, tal como, o boro e o silicato que possuem valores de eletronegatividade iguais a 2,0 e 1,8, respectivamente. Sobretudo, os materiais com base em TeO<sub>2</sub> se destacam por possuírem propriedades relativas à estabilidade mecânica, durabilidade química, considerada transparência. Como características intrínsecas apresentam alta transmissão da faixa ultravioleta (UV) para infravermelho (IV), ampla transparência óptica nas regiões de infravermelho próximo e médio, baixa temperatura de transição vítrea ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ), baixa energia de fônon ( $\sim 600\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ ), natureza não higroscópica e interessante solubilidade de íons terras raras [28].

De toda sorte, são possíveis de serem obtidos pelo método tradicional de fusão e resfriamento, a temperaturas relativamente baixas ( $< 950^\circ\text{C}$ ), principalmente, quando adicionados a outros óxidos [29]. Também são reconhecidos por apresentarem condições estruturais favoráveis à geração de segundo e terceiro harmônicos, alta permissividade dielétrica ( $\sim 13\text{-}35$ ), altos índices de refração ( $\sim 2$ ) [10].

### 2.1.1 Polimorfismo do TeO<sub>2</sub>

A estrutura TeO<sub>2</sub> é conhecida por apresentar estrutura polimórfica devido à natureza de seu par de elétrons não ligantes em sua camada de valência. Revelando duas fases mais estáveis do tipo  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> paratelerito ( $D_4^4, P4_12_12$ ) e  $\beta$ -TeO<sub>2</sub> telurito ( $D_{2h}^{15}, P_{bca}$ ) de simetrias tetragonal e ortorrômbica, respectivamente. Sabe-se que o paratelerito representa o polimorfismo de maior estabilidade termodinâmica, enquanto o telurite é a forma mineral (natural) do TeO<sub>2</sub>; que pode se transformar em  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> durante o aquecimento. Além disso, outros polimorfismos como o metaestável  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> ( $D_2^4, P2_12_12_1$ ) de estrutura ortorrômbica, têm sido sintetizados e identificados por difração de raio-x, a partir de vidros teluritos recristalizados [22] [27]. No  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, cadeias infinitas de TeO<sub>4</sub> formam uma estrutura tridimensional com os átomos de oxigênio ligados a dois átomos de Te. Cada átomo de Te é coordenado com quatro átomos de oxigênio, dois átomos equatoriais mais próximos (1,88 Å) e dois átomos axiais mais distantes

(2,12 Å) (Figura 3a). Os ângulos formados pelas ligações  $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te}$  e  $\text{Te}_{\text{-ax}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$  medem respectivamente  $103,4^\circ$  e  $168,0^\circ$ . Em contraste ao  $\alpha\text{-TeO}_2$ , os disfenóides cristalinos do  $\beta\text{-TeO}_2$  tem uma estrutura em camadas ao longo do plano  $ac$  (2D), com distância entre camadas na ordem de 3 Å. Possuem duas ligações axiais mais longas (2,07 e 2,15 Å) e duas ligações equatoriais mais curtas (1,88 e 1,89 Å); as quatro ligações  $\text{Te-O}$  diferem entre si no comprimento (Figura 3b). Nesse caso, os ângulos formados pelas ligações  $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te}$  e  $\text{Te}_{\text{-ax}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$  medem respectivamente  $98,8^\circ$  e  $165,9^\circ$  [27].

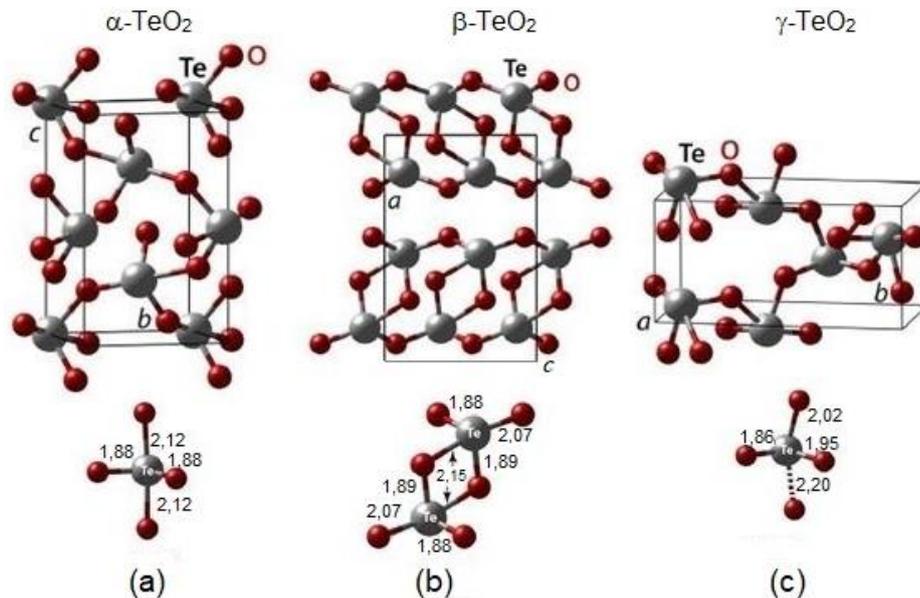


Figura 3. Polimorfismos do  $\text{TeO}_2$ : (a)  $\alpha\text{-TeO}_2$ ; (b)  $\beta\text{-TeO}_2$ ; (c)  $\gamma\text{-TeO}_2$ . O átomo de Te está representado pelas esferas maiores e o comprimento das ligações em Å. Adaptado [30].

Por fim, o polimorfo metaestável  $\gamma\text{-TeO}_2$ , constitui uma rede de disfenóides que compartilham vértices de oxigênio. Suas unidades estruturais  $\text{TeO}_4$  possuem três ligações mais curtas ( $\leq 2,02$  Å) e uma mais alongada ( $\sim 2,2$  Å) do que as outras (Figura 3c). Suas ligações  $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te}$  e  $\text{Te}_{\text{-ax}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$  possuem ângulos de medida  $101,5^\circ$  e  $153,6^\circ$ , respectivamente. Nesse caso, a estrutura de rede pode ser vista como cadeias poliméricas de unidades  $\text{TeO}_3$ , devido à presença dessa ligação mais estirada [27].

## 2.2 As vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas são materiais cerâmicos formados por meio de tratamentos térmicos adequados, que promovem a nucleação e a cristalização controlada do vidro. Ou ainda, segundo Shelby, “vitrocerâmicas são materiais derretidos e formados usando técnicas e padrões para a

fabricação do vidro, seguido de um tratamento térmico para produzir um material com propriedades que são diferentes das do vidro original [31]”. A depender da composição, entre as diversas propriedades que as cerâmicas de vidro podem apresentar, relativamente aos materiais cerâmicos convencionais, destacam-se o baixo coeficiente de expansão térmica ( $\sim 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), resistência mecânica, durabilidade química, baixa condutividade elétrica, capacidade de armazenamento de energia, ausência ou baixa porosidade e a possibilidade de se fabricar peças com formato complexo e alto grau de acabamento superficial [9] [31].

Ao se produzir um vidro, embriões (aglomerados) estão em constantemente processo de formação, sendo criados ou destruídos de acordo com flutuações estruturais produzidas por agitação térmica. Esses embriões constituem o sistema inicial para o desenvolvimento de regiões organizadas [32], que em condições adequadas atingem certo tamanho crítico, a partir do qual passam a desenvolver uma nova fase cristalina denominada de núcleo. O critério fundamental para a evolução do processo de cristalização (Figura 4) reside numa nucleação eficiente, pois permite o desenvolvimento de grãos finos, orientados aleatoriamente, geralmente, sem espaços vazios ou microfissuras [9].

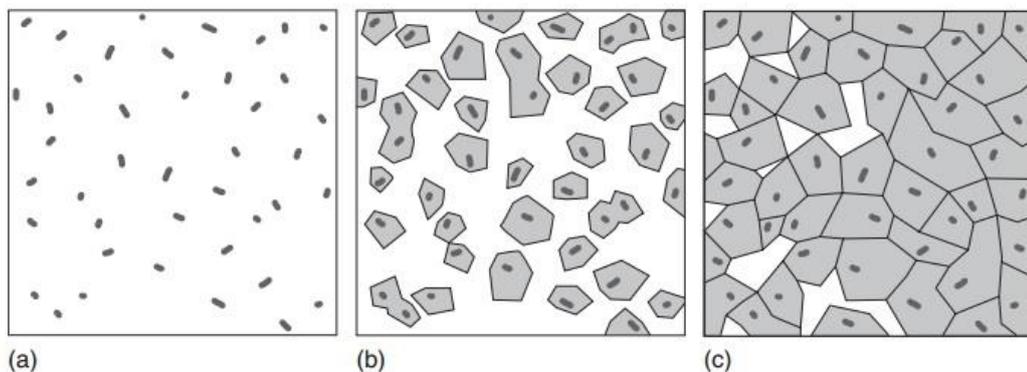


Figura 4. Evolução do processo de cristalização vítrea (a) formação de núcleos (b) crescimentos cristalinos a partir dos núcleos (c) microestrutura de uma vitrocerâmica [9].

O fenômeno da nucleação, seguido de crescimento cristalino, exibe uma relação de dependência com a temperatura. Neste sentido, Stookey (1959) foi um precursor no preparo de vitrocerâmicas ao utilizar fosfatos ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e outros óxidos, tais como:  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CrO}_3$  como agentes de nucleação. A nucleação pode ser compreendida como homogênea quando tem origem específica nos próprios constituintes do fundido, de forma espontânea e aleatória apresenta a mesma composição química, com características estrutural e energética da fase cristalina a ser desenvolvida. Por outro lado, ocorre uma nucleação heterogênea em

consequência de superfícies e interfaces pré-existent, das impurezas (agentes nucleantes), imperfeições e, até mesmo, devido a irregularidades nas paredes do próprio cadinho de fusão [32]. Nesta perspectiva, tanto a composição química do vidro, como o controle das condições térmicas e temporais do tratamento térmico, são primícias para obter o material vitrocerâmico desejado [9].

### 2.3 Nucleação e crescimento de cristais

A dependência da temperatura a qual estão submetidas a nucleação e o crescimento de cristais, representada hipoteticamente na Figura 5, indica que baixas taxas de crescimento cristalino (ou de nucleação) favorecem a formação vítrea [33]. Todavia, se essas taxas forem altas com relativa superposição entre as curvas (área hachurada), a cristalização dificilmente poderá ser evitada.

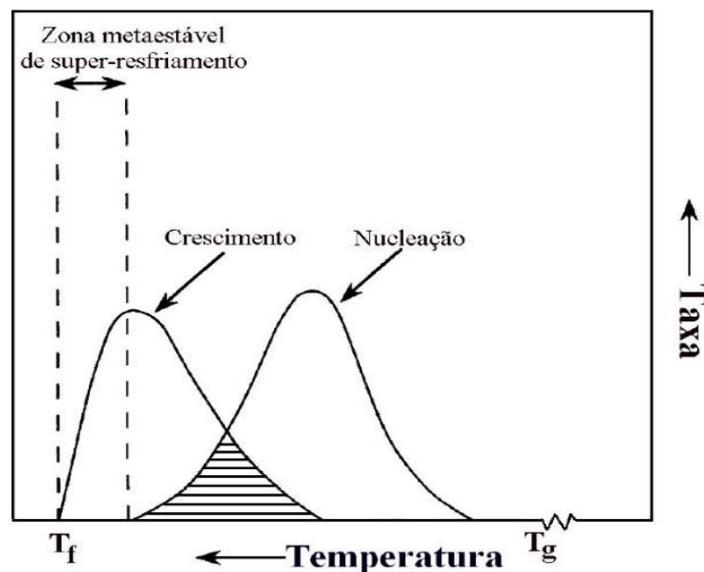


Figura 5. Efeito da temperatura sobre as taxas de nucleação e crescimento de cristais em um vidro [31] [33].

Ressalta-se que as velocidades de resfriamento aplicadas na região definida como zona metaestável (região de Ostwald-Miers) do líquido super-resfriado, também poderão evitar a cristalização se forem suficientemente altas. Destarte, o referido modelo idealizado serve à nucleação homogênea, que na prática é difícil de ser comprovada, uma vez que nesse caso a energia de ativação de difusão é relativamente elevada, mesmo ao se considerar altas temperaturas [9] [34]. A cristalização de vidros proporciona vantagens como a possibilidade de

modelar propriedades estruturais específicas, ao buscar por novos materiais vitrocerâmicos. O ciclo de processamento de uma vitrocerâmica, sob condições controladas de tempo e temperatura, está sintetizado no esquema da Figura 6 onde  $T_f$ ,  $T_c$ ,  $T_n$  e  $T_r$  representam, respectivamente, as temperaturas de fusão, cristalização, nucleação e recozimento [35].

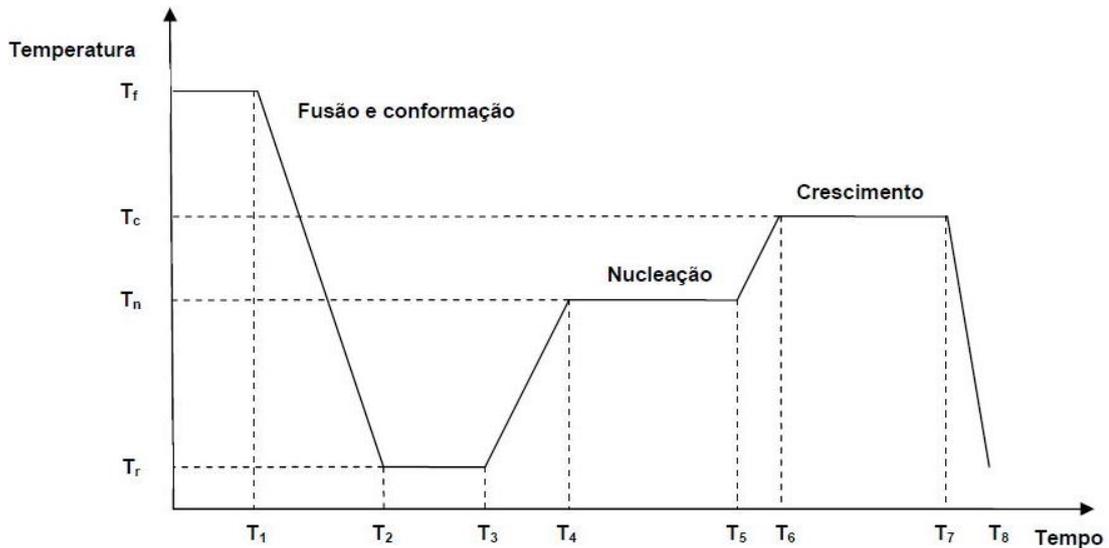


Figura 6. Ciclo de processamento controlado de um material vitrocerâmico [35].

Os materiais vitrocerâmicos reservam a vantagem de usufruir da mesma técnica de trabalho empregada na fabricação dos vidros, portanto, são materiais que suportam uma gama de distintos elementos em suas composições. Tal possibilidade é interessante tanto economicamente como do ponto de vista operacional, pois permite avançar no controle estrutural à revelia das técnicas clássicas de fabricação de uma cerâmica comum [9]. Conforme a comparação de Paul (1990), apresentada na Tabela 1, se pode inferir que a complexidade estrutural conseguida a partir das vitrocerâmicas, tem garantido a sua maior resistência quando comparada a vidros e materiais cerâmicos convencionais [36].

Tabela 1. Resistência relativa de alguns vidros, vitrocerâmicas e cerâmicas convencionais [36].

Material	Módulo de ruptura (KPa)
Vidros	6 a 7 ( $\times 10^{-2}$ )
Vitrocêramica	69 a 345
Porcelana	69 a 83
Porcelana Vidrada	83 a 137

De acordo com Zarzycki (1991), sob condições favoráveis, qualquer vidro pode ser convertido em vitrocerâmica, primordialmente na presença de agentes nucleante e tratamentos térmicos apropriados [32]. Neste contexto, Zanotto (1996) ressalta que o controle microestrutural, inerente ao processo, é uma ferramenta que possibilita obter diferentes materiais e certo controle das propriedades almeçadas [37]. A aplicação de tratamentos térmicos em vidros, onde se controla o tempo e a temperatura, tem se mostrado uma técnica particular que permite o controle da cristalização e da possível fase vítrea residual. A razão entre as diferentes fases, por vezes exerce uma influência marcante sobre a gama de propriedades que as vitrocerâmicas podem apresentar. Neste tocante, merece atenção as composições que permitem obter relativa difusão de íons, resistência mecânica, modos de propagação de fraturas, estabilidade química, transparência à radiação visível, biocompatibilidade [36].

Seguramente, o controle composicional aliado a tratamentos térmicos adequados, têm possibilitado as diversas aplicações vitrocerâmicas. Neste rol, merecem destaque as tecnologias com base em cerâmicas cosinterizadas – LTCC (*Low Temperature Co-Fired Ceramics*) [19], voltadas à dispositivos microeletrônicos multicamadas [20], à fabricação de substratos de discos rígidos, espelhos de telescópios gigantes, fibras de vidros de alta eficiência [13]. Também merece atenção os materiais vítreos bioativos com função regenerativa tecidual, aplicados ao tratamento de câncer, fabricação de implantes, prótese, no tratamento tanto da hipersensibilidade dentinária como de outras diferentes afecções bucais [17].

Outra clássica aplicabilidade desses materiais se relaciona a produção de materiais de considerada resistência mecânica, com aplicações que se estendem desde a construção civil à utensílios e eletrodomésticos [38] [39]. No que tange ao estudo das vitrocerâmicas ferroelétricas, a tecnologia das cerâmicas eletrônicas tem buscado, entre outros, materiais dielétricos com alta capacidade de armazenamento de energia [13], explorar a ferroeletricidade associada às matrizes transparentes com vistas às aplicações em dispositivos eletro-ópticos, eletroluminescentes, na fabricação de peças eletrônicas para lasers de alta potência, mostradores de cristal líquido, circuitos integrados ópticos, óptica adaptativa, ressonador óptico, micro-ondas, geração de segundo e terceiro harmônico, dispositivos piroelétricos [40].

### **2.3.1 Nucleação homogênea**

A teoria clássica da nucleação fornece a base comumente utilizada para descrever o processo inicial de formação cristalina em materiais amorfos. Em síntese, a nucleação envolve

a formação inicial de uma fase mais ordenada denominada de embrião. Por sua vez, os embriões que atingem determinado tamanho crítico, se desenvolvem espontaneamente em uma partícula maior e estável, que são os chamados núcleos. Vale lembrar que a nucleação pode ser classificada como superficial (considerada heterogênea) ou volumétrica (homogênea ou heterogênea), a depender da origem dos primeiros núcleos formados [9] [31].

Na nucleação superficial, os embriões se desenvolvem preferencialmente na superfície com direção ao volume do material, em grande parte devido a presença de defeitos ou trincas superficiais. Em contrapartida, a nucleação homogênea acontece com igual probabilidade de formação dos núcleos para qualquer parte de volume do material. Com base nos trabalhos de Meyer (1968) e de Volmer (1939), admite-se que ao se formar a fase mais estável (cristalina) certa quantidade de energia livre (energia livre de Gibbs) à cristalização ( $\Delta G$ ) - que representa a diferença de energia livre volumétrica entre a fase original e a fase nucleada - é liberada. Desse modo, espera-se que uma condição de estabilidade ( $\Delta G < 0$ ) para a formação da fase cristalina seja necessária, pois para  $\Delta G > 0$  o sistema experimenta a instabilidade. Nessa perspectiva, o comportamento da energia livre total envolvida na formação do núcleo, também pode ser explorado a partir do esquema hipotético da Figura 7 [9].

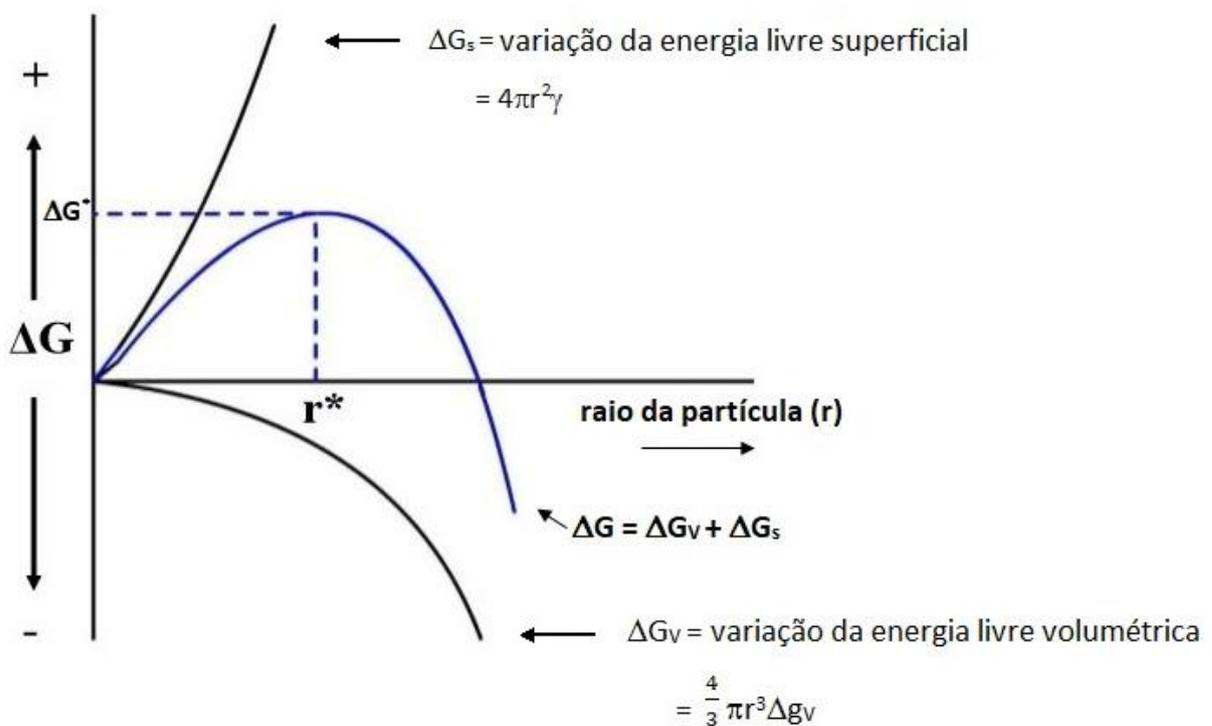


Figura 7. Variação da energia livre ( $\Delta G$ ) em função do raio (r) [9], adaptado.

Ao assumir que o núcleo possui uma geometria esférica com raio  $r$ , se faz necessário considerar a existência de uma energia livre interfacial ( $\gamma$ ) que é positiva e está relacionada a fronteira entre as fases [34]. Tal contribuição está descrita na Equação 1, em produto pela área superficial do núcleo, onde  $\Delta G$  representa o resultado total dessa contribuição com a variação da energia livre por unidade de volume ( $\Delta G_V$ ).

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_V + 4\pi r^2 \gamma + \Delta G_E \quad (1)$$

As considerações sobre o processo de cristalização, permitem que a componente elástica  $\Delta G_E$  possa ser matematicamente desprezada, uma vez que, em associação ao termo quadrático serão suficientemente menores em relação à contribuição cúbica. Nesse caso, se atenderá ao requisito ( $\Delta G < 0$ ) necessário para se desenvolver partículas (embriões) favoráveis ao crescimento, para um dado raio crítico [9]. A diferencial de  $\Delta G$  na variável  $r$ , conforme a Equação 2, revela qual será o valor teórico para esse raio crítico ( $r^*$ ). Portanto, se define na Equação 3 a energia necessária à formação de um núcleo estável (barreira termodinâmica), ao se substituir  $r^*$  na expressão matemática da energia livre total. No ponto de máximo da curva o raio tem certo valor crítico ( $r^*$ ), sendo que para  $r > r^*$  pode ocorrer o crescimento do embrião com redução da energia livre. No caso em que os embriões não superam esse limite de crescimento ( $r < r^*$ ), a consequência será a própria dissolução. [9].

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \rightarrow r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (3)$$

A compreensão das condições de equilíbrio entre a formação ou dissolução de núcleos, em ambientes estacionário e não estacionário, deve se respaldar nos processos cinéticos envolvidos. Em condição estacionária a taxa de reação é invariável com o tempo, enquanto que no estado não estacionário existe a consideração de um lapso temporal, que ocorre antes da taxa de reação a ser atingida [9]. Em última análise, vale lembrar que o processo de relaxação está normalmente ligado ao tempo necessário de ocorrência da difusão molecular, ao se considerar

o movimento de formação de aglomerados [9]. Zanotto e James (1985), ao ponderarem sobre a difusão relacionada com a viscosidade, propuseram a Equação 4 para a taxa de nucleação homogênea ( $I$ ), a partir de ajustes matemáticos na equação de Stokes-Eisten para o caso estacionário. Sendo  $N_v$  é o número de unidades estruturais da fase cristalizada por unidade de volume do líquido (acima da temperatura de transição vítrea),  $\lambda$  é a distância de salto (salto atômico da ordem do parâmetro de rede do cristal),  $K_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $\eta$  a viscosidade [34].

$$I = \frac{N_v K_B T}{3\pi \lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{K_B T}\right) \quad (4)$$

### 2.3.2 Nucleação heterogênea

A formação de núcleos pode ser facilitada devido a presença de regiões energeticamente favoráveis (sítios catalizadores) como: substratos ou superfícies, contornos de grão, partículas de impurezas, discordâncias. Desse modo, esses sítios exercem o papel de agentes nucleantes, ao culminarem em um processo de nucleação heterogênea. Não obstante aos fatores relacionados à variação da energia interfacial e a geometria superficial do embrião, a nucleação heterogênea pode ser ilustrada em meio a relação entre uma fase líquida, o substrato e um agente de nucleação. Onde é essencial que a superfície catalisadora do processo, seja “molhada” pela nova fase nucleada [9] [32]. Na situação hipotética da Figura 8, o agente nucleante ou substrato (H) matem contato (é “molhado”) com a partícula (S) e com a massa fundida (L).

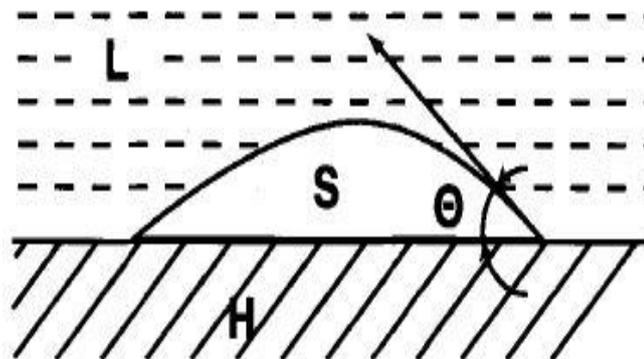


Figura 8. Esquema hipotético de uma nucleação heterogênea, onde (H) representa o agente nucleante, (S) o núcleo cristalino (Fluido 1), (L) a massa fundida (Fluido 2) e ( $\theta$ ) o ângulo de contato relacionado com as interações entre moléculas na gota de líquido (forças coesivas) e a superfície sólida (forças adesivas) [9].

O equilíbrio de forças no momento de encontro das três superfícies é dado pela Equação 5 (relação de Young), onde:  $\gamma_{HL}$  representa a energia interfacial entre o agente nucleante (H) e massa fundida (L);  $\gamma_{SH}$  denota a energia interfacial entre o agente nucleante (H) e o núcleo cristalino (S) e  $\gamma_{SL}$  é a energia interfacial entre o núcleo cristalino (S) e a massa fundida (L) [9].

$$\gamma_{HL} = \gamma_{SH} + \gamma_{SL} \cos \theta \quad (5)$$

Ao tratar o modelo de Young, em relação à nucleação heterogênea, leva-se em conta que uma baixa energia interfacial ( $\gamma_{SH}$ ) é inibidora da formação de cristais. Assim como, uma alta energia interfacial ( $\gamma_{HL}$ ) resulta numa defasagem do coeficiente de expansão térmica com a interface *SH*. Por outro lado, admite-se que ocorrerá a cristalização quando existir certa semelhança entre os parâmetros de rede, dos diferentes núcleos cristalinos que estão sendo criados. Nesse caso, a variação da energia livre ( $\Delta G_H^*$ ), como uma função do ângulo de contato ( $\theta$ ), que representa a barreira termodinâmica à nucleação heterogênea seguirá descrita pela Equação 6 [9].

$$\Delta G_H = \Delta G^* f(\theta), \text{ onde: } f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (6)$$

As considerações sobre ( $\theta$ ), em relação ao núcleo (S) e o substrato (H), poderão indicar a ocorrência ou não dos diferentes tipos de nucleação. Como resultado, a barreira termodinâmica à nucleação heterogênea será menor do que à nucleação homogênea, visto que  $f(\theta) \leq 1$  quando  $0 \leq \theta \leq 180^\circ$ . De modo analítico, as condições a seguir podem trazer luz às possibilidades de nucleação, sob a ótica do ângulo de contato ( $\theta$ ). Ou seja,  $\theta = 180^\circ$  implicará em falta de adesão do núcleo (S) com o substrato (H), o resultado será  $f(\theta) = 1$ . Neste caso, o processo retornará à nucleação homogênea. Quando  $\theta = 0^\circ$ , as condições serão desfavoráveis à nucleação e se  $\theta < 180^\circ$ , os diferentes núcleos com dimensão crítica ( $r^*$ ) serão preferencialmente formados, a nucleação heterogênea acontecerá [9]. As condições de interação entre um líquido super-resfriado e um substrato sólido, por conseguinte, provocou pesquisas a respeito da taxa de nucleação envolvida em processos heterogêneos. À exemplo dessa tratativa, Barsoum (1997) propôs o modelo descrito conforme a Equação 7, onde  $N_s$  indica o número de unidades estruturais do líquido em contato com o substrato (por unidade de área),  $\nu_0$  é a frequência de

vibração fundamental da rede e  $\Delta G_D$  é a barreira cinética à nucleação ou a energia livre de ativação intrínseca à difusão [35] [41].

$$I = N_s v_0 \exp \left[ - \frac{(\Delta G_D + \Delta G^*)}{K_B T} \right] \quad (7)$$

Posteriormente, Fokin (2008) e seus colaboradores, ao revisar o trabalho de Deubener (1993), passaram considerar um tempo ( $\tau$ ) para estabelecer as condições necessárias à formação de aglomerados com tamanhos críticos (Equação 8). Segundo os autores, o cálculo da taxa de nucleação ( $I$ ) em função do tempo ( $t$ ), com base na equação de Collins e Kashchiev para o estado não-estacionário, representa de forma mais precisa a evolução do tamanho dos aglomerados, sendo  $I_{st}$  a taxa de nucleação para o estado estacionário [42] [43].

$$I(t) = I_{st} \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp \left( -m^2 \frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (8)$$

### 2.3.3 Crescimento de cristais

Na tentativa de melhor elucidar o processo de crescimento dos cristais nos vidros, a partir da natureza interfacial líquido-cristal, diferentes modelos foram aventados sob a presunção de que a liberação de calor latente, não altera com significância a temperatura interfacial. Logo, passaram a ser considerados os seguintes casos: (a) crescimento por discordâncias em espiral; (b) crescimento normal (ou contínuo); (c) crescimento por nucleação superficial secundária (bidimensional) [44] [45]. O modelo de crescimento em espiral (parafuso) considera a interface suavemente lisa, apenas com imperfeições em escala atômica. Assim, o crescimento ocorre em sítios gerados pelas discordâncias em espiral que interceptam a interface. A taxa de crescimento de cristais ( $U$ ) é dada pela Equação 9 e a fração de sítios preferenciais ao crescimento ( $f$ ) segue determinada pela Equação 10.

$$U = f \lambda v_0 \exp \left( - \frac{\Delta G_D}{RT} \right) \left[ 1 - \exp \left( - \frac{|\Delta G|}{RT} \right) \right] \quad (9)$$

$$f = \frac{T_f - T}{2\pi T_f} \quad (10)$$

Neste mecanismo, uma discordância em espiral promove uma constante fonte para a adição de cristais, onde o intervalo entre cada espiral corresponde ao raio de um núcleo crítico. Na descrição da Equação 9, o diâmetro médio das unidades moleculares equivalente à distância de salto ou ao parâmetro de rede (dado por  $\lambda$ ). A força motriz termodinâmica à cristalização (diferença entre as energias livres do líquido super-resfriado e da fase cristalina) é dada por  $\Delta G$  que se relaciona a constante dos gases ( $R$ ), a temperatura absoluta ( $T$ ), a frequência de vibração fundamental ( $\nu_0$ ), a barreira cinética à nucleação ( $\Delta G_D$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ). Segundo o mecanismo de crescimento normal, os átomos podem ser adicionados ou retirados da interface, ao levar em conta os processos moleculares individuais como simples processo de ativação por saltos, onde o número de sítios ativos é pouco depende da temperatura.

Em escala atômica, admite-se a interface rugosa com todos os sítios interfaciais ativos (disponíveis a formação de fase), sendo a taxa de crescimento proporcional a velocidade de acréscimo das moléculas do meio. Destarte, ter-se-á uma taxa de crescimento equivalente a fração unitária de sítios referenciais ( $f = 1$ , para a Equação 9) [35]. Tal teoria foi fundamentada no pressuposto de que a interface e o meio, apresentam uma elevada concentração de sítios favoráveis ao crescimento. Nestes sítios, a incorporação das moléculas ocorre de forma contínua na direção normal ao avanço da fase cristalina. Contudo, denota ser uma premissa à evolução do crescimento cristalino quando o líquido e o cristal possuem unidades estruturais equivalentes. Neste interim, o modelo “normal” se mostra restrito a alguns sistemas, pois acredita-se que as imperfeições na interface líquido-cristal sejam os principais responsáveis por originar os sítios energeticamente favoráveis, seguidos de ocupação atômica [46] [47].

Em contraste aos modelos anteriores, tem-se o crescimento por nucleação superficial, onde a interface é considerada relativamente lisa e livre de defeitos. Neste caso, o fenômeno ocorre pela formação e crescimento de um núcleo bidimensional na interface, até que a mesma seja revestida. A taxa de crescimento é descrita pela relação de Burgner e Weinberg, onde  $B$  e  $C$  são requeridos à formação dos núcleos, ao admitir um tempo suficiente de propagação através da interface (Equação 11). Nesta condição, para que o crescimento aconteça é necessário que um ou mais átomos ocupem sítios inicialmente desfavoráveis, dando início a outra camada.

Para tanto, cada camada nucleada cresce independente a partir de uma interface livre de discordâncias (lisa e livre de defeitos), com poucos sítios favoráveis à adição de átomos [48].

$$U = C v_0 \exp\left(-\frac{B}{T\Delta G}\right) \quad (11)$$

Os três modelos clássicos de crescimento estão englobados pela teoria de Cahn [49], sendo o crescimento por discordâncias em espiral e por nucleação superficial as bases para o crescimento superficial, na qual a superfície cristalina avança em pequenas distâncias interplanares. Todavia, no modelo normal tem-se a interface difusa, que proporciona por diversos planos interatômicos uma gradual mudança da fase líquido-cristal. Assim, o que se espera durante o resfriamento é uma transição gradual do crescimento superficial para o volumétrico. Tais considerações levam em conta que uma nítida interface líquido-cristal, implica numa baixa energia de ativação para o sistema e, portanto, o crescimento superficial. De outra forma, o resultado será uma alta energia de ativação, seguida de um contínuo crescimento cristalino (normal), se a interface for difusa [50].

## 2.4 Vitrocerâmicas transparentes

Os diversos estudos sobre a cristalização controlada dos vidros, possibilitaram avanços como a obtenção de vitrocerâmicas transparentes. Há relatos de materiais preparados com uma fração reduzida de óxido formador (da ordem de 5 a 20%), à taxa de nucleação suficiente à cristalização com a mínima dispersão de luz [51]. Diferentes propriedades de ordem dielétrica, óptica, piroelétrica, entre outras, foram descritas em função da dimensão dos cristais formados. Inicialmente, adotou-se o limite de  $\sim 2000 \text{ \AA}$  como premissa para se obter materiais de pouco espalhamento de luz, às baixas temperaturas [52]. Contudo, os avanços significativos sobre as propriedades relativas às vitrocerâmicas se deu a partir da variação composicional dos sistemas, na busca de materiais com índices de refração mais adequado.

Vale destacar a íntima relação entre o controle da nucleação e a cristalização, tal como a história térmica dos vidros. Neste contexto, certos componentes ou agentes de nucleação são fundamentais à promoção de separação de fase e, conseqüentemente, nucleação interna. Dessa maneira, o agente nucleante cumpre o seu papel na medida em que promove a formação de núcleos em condições de desenvolvimento, a partir de adequado tratamento térmico, até atingir

a microestrutura desejada [53]. No tocante às vitrocerâmicas com propriedades ferroelétricas, a literatura permite remontar estudos que se estendem desde 1960, materiais vitrocerâmicas foram obtidos a partir da formação de cristais ferroelétricos de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e de metaniobato de chumbo ( $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ ) [54] [55]. Com efeito, ao se investigar materiais com propriedades eletroluminescentes, Allen e Herczog (1962) desenvolveram uma metodologia para obter materiais vitrocerâmicos transparentes com cristais de niobato de sódio e metaniobato de bário, a partir do sistema  $\text{BaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$  [56]. Desde então, tem sido crescente o interesse nas investigações da ferroeletricidade associada aos materiais vitrocerâmicos. Esta tendência foi confirmada por Borrelli (1965-67) e seus colaboradores, ao investigarem materiais policristalinos transparentes, a base de niobato, que apresentavam o efeito eletro-óptico [57] [58].

Não obstante, Herczog (1964) havia relatado anomalias na permissividade dielétrica, ao variar as composições e o tamanho de grãos, especialmente no intervalo de 0,1 a  $10\mu\text{m}$  em vitrocerâmicas contendo  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal. Neste sentido, ao variar de 0,3 para 0,6 a porção em volume de  $\text{BaTiO}_3$ , no sistema silicato  $x(\text{BaTiO}_3) + (1-x)(\text{BaAl}_2\text{SiO}_2)$ , obteve aumentos na permissividade de 100 para 1200, respectivamente. Concomitantemente em seu estudo, Kokubo (1969) também registrou aumentos consideráveis da permissividade dielétrica, ao promover a variação composicional com maiores porções de cristais de  $\text{BaTiO}_3$  [54] [59]. Tais resultados motivaram a realização de novas pesquisas em matrizes vítreas do tipo alumino-silicato, a partir de outros sistemas com estrutura perovskita, tais como:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{LiNbO}_3$ . Dessa maneira, os sistemas vítreos seguiram investigados mesmo sob composições com estreita região de formação vítrea.

Todorovic (1997) e seus colaboradores conseguiram obter vitrocerâmicas transparentes, contendo  $\text{BaTiO}_3$  com tamanho de grãos de 200-400nm, a partir de sistemas à base de silício (e boro) dopados com flúor [60] [61]. Neste sentido, Varma e seus colaboradores (1996-98) também reportaram boas propriedades elétricas e ópticas em vitrocerâmicas de bismuto, particularmente úteis às aplicações no campo da óptica não linear. Eles conseguiram a precipitação das fases cristalinas vanadato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{VO}_5$ ) e titanato de bismuto ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ), a partir de tratamento térmico adequados nos vidros dos sistemas:  $2x\text{Bi}_2\text{O}_3 - x\text{V}_2\text{O}_5 - (100-3x)\text{SrB}_4\text{O}_7$  (para  $15 \leq x \leq 25$ ) e  $2x\text{Bi}_2\text{O}_3 - 3x\text{TiO}_2 - (1-5x)\text{SrB}_4\text{O}_7$  (com  $x = \{0,10 \text{ e } 0,25\}$ ) [62] [63], respectivamente. Além disso, o caráter relaxor previsto para certos materiais ferroelétricos foi reportado por Guerra e seus colaboradores (2010-11) em seus estudos de

caracterização de vitrocerâmicas do sistema  $40\text{TeO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}20\text{PbO}_2(\text{TBP})\text{-}x(\text{PZT-}60/40)$ . Verificaram ainda que os cristais de PZT incorporados ao sistema, atuaram como agentes de nucleação e promoveram o aumento da permissividade dielétrica do material [64] [65]. A título de exemplo, estão listadas na Tabela 2 diferentes composições vitrocerâmicas (com fase cristalina formada por estrutura perovskita), onde o  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foram adicionados para melhorar as propriedades de cristalização, nucleação e crescimento de cristais das matrizes vítreas [66].

Tabela 2. Sistemas vitrocerâmicos e suas fases cristalinas [66].

Sistemas vitrocerâmicos	Fases Cristalinas
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-TiO}_2$	$\text{BaTiO}_3$
$[\text{SrO.TiO}_2]\text{-}[2\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3]\text{-La}_2\text{O}_3$	$\text{SrTiO}_3$
$\text{PbO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-TiO}_2$	$\text{BaTiO}_3, \text{PbTiO}_3, \text{PbTi}_3\text{O}_7$
$\text{PbO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	$\text{PbTiO}_3$
$\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-TiO}_2$	$\text{BaTiO}_3, \text{PbTiO}_3$
$65[(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{O.TiO}_2]\text{-}25[2\text{SiO}_2\text{.B}_2\text{O}_3]\text{-}10\text{K}_2\text{O}$	$\text{BaTiO}_3, \text{SrTiO}_3, \text{Ba}_2\text{TiO}_4,$ $\text{BaTi}_3\text{O}_7, \text{BaTi}_2\text{O}_5, \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$
$50\text{PbO-}25\text{TiO}_2\text{-}(25\text{-}x)\text{B}_2\text{O}_3\text{-}x\text{SiO}_2$	$\text{PbTiO}_3, \text{PbB}_2\text{O}_4$
$[(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x).\text{TiO}_3]\text{-}2[2\text{SiO}_2\text{.B}_2\text{O}_3]\text{-K}_2\text{O-F}_2\text{O}_3$	$\text{BaSrTiO}_3$
$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x.\text{TiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	$\text{BaSrTiO}_3, \text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Vale destacar, que a possibilidade de se obter materiais vitrocerâmicos transparentes, resulta em baixo coeficiente de espalhamento e de absorção. Para tanto, são fundamentais os critérios de semelhança a respeito dos índices de refração da matriz vítrea residual e das fases cristalinas; bem como dimensões do cristal inferiores ao comprimento de onda da radiação visível. As considerações de Beall e Pinckney (1999), revelaram que ocorre transparências quando um cristal possui cerca de 30nm com diferença de índice de refração de 0,3, desde que a distância entre os cristais não seja maior do que seis vezes o tamanho médio do cristal. Com efeito, a teoria de Rayleigh-Gans (teoria Lorenz-Mie) indica como ideal uma diferença de índice de refração, entre as fases residual (amorfa) e cristalina, menor do que 0,1. Além disso, os autores reportam a transparência em vitrocerâmicas, com partículas menores que 15nm, quando a isotropia óptica nos microcristais for alcançada [67].

No estudo dos sistemas vitrocerâmicos transparentes se faz oportuno tratar daqueles à base de  $\text{TeO}_2$ , pois são materiais que se destacam por registrar consideráveis propriedades ópticas e dielétricas [12]. Esses sistemas são reconhecidos por possibilitarem a geração de segundo e terceiro harmônicos [15] com emissões de conversão ascendente em torno de 550nm, que chegaram a ser vinte vezes maior em relação ao vidro original quando dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  [16]. Portanto, são considerados como bons hospedeiros de íons opticamente ativos (terras-raras), devido às baixas energias de modos vibracionais e alta solubilidade. Indubitavelmente, são materiais que completam os requisitos à demanda tecnológica por lasers ou amplificadores ópticos que operam em regiões específicas do espectro [14].

Eventualmente, os sistemas teluritos reservam propriedades como baixas temperaturas de fusão ( $<900^\circ\text{C}$ ), com possibilidade de conformação pelo método tradicional de fusão e resfriamento, apresentando índices de refração ( $\sim 2$ ) e permissividade dielétrica ( $\sim 13-35$ ) superiores aos vidros silicatos. Além disso, as composições vítreas a base de  $\text{TeO}_2$  permitem explorar propriedades como: alta transmissão da faixa ultravioleta (UV) para infravermelho (IR), ampla transparência óptica nas regiões de infravermelho próximo e médio, baixa temperatura de transição vítrea ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ), baixa energia de fônon ( $\sim 600-850\text{cm}^{-1}$ ) e natureza não higroscópica [9] [18] [29].

Na literatura é possível identificar diversas investigações sobre sistemas à base de telúrio; particularmente, chama a atenção àqueles que a apresentarem índices de refração próximos aos cristais ferroelétricos de  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{KNbO}_3$  [68]. Assim, buscou-se desenvolver vitrocerâmicas transparentes com a incorporação de cristais de  $\text{KNbO}_3$ , medindo cerca de  $10\ \mu\text{m}$ , no sistema  $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{KNbO}_3$ . Metodologias de cristalização controlada para obter cristais de  $\text{BaTiO}_3$  (com um diâmetro de cerca de  $5-10\ \mu\text{m}$ ) também foram introduzidas. Além disso, pesquisas relativas à geração e a intensificação de segundo harmônico foram verificadas em vitrocerâmicas a base de  $\text{TeO}_2$  contendo nanocristais de  $\text{BaTiO}_3$  [69] [70].

Desse modo, torna-se imperativo concluir que as vitrocerâmicas com base em  $\text{TeO}_2$ , associadas às propriedades ferroelétricas, podem resultar em materiais com forte apelo à exploração tecnológica. Elas reservam, sobretudo, importância aos dispositivos electro-ópticos, eletroluminescentes, de lasers de alta potência, circuitos integrados ópticos, óptica adaptativa, ressonador óptico, geração de segundo harmônico, dispositivos piroelétricos e piezoelétricos, tecnologia LTCC, cristais líquidos, dentre outras aplicações possíveis [9] [71] [72].

## 2.5 Classificações das estruturas cristalinas

Os materiais cristalinos com características ferroelétricas constituem o rol dos dielétricos polares, cuja posição neste grupo de cristais está representada no diagrama da Figura 9. A posição dos materiais ferroelétricos no contexto dos sistemas piroelétricos e piezoelétricos, justifica em partes o seu potencial tecnológico. Nessa dimensão, é compreensível a relação da ferroeletricidade com propriedades intrínsecas relativas às aplicações práticas, como no desenvolvimento de sensores, transdutores e memórias não voláteis [73].

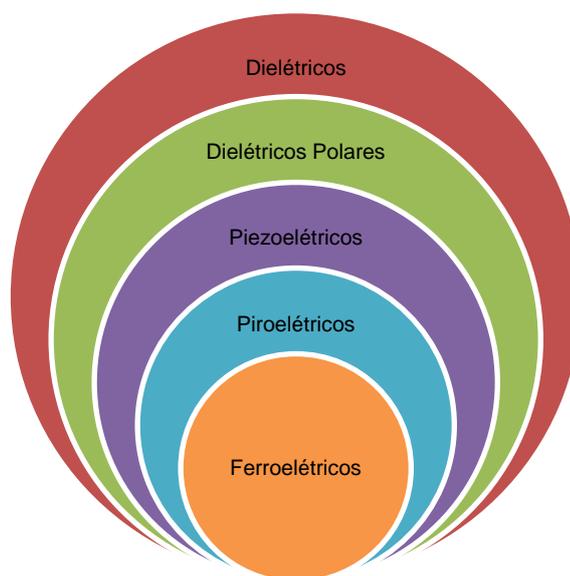


Figura 9: Diagrama de classificação dos materiais ferroelétricos no rol dos materiais dielétricos [75], adaptado.

Em linhas gerais, o efeito piezoelétrico pode ser compreendido como a capacidade de alguns materiais se tornarem eletricamente polarizados, quando sujeitos a algum tipo de deformação mecânica. Ou ainda, gerar uma deformação mecânica quando submetido a um campo elétrico externo (efeito inverso). Os piezoelétricos estão entre as vinte classes de cristais que não são centrossimétricas. Entre elas, dez são piroelétricos, ou seja, exibem variações na sua polarização interna (polarização espontânea) a partir de mudanças de temperatura [74]. Dentre os materiais piroelétricos existem aqueles que exibem a ferroeletricidade, ao constituírem o grupo de materiais que possuem a capacidade de reverter a polarização espontânea mediante a ação de um campo elétrico [4]. Esse tipo de classificação das estruturas cristalinas pode ser verificado no diagrama da Figura 10, em relação às classes de cristais que apresentam ou não centro de simetria. Neste contexto, os materiais ferroelétricos são

classificados como àqueles possuidores de propriedades tanto piroelétricas como piezoelétricas [75].

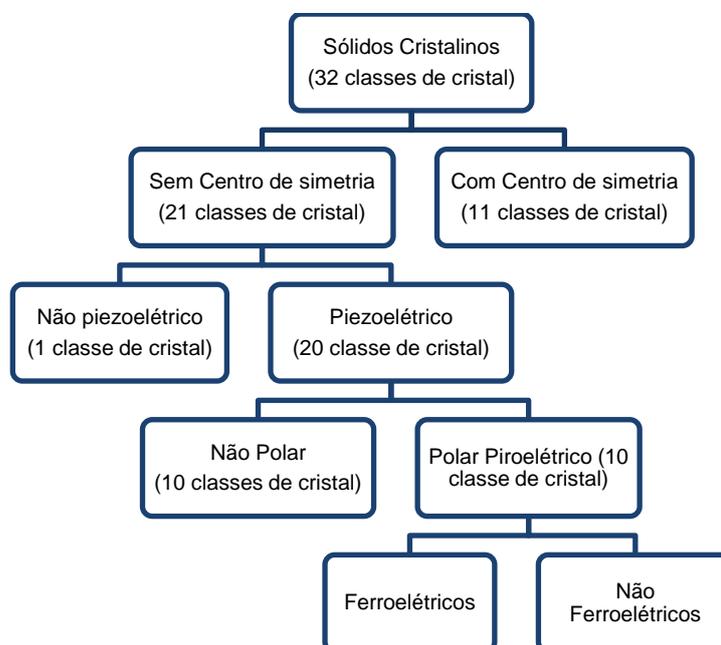


Figura 10: Diagrama de classificação das estruturas cristalinas [75].

### 2.5.1 A ferroeletricidade

O estudo do fenômeno da ferroeletricidade contou, inicialmente, com a contribuição do farmacêutico Ellie Seignette (1665), da cidade francesa de La Rochelle, ao preparar o composto  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (sal de Rochelle) para fins medicinais [76]. Entretanto, as caracterizações deste sal e de outros cristais teve início apenas em 1824, quando David Brewster utilizou o termo “piroeletricidade” em associação à propriedade física de eletrificação durante o aquecimento. No entanto, descrições de Teofrasto (372-287 a.C.), filósofo da Grécia Antiga e sucessor de Aristóteles na escola peripatética, faziam alusão ao efeito piroelétrico [77]. As propriedades dielétricas apresentadas pelo sal de Rochelle foram novamente investigadas por Joseph Valasek (1921), na medida em que a presença de uma anomalia nas características piezoelétricas do sal passaram a ser conhecidas. Desse modo, ao realizar um estudo comparativo entre as propriedades magnéticas de corpos ferromagnéticos e as propriedades dielétricas do Sal de Rochelle, foi possível verificar que a polarização espontânea apresentada pelo sal poderia ser invertida sob a ação de um campo elétrico externo. Este foi o primeiro

registro do fenômeno característico dos ferroelétricos que fora tratado à época como “eletricidade de Seignette” [78].

A observação do efeito ferroelétrico, a partir das investigações no sal de Rochelle, foram limitadas em virtude da carência de uma adequada interpretação teórica aliada à pouca reprodutibilidade do sal e ao desconhecimento de suas aplicações tecnológicas. Este quadro foi revertido a partir da década de quarenta, com a descoberta da ferroeletricidade em monocristais de titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) de estrutura perovskita. Essa descoberta possibilitou avançar nos estudos do fenômeno e o despertar do interesse científico, com vistas às aplicações desses materiais em componentes eletrônicos. Desde então, o fenômeno da ferroeletricidade com base na estrutura perovskita ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , etc.) tem sido amplamente estudada [3].

A estrutura perovskita possui uma fórmula química relativamente simples, dada na forma  $\text{ABO}_3$ , onde a posição A é ocupada por um átomo mono-, bi- ou trivalente, enquanto que B representa a posição de outro átomo tetra- ou pentavalente. No protótipo de estrutura cúbica perovskita da Figura 11, os átomos A ocupam os vértices e B se posiciona no centro. Os átomos de oxigênio se localizam nas faces do cubo, sendo que os átomos do sítio B (a exemplo dos íons de Ti, Fe, Nb, Zr) possuem raio iônico inferior aos íons do sitio A (como no caso dos átomos de Ba, Ca, Sr, Pb, entre outros). Quiçá, a partir desse período, o termo ferroeletricidade passou a ser utilizado amplamente para designar materiais dielétricos, com a capacidade de reverter à polarização sob a ação de um campo elétrico alternado. Por sua vez, essa terminologia lhes foi conferida por apresentarem um ciclo de histerese análogo ao dos materiais ferromagnéticos [76].

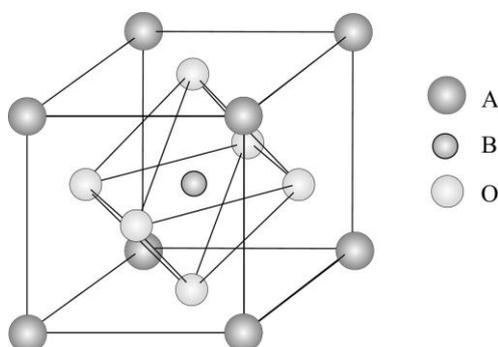


Figura 11: Estrutura Perovskita  $\text{ABO}_3$  [79].

Nota-se que a origem da ferroeletricidade nesses materiais está associada com os deslocamentos relativos dos átomos no centro do octaedro, onde os íons deixam de ocupar posições centrossimétricas na célula unitária. Este deslocamento do centro de simetria provoca o surgimento de um dipolo elétrico numa dada direção, cuja orientação em uma dimensão de vários parâmetros de rede, no interior da rede cristalina, leva a uma polarização espontânea do material [3]. A polarização destes cristais é comumente medida em termos do momento de dipolo por unidade de volume [2]. Na Figura 12, tem-se a padronização da estrutura cristalina perovskita do  $\text{BaTiO}_3$ , em suas fases cúbica (não ferroelétrica, Figura 12a), tetragonal ferroelétrica com polarização ascendente (Figura 12b) e descendente (Figura 12c), respectivamente [80].

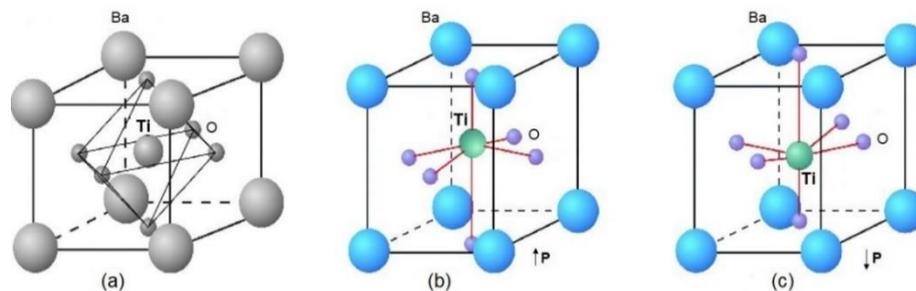


Figura 12: Célula unitária da estrutura perovskita do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) de simetria cúbica (a) e simetria tetragonal com polarização (P) ascendente (b) e descendente (c), respectivamente [80].

Na simetria tetragonal ferroelétrica as sub-redes de Ti e Ba são deslocadas em relação aos oxigênios (Figura 13), produzindo uma polarização (momento dipolar líquido por unidade de volume) na ordem de  $26 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Esse deslocamento quebra a simetria cúbica e resulta em seis variantes de simetria tetragonal com polarizações ao longo dos eixos x, y e z [80]. [81].

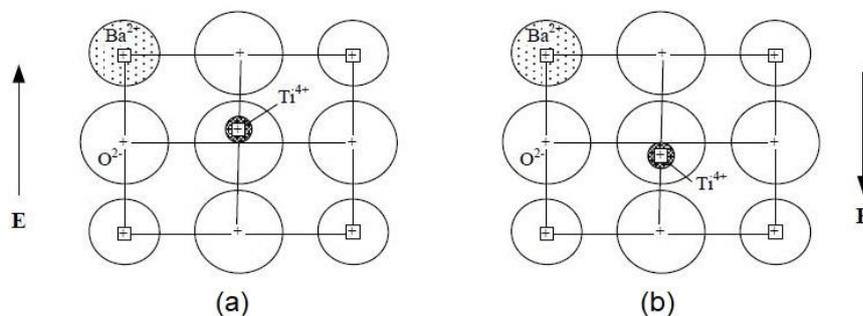


Figura 13. Reversão na direção da polarização espontânea em  $\text{BaTiO}_3$  por inversão da direção do campo aplicado [81].

Nessa perspectiva, a relevância das perovskitas está relacionada com os íons de metais do sítio B que possuem a camada  $d$  desocupada, o que permite a formação de ligações covalentes de caráter direcional com os íons de oxigênio [3]. Os estados  $d$  vazios podem ser usados para estabelecer as ligações covalentes com os oxigênios vizinhos, de forma amenizar as repulsões Ti–O. Esta configuração favorece o deslocamento do íon de Ti, em direção de três dos oxigênios pertencentes aos octaedros formados estruturalmente. Assim, o orbital vazio  $d$  de um metal de transição possibilita a formação de ligações provenientes da hibridização entre este orbital e os orbitais dos oxigênios vizinhos. Consequentemente, a existência dessas ligações leva à quebra de simetria de inversão espacial e a manifestação da polarização espontânea. Como resultado desse processo se tem a ferroeletricidade nesses materiais, assim como na maioria das perovskitas ferroelétricas, causada por deslocamentos de íons do sítio B da cela unitária de perovskita ( $ABO_3$ ), para fora do centro de simetria devido à formação de fortes ligações covalentes com um ou três oxigênios [3] [81].

Neste sentido, ocorre a transferência virtual de elétrons dos átomos de oxigênios que completam as camadas  $d$ -vazias dos íons de metais de transição. Por outro lado, em compostos magnéticos é necessário ter orbitais de valência parcialmente cheios, de forma que algumas densidades de elétrons, em uma dada orientação, sejam maiores que outra, formando os momentos magnéticos dos átomos. Contudo, tanto no ordenamento magnético como no ferroelétrico, a forma como as camadas eletrônicas estão preenchidas se torna condição fundamental ao estado ordenado. Ao que parece, esses tipos de ordenamentos se tornam mutuamente excludentes, conforme as diferentes maneiras de preenchimento dessas camadas [82]. Outrossim, a hibridização do cátion B com o oxigênio, se mostra essencial para enfraquecer as repulsões de curto alcance e estabelecer a fase ferroelétrica. Assim, uma camada  $3d$  desocupada é condição necessária para o surgimento da ferroeletricidade, em grande parte das perovskitas ferroelétricas. Por outro lado, quando ocorre a hibridização do cátion A com os íons de oxigênio, as interações B–O são indiretamente modificadas, o que pode justificar a diferença na natureza da ferroeletricidade do  $BaTiO_3$  em relação ao  $PbTiO_3$ . Portanto, a depender das características do cátion A ele pode alterar significativamente a ferroeletricidade de um material, mesmo quando a polarização ferroelétrica for devido ao deslocamento do cátion B em relação aos oxigênios que o cercam [82].

Todavia, nos compostos em que a ferroeletricidade ocorre devido à presença de um par isolado de elétrons, verifica-se a presença de íons com dois elétrons  $6s$  externos (por exemplo:

$\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) que não participam da ligação química e, em geral, apresentam alta polarizabilidade. Este caráter especial, faz com que aconteça uma forte hibridização entre os orbitais  $s$  e  $p$  desses átomos e, conseqüentemente, a distorção da célula unitária. A orientação particular desse par de elétrons isolados (como no caso dos íons  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ), ao realizarem ligações  $sp$ , forma dipolos elétricos locais que podem se ordenar ferroelectricamente [82]. A combinação dos átomos que ocupam os sítios A e B deve satisfazer a estabilidade das estruturas perovskitas, resultando num arranjo  $\text{BO}_6$  estável. Desse modo, na década de 1920 foi estabelecido um fator de tolerância para garantir a estabilidade estrutural das perovskitas conforme a Equação 12 [83].

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (12)$$

Sendo:

$t$  – o fator de tolerância;

$r_A$  – o raio iônico do átomo que ocupa o sítio A;

$r_B$  – o raio iônico do átomo que ocupa o sítio B;

$r_O$  – o raio iônico do átomo que ocupa o sítio O;

Segundo essa relação, considera-se que a estrutura é cúbica ou de “alta” simetria, quando o fator de tolerância está próximo da unidade ( $0.95 < t < 1$ ). Vale ressaltar que as estruturas perovskitas podem apresentar variações em sua simetria quando submetidas à diferentes intervalos de temperatura, durante um processo de resfriamento ou de aquecimento. Por exemplo a submissão desses materiais à redução da temperatura poderá resultar em deslocamentos atômicos, distorções e formação de diferentes arranjos estruturais; conseqüentemente, a perda da simetria cúbica [83]. Neste contexto, as variantes cristalinas relativas à estrutura do  $\text{BaTiO}_3$  estão retratadas no esquema da Figura 14, com suas possíveis simetrias e direção vetorial da polarização. Nesse caso, é possível identificar os arranjos de simetria tetragonal, ortorrômbica e romboédrica, respectivamente, para os intervalos de temperaturas inferiores a temperatura crítica de transição ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ). Assim, o deslocamento atômico que ocorre relativamente na direção  $[001]$  da polarização indica a mudança estrutural

da fase cúbica para a fase tetragonal. Em relação a fase ortorrômbica a direção do eixo polar é paralela à direção  $[110]$ , enquanto que a direção  $[111]$  é a direção de polarização numa cela unitária romboédrica [84].

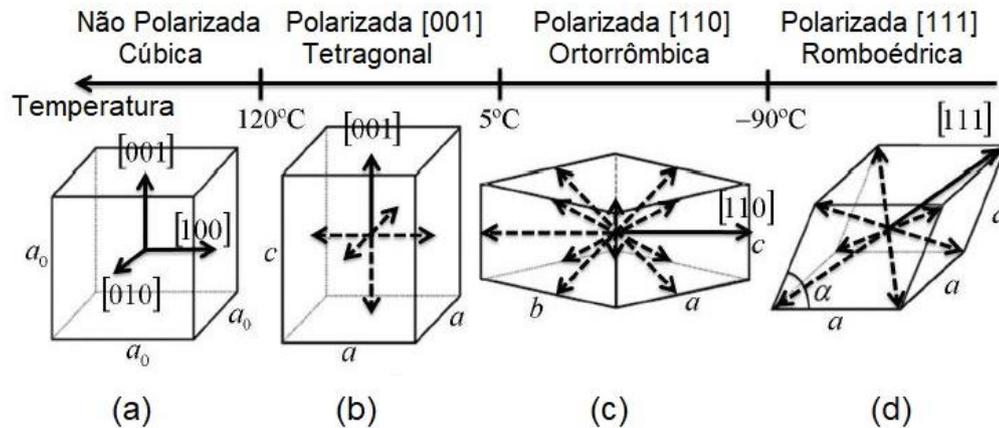


Figura 14: Transformações de fase do  $\text{BaTiO}_3$ , estruturas cristalinas: (a) cúbica ( $t \geq 120^\circ\text{C}$ ), (b) tetragonal ( $5^\circ\text{C} \leq t < 120^\circ\text{C}$ ), (c) ortorrômbica ( $5^\circ\text{C} < t \leq -90^\circ\text{C}$ ) (c) e romboédrica ( $t < -90^\circ\text{C}$ ) [84].

Em um cristal ferroelétrico (não somente a sua célula unitária) tem-se que o seu volume pode ser dividido em diversas regiões, cada qual polarizada numa dada direção, com uma resultante de polarização nula. No nível microestrutural essas regiões são denominadas de domínios ferroelétricos (em que apenas uma única variante cristalina é observada), cujas orientações são naturalmente aleatórias [85]. Assim, onde quer que os domínios se encontrem, formam-se interfaces (relativamente finas) conhecidas como paredes de domínio. Desse modo, os conjuntos de dipolos elétricos que constituem a estrutura ferroelétrica aparecem orientados, cada qual, numa direção preferencial. Ou seja, não estão orientados numa mesma direção por toda a estrutura cristalina, mas apenas uniformemente dentro de cada uma das regiões de muitos dipolos (Figura 15a), denominada domínio ferroelétrico [4].

Acredita-se, do ponto de vista fenomenológico, que o sistema de domínios ferroelétricos possui um estado de mínima energia livre. Desse modo, ao aplicar um campo elétrico externo aplicado neste ferroelétrico, provoca o alinhamento dos dipolos de todos os domínios na mesma direção do campo aplicado (Figura 15b); desde que esse campo forneça energia suficiente para que esses domínios saiam desse estado de mínima energia livre. Após a remoção do campo elétrico, uma polarização remanescente é observada no material, como ilustrado na Figura 15c [3].

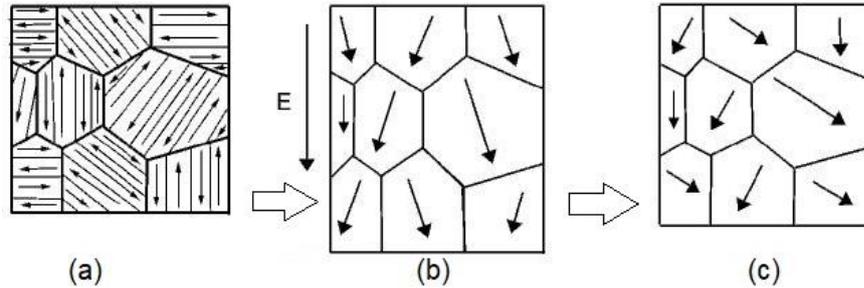


Figura 15: Domínios de um material ferroelétricos: (a) em seu estado natural (sem sofrer a ação do campo elétrico ( $E$ )); (b) polarizado na direção do campo elétrico ( $E \neq 0$ ) aplicado; (c) com polarização remanescente após a retirada do campo elétrico externo ( $E=0$ ) [3] [4], adaptado.

A região que separa dois domínios ferroelétricos é conhecida como parede de domínio. Sabe-se que a mudança na direção dos domínios acontece nas fronteiras de forma gradativa e favorável energeticamente, no sentido de constituir os arranjos de paredes de domínio na posição de mínima energia. Essas paredes podem ser limitadas com ângulos entre  $90^\circ$  e  $180^\circ$ . No esquema da Figura 16 estão representados os domínios de  $90^\circ$  e  $180^\circ$  e suas respectivas paredes de domínios ( $AA'$  e  $BB'$ ), encontradas em cristais ferroelétricos com simetria tetragonal [3] [4]. De forma contumaz, os domínios ferroelétricos respondem à aplicação de um campo elétrico externo e alternado. Como resposta a esse campo elétrico aplicado, se tem um movimento de ordenação dos dipolos, representado por uma curva cíclica que recebe o nome de histerese ferroelétrica, em analogia a curva de histerese manifestada pelos materiais ferromagnéticos.

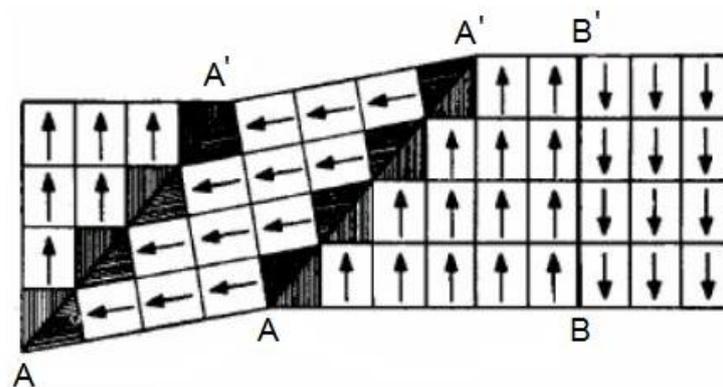


Figura 16. Representação esquemática dos domínios e paredes de domínios de  $90^\circ$  e  $180^\circ$  em um ferroelétrico com simetria tetragonal [3] [4].

Pode-se afirmar que a histerese ferroelétrica demonstra, sobretudo, o atraso da polarização em relação ao campo aplicado e conseguinte, o quanto polarizado permanece o

material na ausência desse campo elétrico [3] [4]. Nota-se no esquema da Figura 17, para o ciclo ideal de histerese, que na presença de um campo elétrico ( $\vec{E}$ ) de baixa intensidade, ou seja, não suficiente para a reorientação dipolar, o resultado obtido será praticamente uma relação linear de  $\vec{E}$  com a polarização  $\vec{P}$  (segmento  $\overline{OA}$ ). No ponto O os domínios ferroelétricos estão orientados naturalmente (em sua posição de origem) de forma aleatória, onde para determinado campo coercitivo ( $\vec{E}_c$ ) a polarização é nula [2].

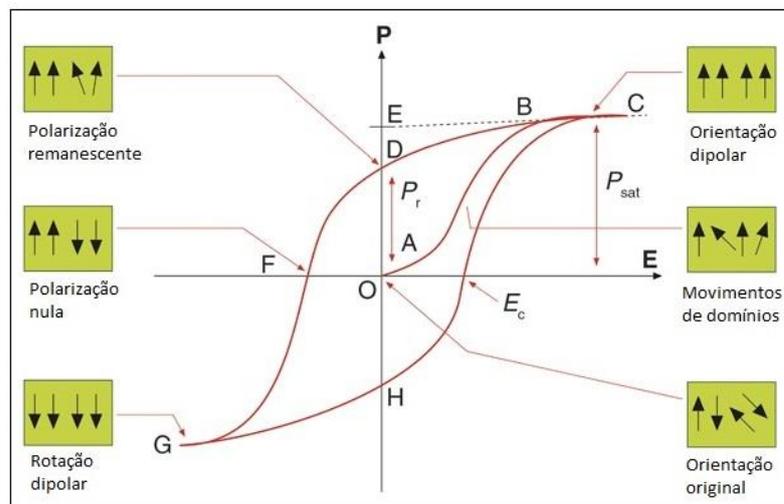


Figura 17: Curva cíclica ideal de uma histerese ferroelétrica [86], adaptado.

O comportamento não linear da polarização em função do campo elétrico aplicado (segmento  $\overline{AB}$ ), descreve a curva na medida em que o aumento desse campo provoca o alinhamento dos domínios em sua direção. Com isso, o desempenho da polarização é registrado até o ponto C, onde todos os domínios estarão orientados na direção do campo elétrico aplicado. Igualmente, a extrapolação de  $\overline{BC}$  em direção ao ponto E representa a máxima polarização alcançada pelo material, ou seja, sua polarização de saturação ( $P_{\text{Sat}}$ ) ou polarização espontânea. Por sua vez, o segmento  $\overline{OD}$  indica que mesmo após a retirada do campo elétrico, o material retém uma polarização. A essa polarização adquirida, a qual permanece no material, dar-se-á o nome de polarização remanescente ( $P_r$ ). Por outro lado, na medida em que um  $\vec{E}_c$  de polaridade oposta é aplicado, uma reorientação dipolar é provocada até o momento em que a polarização resultante se torna novamente nula em F. Consecutivamente, o aumento do campo elétrico completará o ciclo de histerese com a saturação da polarização em G e polarização remanescente OH, respectivamente.

Em relação à orientação dipolar, vale ressaltar que os cristais podem ser classificados como ferroelétricos na medida em que seus dipolos são orientados paralelamente (cristal polar). Contudo, serão classificados como antiferroelétricos quando seus dipolos apresentem uma orientação antiparalela (cristal não polar). O esquema hipotético da Figura 18, ilustra a orientação dos dipolos elétricos em cristais (a) não polares, (b) polares e (c) antipolares.

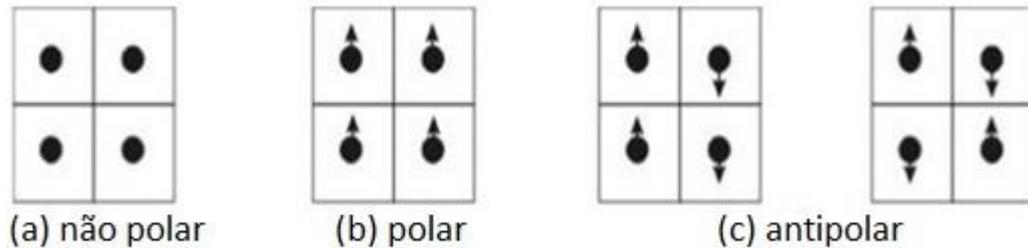


Figura 18: Representação bidimensional da polarização espontânea dipolar em cristais [6].

Os cristais não polares representam o caso em que não existem condições à ferroeletricidade (fase paraelétrica). Nessa fase, tem-se uma resposta linear da polarização em função do campo elétrico aplicado (Figura 19a). Na fase ferroelétrica (polar), a histerese denota o comportamento atrasado da polarização em relação ao campo aplicado (Figura 19b). Em contrapartida, a polarização na fase antiferroelétrica mostra-se inicialmente proporcional ao campo aplicado para, em seguida, exibir um tipo específico de histerese (Figura 19c). Vale ressaltar que nos antiferroelétricos, após retirar-se o campo elétrico, a polarização se anula e o cristal volta ao seu estado antipolar. A área que aparece em destaque na Figura 19 se refere à quantidade de energia armazenada pelo material, conforme a Equação 13, após a aplicação de um campo elétrico [87].

$$J_{arm} = \int E dP \quad (13)$$

Onde:

$J_{arm}$  – é a densidade de energia armazenada;

$E$  – é o campo elétrico aplicado;

$P$  – é a polarização.

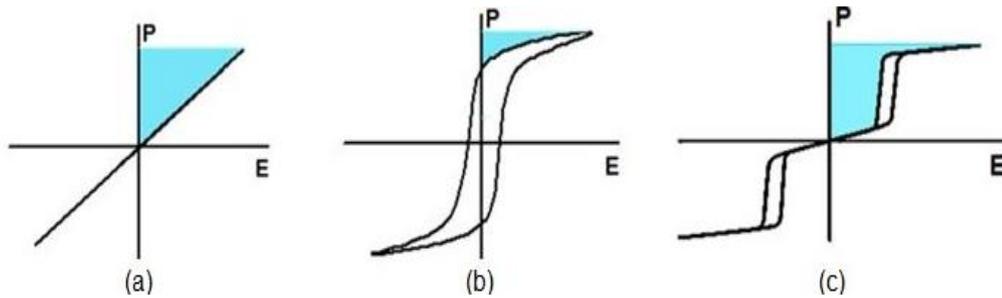


Figura 19: Esquema hipotético do comportamento da polarização ( $P$ ) versus campo elétrico ( $E$ ) para materiais no estado paraelétricos (a), ferroelétricos (b) e antiferroelétricos (c). A área em destaque está relacionada a densidade de energia armazenada [87].

### 2.5.2 Materiais ferroelétricos normais (ou clássicos)

Em materiais ferroelétricos clássicos, tais como o titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) ou o titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), a temperatura de Curie representa o limite determinante para a transição de fase acontecer. Desse modo, no estado paraelétrico (acima de  $T_c$ ) o cristal deixa de exibir o fenômeno da ferroeletricidade. No esquema idealizado da Figura 20, observa-se a dependência da polarização espontânea ( $P_e$ ) de um material ferroelétrico com a temperatura, pois a mesma se anula em  $T_c$ . Assim, a temperatura de Curie pode ser compreendida em relação aos ferroelétricos normais, como o instante em ocorre a mudança de um estado de menor simetria (por exemplo, tetragonal) para outro de maior simetria (como o cúbico) [3] [4]. Rememora-se que as demais transições entre as fases de um cristal, por exemplo de tetragonal para ortorrômbica, acontece em outros instantes de temperatura [83].

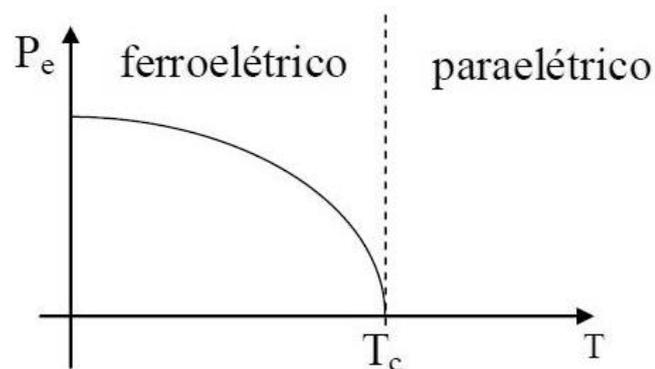


Figura 20: Comportamento da polarização espontânea de um ferroelétrico normal em função da temperatura [88]

Uma transição de fase normal, não apresenta dependência de parâmetros físicos com o campo elétrico aplicado e, portanto, pode ser subdividida em dois tipos: displaciva ou ordem-

desordem (OD). Nas transições de fase displaciva ambas as fases, acima e abaixo de  $T_C$ , aparecem ordenadas no material. No entanto, essas fases não possuem a mesma simetria, isto é, seus íons estão ordenados de modos diferentes. Como por exemplo, no caso do sistema  $BaTiO_3$  em que os deslocamentos fundamentais são observados em relação a todos os íons. Para esse material em sua fase paraelétrica, o cátion  $Ti^{4+}$  encontra-se situado no centro de simetria do octaedro formado pelos íons oxigênio. Contudo, o seu caráter polar (ferroelétrico) é caracterizado por pequenos deslocamentos dos íons fora do centro de simetria do octaedro [89] [90].

Nos sistemas ferroelétricos com transição de fase do tipo *ordem-desordem*, os átomos estão fora de sua posição de equilíbrio (centro de simetria) e provocam uma polarização localizada, com a presença de algumas regiões polares dentro da fase paraelétrica de valor médio nulo. Neste tipo de transição, os íons passam a oscilar em configurações de dupla ou multibarreira de energia. Portanto, as oscilações iônicas precisam romper essa barreira de energia para que a transição da fase paraelétrica à ferroelétrica aconteça [74]. A transição de fase ferroelétrica também pode ser compreendida, a partir do modelo de *soft-mode* (ou modo-mole). Nesse mecanismo, o deslocamento do cátion B na estrutura  $ABO_3$ , só ocorre às baixas temperaturas porque acima da temperatura de Curie existem forças restauradoras que tendem a manter os cátions B nos centros de simetria, se esses forem deslocados [91].

No resfriamento, os fônons associados com essas forças restauradoras, o chamado *soft-mode phonon*, enfraquecem até anularem sua frequência na temperatura de Curie. Com isso, permite-se o deslocamento do cátion B para fora do centro de simetria com a formação dipolar ocorrendo normalmente [92]. Entretanto, em grande parte dos materiais ferroelétricos o que se têm observado é uma combinação de ambos os tipos de transição estrutural devido à desordem composicional, ou seja, a transição não é completamente OD e nem do tipo “displaciva” [91]. A transição de fases do tipo normal pode ainda ser fisicamente observada conforme o esquema da Figura 21. Nesse caso, verifica-se que o parâmetro de ordem (polarização), no instante de máxima permissividade, pode decair abruptamente a zero ou de forma lenta e contínua [6]. Esse comportamento que ocorre em  $T_C$  pode denotar transições de fase de primeira e segunda ordem, respectivamente. Consecutivamente, uma descontinuidade na primeira derivada da energia livre do sistema, com relação ao campo elétrico, resulta em uma transição de primeira ordem. Enquanto que a transição de fase de segunda ordem é resultado de uma descontinuidade da segunda derivada da energia livre, com relação ao campo elétrico aplicado [3] [4] [6].

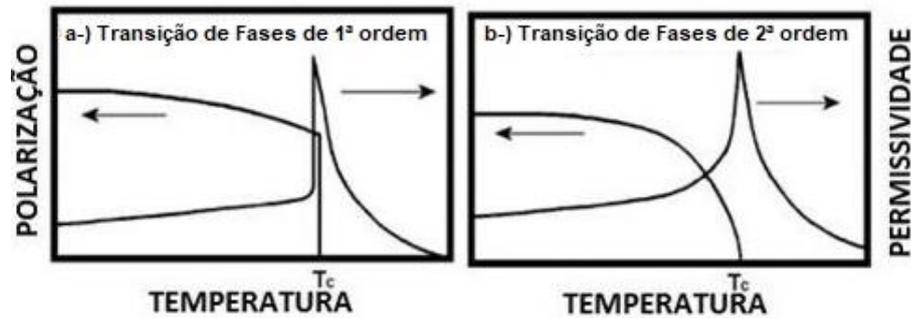


Figura 21: Comportamento das curvas de polarização e permissividade dielétrica em função da temperatura (adaptado) [6].

A transição de fases ferroelétrica à paraelétrica, nos ferroelétricos clássicos, obedece à lei de Curie-Weiss (Equação 14) que relaciona o comportamento da permissividade dielétrica com o inverso da temperatura [93].

$$\varepsilon \cong \frac{C}{T - T_0} \quad (14)$$

Sendo:

$\varepsilon$  – a permissividade dielétrica

$C$  – a constante de Curie-Weiss

$T$  – a temperatura

$T_0$  – a temperatura de Curie-Weiss

O comportamento da polarização e da permissividade com a temperatura, durante a transição de fase, pode ser identificado no esquema da Figura 22 [94]. Em uma transição de fase de segunda ordem a polarização tende a decrescer de maneira contínua, até se anular em uma determinada temperatura  $T_0 = T_c$  (Figura 22a), enquanto que a permissividade dielétrica tende ao infinito na temperatura de transição (Figura 22b). Por outro lado, quando a variação da polarização é descontínua (com um salto em  $T_c$ ), caracteriza uma transição de primeira ordem. Nesse caso, a temperatura de Curie-Weiss é ligeiramente menor que a temperatura de Curie (Figura 22c) e uma permissividade máxima é observada (Figura 22d). A divergência da permissividade que ocorre na temperatura de Curie é resultado do forte correlacionado do

sistema nessa região crítica, com interações dipolares de longo alcance. Portanto, a extensão das correlações tende ao infinito nas proximidades da  $T_C$ , o que proporciona uma rápida resposta ao menor estímulo elétrico. [93] [94].

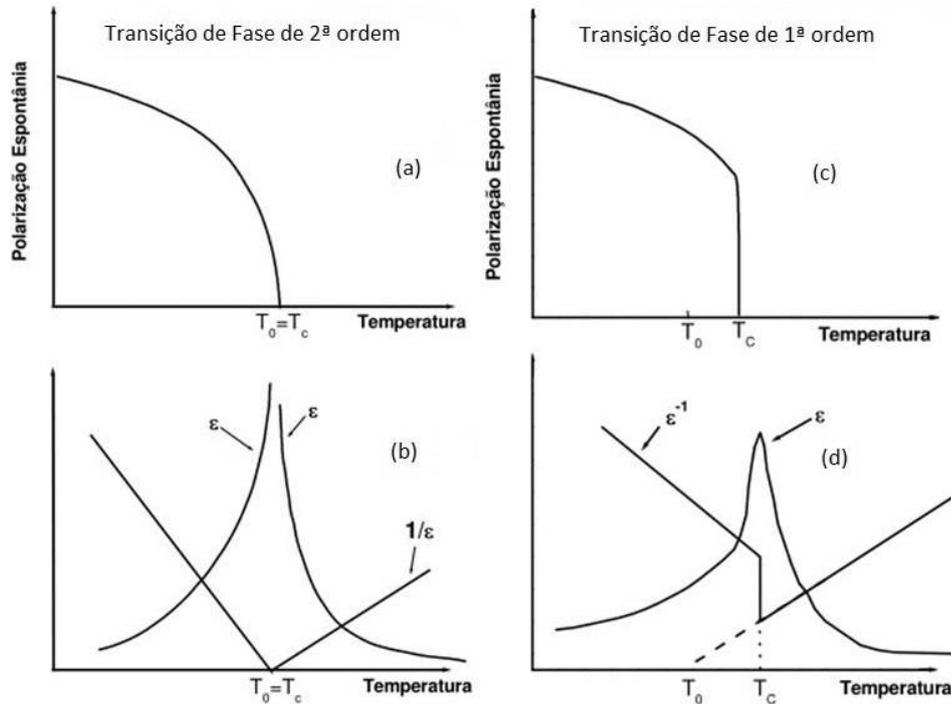


Figura 22: Parâmetros físicos da transição de fase: polarização espontânea, permissividade e o recíproco da permissividade em função da temperatura [94].

Essa relação não linear que pode envolver diferentes mecanismos de polarização, deve, portanto, ser tratada sob a ótica de uma permissividade elétrica complexa  $\varepsilon^*$ , dada pela Equação 15 [93] [94].

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (15)$$

A contribuição da parte imaginária ( $\varepsilon''$ ), refere-se à perda dielétrica sofrida pelo material. Essa perda dielétrica, conforme a Equação 16, é dada em termos da tangente do ângulo ( $\delta$ ) entre o campo elétrico alternado e a polarização elétrica obtida (diferença de fase) [93] [94].

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (16)$$

### 2.5.3 Materiais ferroelétricos relaxores

Os relaxores são materiais de certa complexidade, pois apresentam diferenças intrínsecas na escala mesoscópica. Podem exibir, em dada faixa de temperatura, respostas dielétricas intensas, piroeletricidade, elastoelétricidade, propriedades optoeletrônicas. Essas características, ente outras, tornam esses materiais propensos a aplicações tecnológicas como: atuadores, capacitores, dispositivos de imagem, memórias, entre outras. Além disso, os materiais relaxadores também merecem destaque pelo desempenho que podem proporcionar em relação às propriedades físicas macroscópicas. Constituem um grupo de materiais em que, diferentemente dos ferroelétricos normais (ou clássicos), a transição de fase se estende por uma faixa de temperatura em torno da temperatura de máxima permissividade ( $T_m$ ), enquanto que a transição de caráter normal, ocorre definitivamente de forma brusca em  $T_C$ . Este tipo de transição que envolve os relaxores é denominado de Transição de Fase Difusa (TFD), mesmo que não ocorra de fato, para certos materiais uma transição de fase.

Nos materiais que apresentam a TFD, o comportamento de Curie-Weiss é observado apenas em temperaturas muito superiores à  $T_C$  [95]. Outra característica dos relaxores consiste no comportamento da polarização que não decai a zero, como nos ferroelétricos normais, na temperatura de máxima permissividade. De acordo com o esquema da Figura 23, sobre o aspecto da polarização em transições de: 1ª ordem (Figura 23a), 2ª ordem (Figura 23b) e TFD (Figura 23c), esse decaimento ocorre (a partir  $T_C$ ) continuamente até se anular numa temperatura de despolarização  $T_D$  ( $\gg T_m$ ) [6].

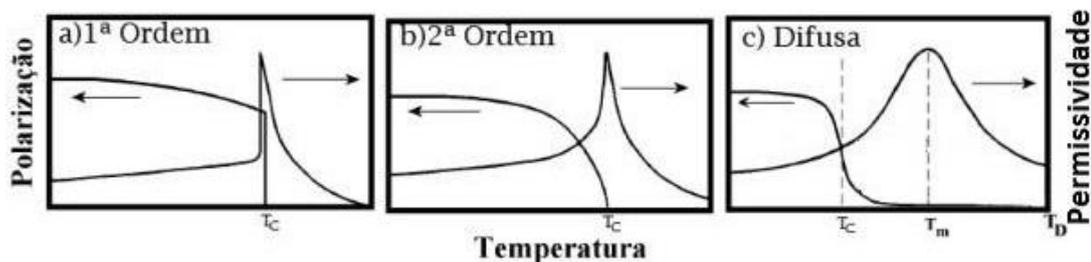


Figura 23: Comportamento das curvas de polarização e permissividade real, em função da temperatura, para os três tipos de transição de fase ferroelétrica (adaptado) [6].

O comportamento da curva de polarização, sob a ação de um campo elétrico, exibida pelos materiais relaxores é particularmente diferenciado. Desse modo, pode-se verificar na Figura 24, uma histerese relativamente mais estreita (Figura 24b) quando comparada a de um ferroelétrico normal hipotético (Figura 24a). Todavia, essa “fina histerese”, como característica

dos materiais ferroelétricos relaxores, proporciona um efetivo deslocamento elétrico (ou densidade de carga) de maior área, com elevado potencial para o armazenamento de energia e rápida descarga. Neste contexto, os compósitos cerâmico-poliméricos e vitrocerâmicos têm sido investigados como possíveis capacitores de alta densidade energética [87].

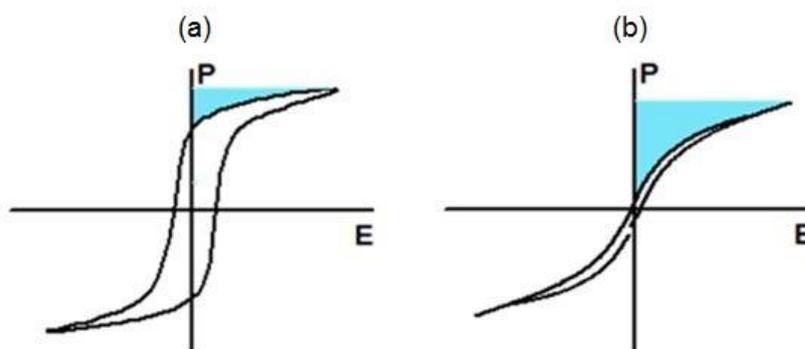


Figura 24: Curva típica da polarização (P) versus campo elétrico (E) de um material ferroelétrico normal (a) e (b) relaxor. A área destacada é proporcional a capacidade de armazenamento de energia desses materiais [87].

Notadamente, ao medirem o índice de refração nos relaxores, Burns e Dacol (2006) observaram que numa determinada temperatura (denominada temperatura de Burns - $T_B$ ) há uma quebra do comportamento linear da variação do índice de refração, em função da temperatura, o que é esperado apenas na  $T_C$  de ferroelétricos normais [96]. Associaram esta mudança ao possível surgimento de nanoregiões polares ou nanodomínios ferroelétricos (Figura 25). Segundo os autores, pela perspectiva do resfriamento, os materiais relaxores não seguem a lei de Curie-Weiss. Nesse caso, a nucleação das nanoregiões polares ocorre na  $T_B$ , em centenas de graus Celsius acima de  $T_m$  (Figura 25a). Assim, durante o resfriamento ocorre a perda da mobilidade dinâmica, a uma temperatura característica intermediária  $T^*$ , com a fusão em nanoregiões polares maiores. Em seguida, ocorre uma transição do estado paraelétrico para um estado ergódico, caracterizado pela existência de nanodomínios não correlacionados e aleatoriamente distribuídos numa matriz paraelétrica (Figura 25b). Abaixo da  $T_m$  acontece a transição para o estado não-ergódico, onde os nanodomínios interagem somente em escalas intermediárias (Figura 25c). Assim, um relativo ordenamento de maior alcance, que acontece apenas na temperatura de Curie ( $T_c \leq T_m$ ), resultará na formação de domínios ferroelétricos (Figura 25d). De outro modo, o congelamento dos nanodomínios em  $T_f$  (Figura 25e) eliminaria a hipótese do ordenamento de longo alcance [97].

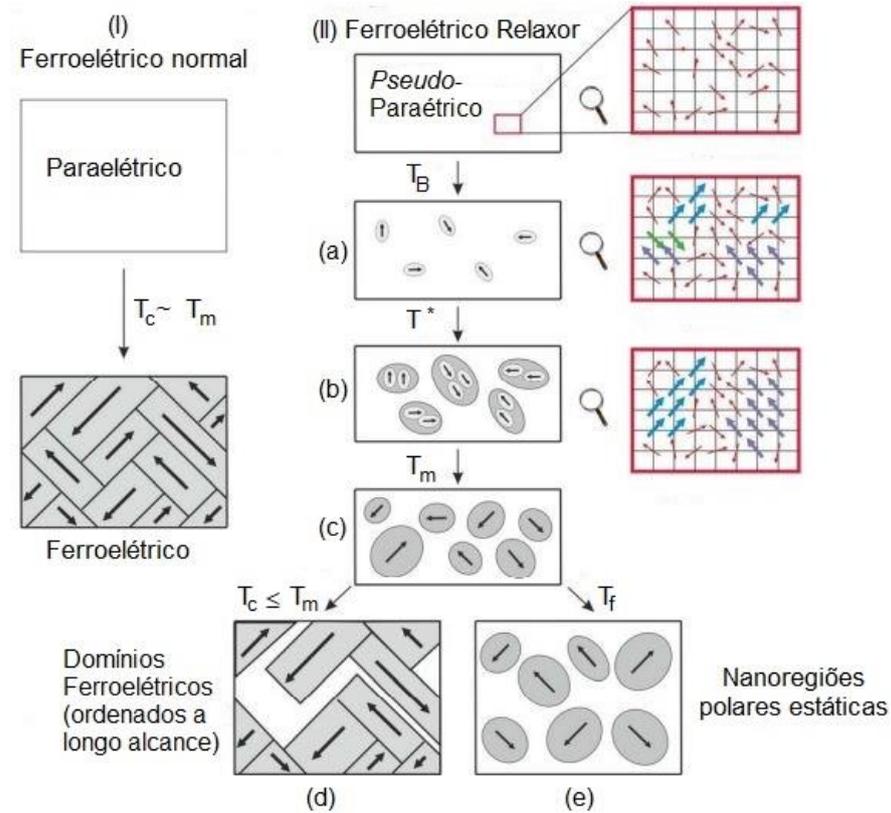


Figura 25. Esquema da configuração que as chamadas regiões nanopolares (c) podem assumir em um material ferroelétrico normal (I) ou em um relaxor (II) [97].

O comportamento difuso da permissividade dielétrica, seguido de uma dependência da temperatura de máximo com a frequência, pode ser descrito para temperaturas superiores a  $T_m$  pela lei de Curie-Weiss modificada. Conforme a Equação 17, tal modelo se aplica a um ferroelétrico normal quando  $\gamma = 1$ , pois para  $\gamma = 2$  a transição é tratada como completamente difusa e para  $1 < \gamma < 2$  é validada a hipótese de sistemas exibirem um grau intermediário de difusividade [98].

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (17)$$

Onde:

$\varepsilon_m$  – Máxima permissividade dielétrica

$T_m$  – Temperatura em  $\varepsilon_m$

$\gamma$  – Grau de difusividade da transição

Na busca por uma metodologia que levasse a identificação da difusividade de uma transição de fase ferroelétrica, Kirillov e Isupov (1972) consideraram que as microrregiões polares existentes nos materiais são de composições químicas distintas, com presentes flutuações composicionais e fraca interação, de modo que cada região polar sofre a transição de fase numa dada temperatura em torno da  $T_m$ . Notadamente, o modelo de aproximações gaussianas que utilizaram revelou concordância com os dados experimentais. É contumaz verificar que o parâmetro  $\delta$ , presente na Equação 18, pode indicar o grau de difusividade da transição de fase. Sua relação com a “largura” da transição pode ser obtida pelo ajuste das curvas da permissividade dielétrica em função da temperatura [99].

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_m}{1 + \frac{1}{2} \left( \frac{T - T_m}{\delta} \right)^2} \quad (18)$$

Onde:

$\delta$  – Parâmetro que indica o grau da difusividade da transição de fase (relacionada à largura da transição).

$\varepsilon'_m$  – Máxima permissividade dielétrica

$T_m$  – Temperatura em  $\varepsilon_m$

Consoante ao estudo de transição de fase em materiais ferroelétricos, Santos e Eiras (2002) propuseram a Equação 19 que revelou aproximações mais abrangentes. Consideraram a presença de regiões ferroelétricas (regiões polares), do ponto de vista mesoscópico, interagentes às temperaturas superiores a  $T_m$  (ou  $T_C$  no caso de transições de fase de primeira ou segunda ordem que podem ser descritas pela teoria de Landau-Devonshire). Sugeriu-se a parametrização da transição de fase de materiais ferroelétricos, ao ponderarem sobre o aspecto da transição de fase difusa (comportamento relaxor). Assim, o modelo sugerido possibilita a apresentação de resultados independentes da frequência analisada, sendo capaz de ajustar as curvas de  $\varepsilon'$  vs  $T$  na região de dispersão dielétrica, ou seja, em torno de  $T_m$ . Nesse caso, o parâmetro  $\Delta$  está diretamente ligado à largura da curva de  $\varepsilon'$  por  $T$ , enquanto que  $\zeta$  fornece informações sobre o caráter da transição de fase [100].

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_m}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta}\right)^\xi} \quad (19)$$

Sendo que:

- Quando  $\xi = 1$ , corresponde ao comportamento tipo Curie-Weiss “normal” para a transição de fase;
- Quando  $\xi = 2$ , corresponde a uma transição de fase “completamente” difusa;
- Quando  $1 < \xi < 2$ , corresponde a uma transição de fase parcialmente difusa.

A compreensão do fenômeno da Transição de Fase Difusa (TFD) pode ser baseada, de forma geral, em dois tipos de distorção a saber: a distorção de origem eletrostática que é gerada devido a um desbalanço de cargas na rede do cristal e a de origem mecânica que é uma consequência das diferenças entre os raios atômicos dos cátions. No entanto, o caráter estrutural da transição pode ser estendido a todas as simetrias cristalinas, a dinâmica de formação dos nanoclusters polares ou nanodomínios ferroelétricos, fato que não permite esgotar o tema [101]. São constantes e necessários os estudos que levam a compreensão do comportamento relaxor e, por conseguinte, a transição de fase difusa dos materiais ferroelétricos. Por sua vez, na literatura existem quatro modelos que descrevem os mecanismos de formação dos nanodomínios na tentativa de relacioná-los às propriedades dinâmicas dos ferroelétricos relaxores. São eles:

1. Modelo de flutuação composicional (proposto por Smolenski e Isupov): considera que os nanodomínios são de diferentes composições químicas. Portanto, possuem temperaturas de transição ( $T_C$ ) distintas (distribuídas simetricamente em torno de um valor médio) de modo que no processo de resfriamento as transições de fase ferroelétricas ocorram nas regiões que possuam maior valor de  $T_C$ , enquanto que as outras partes do cristal permanecem na fase paraelétrica. Neste modelo o número de nanodomínios que contribuem para o processo de relaxação é fortemente dependente da temperatura [102] [103];
2. Modelo da superparaeletricidade (proposto por Cross): tem como base o modelo de flutuação composicional, porém com analogias ao superparamagnetismo. Nesse caso, espera-se que a

transição de fase difusa seja o reflexo também da distribuição volumétrica dos nanodomínios e não somente de seus valores de  $T_C$ . Por este modelo, o vetor polarização dos nanodomínios possui mobilidade em função do volume sem haver uma temperatura fixa. Assim, somente os nanodomínios de menor volume responderiam a campos de baixas intensidades. Além disso, a direção do vetor polarização varia livremente em temperaturas suficientemente altas e o material passa a se comportar, macroscopicamente, como um material paraelétrico submetido a lei de Curie-Weiss [5];

3. Modelo de vidros de spin, ou *spin-glass* (extensão da superparaelectricidade): considera que os nanodomínios possuem interação de curto alcance, pois a dinâmica volumétrica dos nanodomínios se reduz bruscamente durante o resfriamento (se “congelam” no estado não ergódico muito abaixo de  $T_m$ ). Por analogia ao fenômeno de materiais ferromagnéticos, essa temperatura é conhecida como temperatura de *freezing* do material ( $T_F$ ). Esse valor de  $T_F$  pode ser determinado pela equação de Vogel-Fulcher, conforme a Equação 20, ao considerar o fator pré-exponencial independente da temperatura [104].

$$f_m = f_0 e^{-\frac{U}{K_B(T_m - T_F)}} \quad (20)$$

Sendo:

$f_m$  – Frequência da medida;

$f_0$  – Fator pré-exponencial que indica o limite de maior frequência à qual os processos em estudo deixam de responder aos campos aplicados;

$U$  – Pseudo energia de ativação que sinaliza a extensão da dispersão relacionada aos processos de relaxação termicamente ativados;

$T_m$  – Temperatura da parte real da máxima permissividade;

$T_F$  – Temperatura de congelamento que marca o início dos processos de relaxação;

$K_B$  – Constante de Boltzmann

4. Modelo dos campos aleatórios (proposto Kleemann, Wetphal e Glinchuk): é levado em conta apenas a formação nanodomínios de baixa simetria. Considera-se que a presença de campos aleatórios, originados da heterogeneidade química dos sítios cristalinos dos ferroelétricos

relaxores, inibe a formação espontânea dos nanodomínios. Desse modo, as interações de curto alcance entre os nanodomínios são sempre frustradas, mesmo abaixo da  $T_F$  [105].

A aplicação da lei Vogel-Fulcher a um material ferroelétrico normal (sem dispersão) é matematicamente possível, embora indevida, pois resultará em uma pseudo energia de ativação nula. A justificativa dessa afirmação pode ser obtida ao escrever a lei de VF, com a pseudo energia  $U$  isolada, conforme apresentado na Equação 21. Em materiais sem dispersão, tanto a temperatura de máximo ( $T_m$ ) quanto a temperatura de congelamento ( $T_F$ ) coincidem com a temperatura de Curie, tal que  $(T_m - T_F) = 0$ . O resultado prático dessa equação resultaria em  $U = 0$ , o que teoricamente representaria uma resposta linear para a curva de histerese do ferroelétrico normal. Em contrapartida, Viehland, Jang e Cross (1991) interpretaram a aplicação da equação de VF para os ferroelétricos relaxores. Admitiu-se que  $U$  representa a energia de ativação para flutuações na polarização de um *cluster* isolado e termicamente ativado, com interação de curto alcance entre seus *clusters* vizinhos, de modo que,  $K_B T_F$  seja uma medida dessa energia de interação.

$$U = K_B(T_m - T_F) \ln\left(\frac{f_0}{f_m}\right) \quad (21)$$

Na Figura 26 está esquematizada uma representação de correlação ferroelétrica hipotética, tal que, os círculos representam os nanodomínios polares;  $\lambda_m$  indica o comprimento mínimo e necessário à correlação entre os nanodomínios ferroelétricos sob a ação do campo elétrico ( $E$ ).

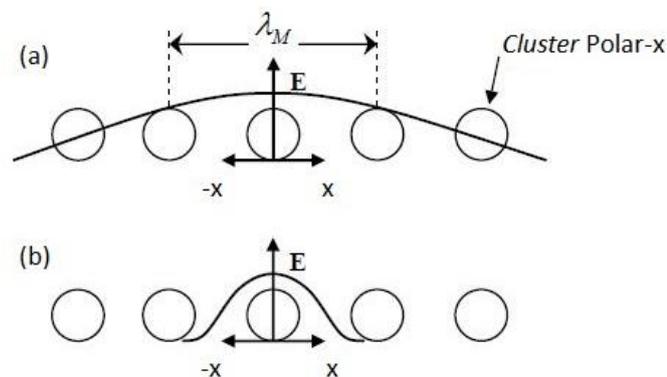


Figura 26: Esquema representativo (a) de um ferroelétrico normal, onde os *clusters* apresentam correlação de “longo” alcance e (b) de um ferroelétrico relaxor com *clusters* fracamente correlacionados [106], adaptada.

Vale destacar que o comprimento da correlação é da mesma ordem (ou menor) do que a distância entre domínios, sendo provavelmente prejudicados devido a atividade térmica. É razoável estabelecer a compreensão da fenomenologia que envolve os materiais ferroelétricos (normais ou relaxores), com vistas ao padrão de correlação estabelecido entre seus respectivos domínios polares. Neste contexto, vale sobrelevar que sistemas ferroelétricos normais, à revelia dos relaxores, são caracterizados por apresentarem um comprimento de correlação maior do que a distância entre seus domínios (tendendo a dimensões infinitas), o que corrobora com a ideia de uma interação cooperativa entre domínios [106].

## CAPÍTULO III

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo tratará dos pormenores experimentais voltados à síntese do sistema vítreo BTT:  $x\text{BaO}-x\text{TiO}_2-(100-2x)\text{TeO}_2$  com  $x = \{5,0; 7,5; 10,0; 12,5 \text{ e } 15 \text{ mol}\%$ . Todavia, as amostras compostas por 5 e 15 mol% de BaO e  $\text{TiO}_2$  apresentaram oxidação os reagentes durante o processo de fusão e foram desconsideradas. Sucintamente serão abordadas as técnicas aplicadas à caracterização térmica e estrutural, no que tange a formação de nanocristais ferroelétricos (NCsFe)  $\text{BaTiO}_3$ , a partir de processos de indução à nucleação e cristalização controlados. Ressalta-se que a composição:  $10\text{BaO} - (10-x)\text{TiO}_2 - 80\text{TeO}_2: x\text{ZnO}$ , com  $x = \{2,5; 5,0; 7,5 \text{ mol}\%$ , também foi investigada, mas não será abordado nesse trabalho. A posteriori, seus resultados serão submetidos a tratativas, críticas e análises por meios científicos de escrutínio.

O processo de síntese e caracterização das amostras foi realizado na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), particularmente no Instituto de Química e de Física, através do Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) e do Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFeMM).

#### 3.1 Materiais e métodos

Na realização do processo de síntese utilizou-se os seguintes reagentes de alta pureza em sua forma de pó:  $\text{BaCO}_3$  ( $\geq 99\%$  Sigma - Aldrich),  $\text{TiO}_2$  ( $\geq 99\%$  Sigma - Aldrich) e  $\text{TeO}_2$  ( $\geq 99\%$  Acros Organics). As pesagens foram aferidas por balança analítica Shimadzu AY220, na precisão de quatro ordens decimais. A massa dos reagentes envolvidos no preparo das composições do sistema BTT, foi aferida em gramas e misturada em um almofariz de ágata (Figura 27a) por uma hora. A mistura foi dispensada em um cadinho de platina, com cerca de  $15\text{cm}^3$  de volume interno (Figura 27b), para ser levada ao forno elétrico (Figura 27c). Após trinta minutos de submissão à temperatura  $800^\circ\text{C}$  (oitocentos graus Célsius), verificou-se que a mistura apresentava o aspecto viscoso desejado (Figura 27d). O líquido obtido pela fusão dos reagentes foi imediatamente vertido em uma placa metálica, previamente resfriada em ambiente de gelo ( $\cong 0^\circ\text{C}$ ), para se obter um rápido resfriamento (Figura 27e). As amostras obtidas apresentaram aspecto vítreo, com cor característica àquelas ricas em  $\text{TeO}_2$  (Figura 27f).



Figura 27. Pormenores do procedimento experimental: (a) almofariz de ágata, (b) cadinho de platina, (c) forno de resistência elétrica de carreto de silício (d) retirada do cadinho, após 30min, a 800°C, (e) aplicação do processo de resfriamento e (f) vidro obtido.

Na Tabela 3 estão listadas algumas propriedades físicas dos reagentes utilizados na síntese das composições aqui analisadas. Essas composições foram definidas a partir do estudo do diagrama ternário proposto para o sistema BTT:  $x\text{BaO}-x\text{TiO}_2-(100-2x)\text{TeO}_2$  [26].

Tabela 3. Propriedades físicas dos reagentes óxidos, utilizados na síntese do sistema vítreo BTT [107]

	TeO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub>
			
<b>Propriedades Físicas</b>			
Massa molar (g/mol)	159,60	79,94	197,34
Ponto de Fusão (°C)	733	1840	811
Ponto de Ebulição (°C)	1245	2900	1360
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	5,67	4,26	4,43
Solubilidade em água	Insignificante	Insolúvel	0,0024 g/100l (20°C)

No sentido de simplificar as estequiometrias investigadas foram atribuídas as nomenclaturas 85BTT, 80BTT e 75BTT, para  $x = 7,5, 10,0$  e  $12,5$  (mol%), respectivamente.

Na Tabela 4, estão listadas algumas informações estequiométricas que são peculiares às amostras estudadas, tais como, as respectivas massas molares e o número de mols utilizado para 12g de massa.

Tabela 4. Massa (g) para cada uma das composições estudadas do sistema BTT

	Composição (Mol%)	Massa Molar (g/mol)	Nº de Mols (para 12g)	Massa (g)
85BTT	85TeO <sub>2</sub>	135,6590		10,6296
	7,5TiO <sub>2</sub>	5,9899		0,4693
	7,5BaO	11,4995		1,1597(+CO <sub>2</sub> )
	Total	153,1485	0,0784	12,2586
80BTT	80TeO <sub>2</sub>	127,6791		10,1468
	10TiO <sub>2</sub>	7,9866		0,6347
	10BaO	15,3327		1,5683(+CO <sub>2</sub> )
	Total	150,9984	0,0795	12,3498
75BTT	75TeO <sub>2</sub>	119,6991		9,6500
	12,5TiO <sub>2</sub>	9,9832		0,8048
	12,5BaO	19,1659		1,9886(+CO <sub>2</sub> )
	Total	148,8483	0,0806	12,4434

Na Figura 28, também se pode observar o aspecto físico das amostras após o resfriamento (Figura 28a) e em preparação para serem utilizadas nas análises de DTA (Figura 28b) e nas demais técnicas de caracterização (Figura 29c).

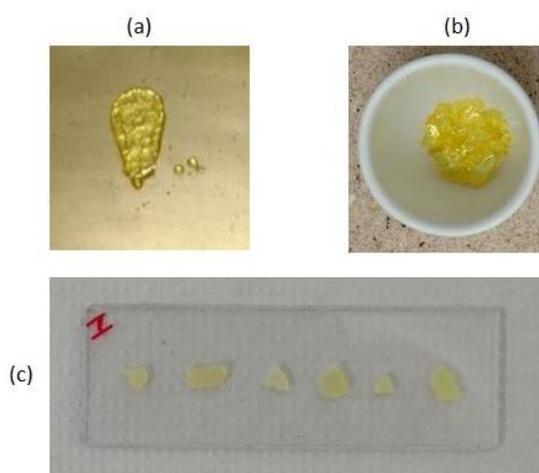


Figura 28. Aspecto físico das amostras do sistema BTT

Em relação aos pormenores relativos ao processo de caracterização, amostras dos vidros teluritos BTT foram preparadas na forma de lâminas (*bulk*) de 1mm de espessura, com superfície em torno de  $0,5 \times 0,6\text{cm}^2$ . Essas amostras foram submetidas ao polimento em uma politriz, onde se utilizou lixas d'água com grana de numeração 600, 800, 1200, 1500, 2000 e 2500, nessa ordem. Após obter superfícies relativamente lisas, cada uma dessas amostras teve o seu caráter amorfo e a respectiva evolução no processo de cristalização (em função da aplicação de tratamentos térmicos adequados), investigados pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman (ER) e Absorção óptica (AO) na faixa UV-VIS-NIR. No processo de tratamento térmico foi utilizado um forno convencional de resistência elétrica (previamente aquecido a taxa de  $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ), revestido internamente com material refratário, para submeter os *bulks* às respectivas temperaturas de início de cristalização ( $T_x$ ), por um período de até 3h. Ao término do tratamento térmico, o *Bulk* de cada amostra foi submetida a um campo elétrico  $35 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ , com frequência de 5Hz e a temperatura ambiente, para obter a resposta da polarização em função do campo elétrico aplicado.

Os padrões de DRX foram registrados no intervalo angular de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  utilizando um difratômetro DRX-6000 Shimadzu do Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), equipado com radiação  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  monocromática ( $\lambda = 1,54056\text{Å}$ ), com uma resolução de  $0,02^\circ$ . Por sua vez, os espectros ER foram obtidos por meio do equipamento LabRam HR *Evolution* do Laboratório de Multiusuários do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), com a linha de excitação de 532nm de um laser de argônio, a temperatura ambiente e em local de pouca luz. A obtenção dos espectros de absorção óptica (AO) se deu com a utilização de um espectrômetro UV-3600 Shimadzu com resolução de 1nm, que opera na faixa de 190-3300nm (6,53 a 0,38eV). Em seguida, foi empregado o equipamento Shimadzu DTA-50, sob uma atmosfera constante de nitrogênio ( $50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ ), para obter os termogramas característicos de cada composição. Ambos os equipamentos foram utilizados em parceria com o Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

As amostras foram aquecidas à temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , sob uma taxa constante na razão de  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ , na medida de DTA. Para tanto, uma porção dos vidros foi triturada (pulverizada) em almofariz de ágata e a granulometria dos pós obtidos foi selecionada com o tamanho de partículas entre  $63$  e  $75\mu\text{m}$ , por meio de peneiras analíticas. Dessa forma, a massa de 15mg de cada composição foi aferida em balança digital analítica com  $0,0001\text{g}$  de precisão e depositada

em um porta amostras de platina (ambos em temperatura ambiente). Após a obtenção dos termogramas, conforme esquematizado na Figura 29 para um termograma ideal, foram identificados os parâmetros térmicos como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), temperatura máxima do pico exotérmico de cristalização ( $T_p$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ).

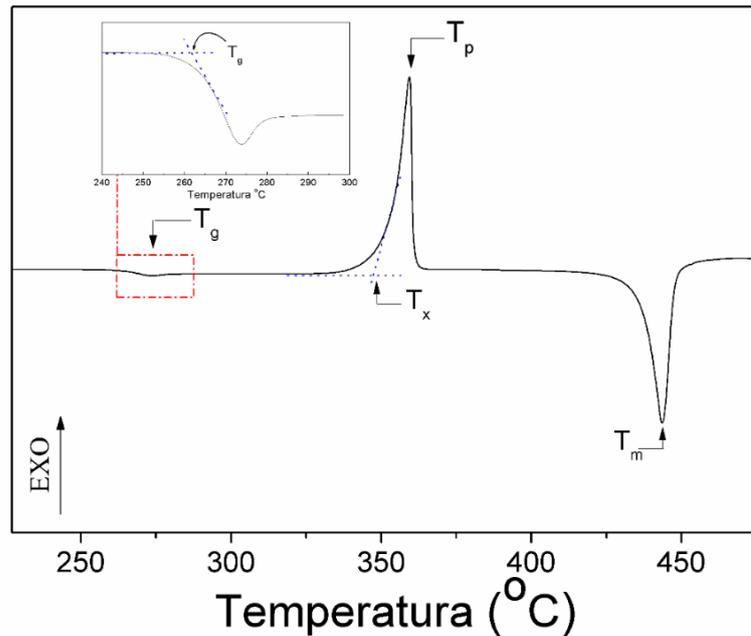


Figura 29. Termograma ideal, obtido à temperatura ambiente, com a identificação dos parâmetros térmicos de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), temperatura máxima do pico exotérmico de cristalização ( $T_p$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) [108], adaptado.

### 3.2 Técnicas de caracterização

As caracterizações empregadas neste estudo tomaram como base o uso de técnicas e equipamentos cujas funcionalidades serão brevemente abordadas. Não se trata de esgotar o tema sobre o instrumental utilizado, mas de minimamente relatar a sua significância ao presente estudo.

#### 3.2.1 Análise térmica diferencial (DTA)

As medições no DTA são realizadas em ritmo linear ( $dT/dt = Cte$ ), em função da temperatura ou do tempo, onde as curvas obtidas tem potencial para registrar as transformações endotérmicas ou exotérmicas e, ainda, serem utilizadas para as medidas quantitativas. Vale destacar que as transições de fase, desidratação e reações de redução produzem efeitos

endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação, combustão e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. Essas reações são correspondentes, respectivamente, à vales e picos (“perturbações”) percebidos na linha de base das curvas de DTA.

Em última consulta, a técnica de análise térmica diferencial pode apresentar vantagens, tais como: a consideração da perda de massa da amostra durante a medição, aplicações de temperaturas relativamente altas (~1500°C) durante as aferições, controle da atmosfera e o uso de cadinhos (porta amostras) de alumina, platina ou grafite [109]. Desse modo, a referida técnica foi utilizada para investigar o processo de formação cristalina no sistema BTT, em conjunto com outras técnicas de investigação, a partir da determinação dos termogramas de cada amostra. Foram resolvidos, respectivamente, parâmetros clássicos sobre a estabilidade térmica dos vidros e, ainda, a programação dos tratamentos térmicos, em função do tempo, a partir da  $T_x$  de cada composição.

### 3.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de Difração de Raios-X é comumente aplicada para inferir sobre as estruturas cristalinas e os seus respectivos espaçamentos atômicos. Tal conhecimento se deu com a descoberta do físico alemão Max von Laue (1912), que fez perceber a atuação de substâncias cristalinas como redes de difração tridimensionais. Esses raios-X são gerados por um tubo de raios catódicos, filtrados para produzir radiação monocromática, colimados para se concentrarem e direcionados para a amostra.

O processo de difração passa a ocorrer com base na interferência construtiva de raios-X, cujos comprimentos de onda são semelhantes ao espaçamento de planos em uma rede cristalina. Essa condição satisfaz a Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ ) relacionada ao ângulo de difração ( $\theta$ ) e o espaçamento da rede em uma amostra cristalina ( $d$ ). Onde  $n$  representa um número inteiro de comprimentos de onda ( $\lambda$ ) para cada  $h$ ,  $k$  e  $l$  (índices de Miller) registrado. Assim, os difratogramas de raios-X são detectados, processados e quantificados com padrão (picos de difração) proporcionais às intensidades de cada difração. Portanto, ao “varrer” a amostra através de um intervalo de ângulo  $2\theta$ , se espera obter todas as direções possíveis de difração da rede. Notadamente, a conversão dos picos de difração para espaçamentos ( $d$ ) permite inferir sobre o mineral investigado, que possui um conjunto de espaçamentos únicos, geralmente pela comparação dos padrões de difração obtidos dos bancos de dados de referência [110]. Em

relação à determinação do tamanho médio do cristalino se utilizou a equação de Scherrer (Equação 22), a qual descreve a amplificação dos picos de reflexão de difração  $\beta$  como uma função do tamanho médio de partícula  $D$ . Nesse caso,  $\lambda$  (0,15406nm) é o comprimento de onda dos raios-X,  $\beta$  é a largura do perfil do pico de difração na metade da altura máxima resultante do nanocristal,  $\theta$  é o ângulo de reflexão de Bragg em radianos e  $k$  é uma constante relacionada à forma do cristalito ( $\sim 0,9$ ) [111].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}; (k = 2\sqrt{\ln 2/\pi}) \quad (22)$$

Assim, foi aferido o valor de  $D$ , referente ao BaTiO<sub>3</sub>, para as amostras 75BTT, 80BTT e 85BTT, respectivamente.

### 3.2.3 Espectroscopia Raman (ER)

Esse tipo de espalhamento recebeu nome de Raman em homenagem ao físico indiano Chandrasekhra Venkata Raman que foi o responsável por descobrir o fenômeno em 1928. Desde então, pesquisas e avanços tecnológicos foram realizados para implementar essa “nova” técnica de espectroscopia que apresenta vantagens intrínsecas como: utilizar comprimentos de ondas específicos que não são absorvidos pelo meio circundante, detecção (por espalhamento) das transições proibidas opticamente e a possibilidade de focar a luz em pequenos pontos (na ordem de micron) da amostra. Raman se baseia na dispersão inelástica - energia espalhada distinta da energia incidente sobre uma amostra - da luz monocromática, geralmente de um laser na faixa visível, na região próxima à do infravermelho ou próxima do ultravioleta [112].

Os fótons do feixe laser produzem uma polarização oscilante nas moléculas, excitando-as para um estado de energia virtual. Essa polarização oscilante pode acoplar com outras polarizações possíveis da molécula, incluindo excitações vibracionais e eletrônicas. Caso não ocorra o acoplamento, o estado vibracional produzido na molécula tal como os fótons dispersos terão a mesma energia daqueles que os originaram (espalhamento Rayleigh). Por outro lado, se o fóton incidente encontra a molécula em um estado vibracional fundamental e o fóton espalhado a deixa em um estado vibracionalmente excitado; a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado corresponde, portanto, à energia necessária para excitar esse nível vibracional (Região Stokes). O mesmo acontece caso o fóton espalhado tenha maior energia

que o fóton incidente: devido à distribuição de Boltzman, existe um número finito de moléculas que, nas condições ambientes, já estão vibracionalmente excitadas e quando a molécula retorna ao estado fundamental, a partir de um estado virtual, um fóton com maior energia do que o fóton incidente é criado (Região anti-Stokes) [112].

O espalhamento Raman também pode ser compreendido a partir da variação do momento de dipolo ( $P$ ), induzido em uma molécula pela aplicação de um campo elétrico ( $E$ ), cuja intensidade varia com o tempo ( $t$ ). Esse momento dipolar induzido apresenta dependência, conforme a Equação 23, tanto da amplitude da componente elétrica da radiação ( $E_0$ ) como da polarizabilidade ou tensor ( $\alpha$ ). Enquanto a espectroscopia de infravermelho detecta a variação do momento dipolar durante as vibrações moleculares, o efeito Raman se baseia na mudança da polarizabilidade molecular quando a molécula executa vibrações (ou rotações). Nesse caso, a polarizabilidade (tensor  $\alpha$ ) pode ser compreendida como uma medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica, na presença de um campo elétrico. Ao considerar uma molécula não isotrópica, qualquer variação em uma das componentes do tensor  $\alpha$  (que tem seis componentes) durante uma vibração ou rotação molecular, irá satisfazer o critério para a detecção de um espalhamento Raman [112].

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} = \alpha E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (23)$$

No limite de pequenas vibrações, a polarizabilidade pode ser considerada como uma função linear, dependente do deslocamento nuclear  $q$  de uma molécula diatômica, como parte inicial de uma série expandida de Taylor (Equação 24). Nesse caso,  $(\partial\alpha/\partial q)$  é a variação de  $\alpha$  em relação a  $q$  e  $\alpha_0$  é a polarizabilidade, onde ambos são determinados na posição de equilíbrio [112].

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots = \alpha_0 + \alpha' q \quad (24)$$

O deslocamento nuclear  $q$ , com respeito ao movimento vibracional molecular de frequência  $\nu_m$  (modo normal de vibração), está descrito na Equação 25.

$$q = q_0 \cos(2\pi \nu_m t) \quad (25)$$

Dessa forma, o momento de dipolo  $P$  pode ser descrito de acordo com a Equação 26, pelo ajuste matemático das Equações 23, 24 e 25. A primeira parcela da equação é correspondente ao espalhamento elástico Rayleigh e contém apenas a frequência da radiação incidente ( $\nu_0$ ). As contribuições aferidas pelo espalhamento Raman estão nas parcelas seguintes [112].

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha' q_0 E_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] \} \quad (26)$$

No espectrômetro Raman, para obtenção dos espectros, a radiação do laser passa através de uma lente objetiva que focaliza a radiação na amostra. Assim, a radiação espalhada é coletada pela mesma lente objetiva e conduzida até o espectrômetro. O comprimento de onda correspondente à linha do laser (dispersão de Rayleigh) é filtrado por um filtro de entalhe - filtro de passagem de borda ou um filtro passa banda - enquanto o restante da luz coletada é dispersado em um detector. Vale ressaltar que a pouca intensidade da radiação espalhada sugere que o experimento seja realizado em um ambiente escuro, pois o espalhamento inelástico é um efeito relativamente fraco.

### 3.2.3.1 Modos vibracionais

De acordo com a literatura, os fônons do  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> apresentam posições relativas que podem ser classificadas de acordo com as representações irredutíveis do grupo de pontos  $D_4$ ,  $4A_1 + 5A_2 + 5B_1 + 4B_2 + 9E$ , onde os modos acústicos  $A_2$  e  $E$  foram omitidos. Nesse caso, os modos  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  e  $E$  são ativos Raman, enquanto que apenas os modos  $A_2$  e  $E$  são ativos Infravermelho. No caso da fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>, a classificação dos modos vibracionais intrínsecos pode ser dada com base nas representações irredutíveis do grupo  $D_2$ ,  $8(B_1 + B_2 + B_3) + 9A$ , onde os três modos de translação foram omitidos e as frequências de fônons calculadas sem considerar a contribuição do campo macroscópico longitudinal. Todos esses modos são ativos Raman, mas apenas o modo B é ativo no IR com a exibição de uma dispersão angular, devido ao acoplamento com o campo macroscópico longitudinal [22] [27].

Em relação ao BaTiO<sub>3</sub> (BT) monocristalino, vale recordar que possui estrutura tetragonal à temperatura ambiente e apresenta transição de fase tetragonal-cúbica na temperatura de Curie (TC), em torno de 120°C. Sua célula unitária contém 5 átomos que levam

a 15 modos vibracionais, sendo 3 modos acústicos e 12 modos ópticos. Os modos vibracionais do tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  estão representados na Figura 30, na qual a direção e o comprimento das flechas representam o deslocamento vetorial máximo de cada átomo [113] [114].

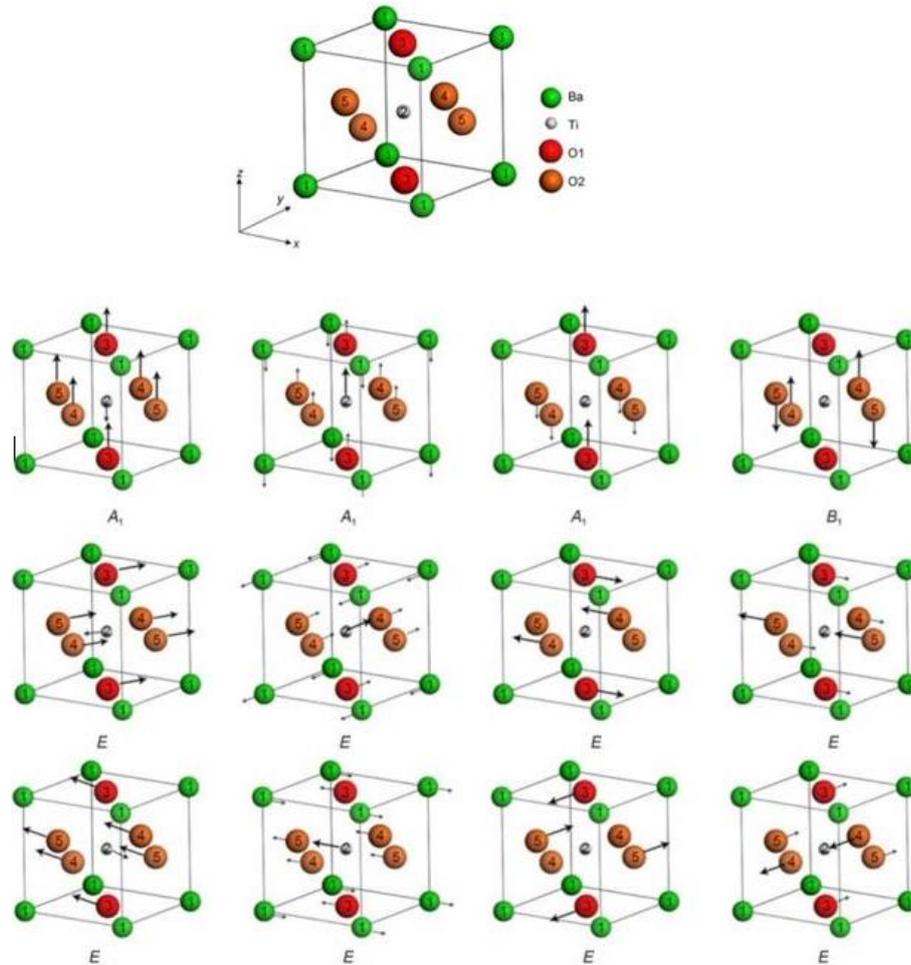


Figura 30. Esboço dos 12 modos vibracionais que o  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal pode exibir [114], adaptada.

Os fônons do BT apresentam os modos ópticos de vibração denotados por  $3F_{1u} + 1F_{2u}$ , que na fase tetragonal se dividem em  $F_{1u} = A_1 + E$  e  $F_{2u} = B_1 + E$ . Dessa forma, ter-se-á doze modos ópticos de vibração que podem ser representados como:  $3F_{1u} + 1F_{2u} = 3A_1(\text{R, IR}) + B_1(\text{R}) + 4E(\text{R, IR})$ , onde R e IR indicam os modos ativos no Raman e no Infravermelho, respectivamente. Ainda ao se considerar  $E$  como um único modo vibracional, o BT passaria a ter 8 modos ativos no Raman ( $3A_1, 1B_1, 4E$ ) e 7 modos ativos no IR ( $3A_1, 4E$ ), sendo os 3 modos acústicos representados por um modo  $E$  e um modo singular  $A_1$ . Nesse caso, o modo  $E$  é duplamente degenerado, enquanto  $A_1$  e  $B_1$  são modos vibracionais não degenerados [113]

[114]. Os modos  $A_1$  e  $E$  envolvem os deslocamentos de todos os átomos na célula do  $\text{BaTiO}_3$ , enquanto o modo  $B_1$  se refere apenas aos deslocamentos relativos do átomo de  $\text{O}_2$ . Em geral, os movimentos dos átomos de O são responsáveis pela maior parte das vibrações percebidas, pois os deslocamentos dos átomos de Ba e Ti se tornam menores devido à sua maior massa [113] [114].

### 3.2.4 Absorção óptica (AO)

O fenômeno óptico que relaciona a redução da intensidade da energia da luz, ao atravessar um determinado meio, é conhecido como absorção. Inicialmente, observou-se que cada camada de um meio transparente homogêneo absorvia igual fração de luz monocromática que o atravessava, independente da intensidade da radiação incidida. Esse estudo foi realizado em 1729 pelo matemático, geofísico e astrônomo francês Pierre Bouguer (1698-1758). Em seguida, seu compatriota Johann Lambert (1728-1777) complementou seu trabalho em 1760, ao constatar que a fração de luz que é absorvida por uma amostra é independente da potência radiante incidente. Entretanto, apenas em 1852 foi que o físico e matemático alemão August Beer (1825-1863) observou a relação existente entre a transmissão e a concentração do meio onde passa o feixe de luz. A Equação 27 passou a ser reconhecida como a Lei de Beer, onde:  $I$  e  $I_0$  representam, respectivamente, a intensidade de luz que atravessa e incide na amostra, sendo  $\alpha$  o coeficiente de absorção óptica e  $x$  a espessura da amostra [115].

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (27)$$

Por sua vez, a absorbância ( $A$ ) é definida pela Equação 28, em função do logaritmo razão das intensidades  $I_0$  e  $I$ . Ao realizar o ajuste matemático da Equação 27, em relação a Equação 28, com a aplicação do logaritmo natural, se pode estabelecer na Equação 29 a dependência da absorbância em relação a  $\alpha$  e  $x$ .

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (28)$$

$$A = \frac{\alpha x}{\ln 10} \quad (29)$$

Particularmente, na investigação da absorção da luz na região que se estende do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR), região que compreende o espectro visível (Vis), se pode revelar a presença de impurezas, de íons modificadores e até mesmo das imperfeições de uma rede cristalina. Na região do infravermelho é possível identificar a presença de grupos moleculares ou de elementos “estranhos” via modos vibracionais, enquanto que, na região do UV-Vis a resposta esperada se deve às excitações eletrônicas, provocada pelos fótons incidentes, dos constituintes intrínsecos do material irradiado. Sabe-se que os materiais não cristalinos como o vidro, apresentam baixas perdas de dispersão intrínsecas devido a não existência de limites de grãos ou interfaces estruturais.

Neste sentido, a resposta óptica dos vidros nessa região pode indicar características como a sua transparência (por não possuir elétrons livres), “janelas” espectrais interessantes à dopagem e, sobretudo, confirmar o caráter amorfo desses materiais em resposta a não cristalinidade que apresentam. O estudo da Absorção Óptica (AO), particularmente da banda de absorção, tem sido importante para investigar as transições induzidas opticamente e como um método para se obter informações sobre a estrutura da banda e o gap de energia de materiais cristalinos e não-cristalinos. Tal processo se dá pela excitação de elétrons que aos serem conduzidos da banda de valência para a banda de condução, provoca um rápido crescimento na absorção. O momento que marca esse abrupto aumento na absorção, em função da frequência da radiação incidente, determina a borda de absorção fundamental que define o *gap* óptico de energia [116].

### 3.2.5 Histerese ferroelétrica

A medida do ciclo de histerese ferroelétrica das amostras do sistema BTT foi realizada por meio de um circuito Sawyer-Tower modificado, acoplado a um sistema experimental. Por sua vez, se utilizou um osciloscópio de quatro canais Agilent DSOX2004A para aferir a tensão do circuito, cujo sinal detectado foi registrado em um computador. Como fonte de tensão de excitação foi utilizado o gerador de sinais Agilent 33220A, que teve o sinal amplificado por um amplificador de alta tensão TREK 610E. Durante as medidas experimentais, as amostras ficaram imersas em óleo mineral (como meio isolante) devido à alta pressão aplicada sobre elas. Neste trabalho, as curvas de histerese foram aferidas nas amostras tratadas termicamente por 3h, com o objetivo de caracterizar as possíveis propriedades ferroelétricas relacionadas a formação cristalina do BaTiO<sub>3</sub>. Na perspectiva tecnológica, o uso de materiais para

armazenamento de energia requer a otimização de pelo menos duas grandezas importantes: i) densidade de armazenamento de energia ( $J_{arm}$ ) e ii) eficiência de armazenamento de energia ( $\eta$ ). Neste contexto, a capacidade de armazenamento de energia (ou densidade) pode ser avaliada a partir da integração da dependência P-E no primeiro quadrante ( $P \geq 0$  e  $E \geq 0$ ), como se pode observar no esquema hipotético da Figura 31.

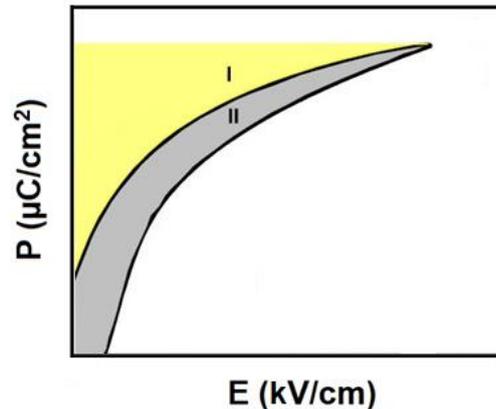


Figura 31. Representação hipotética da energia histerética, onde área em cinza (área II) indica a energia dissipada ( $J_d$ ) e a área em amarelo (área I) representa a densidade de energia armazenada ( $J_{arm}$ ), resultante da aplicação do campo elétrico [87], adaptada.

O valor de  $J_{arm}$  pode ser obtido a partir da área efetiva entre o eixo da polarização e o ramo superior da curva P-E (área I), consoante à Equação 30 [117] [118]:

$$J_{arm} = \int_{P_R}^{P_{max}} EdP, \quad (30)$$

onde  $P_R$  e  $P_{max}$  representam as polarizações remanescente e máxima, respectivamente. Não obstante, a eficiência de armazenamento de energia pode ser compreendida como na Equação 31 que trata da relação entre  $J_{arm}$  e a densidade de perda dielétrica ( $J_d$ ) [117] [118]:

$$\eta = \frac{J_{arm}}{J_{arm} + J_d}, \quad (31)$$

sendo que  $J_d$  pode ser obtida a partir da área do ciclo de histerese no primeiro quadrante (área II), relacionada à dissipação de energia que ocorre durante a polarização do material [87]. Neste

sentido, pode-se verificar na literatura uma relação promissora entre os materiais que apresentam os valores de  $J_{arm}$  e  $\eta$  (baixas perdas dielétricas) mais elevados e àqueles candidatos à nova geração de capacitores, ao se considerar a demanda por sistemas eletrônicos (e elétricos) cada vez mais compactos e eficientes. Desse modo, são vislumbrados os materiais que apresentam as seguintes propriedades físicas: estabilidade térmica, elevada polarização de saturação, menor polarização remanescente e a capacidade de suportar o máximo campo elétrico possível, sem perder a característica de um material isolante [119] [120].

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das caracterizações serão discutidos com observância à influência da variação composicional nas propriedades do sistema BTT que foi estudado. Não obstante, os tratamentos térmicos aplicados na  $T_x$ , pelo tempo de 3h, se mostraram suficientes à formação dos NCsFe\_BaTiO<sub>3</sub>, a partir das diferentes estequiometrias investigadas. Nesse caso, o tamanho médio do cristalito das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT foi determinado pela equação de Scherrer.

#### 4.1 Propriedades térmicas – (DTA)

As curvas de DTA apresentaram, como esperado, perfil característico de materiais amorfos. As aferições foram realizadas em 15mg de massa amostral, imediatamente após o processo de síntese, cuja granulometria foi controlada por peneiras analíticas na faixa de 63-75 $\mu$ m. Assim, os termogramas da Figura 32 foram obtidos à taxa de aquecimento de 10°C/min, sob uma atmosfera constante de nitrogênio (50 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>).

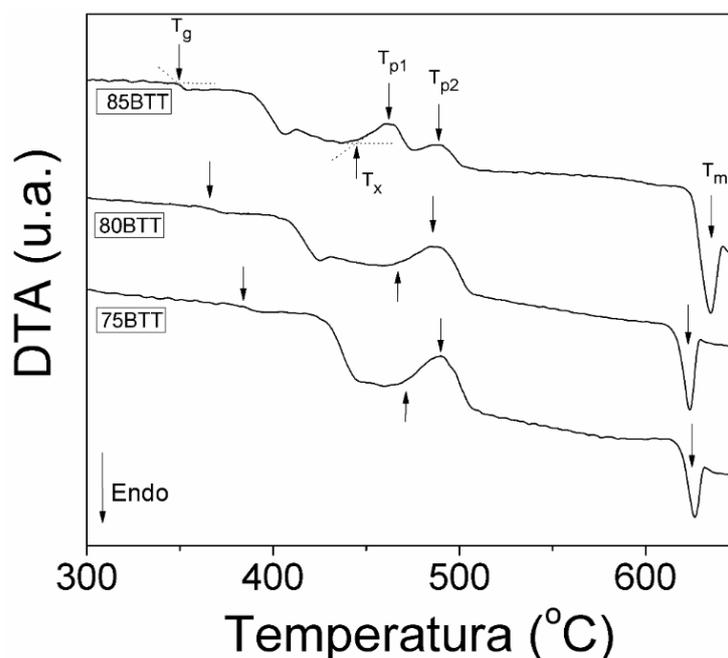


Figura 32. Termogramas obtidos logo após o *quenching* das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT. Na figura estão indicadas: a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), a temperatura máxima do pico de cristalização ( $T_p$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ).

Em particular, dois picos exotérmicos foram identificados para a amostra 85BTT, respectivamente, com temperaturas  $T_{p1} = 461^{\circ}\text{C}$  e  $T_{p2} = 488^{\circ}\text{C}$ . Essa formação de fases distintas pode estar relacionada à transformação polimórfica do  $\text{TeO}_2$ , que ocorre em composições com maior disponibilidade de telúrio ( $> 80\%$ ). Para as amostras 80BTT e 75BTT se observou apenas um pico de cristalização com temperatura máxima, respectivamente, igual a  $485^{\circ}\text{C}$  e  $490^{\circ}\text{C}$ . Outra característica percebida foi o aumento contínuo da  $T_g$  de  $349^{\circ}\text{C}$  para  $364^{\circ}\text{C}$  e  $384^{\circ}\text{C}$ , devido à redução de 85% de  $\text{TeO}_2$  para, respectivamente, 80% e 75%. Por conseguinte, as concentrações de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{BaO}$  aumentaram igualmente em 7,5%, 10% e 12,5%.

Sabe-se que essa variação na temperatura de transição vítrea pode indicar uma mudança no fator de empacotamento da rede que se torna estruturalmente mais rígida. De maneira generalizada, esse comportamento pode ser compreendido sob a ótica do ataque à rede do  $\text{TeO}_2$  pela ação do  $\text{BaO}$  e do  $\text{TiO}_2$ . Nesse caso, o óxido de bário atua como um modificador de rede ao promover uma despolimerização vítrea, com o rompimento das ligações  $\text{Te-O}$ . Por sua vez, o  $\text{TiO}_2$  exerce o papel de óxido reparador dessa rede, fato que tem sido evidenciado com a substituição de pontes  $\text{Te-O-Te}$  por  $\text{Te-O-Ti}$  mais rígidas, em diferentes sistemas vítreos. Entretanto, vale ressaltar que o  $\text{TiO}_2$  pode também exercer o papel de agente nucleador, com favorecimento à cristalização, conforme a concentração estequiométrica utilizada [121] [122] [123].

A estabilidade térmica das amostras (frente ao aquecimento) também foi investigada com base em parâmetros clássicos de caráter empírico. Neste sentido, a Equação 32 foi uma das primeiras expressões utilizados para atestar essa característica física em paralelo a habilidade de formação vítrea [124].

$$\Delta T_{xg} = T_x - T_g \quad (32)$$

Posteriormente, outras contribuições metodológicas – algumas serão rememoradas neste trabalho – foram apresentadas na tentativa de explicar a tendência à formação vítrea diante da estabilidade térmica apresentada, ou seja, da capacidade de suportar a temperatura sem se cristalizar. Assim, em 1948 a temperatura reduzida ( $T_{gr}$ ), descrita na Equação 33, foi abordada por Kauzmann e logo sugerida à casos específicos, dada a sua dependência em relação a viscosidade [125]. Em estudos experimentais e teóricos realizados sobre vidros silicatos, foi estabelecida uma regra para identificar o mecanismo de nucleação existente em sistemas a base

de vidros óxidos, obtidos por meio de sua estequiometria. Dessa forma, passou-se a considerar a possibilidade de uma nucleação homogênea em sistemas em que a  $T_{gr} \leq 0,59$  e, consecutivamente, a nucleação heterogênea quando a  $T_{gr} > 0,59$  [43] [45].

$$T_{gr} = \frac{T_g}{T_m} \quad (33)$$

Não obstante, constatou-se a presença da nucleação heterogênea quando ocorrer substancial diferença ( $> 10\%$ ) entre a estrutura local do vidro e de sua fase cristalina isoquímica. Por outro lado, a hipótese da nucleação homogênea foi correlacionada à extensão da semelhança estrutural, no nível de alcance local e intermediário, entre o vidro e a fase cristalina transformada [126]. Por sua vez, o parâmetro de Hruby (1972) se apresentou como uma expressão mais generalizada, ao considerar tanto a influência da viscosidade como a relativa dependência de  $T_g$  e  $T_x$ . De acordo com Hruby, maiores valores de  $K_{gl}$  (Equação 34) resultam em mais estabilidade vítrea no aquecimento e, conseqüentemente, mais elevada capacidade de se obter o vidro após o resfriamento [127].

$$K_{gl} = \frac{\Delta T_{xg}}{T_m - T_x} \quad (34)$$

Em 1987, Saad e Poulain também estabeleceram um modelo para atestar a habilidade de formação de um vidro (Equação 35), relativamente, mais completo e sensível à composição. Em relação aos parâmetros anteriores, apresentou a contribuição da temperatura máxima do pico de cristalização ( $T_p$ ) como critério de análise [128]. Contudo, as amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT apresentaram aumentos na  $T_{gr}$  de 0,55 para 0,58 e 0,61, respectivamente. Essa graduação pode estar relacionada com a redução na taxa de nucleação máxima, tendência à nucleação heterogênea, aumento da viscosidade e, portanto, maior dificuldade cinética à nucleação do volume.

$$S = \frac{(T_p - T_x)\Delta T_{xg}}{T_g} \quad (35)$$

O aumento no teor de  $\text{TiO}_2$  de 7,5% para 10% elevou os parâmetros de estabilidade térmica,  $\Delta T_{\text{xg}}$ ,  $K_{\text{gl}}$  e  $S$ , da amostra 80BTT para 101; 0,64; 5,55, respectivamente. Entretanto, com a concentração de 12,5% (amostra 75BTT) esses parâmetros foram reduzidos, com destaque a maior estabilidade da amostra 80BTT [45]. Provavelmente, o aumento na concentração do  $\text{TiO}_2$  possa ter favorecido para que atuasse no sistema vítreo como um agente de nucleação. Nesse caso, a amostra 75BTT deverá apresentar menor resistência à cristalização durante o aquecimento, em relação as amostras 80BTT e 85BTT. Esta observação está coerente com os menores resultados obtidos para os parâmetros  $\Delta T_{\text{xg}}$  e  $S$ , respectivamente. Na tabela 5, estão relacionados os parâmetros que envolvem a capacidade de formação vítrea e a estabilidade térmica, com as respectivas temperaturas características, de cada uma das composições, que foram obtidos por DTA.

Tabela 5. Propriedades térmicas obtidas a partir das curvas de DTA

Composição	Temperaturas Características					Parâmetros Térmicos			
	$T_g$	$T_x$	$T_{p1}$	$T_{p2}$	$T_m$	$\Delta T_{\text{xg}}$	$T_{\text{gr}}$	$K_{\text{gl}}$	$S$
85BTT	349	443	461	488	635	94	0,55	0,49	4,85
80BTT	364	465	485	-	623	101	0,58	0,64	5,55
75BTT	384	468	490	-	626	84	0,61	0,53	4,38

## 4.2 Propriedades estruturais

### 4.2.1 Difração de raios-X – (DRX)

Os padrões de difração de raios X das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT, submetidas a uma programação de temperatura e tempo, estão representados na Figura 33. Para tanto, as composições foram inicialmente aferidas em seu estado natural. Em seguida, receberam tratamento térmico (por até 3h) em torno de suas respectivas temperaturas de início de cristalização, as quais foram descritas na Tabela 6 e obtidas por DTA. Nesse caso, se observou uma hierarquia na cristalização da amostra 75BTT seguida das amostras 80BTT e 85BTT, com tamanhos de cristalitos respectivamente iguais a  $D = 42\text{nm}$ ,  $D = 38\text{nm}$  e  $D = 34\text{nm}$ .

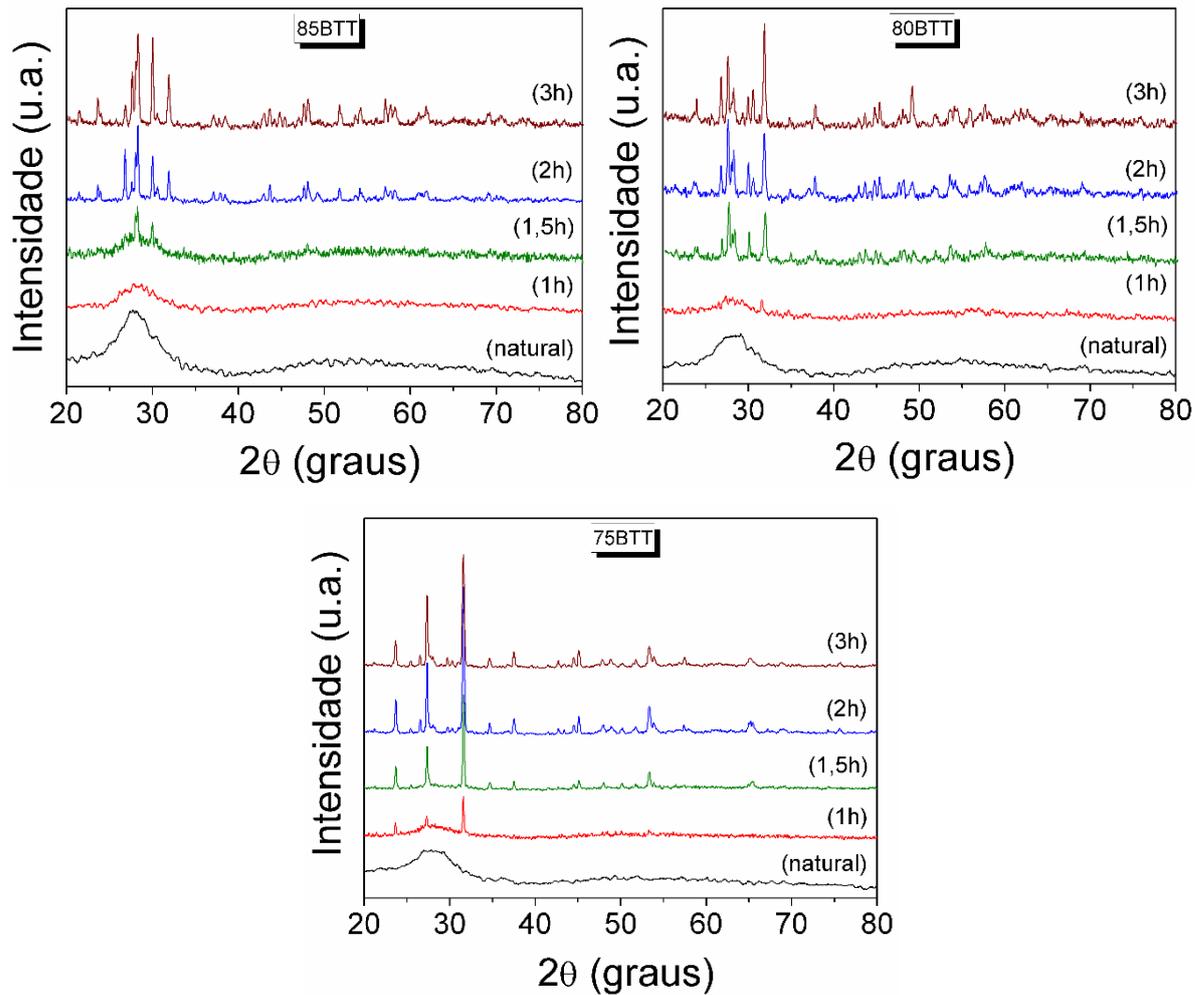


Figura 33. Padrões de DRX das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT tratadas termicamente nas respectivas  $T_x$ , descritas na Tabela 5, por até 3h.

Na condição natural, o caráter amorfo dessas composições corrobora o distúrbio estrutural de longo alcance, identificado pelo padrão de difração característico dos vidros para baixos valores angulares ( $2\theta \cong 30^\circ$ ). Por sua vez, os difratogramas apresentaram evolução à formação cristalina conforme a variação do tempo de tratamento térmico aplicado. O início da transformação de fase, em direção ao estado policristalino, foi identificado a partir de picos de difração de menor intensidade que surgiram, a partir de 1,5h de tratamento térmico, nas amostras 75BTT e 80BTT, para  $2\theta \cong 23,6^\circ$ ,  $27,3^\circ$  e  $31,6^\circ$ , respectivamente. Neste sentido, acredita-se que a cinética de cristalização tenha sido favorecida pela maior presença do  $\text{TiO}_2$  na composição dessas amostras. As linhas difracionais investigadas para as amostras do sistema

BTT, após 3h de tratamento térmico, estão identificadas na Figura 34 e listadas na Tabela 6, conforme as cartas do banco de dados ICSD.

Ao término das 3h de tratamento térmico, foi possível observar a presença de picos de difração em diferentes posições, a exemplo da cristalização do BaTiO<sub>3</sub> tetragonal (1) que apresentou linhas de difração, em torno de  $2\theta = 31,5^\circ$ ,  $31,7^\circ$ ,  $44,4^\circ$  e  $45,0^\circ$ , respectivamente confirmadas de acordo com a carta de dados ICSD (073644).

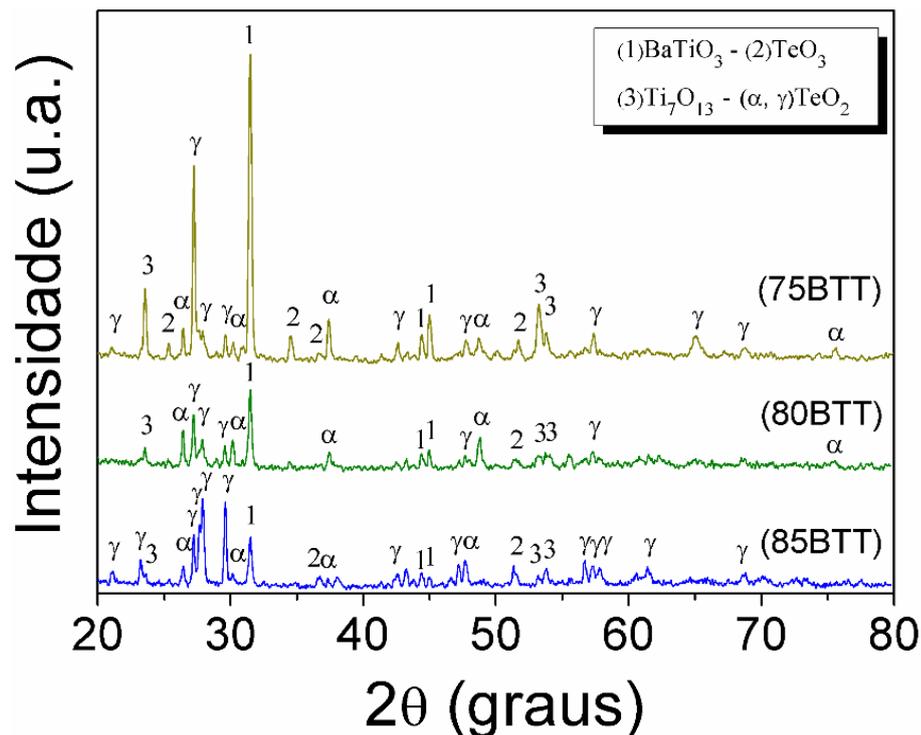


Figura 34. DRX das amostras do sistema BTT tratadas termicamente por 3h em torno das respectivas temperaturas de início de cristalização ( $T_x$ ).

Além disso, vale ressaltar que as amostras mantiveram considerável transparência na região do visível. O gradativo crescimento na intensidade cristalina corroborou com a variação nas porções de TiO<sub>2</sub> de 7,5mol% para 10mol% e 12,5mol%. É provável que o aumento na porção do dióxido de titânio nas composições vítreas tenha de fato favorecido o comportamento da nucleação e a separação de fases de cada composição, tal como, a cinética de cristalização observada [129] [130]. Por conseguinte, as difrações dos polimorfos cristalinos das fases metaestável  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> e paratelerito  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> foram identificadas em torno de  $2\theta = 21,0^\circ$ ;  $23,2^\circ$ ;  $27,2^\circ$ ;  $27,7^\circ$ ;  $27,9^\circ$ ;  $29,7^\circ$ ;  $42,6^\circ$  (ICSD: 090733) e  $2\theta = 26,4^\circ$ ;  $30,0^\circ$ ;  $37,4^\circ$ ;  $48,7^\circ$ ;  $75,6^\circ$  (ICSD: 034422), respectivamente.

Tabela 6. Fases cristalinas identificadas de acordo com as cartas de dados ICSD, em relação ao padrão de DRX obtido para as amostras do sistema BTT, após tratamento térmico por 3h.

	2 $\theta$	[hkl]	2 $\theta$	[hkl]		2 $\theta$	[hkl]
$\gamma$ -TeO <sub>2</sub>					$\alpha$ -TeO <sub>2</sub>		
Sistema: Ortorrômico	21,0	[200]	47,7	[221]	Sistema: Tetragonal	26,4	[110]
Grupo: P2121					Grupo: P41212		
a/b: 0,5711	23,2	[011]	56,7	[202]	a/b: 1,0000	30,0	[102]
b/c: 1,9710	27,2	[111]	57,4	[231]	b/c: 0,6319	37,4	[200]
c/a: 0,8883					c/a: 1,5826		
ICSD: 090733	27,7	[120]	57,8	[212]	ICSD: 034422	48,7	212]
	27,9	[012]	61,4	[241]		75,6	[322]
	29,7	[201]	65,0	[311]			
	42,6	[220]	68,5	[331]			
(1) - BaTiO <sub>3</sub>					(2) - TeO <sub>3</sub>		
Sistema: Tetragonal	31,5	[101]			Sistema: Romboédrico	25,1	[110]
Grupo: P4mm					Grupo: R3c		
a/b: 1,0000	31,7	[110]			a/b: 1,0000	34,7	[211]
b/c: 0,98903					b/c: 1,0000		
c/a: 1,01108	44,4	[002]			c/a: 1,0000	36,7	[1-10]
ICSD: 073644	45,0	[200]			ICSD: 027019	51,4	[220]
(3) - Ti <sub>7</sub> O <sub>13</sub>							
Sistema: Triclínico	23,5	[-104]					
Grupo: P-1(2)							
a/b: 0,7770	53,3	[-227]					
b/c: 0,4642							
c/a: 2,1543	53,9	[-322]					
ICSD: 009040							

Não obstante, sabe-se que a estrutura do  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> é ortorrômica (grupo espacial P2121) com unidades TeO<sub>4</sub> compartilhando os vértices. Entretanto, apresenta uma diferença no comprimento das ligações Te-O (~ 0,34 Å) consideravelmente maior do que a dos demais polimorfos do TeO<sub>2</sub>. Suas unidades estruturais TeO<sub>4</sub> possuem três ligações mais curtas (<2,02 Å) e uma mais alongada (~2,2 Å) com fraca interação. Por esse motivo, sob o aspecto unidimensional, apresenta a descrição de uma estrutura polimérica de unidades TeO<sub>3</sub> (2), resultante da formação de ligações intermoleculares entre as unidades estruturais Tbp's, provavelmente via acoplamento eletrostático, como sugerido pelo forte caráter iônico da ligação Te-O [27]. Além disso, nas posições 2 $\theta$  = 23,5; 53,3 e 53,9 (ICSD:009040) foi possível identificar a formação cristalina do Ti<sub>7</sub>O<sub>13</sub> (3), cuja intensidade também se mostrou mais elevada na amostra 75BTT. Essa fase Magnéli do grupo Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (4 ≤ n ≤ 9), altamente

desordenada em relação ao dióxido de titânio, pode ser resultado de uma redução do  $\text{TiO}_2$  por oxidação. Nessa condição, pode ocorrer a indução de vacâncias de oxigênios e a disposição de elétrons livres que tem a capacidade de atuar como centro de recombinação de carga e, com isso, potencializar o efeito fotocatalítico [131].

#### 4.2.2 Espectroscopia Raman – (ER)

Na Figura 35 estão representados os espectros Raman do  $\text{TeO}_2$  comercial (99%, Acros Organics) que foi utilizado como reagente precursor e, respectivamente, das amostras do sistema BTT. Os espectros normalizados foram obtidos com as amostras em estado natural (sem receber qualquer tratamento térmico) na faixa espectral de  $100\text{-}900\text{cm}^{-1}$ , à temperatura ambiente. Neste sentido, as linhas espectrais próximas a 330, 390 e 590 e  $650\text{cm}^{-1}$ , representadas no esquema da Figura 35a, correspondem às vibrações das ligações  $\text{Te-O-Te}$ , das unidades  $\text{TeO}_4$  e de suas respectivas subunidades. Nesse ensejo, as largas e definidas bandas na região próxima a 450, 660 e  $750\text{cm}^{-1}$ , conforme a Figura 35b, caracterizam a estrutura desordenada das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT.

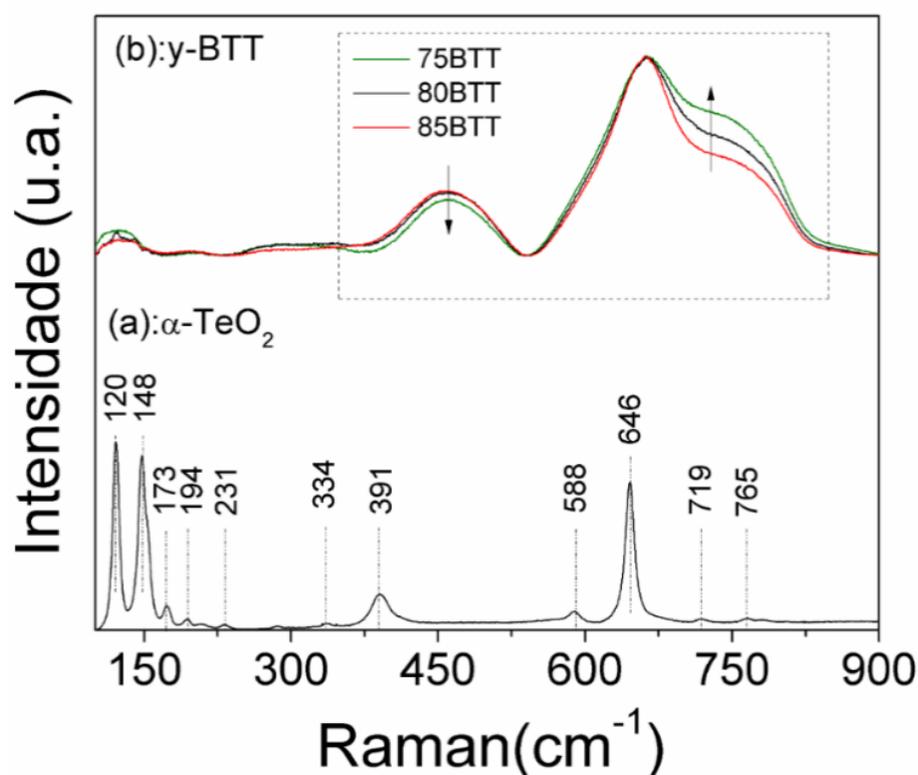


Figura 35. Espectros Raman do pó comercial de  $\text{TeO}_2$  (a) e dos vidros do sistema BTT (b), não tratados termicamente, normalizados em relação ao pico máximo e obtidos à temperatura ambiente.

As vibrações posicionadas entre  $100\text{cm}^{-1}$  e  $250\text{cm}^{-1}$  se referem aos modos ópticos de vibração longitudinal (LO) e transversal (TO) das ligações  $\text{Te}_{-\text{eq}}\text{O}$  e  $\text{Te}_{-\text{ax}}\text{O}$ , presentes no poliedro  $\text{TeO}_4$ . Por outro lado, a fraca perturbação em torno de  $710\text{cm}^{-1}$  e  $770\text{cm}^{-1}$  indica uma reduzida contribuição de NBO's relativas às subunidades  $\text{TeO}_3$ . Estas observações estão coerentes com os resultados de espectroscopia Raman para o polimorfo  $\alpha\text{-TeO}_2$ . No pico em torno de  $450\text{cm}^{-1}$  se tem a indicação de uma rede contínua, composta por poliedros de telúrio-oxigênio que foi inicialmente polimerizada. Nessa região ocorre a vibração de flexão simétrica das ligações  $\text{Te-O-Te}$ , oriundas do compartilhamento dos vértices desses poliedros [132].

A perturbação em torno de  $660\text{cm}^{-1}$  pode ser resultado das vibrações antissimétricas das ligações  $\text{Te-O-Te}$  das unidades poliédricas  $\text{TeO}_n$  ( $n = 4$  e  $3+1$ ), enquanto que, o pico em  $750\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à vibração de estiramento de  $\text{Te-O}$  do poliedro  $\text{TeO}_n$  ( $n = 3+1$  ou  $3$ ). A inversão no sentido do deslocamento da banda em  $450\text{cm}^{-1}$ , em relação à banda em torno de  $750\text{cm}^{-1}$ , pode ser compreendida como resultado da variação estrutural provocada pelo aumento da porção de  $7,5\text{mol}\%$  de  $\text{TiO}_2$  (da amostra 85BTT) para  $12,5\text{mol}\%$  na amostra 75BTT. Consequentemente, resultado da perda de conectividade da rede pela deformação das ligações  $\text{Te-O-Te}$  e formação de NBO's [133] [134].

Os modos vibracionais ativos Raman dos polimorfos teluritos, se mostraram dominantes nas regiões de média ( $350\text{-}550\text{cm}^{-1}$ ) e alta ( $550\text{-}850\text{cm}^{-1}$ ) frequências, respectivamente, correspondentes aos modos de flexão e de alongamento. As bandas na região de dominância espectral ( $350$  a  $850\text{cm}^{-1}$ ) foram deconvoluídas por meio de uma função gaussiana simétrica (espectro amarelo) e os respectivos modos vibracionais identificados nas regiões (I), (II) e (III), conforme o esquema da Figura 36. Os picos identificados na região (I) podem ser atribuídos aos modos de flexão das ligações  $\text{Te-O-Te}$  (ou  $\text{O-Te-O}$ ) na rede. Na região (II) se localiza a banda de maior amplitude que se estende até a região (III), com picos em alusão aos modos vibracionais de estiramento das bipirâmides trigonais  $\text{TeO}_4$ . As linhas espectrais identificadas na região (III) podem ser atribuídas ao movimento de estiramento dos oxigênios não-ligantes (NBO's), presentes nas subunidades  $\text{TeO}_{3+1}$  e  $\text{TeO}_3$  que podem conter ligações terminais do tipo  $\text{Te-O}^-$  e  $\text{Te=O}$  [132] [133].

A faixa relacionada ao dióxido de titânio puro ( $\sim 610\text{cm}^{-1}$ ) não foi fortemente influenciada pelo aumento da porção de  $\text{TiO}_2$ . Em geral, as amostras apresentaram espectros semelhantes aos obtidos para vidros teluritos. Denota-se que, provavelmente, possa ter ocorrido

apenas a substituição local do Te–O por Ti–O, ao promover ligações Te–O–Ti, cujos comprimentos estão na ordem de 1,9 – 2,0Å [121] [135].

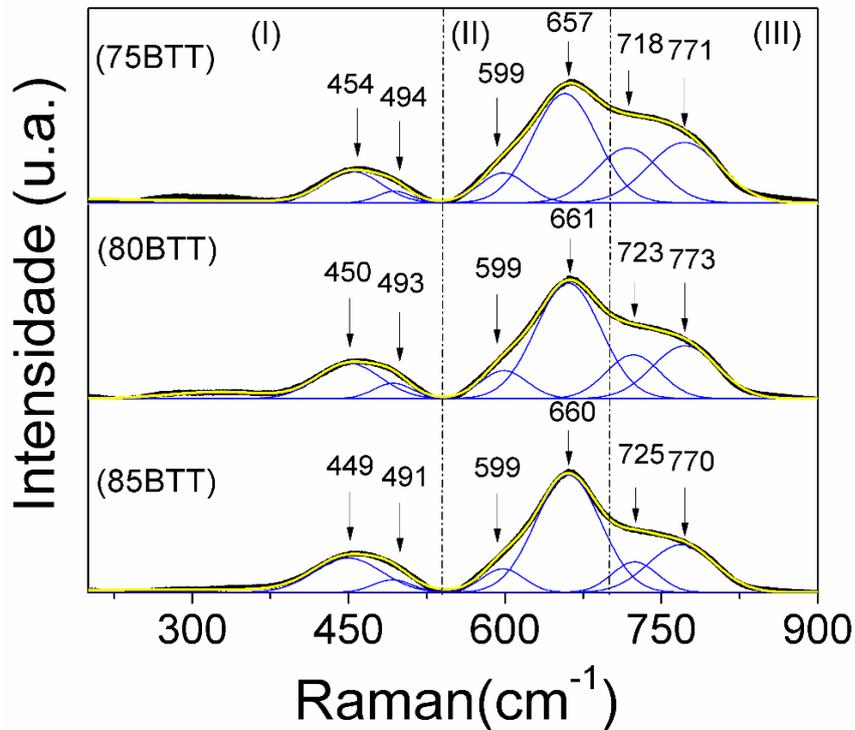


Figura 36. Espectros Raman dos vidros do sistema BTT, normalizados em relação ao pico máximo e obtidos a temperatura ambiente, que foram deconvoluídos na região entre 350 e 850cm<sup>-1</sup>.

Nessa perspectiva, na Tabela 7 se tem um resumo das atribuições das frequências Raman do paratelerito  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> e dos espectros deconvoluídos na região dominante dos vidros do sistema BTT.

Tabela 7. Frequências Raman relativas ao  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> e as bandas de maior amplitude dos vidros do sistema BTT.

Raman (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
$\alpha$ -TeO <sub>2</sub> :	
[120], [148] e [173]	Modos ópticos de vibração transversal (TO) das ligações Te– <sub>eq</sub> O e Te– <sub>ax</sub> O do poliedro TeO <sub>4</sub>
[194] e [231]	Modos ópticos de vibração longitudinal (LO) das ligações Te– <sub>eq</sub> O e Te– <sub>ax</sub> O do poliedro TeO <sub>4</sub>
[334] e [391]	Vibrações simétricas das ligações Te–O–Te

[588]	Vibrações de estiramento simétricas e antissimétricas das unidades $\text{TeO}_4$
[646]	Vibrações de estiramento assimétricas das ligações $\text{Te}-a_x\text{O}_{eq}-\text{Te}$ das unidades $\text{TeO}_4$
[719] e [765]	Vibração de alongamento na ligação $\text{Te}-\text{O}$ da unidade $\text{TeO}_3$
Vidros do sistema BTT:	
[~450] e [~490]	Vibração simétrica de flexão e estiramento na ligação $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ da unidade $\text{TeO}_n$ ( $n = 4$ ou $3+1$ ou $3$ )
[~600] e [~660]	Vibração assimétrica e simétrica de estiramento na ligação $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ da unidade $\text{TeO}_n$ ( $n = 4$ e $3+1$ )
[~720] e [~770]	Vibração de estiramento na ligação $\text{Te}-\text{O}$ da unidade $\text{TeO}_3$ (tp) ou $\text{TeO}_{3+1}$

Na Figura 37, a linha espectral observada se refere ao Raman normalizado do pó  $\text{BaTiO}_3$  comercial (Aldrich  $< 3\mu\text{m}$ , 99%) de simetria tetragonal e grupo espacial  $P4\text{mm}$ , obtido à temperatura ambiente.

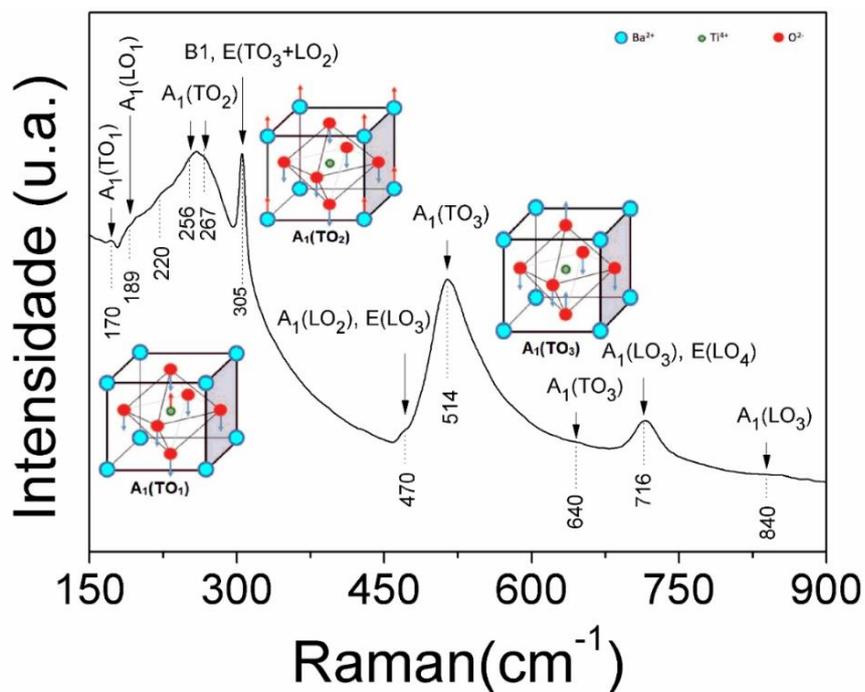


Figura 37. Raman normalizado do pó comercial  $\text{BaTiO}_3$  (BT) tetragonal (Aldrich  $< 3\mu\text{m}$ , 99%), obtido à temperatura ambiente.

Os picos foram identificados de acordo com a literatura sobre o BT tetragonal de domínio único, aferido em diferentes direções. No BT não-centrossimétrico, os modos  $A_1$  e  $E$  podem ser divididos em modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO), que justificam a amplitude dos picos sobre esses modos vibracionais. As vibrações na região  $170\text{-}270\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos fônons de modos vibracionais  $A_1(\text{TO}_1)$ ,  $A_1(\text{LO}_1)$  e  $A_1(\text{TO}_2)$ , com uma ampla banda na região em torno de  $260\text{cm}^{-1}$  associada às vibrações de flexão do octaedro  $\text{TiO}_6$ . Em  $305\text{cm}^{-1}$  ocorre a manifestação de um pico estreito devido aos modos  $[B_1, E(\text{TO}_3 + \text{LO}_2)]$ , interpretado como um modo acoplado resultante do efeito de interferência. Também são identificados os modo  $[A_1(\text{LO}_2), E(\text{LO}_3)]$  em torno de  $470\text{cm}^{-1}$  e o modo  $515\text{cm}^{-1}$  atribuído ao  $A_1(\text{TO}_3)$ , correspondente à vibração de alongamento simétrico da ligação O–Ti–O do octaédrico  $\text{TiO}_6$ . Na mais alta frequência ( $>500\text{cm}^{-1}$ ) os modos vibracionais são dominados principalmente por deslocamentos dos íons de oxigênio, sendo o pico próximo a  $640\text{cm}^{-1}$  de modo  $A_1(\text{TO}_3)$  associado a distorção do octaedro  $\text{TiO}_6$ . Nas posições próximas à  $720\text{cm}^{-1}$  e  $840\text{cm}^{-1}$  ainda podem ser observados dois picos ligados aos modos  $E(\text{LO}_4)$  e  $A_1(\text{LO}_3)$  [113] [136] [137].

Os espectros normalizados Raman das amostras 85, 80 e 75BTT também foram obtidos (Figuras 38, 39 e 40) para avaliar as respectivas evoluções estruturais com a temperatura. As amostras foram tratadas termicamente em torno de suas temperaturas iniciais de cristalização ( $T_x$ ), a partir de sua condição natural, conforme os tempos de 1h, 1,5h, 2h, 2,5h e 3h. Onde com o tempo de 1,5h foi estabelecida uma hierarquia na cristalização com a supremacia das fases polimorfas  $\gamma\text{-TeO}_2$  e  $\alpha\text{-TeO}_2$ , sendo seus modos ópticos de vibração (LO e TO) identificados para as três amostras. Os modos vibracionais  $A_1(\text{TO})$  do BT tetragonal foram identificados nos espectros das amostras, a partir de 2h de tratamento, na região próxima a  $270\text{cm}^{-1}$  e  $305\text{cm}^{-1}$ . Ao término das 3h de tratamento, as frequências em torno de 270, 305, 470, 510 e  $740\text{cm}^{-1}$  foram confirmadas nos espectros das amostras e, conseqüentemente, atribuídas ao  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal.

No esquema da Figura 38, é possível identificar certa dominância da fase  $\gamma\text{-TeO}_2$ , na medida em que ocorre a evolução da cristalização da amostra 85BTT, com picos intensos e característicos em torno de  $425$  e  $680\text{cm}^{-1}$ . Por sua vez, na Figura 39, os espectros Raman normalizados da amostra 80BTT apresentaram supressão da fase metaestável  $\gamma\text{-TeO}_2$ , a partir de 2,5h de tratamento, com a posterior consolidação da fase paratelerito ( $\alpha\text{-TeO}_2$ ). Estes resultados corroboram com a tendência à estabilidade térmica e maior capacidade de formação

vítrea da composição 80BTT, conforme apontou a aferição dos parâmetros térmicos obtidos por meio do DTA.

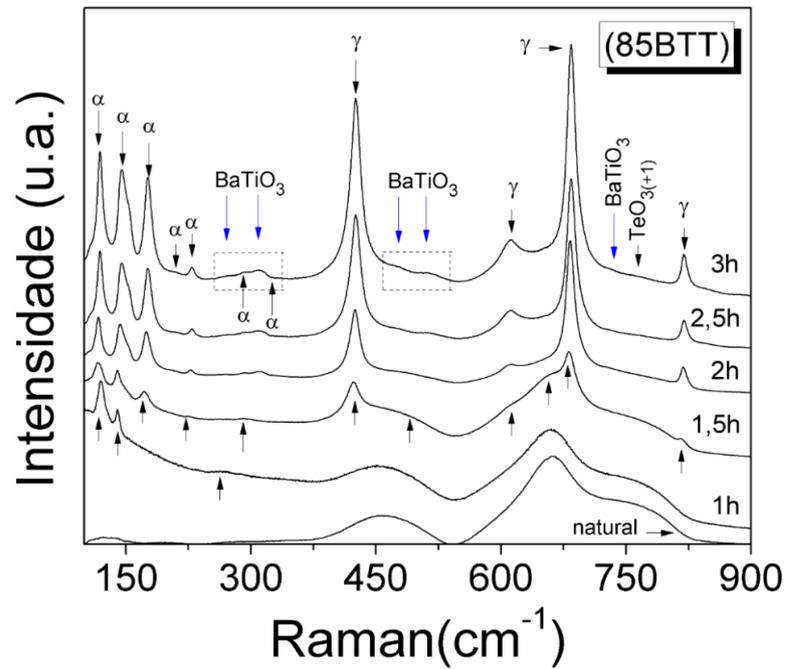


Figura 38. Evolução dos espectros Raman normalizados da amostra 85BTT a partir de seu estado natural e tratado termicamente por até 3h em torno da  $T_x$ .

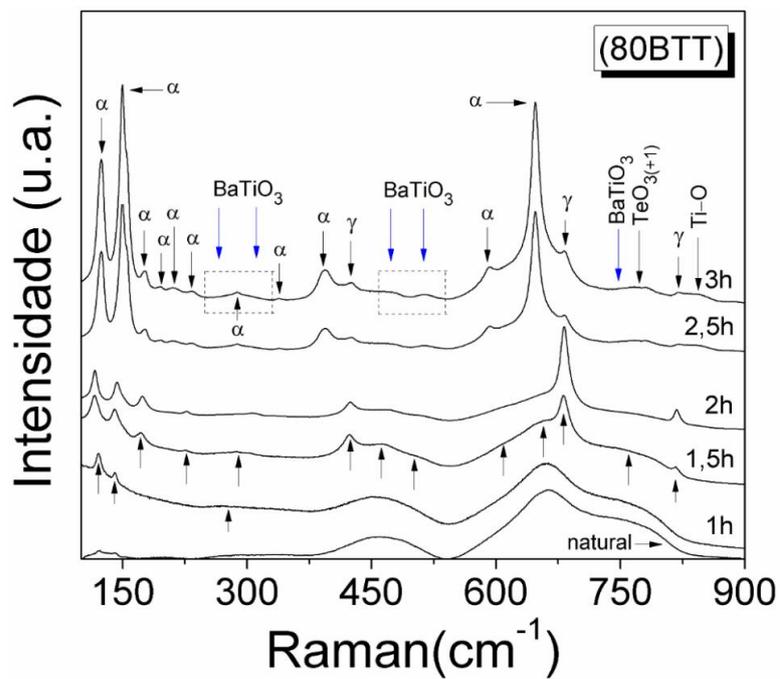


Figura 39. Evolução dos espectros Raman normalizados da amostra 80BTT a partir de seu estado natural e tratado termicamente por até 3h em torno da  $T_x$ .

Desse modo, acredita-se que o aumento do teor de  $\text{TiO}_2$  de 7,5% para 10mol% tenha promovido ligações do tipo  $\text{Te-O-Ti}$  e, com isso, restaurado a estrutura das unidades  $\text{TeO}_4$  inerentes ao polimorfo  $\alpha$ - $\text{TeO}_2$ . Dessa forma, as frequências em torno de  $425$ ,  $680$  e  $819\text{cm}^{-1}$  foram substancialmente enfraquecidas na medida em que se identificou espectros atribuídos ao paratelerito na região de  $390\text{cm}^{-1}$ ,  $590\text{cm}^{-1}$  e um pico intenso próximo a  $650\text{cm}^{-1}$ . As fases do BT que foram identificadas na amostra 85BTT cristalizada, também foram identificadas na mesma região do espectro do policristalino 80BTT. A variação espectral próxima a  $840\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à ligação  $\text{O-Ti}$ , devido ao aumento do teor de  $\text{TiO}_2$  para 10mol% [27] [121] [132] [133]. Conforme o esperado, a maior cristalinidade do  $\text{BaTiO}_3$  que foi identificada na amostra 75BTT pelo DRX, ficou evidente nos respectivos espectros Raman (Figura 40) com intensas e amplas linhas espectrais, próxima a  $270$ ,  $306$ ,  $470$ ,  $510$  e  $740\text{cm}^{-1}$ , relativamente às amostras 80BTT e 85BTT.

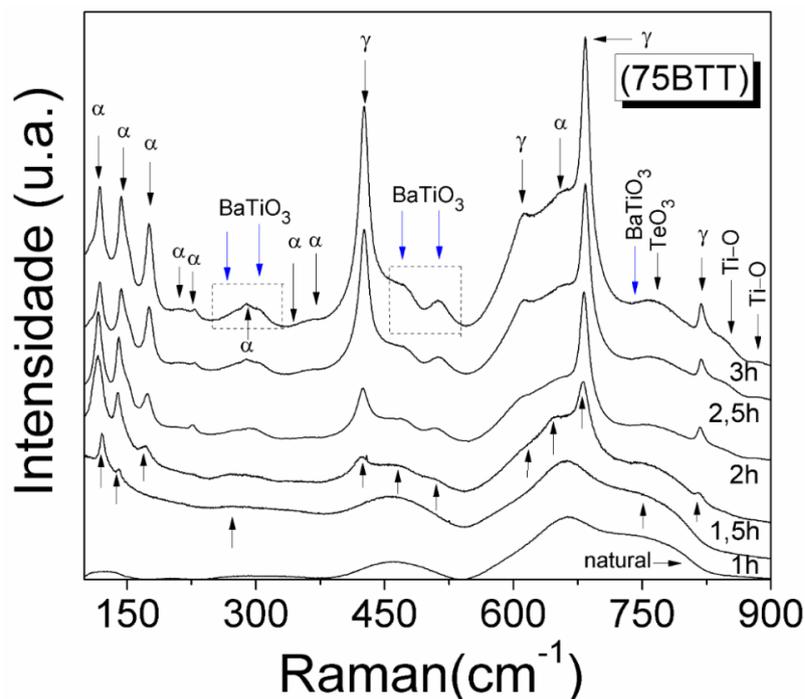


Figura 40. Evolução dos espectros Raman normalizados da amostra 75BTT a partir de seu estado natural e tratado termicamente por até 3h em torno da  $T_x$ .

Os resultados obtidos estão coerentes com a literatura que atribui ao  $\text{TiO}_2$  o papel ambíguo de agir, sob determinadas condições, tanto como um deformador estrutural ou como um agente de nucleação, ao favorecer a cinética de cristalização. Nesse caso, a maior porção do

titânio na composição 75BTT poderia justificar a relativa redução em sua estabilidade térmica, de acordo com as propriedades oriundas do DTA, bem como a formação de fases secundárias do  $\text{TiO}_2$  e, ainda, a identificação de linhas espectrais do O–Ti a partir de  $840\text{cm}^{-1}$ . Neste interim, os picos relativos da fase metaestável  $\gamma\text{-TeO}_2$ , em  $425$ ,  $680$  e  $819\text{cm}^{-1}$ , tornaram-se intensos com o aumento na porção do  $\text{TiO}_2$  (para 12,5%), na medida em que o pico característico da fase  $\alpha\text{-TeO}_2$  (em  $650\text{cm}^{-1}$ ) se mostrou enfraquecido [27] [121].

As frequências identificadas nas composições policristalinas investigadas neste trabalho, estão descritas e resumidas na Tabela 8. Em ambos os casos, foi possível identificar a presença do polimorfo  $\gamma\text{-TeO}_2$  que se mostrou dominante nas amostras 85BTT e 75BTT. Na amostra de maior estabilidade térmica e capacidade de formação vítrea (80BTT), a fase  $\alpha\text{-TeO}_2$  suprimiu a fase metaestável do  $\text{TeO}_2$ . As frequências Raman estão consonantes com a hierarquia da cristalização observada no DRX e com os parâmetros térmicos obtidos por DTA, sendo o BT tetragonal identificado nos espectros dos policristalinos 85, 80 e 75BTT [132] [133].

Tabela 8. Frequências Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) referentes aos polimorfos do  $\text{TeO}_2$ :  $\alpha\text{-TeO}_2$  e  $\gamma\text{-TeO}_2$  e do  $\text{BaTiO}_3$  tetragonal localizados nos espectros das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT, tratadas termicamente por 3h em torno das respectivas temperaturas de início de cristalização ( $T_x$ )

Composição	Frequências Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\alpha\text{-TeO}_2$	$\gamma\text{-TeO}_2$	$\text{BaTiO}_3$ tetragonal
85BTT	119(E); 146(B <sub>2</sub> )	425(A); 611(A)	270 – A <sub>1</sub> (TO <sub>2</sub> )
	176(E); 208(E)	684(A); 819(B <sub>1</sub> )	309 – [B <sub>1</sub> , E(TO <sub>3</sub> + LO <sub>2</sub> )]
	229(B <sub>1</sub> ); 289(A <sub>2</sub> )		473 – [A <sub>1</sub> (LO <sub>2</sub> ), E(LO <sub>3</sub> )]
	326(E)		512 – A <sub>1</sub> (TO <sub>3</sub> )
			730 – [A <sub>1</sub> (LO <sub>3</sub> ), E(LO <sub>4</sub> )]
80BTT	124(E); 150(B <sub>2</sub> )	425(A); 682(A)	269 – A <sub>1</sub> (TO <sub>2</sub> )
	176(E); 195(A <sub>1</sub> )	820(B <sub>1</sub> )	306 – [B <sub>1</sub> , E(TO <sub>3</sub> + LO <sub>2</sub> )]
	213(A <sub>1</sub> ); 33(B <sub>1</sub> )		470 – [A <sub>1</sub> (LO <sub>2</sub> ), E(LO <sub>3</sub> )]
	288(A <sub>2</sub> ); 338(E)		512 – A <sub>1</sub> (TO <sub>3</sub> )
	394(B <sub>2</sub> ); 591(E)		747 – [A <sub>1</sub> (LO <sub>3</sub> ), E(LO <sub>4</sub> )]
	647(E)		

75BTT	118(E); 143(A <sub>1</sub> )	425(A); 612(A)	270 – A <sub>1</sub> (TO <sub>2</sub> )
	175(B <sub>1</sub> ); 208(E)	684(A); 819(B <sub>1</sub> )	305 – [B <sub>1</sub> , E(TO <sub>3</sub> + LO <sub>2</sub> )]
	228(B <sub>1</sub> ); 287(A <sub>2</sub> )		470 – [A <sub>1</sub> (LO <sub>2</sub> ), E(LO <sub>3</sub> )]
	343(E); 371(A <sub>1</sub> )		511 – A <sub>1</sub> (TO <sub>3</sub> )
	655(E)		740 – [A <sub>1</sub> (LO <sub>3</sub> ), E(LO <sub>4</sub> )]

#### 4.4 Propriedades ópticas – (AO)

Na Figura 41, a intensidade de absorção das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT foi aferida em unidade arbitrária, como função do comprimento de onda desses vidros, na faixa de 400 – 2400nm com a absorção fundamental na região de 400-450nm. O comportamento apresentado pelas bandas de absorção apresenta características típicas das observadas em materiais amorfos, onde não se percebe inflexões na curva de absorção.

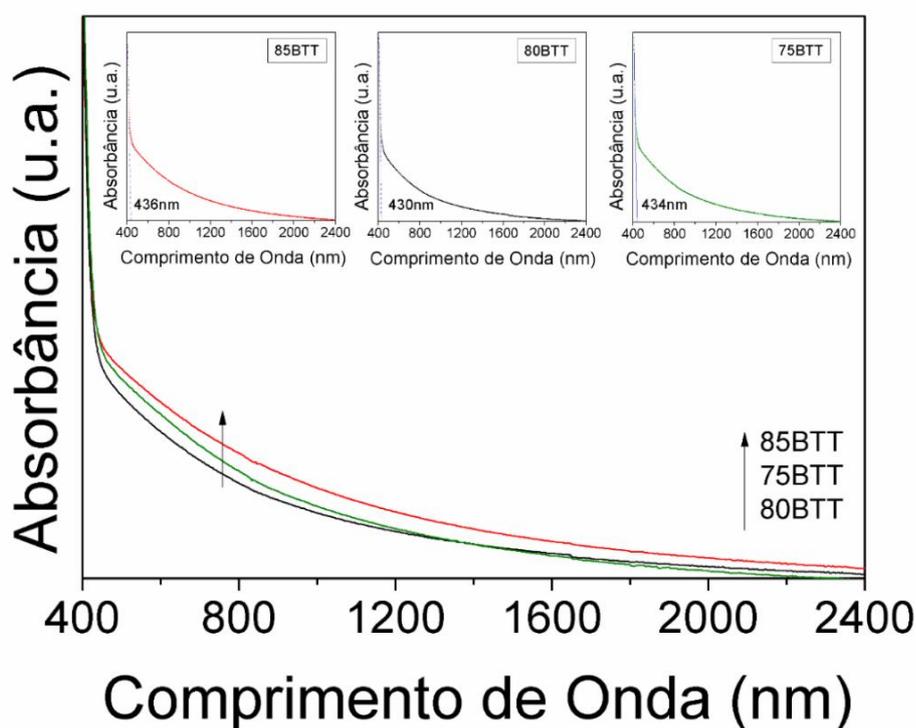


Figura 41. Espectros de absorção óptica dos vidros do sistema em condição natural, não tratados termicamente, obtidos à temperatura ambiente.

Esses resultados estão coerentes com o padrão de DRX exibido pelas amostras. Entretanto, a posição da banda fundamental de absorção (banda de corte) das amostras 85BTT e 75BTT, ao ser comparada com a posição da banda fundamental da amostra 80BTT (430nm),

se mostra deslocada às menores energias em 436nm e 434nm, respectivamente. Essa variação pode estar associada ao rearranjo estrutural na rede, confirmada pelos resultados de DRX e Raman. Onde se constatou a tendência das amostras 85BTT e 75BTT formarem NBO's e cristalizarem o polimorfo  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> à revelia do  $\alpha$ TeO<sub>2</sub> identificado para a amostra 80BTT. Nesse tocante, vale a reflexão sobre a influência que as forças de ligação dos oxigênios na rede vítrea, em relação ao comportamento da borda de absorção. Desse modo, possíveis mudanças nessas ligações, como as que levem a formação de oxigênios não-ligantes (NBO's), podem resultar no deslocamento da borda da banda para menores energias, devido a uma reestruturação eletrônica na rede vítrea [138] [139].

De acordo com a literatura, a variação estrutural  $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_{3+1} \rightarrow \text{TeO}_3$ , comum em sistemas teluritos, pode justificar diversas alterações nas propriedades físicas desses materiais. Neste sentido, são influenciados parâmetros como a polarizabilidade eletrônica, os índices de refração, a eletronegatividade óptica, as energias de gap e de Urbach [139] [140]. Na região onde ocorre a frequência de corte, ou seja, para os valores mais altos de absorção, foi possível inferir sobre as transições ópticas e a estrutura de banda eletrônica das amostras. Neste contexto, se determinou os intervalos de transições permitidas direta ( $n = 1/2$ ) e indireta ( $n = 2$ ), de acordo com a Equação 36, relativa à teoria de Mott e Davis (1970); ao relacionar o coeficiente de absorção óptico  $\alpha(\nu)$  à energia do fóton incidente ( $h\nu$ ) [141] [142].

$$\alpha(\nu) = \frac{B \cdot (h\nu - E_{opt})^n}{h\nu} \quad (36)$$

No modelo proposto por Mott e Davis,  $E_{opt}$  representa a energia do gap óptico da banda de valência para a banda de condução,  $B$  é uma constante,  $h$  é a energia do fóton, sendo  $\nu$  a frequência angular da radiação transmitida. Em geral, os semicondutores amorfos e nanocristalinos seguem a relação de Tauc, na região faixa em que  $\alpha$  é governado por transições ópticas entre estados estendidos [141] [142]. No esquema da Figura 42, o valor de  $E_{opt}$  das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT foi determinado pela extrapolação da região linear do gráfico de Tauc ao se plotar a relação entre  $(\alpha h\nu)^2$  e  $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$  por  $(h\nu)$ , onde admite-se uma variação de cálculo em torno de  $\pm 0,03\text{eV}$ . Espera-se que os valores de bandas ópticas diretas sejam maiores que os valores das bandas indiretas, pois nos materiais amorfos o gap óptico direto ( $E_d$ )

fica ajustado em uma faixa de mais alta energia. Além disso, a transição indireta pode estar relacionada à emissão de fônons devido a presença das impurezas ou defeitos [141] [142].

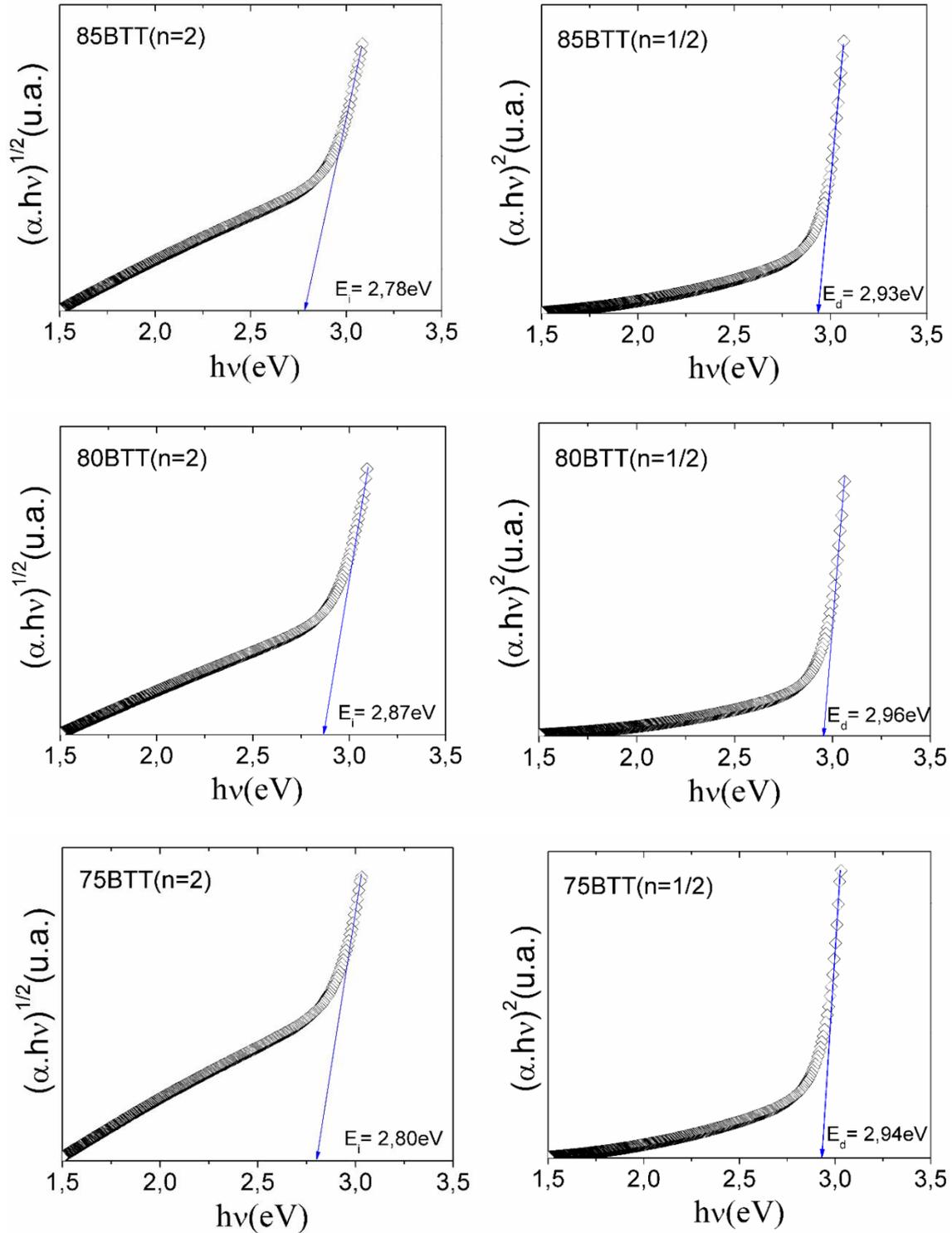


Figura 42. Valor do gap óptico indireto ( $E_i$ ) e direto ( $E_d$ ) dos vidros do sistema BTT estimados pelo modelo de Tauc

A amostra 80BTT apresentou os valores mais elevados do *gap* indireto ( $E_i = 2,87\text{ev}$ ) e direto ( $E_d = 2,96\text{ev}$ ), enquanto que os valores do *gap* indireto e direto das amostras 85BTT e 75BTT foram equivalentes a  $E_i = 2,78\text{ev}$ ,  $E_i = 2,80\text{ev}$ ,  $E_d = 2,93\text{ev}$  e  $E_d = 2,94\text{ev}$ , respectivamente. A redução no *gap* corrobora com a variação observada na frequência da banda de corte, atribuída às diferenças estruturais tanto nas composições mais ricas em  $\text{TeO}_2$  (85mol%) como em  $\text{TiO}_2$  (12,5 mol%) [129].

As curvas de absorção das amostras 85, 80 e 75BTT também demonstraram certa dependência exponencial, o que denota a possibilidade da Equação 37 ser satisfeita, onde  $\alpha(\nu)$  é o coeficiente de absorção seguido da constante  $\alpha_0$  e da frequência ( $\nu$ ) da radiação. Nesse tipo de dependência, o coeficiente de absorção pode ser resultado das flutuações aleatórias de campos internos associados à desordem estrutural de materiais amorfos, ou ainda, de transições eletrônicas entre os estados localizados na borda de mobilidade da banda. No caso, se trata da lei de Urbach que geralmente é aplicada para investigar a absorção óptica em faixas mais baixas da banda de absorção. Em relação aos materiais amorfos, a energia empírica de Urbach ( $E_U$ ) está associada à largura da cauda dos estados localizados no *gap* de energia. Assim,  $\alpha$  pode ser controlado pelas transições dos estados de cauda localizados acima da banda de valência para os estados estendidos na banda de condução ou por estados estendidos na banda de valência para os estados localizados abaixo da banda de condução [143].

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (37)$$

A energia de Urbach ( $E_U$ ) pode ser estimada a partir do gráfico do logaritmo natural dos coeficientes de absorção ( $\alpha$ ) versus a energia dos fótons ( $h\nu$ ), conforme o esquema da Figura 43. As energias de Urbach obtidas neste estudo estão na faixa dos materiais amorfos (0,046eV - 0,66eV), consonantes à resultados de outros sistemas vítreos a base de  $\text{TeO}_2$ . Como esperado, o menor valor de  $E_U$  foi obtido para a amostra 80BTT (0,21eV) com 10mol% de  $\text{TiO}_2$ , onde provavelmente tenha ocorrido a recomposição estrutural das unidades  $\text{TeO}_4$  ( $\alpha\text{-TeO}_2$ ) pela formação de ligações  $\text{Te-O-Ti}$  [121] [135]. As amostras 85BTT e 75BTT apresentaram energias iguais a  $E_u = 0,23\text{ev}$  e  $E_u = 0,22\text{ev}$ , respectivamente. Onde a polarizabilidade da amostra 75BTT foi, provavelmente, favorecido por seu maior teor de  $\text{TiO}_2$  (12,5mol%) [26] [129].

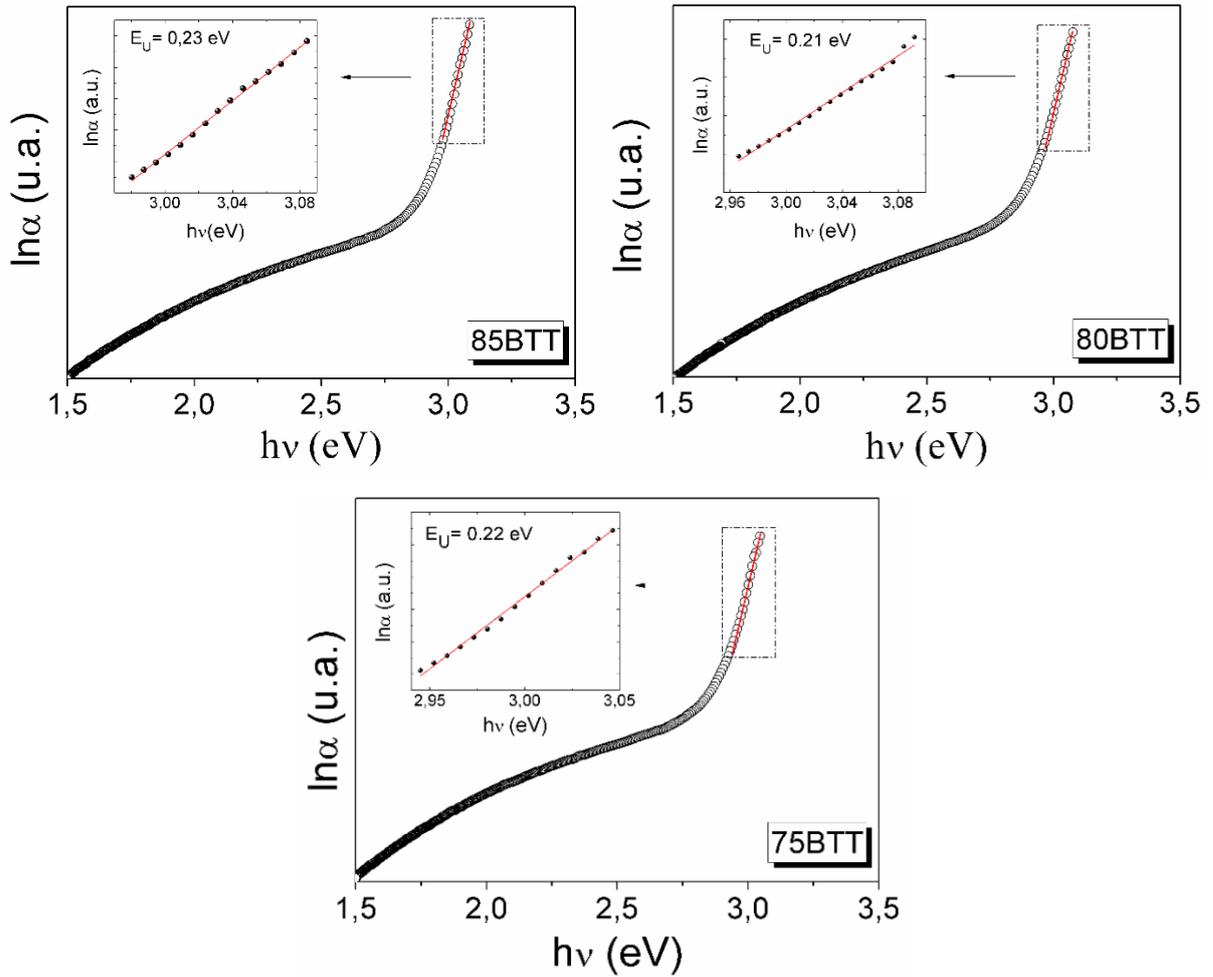


Figura 43. Energia de Urbach ( $E_U$ ) das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT, obtida através do gráfico do logaritmo natural do coeficiente de absorção ( $\ln\alpha$ ) versus a energia do fóton,  $h\nu$  (eV).

Os valores obtidos do *gap* (indireto) e da Energia de Urbach estão descritos na Tabela 9, em relação às diferentes composições investigadas. Outrossim, pode ser verificado os respectivos resultados, da eletronegatividade óptica ( $\Delta\chi^*$ ), do índice de refração ( $n$ ), da polarizabilidade eletrônica média ( $\alpha_{O^{2-}}$ ) e da basicidade óptica ( $\Lambda$ ) que foram calculados a partir das Equações 38-41, cujos detalhes empíricos de suas determinações não serão pormenorizados neste trabalho.

$$\Delta\chi^* = 0,2688E_g \quad (38)$$

$$n = -0,73 \ln(0,102\Delta\chi^*) + 0,5511 \quad (39)$$

$$\alpha_{O^{2-}} = -0,9\Delta\chi^* + 3,5 \quad (40)$$

$$\Lambda = -0,5\Delta\chi^* + 1,5 \quad (41)$$

Ressalta-se, a relação entre a resposta óptica não linear de um material com a sua polarizabilidade eletrônica. Pode-se ainda aventar sobre a importância da eletronegatividade óptica na compreensão da natureza das ligações químicas em correlação a outros parâmetros físicos que podem ser obtidos. Assim para os vidros, a redução de  $\Delta\chi^*$  aponta para a natureza covalente das ligações e, conseqüentemente, para valores mais elevados de  $n$ ,  $\alpha_{O^{2-}}$  e  $\Lambda$  [144] [145].

Tabela 9. Energia de Urbach ( $E_u$ ), Energia de *gap* indireto ( $E_i$ ), índice de refração ( $n$ ), eletronegatividade óptica ( $\Delta\chi^*$ ), polarizabilidade eletrônica ( $\alpha_{O^{2-}}$ ) e basicidade óptica ( $\Lambda$ ), determinadas empiricamente para as amostras 85, 80, 75BTT.

Composição	$E_u$	$E_{i(n=2)}$	$\Delta\chi^*$	$n$	$\alpha_{O^{2-}}$	$\Lambda$
85BTT	0,23	2,78	0,75	2,43	2,83	1,13
80BTT	0,21	2,87	0,77	2,41	2,81	1,12
75BTT	0,22	2,8	0,75	2,42	2,82	1,13

De toda sorte, a análise desses parâmetros físicos pode revelar alguns detalhes sobre a relação entre íons  $O^{2-}$  e cátions, na estrutura dos vidros estudados. Nesse caso, o aumento de NBO's que foi sugerido às composições 85BTT e 75BTT, corrobora com a observação de valores mais elevados da polarizabilidade dos íons de oxigênio e do índice de refração desses materiais. As amostras estudadas apresentaram índice de refração na ordem de grandeza ( $\sim 2,4$ ) coerente com os resultados esperados para vidros a base de  $TeO_2$ . Conseqüentemente, a amostra mais rica em telúrio (85 mol%) apresentou o  $n$  mais elevado, seguida da amostra 75BTT [139].

Os resultados obtidos nesse trabalho sugerem que a amostra 80BTT, provavelmente, possui uma estrutura mais polimerizada relativamente às amostras 75BTT e 85BTT. Nesse caso, acredita-se em uma rede vítrea composta por ligações do tipo Te-O-Te ou Te-O-Ti, condição estrutural que pode estar associada à redução da basicidade óptica, da polarizabilidade eletrônica e, por conseguinte, das NBO's [146]. Não obstante, se aferiu a menor basicidade óptica da amostra 80BTT (1,12) e os maiores valores da polarizabilidade para as amostras 85BTT (2,83) e 75BTT (2,82). Conseqüentemente, a maior eletronegatividade (0,77) e energia de *gap* (2,87) foram anotadas para a amostra 80BTT, na medida em que as composições 85BTT

e 75BTT apresentaram  $n = 2,43$  e  $n = 2,42$ , respectivamente. Como esperado, a amostra 80BTT apresentou menor polarizabilidade (2,81) e redução no índice de refração (2,41) [140]. O caráter mais desordenado das composições 85BTT e 75BTT, foi confirmado pela elevação da energia de Urbach ( $E_u$ ), registrados em relação a amostra 80BTT. Os valores dos parâmetros que foram obtidos apontam para a relativa presença de NBO's na rede das composições 85BTT e 75BTT. Foi identificado que ambas as amostras apresentaram tendência à hierarquização da fase  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>, que se comporta estruturalmente como uma rede polimerizada de unidades TeO<sub>3</sub> [26] [129]. De fato, o aumento do teor de TiO<sub>2</sub> pode ter contribuído tanto para a cinética de cristalização da amostra 75BTT, como para a maior disponibilidade dos íons de Ti<sup>4+</sup> ao favorecem as NBO's. Além disso, é esperado que dessa forma o íon metálico Ti<sup>4+</sup> possa contribuir com a elevação de  $n$  – pois possui o orbital  $d$  vazio – ao favorecer a hiperpolarizabilidade do vidro, a partir das ligações terminais (Ti–O) [26] [121] [129].

#### 4.5 Propriedades ferroelétricas – (Ciclo de histerese)

Na Figura 45 se observa os ciclos de histerese (curvas  $P$ - $E$ ) das composições 85BTT, 80BTT e 75BTT, que foram tratadas termicamente por 3h nas respectivas temperaturas de início de cristalização ( $T_x$ ). Para tanto, foi aplicado um campo elétrico máximo de 35 kV.cm<sup>-1</sup>, com frequência de 5Hz, à temperatura ambiente. Nesse caso, é possível verificar que o aspecto característico de histerese ferroelétrica das amostras 85BTT e 75BTT atendeu às expectativas, confirmando assim os resultados obtidos por DRX e espectroscopia Raman. Neste contexto, a amostra 75BTT apresentou a curva de dependência da polarização mais definida, resultado que pode estar associado à maior cristalinidade da fase tetragonal do BaTiO<sub>3</sub>. A polarização remanescente e o campo coercitivo da amostra 75BTT foram estimados na ordem de 0,21±0,02μC/cm<sup>2</sup> e 6,17±0,02kV/cm, respectivamente. O valor obtido para a polarização remanescente é relativamente baixo quando comparada com a reportada na literatura para sistemas ferroelétricos clássicos, porém é da ordem do valor reportado para sistemas ferroelétricos relaxores [3].

A partir das curvas  $P$ - $E$  apresentadas na Figura 44 foi possível obter informações como a capacidade de armazenamento de energia das composições 80BTT e 75BTT (Tabela 10). Entretanto, os valores das energias histeréticas da amostra 85BTT não foram descritos, devido a resposta praticamente linear que foi alcançada.

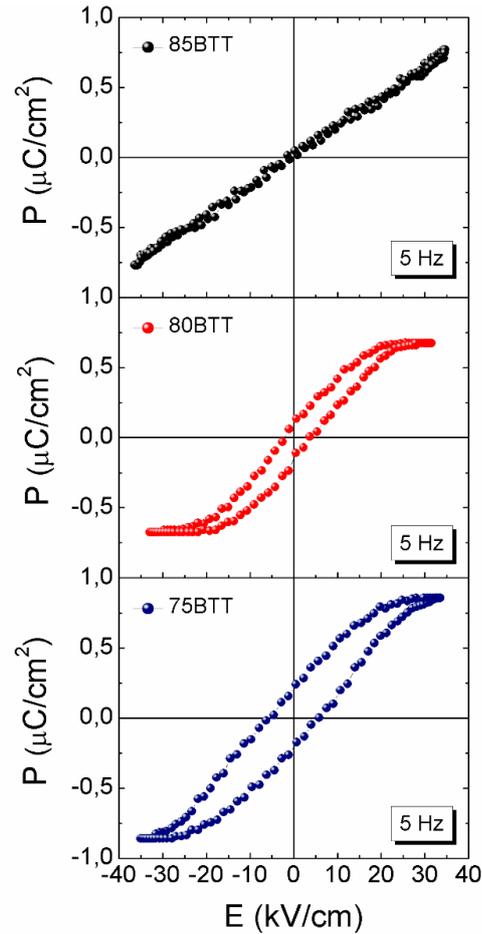


Figura 44. Curva cíclica de histerese das amostras 85BTT, 80BTT e 75BTT, tratadas termicamente por 3h na  $T_x$ , obtida a temperatura ambiente (5Hz) e sob a ação de um campo elétrico de  $35 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Os valores obtidos da densidade de energia armazenada embora sejam inferiores aos reportados para sistemas típicos de armazenamento de energia, revela as características promissoras do sistema vitrocerâmico obtido, cujas propriedades podem ser intensificadas a partir de modificações estequiométricas do sistema de partida. Por outro lado, os valores que foram obtidos para a eficiência, são reportados na literatura como indicativo de sistemas susceptíveis a obtenção de capacitores de armazenamento de energia [119].

Tabela 10. Valores obtidos para as densidades de energia armazenada ( $J_{arm}$ ), dissipada ( $J_d$ ) e eficiência ( $\eta$ ) relativas às composições 80BTT e 75BTT.

Composição	$J_{arm} (\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})$	$J_d (\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\eta (\%)$
80BTT	0,008	0,001	89
75BTT	0,011	0,007	61

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho de pesquisa foi realizada a caracterização de nanocristais ferroelétricos (NCsFe), de estrutura BaTiO<sub>3</sub>, formados com base na estequiometria do sistema vítreo BTT:  $x\text{BaO}-x\text{TiO}_2-(100-2x)\text{TeO}_2$ . Para tanto, tratamentos isotérmicos foram realizados em torno da temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) das composições 85BTT, 80BTT e 75BTT, sendo  $x = \{7,5; 10,0; 12,5\}$ , respectivamente. Como motivação foi pautado as possíveis aplicações desses NCs na área de nanotecnologia, notadamente, em meio a um sistema vítrea de igual interesse tecnológico, como no caso dos teluritos. O caráter tetragonal do BaTiO<sub>3</sub> foi confirmado pela curva de histerese obtida para cada composição e os padrões de difração cristalino confirmados em comparação à carta ISCD 073644. A princípio, após 3h de tratamento térmico se obteve vitrocerâmicas, cujo ciclo de histerese denota materiais com potencial para capacitores de alta densidade de energia e eficiente dissipação de carga.

Em relação aos processos de caracterização térmica e estrutural foram utilizadas técnicas experimentais como a análise térmica diferencial (DTA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção óptica (AO) e de espalhamento Raman (ER). Os resultados obtidos foram condizentes com os reportes literários, entenderam as expectativas em relação ao processo de nucleação e formação cristalina, satisfizerem os objetivos desse trabalho.

Notadamente, o comportamento estrutural das amostras foi influenciado pelas variações composicionais realizadas. Neste contexto, a amostra 80BTT apresentou maior estabilidade e grau de polimerização, relativamente às amostras 85BTT e 75BTT. Não obstante, apresentou a mais elevada energia de gap e parâmetros ópticos que indicaram a redução de NBO's em sua estrutura. Por outro lado, acredita-se que a hierarquia na formação cristalina da amostra 75BTT, tenha sido resultado da maior porção de TiO<sub>2</sub> (12,5 mol%) presente nesta composição. As composições 85BTT e 75BTT apresentam linhas difracionais com certa hierarquização da fase metaestável  $\gamma\text{-TeO}_2$  à revelia da estabilidade da fase  $\alpha\text{-TeO}_2$  presente na 80BTT. Dessa forma, se verificou por espalhamento Raman que os modos vibracionais dos polimorfismos do TeO<sub>2</sub> se fizeram presentes, tal como, os modos vibracionais dos NCsFe de BaTiO<sub>3</sub>.

Os resultados dessa pesquisa estão sob o escrutínio da comunidade científica no que tange a sua relevância e contribuições ao meio acadêmico. Assim, está previsto a apresentação

do trabalho: *Investigations of the Physical Properties in Ferroelectric-based Glass-ceramics* no XVIII Brazilian MRS Meeting. Neste sentido, foi publicado em 2018 o seguinte artigo:

- *Study of the crystallization kinetics of ferroelectric nanocrystals into TeO<sub>2</sub>-based glass system.* Ferroelectrics, v.533, p.19-25, 2018.

Em fase de submissão estão os seguintes trabalhos:

- *Investigation of the thermal and structural properties of TeO<sub>2</sub>-based glass-ceramics.* (Journal of Non-Crystalline Solids)
- *Investigation of the physical properties of glass-ceramic based composites containing ferroelectric nanocrystals.* (Journal of Alloys and Compounds)

Como perspectivas futuras, pretende-se estudar as propriedades elétricas das composições 85BTT, 80BTT e 75BTT em função da frequência e temperatura. O ‘estudo dos possíveis fenômenos de condução presentes e de extrema relevância, no sentido de se identificar a natureza da dispersão dielétrica de baixas frequências característica em sistemas vitrocerâmicos. A influência de novas dopagens no sistema com íons de terras raras, bem como investigar a ação do ZnO no sistema: 10BaO – (10-x)TiO<sub>2</sub> – 80TeO<sub>2</sub>: xZnO, com x = {2,5; 5,0; 7,5}.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SUASSUNA, A. **Wikiquote**. Disponível em: <[https://pt.wikiquote.org/wiki/Ariano\\_Suassuna](https://pt.wikiquote.org/wiki/Ariano_Suassuna)>. Acesso em: 04 Janeiro 2018.
2. LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. 1<sup>a</sup>. ed. Oxford: Clarendon Press Oxford, 1977.
3. XU, Y. **Ferroelectric Materials and their Applications**. 1<sup>a</sup>. ed. North Holland: Elsevier Science Publisher, 1991.
4. JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**. 1<sup>a</sup>. ed. New York: Dover, 1993.
5. CROSS, L. E. Relaxor Ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 76, p. 241-267, 1987.
6. UCHINO, K. **Ferroelectric Devices**. 2<sup>a</sup>. ed. New York: Marcel Dekker, 2000.
7. BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M. D. Ionic Glass: History and Challenges. **Solid State Ionics**, v. 105, p. 1-13, 1998.
8. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, p. 9-19, 2001.
9. WOLFRAN, H.; BEALL, G. H. **Glass-ceramic technology**. 2<sup>a</sup>. ed. United States of America: The American Ceramic Society, 2002.
10. WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite Glass a New Candidate for Fiber Devices. **Opt. Mater.**, v. 3, p. 187-203, 1994.
11. GUO, S. et al. Ultrathin tellurium dioxide: emerging direct bandgap semiconductor with high-mobility transport anisotropy. **Nanoscale**, v. 10, p. 8397-8403, 2018.
12. SHIOYA, K. et al. Optical-properties of transparent glass-ceramics in K<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses. **J. Non-Cryst. Solids.**, v. 189, p. 16-24, 1995.
13. WANG, X. et al. Blocking effect of crystal-glass interface in lanthanum doped barium strontium titanate glass-ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 3817-3821, 2013.
14. WEBER, M. J. Science and technology of laser glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 123, p. 208-222, 1990.
15. KIM, H. G. et al. Transparent tellurite-based glass-ceramics with second harmonic generation. **J. Non-Cryst Solids**, v. 208, p. 303-307, 1996.

16. HIRANO, K.; BENINO, Y.; TOMATSU, T. Rare earth doping into optical nonlinear nanocrystalline phase in transparent TeO<sub>2</sub>-based glass-ceramics. **J. Phys. Chem. Solids.**, v. 62, p. 2075-2082, 2001.
17. SIQUEIRA, R. L.; ZANOTTO, E. D. Biossilicato®: Histórico de uma vitrocerâmica brasileira de elevada Bioatividade. **Química Nova**, v. 34, p. 1231-1241, 2011.
18. KIM, S. H.; YOKO, T.; SAKKA, S. Linear and Nonlinear Optical Properties of TeO<sub>2</sub> Glass. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, p. 2486–2490, 1993.
19. SMETANA, W. et al. Processing procedures for the realization of fine structured channel arrays and bridging elements by LTCC-Technology. **Microelectronics Reliability**, v. 49, p. 592-599, 2009.
20. HSI, C. S.; LEE, M. W. Properties of ruthenia-based resistors embedded in lowtemperature co-firable ceramic substrates. **Jap. J. Appl. Phys.**, v. 41, p. 5323-5328, 2002.
21. EL-MALLAMANY,. The optical properties of tellurite glasses. **J. Applied Phys.**, v. 72, p. 1774 -1777, 1992.
22. CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. et al. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide:  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>. **J. Phys. and Chem. of Solids**, v. 61, p. 1499–1507, 2000.
23. ROGINSKII, E. M. et al. Comparative Analysis of the Electronic Structure and Nonlinear Optical Susceptibility of  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> and  $\beta$ -TeO<sub>3</sub> Crystals. **J. Phys. Chem. C**, v. 121(22), p. 12365–12374, 2017.
24. VOGEL, W. **Glass chemistry**. 2<sup>a</sup>. ed. New York: Springer-Verlag, 1994.
25. SEKIYA, T. et al. Raman spectra of MO<sub>1/2</sub>-TeO<sub>2</sub> (M = Li, Na, K, Rb, Cs and Tl). **J. Non-Cryst. Solids**, v. 144, p. 128-144, 1992.
26. SABADEL, C. et al. Structural and Nonlinear Optical Characterizations of Tellurium Oxide – Based Glasses: TeO<sub>2</sub>-BaO-TiO<sub>2</sub>. **J. Solid State Chemistry**, v. 132, p. 411-419, 1997.
27. CERIOTTI, M.; PIETRUCCHI, F.; BERNASCONI, . Ab-initio study of the vibrational properties of crystalline TeO<sub>2</sub>: The  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 104304(1-17), 2006.

28. FARGIN, E. et al. Optical non-linearity in Oxide Glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 203, p. 96–101, 1996.
29. RIVIERA, V. A. G.; MANZANI, D. **Technological Advances in Tellurite Glasses: Properties, Processing and Applications**. 1<sup>a</sup>. ed. New York: Springer Series in Mat. Sci, 2017.
30. DERINGER, V. L.; STOFFEL, R. P.; DRONSKOWSKI, R. Thermochemical Ranking and Dynamic Stability of TeO<sub>2</sub> Polymorphs from Ab Initio Theory. **Cryst. Growth Des.**, v. 14(2), p. 871-878, 2014.
31. SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2<sup>a</sup>. ed. London: The Royal Society of Chemistry, 2005.
32. ZARZYCKI, J. **Glasses and the Vitreous State**. 1<sup>a</sup>. ed. New York Port Chester Melbourne Sydney: Cambridge University Press, 1991.
33. MCMILLAN, P. W. **Glass-Ceramics**. 2<sup>a</sup>. ed. London: Academic Press, 1979.
34. ZANOTTO, E. D.; JAMES, P. F. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, New York, v. 74, p. 373-394, 1985.
35. BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. 1<sup>a</sup>. ed. New York: McGraw-Hill, 1997.
36. PAUL, A. **Chemistry of glasses**. 2<sup>a</sup>. ed. New York: Chapman and Hall, 1990.
37. ZANOTTO, E. D. The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization. **Thermochimica acta**, v. 280-281, p. 73-82, 1996.
38. ZANOTTO, E. D. A bright future for glass-ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 89, p. 19-27, 2010.
39. LIN, C.; RÜSSEL, C.; DAI, S. Chalcogenide glass-ceramics: Functional design and crystallization mechanism. **Progress in Materials Science**, v. 93, p. 1- 44, 2018.
40. YONGSIRI, P. et al. Fabrication of transparent lead-free KNN glass ceramics by incorporation method. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 1-9, 2012.
41. JAMES, P. F. Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 73, p. 517-540, 1985.
42. DEUBENER, J.; BRUCKNER, R.; STERNITZKE, M. Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 163, p. 1-12, 1993.

43. FOKIN, V. M. et al. Nucleation time-lag from nucleation and growth experiments in deeply undercooled glass-forming liquids. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 354, p. 3785-3792, 2008.
44. UHLMANN, D. R. **Ultra-structure Processing of Ceramics**. 1<sup>a</sup>. ed. New York: Wiley, 1990.
45. FOKIN, V. M.; NASCIMENTO, M. L. F.; ZANOTTO, E. D. Correlation between maximum crystal growth rate and glass transition temperature of silicate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 351, p. 789-794, 2005.
46. GUTZOW, I. S.; SCHMELZER, J. W. P. **The Vitreous State. Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization**. 2<sup>a</sup>. ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 1995.
47. UHLMANN, D. R. A Kinetic treatment of glass formation. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 7, p. 337-348, 1972.
48. BURGNER, L. L.; WEINBERG, M. C. Crystal growth mechanisms in inorganic glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 42, p. 184-190.
49. CAHN, J. W. Theory of Crystal Growth and Interface Motion in Crystalline Materials. **Acta Metallurgica**, v. 8, p. 554-562, 1960.
50. JACKSON, K. A. A review of the fundamental aspects of crystal growth. **J. Phys. Chem.**, v. 5, p. 17-24, 1967.
51. LAYTON, M. M.; HERCZOG, A. Structure and crystallization of glasses of low network former content. **Glass Technol.**, v. 10, p. 50-53, 1969.
52. BORRELLI, N. F.; LAYTON, M. M. Dielectric and optical properties of transparent ferroelectric glass-ceramic systems. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 6, p. 197-212, 1971.
53. LAYTON, M. M.; SMITH, J. W. Pyroelectric Response in Transparent Ferroelectric Glass-Ceramics. **J. Americ. Ceramic Society**, v. 58, p. 435-437, 1975.
54. HERCZOG, A. Microcrystalline BaTiO<sub>3</sub> by Crystallization from Glass. **J. Am. Ceramic Society**, v. 47, p. 107-115, 1964.
55. ANDERSON, R. C.; FRIEDBERG, A. L. **Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts**. Crystallization of lead aluminosilicate glasses containing niobates. Ohio: [s.n.]. 1962. p. 29-34.

56. ALLEN, R. E.; HERCZOG, A. **Transparent high dielectric constant material, method and electroluminescent device. Assignors to Corning Glass Works, USA.** 3.114.066, 10 December 1963.
57. BORRELLI, N. F.; HERCZOG, A.; MAURER, R. D. Electro optic effect of ferroelectric microcrystals crystals in a glass matrix. **Appl. Phys. Lett.**, v. 7, p. 117-118, 1965.
58. BORRELLI, N. F. Electro-optic Effect in Transparent Niobate Glass-Ceramic Systems. **J. Appl. Phys.**, v. 38, p. 4243-4247, 1967.
59. KOKUBO, T. Preparation and Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Crystals. **Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.**, v. 47, p. 553-571, 1969.
60. SIEGWARTH, J. D. Polarization and dielectric constant of SrTiO<sub>3</sub> glass ceramics at low temperatures. **J. Appl. Phys.**, v. 48, p. 1, 1977.
61. TODOROVIĆ, M. R.; RADONJIĆ, L.; DUMIĆ, J. Direct Crystallization of BaTiO<sub>3</sub> Glass Ceramics. **Key Engineer. Materials**, v. 132-136, p. 193-196, 1997.
62. VARMA, K. B. R.; SHANKAR, M. V.; SUBBANNA, G. N. Structural and dielectric characteristics of strontium tetraborate-bismuth vanadate glass-ceramics. **Material Research Bulletin**, v. 31, p. 475-482, 1996.
63. SHANKAR, M. V.; VARMA, K. B. R. . Crystallization of ferroelectric bismuth vanadate in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 226, p. 145-154, 1998.
64. GUERRA, J. D. S. et al. Investigation of the physical properties of new PZT modified tellurium oxide (TeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO<sub>2</sub>: TBP glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 356, p. 44-49, 2010.
65. GUERRA, J. D. S.; HATHENHER, C. R. Evidences of a structural phase transition in the new Pb(Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> modified tellurite glass-ceramic composite. **J. Advanc. Dielectrics**, v. 1, p. 185-190, 2011.
66. YADAV, A. K.; GAUTAM, C. R. A review on crystallisation behaviour of perovskite glass ceramics. **Advances in Applied Ceramics**, v. 113, p. 193-207, 2014.
67. BEALL, G. H.; PINCKNEY, L. R. Nanophase glass-ceramics.. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, p. 5-16, 1999.

68. KOMATSU, T.; SHIOYA, K.; MATUSITA, K. Fabrication of Transparent Tellurite Glasses Containing Potassium Niobate Crystals by an Incorporation Method. **J. Am. Cer. Society**, v. 76, p. 2923-2926, 1993.
69. TANAKA, K. et al. Second harmonic generation in BaTiO<sub>3</sub> film crystallized on tellurite glass surface. **J. Mat. Sci. Letters.**, v. 17, p. 1063-1065, 1998.
70. NAZARAKI, A.; TANAKA, K.; KIRAO, N. Poling-induced crystallization of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> and enhancement of optical second-harmonic intensity in BaO-TiO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub> glass system. **App. Phys. Letters.**, v. 75, p. 3399-3401, 1999.
71. YONGSIRI, P. et al. Fabrication of transparent lead-free KNN glass ceramics by incorporation method. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 1-9, 2012.
72. HAO, Y. Z. et al. Microwave dielectric properties of Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics doped with LiF for LTCC applications. **J. Alloys and Compounds**, v. 552, p. 173-179, 2013.
73. HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Tecnology. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, p. 797-818, 1999.
74. KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8<sup>a</sup>. ed. New York: Wiley, 1996.
75. LANG, S. B.; DAS-GUPTA, D. K. Chapter 1 - Pyroelectricity: Fundamentals and applications. In: NALWA, H. S. **Handbook of advanced eletronic and photonic materials and devices**. San Diego, CA: Academic Press, v. 4, 2001. Cap. 1, p. 1-55.
76. CROSS, L. E.; NEWNHAM, R. E. History of ferroelectrics: higt-technology ceramics-past, present and future. **The American Ceramic Society**, Westerville, v. 11, p. 289-291, 1987.
77. MANDELIS, A. Photopyroelectric calorimeter for the simultaneous thermal, optical, and structural characterization of samples over phase tion of samples over phase transitions. **Rev. Sci. Instruments**, v. 82, p. 120901:1-4, 2011.
78. VALASEK, J. Piezoelectric and allied phenomena in rochelle salt. **Physical Review**, College Park, v. 17, p. 475-481, 1921.
79. VAN REEUWIJK, S. J. et al. Polarization switching in BaTiO<sub>3</sub> thin films measured by X-ray diffraction exploiting anomalous dispersion. **J. Appl. Crystallography**, v. 37, p. 193-199, 2003.

80. AHN, C. H.; RABE, K. M.; TRISCONI, J. -M. Ferroelectricity at the Nanoscale: Local Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures. **Science**, v. 303, p. 488-491, 2004.
81. RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering: Properties, processing, and use in design**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Marcel Dekker, 1992.
82. KHOMSKII, D. I. Multiferroics: different ways to combine magnetism and ferroelectricity. **J. Magnetism and Magnetic Materials**, v. 306, p. 1-8, 2006.
83. JAFFE, B.; COOK JR, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. 1<sup>a</sup>. ed. London and New York: Academic Press, 1971.
84. POTNIS, P. R.; TSOU, N. -T.; HUBER, J. E. A Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals. **Materials**, v. 4, p. 417-447, 2011.
85. ZHELUDEV, I. S. **Physics of Crystalline Dielectrics. Crystallography and Spontaneous Polarization**. Moscow: Plenum Press, v. 1, 1971.
86. GUARANY, C. A. **Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. Dissertação (mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, p. 89 f. 2004.
87. ORTEGA, N. et al. Relaxor-ferroelectric superlattices: high energy density capacitors. **J. Phys. Condensed Matter**, v. 24, p. 1-8, 2012.
88. FURUKAWA, T. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. **Phase Transitions**, v. 18, p. 143-211, 1989.
89. ZHONG, W.; VANDERBILT, D.; RABE, K. M. Phase Transitions in BaTiO<sub>3</sub> from First Principles. **Phys. Rev. Lett.**, v. 73, p. 1445, 1994.
90. ZHONG, W.; VANDERBILT, D.; RABE, K. M. First-principles theory of ferroelectric phase transitions for perovskites: The case of BaTiO<sub>3</sub>. **Phys. Rev. B**, v. 52, p. 6301, 1995.
91. BASKARAN, N. et al. Phase transformation studies of ceramic BaTiO<sub>3</sub> using thermo-Raman and dielectric constant measurements. **J. Appl. Physics**, v. 91, p. 10038-10043, 2002.
92. BUSSMANN-HOLDER, A. Soft modes and order-disorder effects in ferroelectric phase transitions. **J. Phys. and Chem. of Solids**, v. 57, p. 1445-1448, 1996.
93. KAO, K. C. **Dielectric Phenomena in Solids**. 1<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: Press, Elsevier Academic, 2004.

94. RABE, K. M.; AHN, C. H.; TRISCONE, J. M. **Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective**. 1<sup>a</sup>. ed. New York: Springer, 2007.
95. SAMARA, G. A. The relaxational properties of compositionally disordered ABO<sub>3</sub> perovskites. **J. of Phys.: Condensed Matter**, v. 15, p. 367-411, 2003.
96. BURNS, G.; DACOL, F. H. Glassy polarization behavior in K<sub>2</sub>Sr<sub>4</sub>(NbO<sub>3</sub>)<sub>10</sub> type ferroelectrics. **J. Mater. Science**, v. 41, p. 129-136, 2006.
97. MIHAILOVA, B. et al. Pressure-induced structural transformations in advanced ferroelectrics with relaxor behaviour. **J. High Pres. Research**, v. 33, p. 595-606, 2013.
98. CLARKE, R.; BURFOOT, J. C. The diffuse phase transition in potassium strontium niobate. **Ferroelectrics**, v. 8, p. 505-506, 1974.
99. KIRILLOV, V. V.; ISUPOV, V. A. Relaxation polarization of PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>(PMN)-A ferroelectric with a diffused phase transition. **Ferroelectrics**, v. 5, p. 3-5, 1973.
100. SANTOS, I. A. et al.. Transição de Fase Difusa e Propriedades Dielétricas de Cerâmicas Ferroelétricas de (Pb, Ba) Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. **Materials Research**, v. 5, p. 13-19, 2002.
101. KLEEMANN, W. The relaxor enigma-charge disorder and random fields in ferroelectrics. **J. Materials Science**, v. 41, p. 129-136, 2006.
102. SMOLENSKI, G. A. Phenomena in ferroelectrics with diffuse phase transition. **J. Phys. Society Japan**, v. 28, p. 26-37, 1970.
103. ISUPOV, V. A. Ferroelectric and antiferroelectric perovskites. **Ferroelectrics**, v. 289, p. 131-195, 2003.
104. VIEHLAN, D. L.; JANG, J. F.; CROSS, L. E. Glassy polarization behavior of relaxor ferroelectrics. **Physical Review B**, v. 46, p. 8013-8017, 1992.
105. WETPHAL, V.; KLEEMANN, W.; GLINCHUCK, M. D. Diffuse phase transitions and random-field-induced domain states of the “relaxor” ferroelectric PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>. **Physical Review Letters**, v. 68, p. 847-850, 1992.
106. VIEHLAN, D. L.; , W. M.; CROSS, L. E. The glassy behavior of relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 120, p. 71, 1991.
107. **ChemSpider Search and share chemistry**. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/>>. Acesso em: 7 fevereiro 2019.

108. YUKIMITU, K. et al. DSC studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses. **Thermochimica Acta**, v. 426, p. 157–161, 2005.
109. HEAL, G. R. et al. Differential thermal analysis and differential Scanning. In: LAYE, P. G. **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. 2<sup>a</sup>. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. Cap. 3, p. 55-93.
110. KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2<sup>a</sup>. ed. New York.: Wiley, 1974.
111. LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. **J. Appl. Crystallography**, v. 11, p. 102-113, 1978.
112. FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2<sup>a</sup>. ed. Amsterdam: Academic Press - Elsevier, 2003.
113. FREIRE, J. D.; KATIYAR, R. S. Lattice dynamics of crystals with tetragonal BaTiO<sub>3</sub> structure. **Phys. Rev. B**, v. 37, p. 2074-2085, 1988.
114. WEI, A. et al. Assignment for Vibrational Spectra of BaTiO<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramic Based on the First-Principles Calculation. **Acta Phy-Chim Sin**, v. 31, p. 1059-1068, 2015.
115. BENNETT, C. A. **Principles of physical optics**. 1<sup>a</sup>. ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2008.
116. FOX, M. **Optical Properties of Solids**. 1<sup>a</sup>. ed. Nova Iorque: Oxford, 2006.
117. CHU, B. et al. A Dielectric Polymer with High Electric Energy Density and Fast Discharge Speed. **Science**, v. 313-336, 2006.
118. XIE, Z. et al. High-Energy-Storage Density Capacitors of Bi(Ni<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Thin Films with Good Temperature Stability. **J. Am. Ceram. Society**, v. 96, 2013.
119. HAO, X. A Review on the Dielectric Materials for High Energy-Storage Application. **J. Advanc. Dielectrics**, v. 3, p. 1330001:(1-14), 2013.
120. ZHAO, P. et al. High-Performance Relaxor Ferroelectric Materials for Energy Storage Applications. **Adv. Energy Mater**, v. 9, p. 1803048: (1-7), 2019.
121. UDOVIC, M. et al. Thermal characteristics, Raman spectra and structural properties of new tellurite glasses within the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub> system. **J. Solid State C**, v. 179, p. 3252-3259, 2006.

122. SABADEL, J. C. et al. Mössbauer and Xanes of TeO<sub>2</sub>–BaO–TiO<sub>2</sub> glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 244, p. 143-150, 1999.
123. OZDANOVA, J.; TICHÁ, H.; TICHY, L. Some physical properties of Li<sub>2</sub>O–TiO<sub>2</sub>–TeO<sub>2</sub> and BaO–TiO<sub>2</sub>–TeO<sub>2</sub> glasses. **Adv. Mater. Research**, v. 39, p. 185-188, 2008.
124. NASCIMENTO, M. L. F. et al. Can glass stability parameters infer glass forming ability. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 351, p. 3296-3308, 2005.
125. KAUZMANN, W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. **Chem. Rev.**, v. 43, p. 219-256., 1948.
126. ZANOTTO, E. D. Glass Crystallization Research — A 36-Year Retrospective. Part I, Fundamental Studies. **Int. J. Appl. Glass Science**, v. 4, p. 105-116, 2013.
127. HRUBY, A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA. **Tcheco J. Phys.**, v. 22, p. 1187-1193., 1972.
128. SAAD, M.; POULAIN, M. Glass forming ability criterion. **Mater. Sci. Forum**, v. 19-20, p. 11-18, 1987.
129. STAMBOULI, W.; ELHOUCHE, H.; FERID, M. W. Study of thermal, structural and optical properties of tellurite glass with different TiO<sub>2</sub> composition. **J. Mol. Struct**, v. 1028, p. 39-43, 2012.
130. MUKHERJEE, D. P.; KUMAR, S. D. Influence of TiO<sub>2</sub> content on the crystallization and microstructure of machinable glass-ceramics. **J. Asian Ceramic Societies**, v. 4, p. 55-60, 2016.
131. NIU, M. et al. Bandgap engineering of Magnéli phase Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>: Electron-hole self-compensation. **J. Chem. Physics**, v. 143, p. 054701(2-6), 2015.
132. SEKIYA, T. et al. Normal Vibrations of Two Polymorphic forms of TeO<sub>2</sub> Crystals and Assignments of Raman Peaks of Pure TeO<sub>2</sub> Glass. **J. Ceram. Society of Japan**, v. 97, p. 1435-40, 1989.
133. NOGUERA, O. et al. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO<sub>2</sub>. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 330, p. 50-60, 2003.
134. RODRIGUEZ, V. et al. Hyper-Raman and Raman scattering in paratellurite TeO<sub>2</sub>. **J. Raman Spectroscopy**, v. 44, p. 739-745, 2013.

135. GHRIBI, N. et al. Thermal, optical and structural properties of glasses within the TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZnO system. **J. Alloys and Compounds**, v. 622, p. 333-340, 2015.
136. SHIRATORI, Y. et al. Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Part I- isolated particles and aggregates. **J. Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 1288-1299, 2007.
137. BEJAOUI OUNI, I. et al. Ca doping in BaTiO<sub>3</sub> crystal: Effect on the Raman spectra and vibrational modes. **J. Appl. Phys.**, v. 121, p. 114102(1-6), 2017.
138. MANNING, S.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; MONRO, T. M. Ternary tellurite glasses for the fabrication of nonlinear optical fibres. **Opt. Mater. Express**, v. 2, p. 140-151, 2012.
139. CAPANEMA, W. A. et al. The structure and optical dispersion of the refractive index of tellurite glass. **Optical Mater.**, v. 33, p. 1569-157, 2011.
140. DIMITROV, V.; KOMATSU, T. An Interpretation of Optical Properties of Oxides and Oxide Glasses in Terms of the Electronic Ion Polarizability and Average Single Bond Strength (Review). **J. University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 45, p. 219-250, 2010.
141. TAUC, J.; GRIGORIVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Phys. Status Solid B**, v. 15, p. 627-637, 1966.
142. MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. **Electronic Processes in Non-crystalline Materials**. 2<sup>a</sup>. ed. New York: Oxford, 1979.
143. URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Phys. Rev.**, v. 92, p. 1324, 1953.
144. KAUR, A. et al. Structural, optical, dielectric and thermal properties of molybdenum. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 444, p. 1-10, 2016.
145. ZHAO, X. et al. A new approach to estimate refractive index, electronic polarizability, and optical basicity of binary oxide glasses. **Physica B**, v. 403, p. 2450–2460, 2008.
146. DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. An Interpretation of Glass Chemistry in Terms of The Optical Basicity Concept. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 21, p. 373-410, 1976.

## APÊNDICE A: vidros e cinética de cristalização

### 1. Vidros

A palavra vidro deriva do Latim *vitrum*, originalmente o nome de uma erva da família da mostarda, de cujas folhas se extraíam um pigmento azul. Faz referência a um dos materiais mais antigos da humanidade cuja origem é controversa, mesmo com registros históricos sobre peças vítreas à base de soda-cal no antigo Egito e Mesopotâmia. Em contrapartida, enquanto os vidros eram apenas de caráter utilitário, servindo basicamente na fabricação de vasos ou utensílios e na decoração (Figura A1), com a chegada da Idade Moderna, passaram de início a serem empregados em áreas específicas como no campo da ótica, particularmente em microscópios [1] [2].

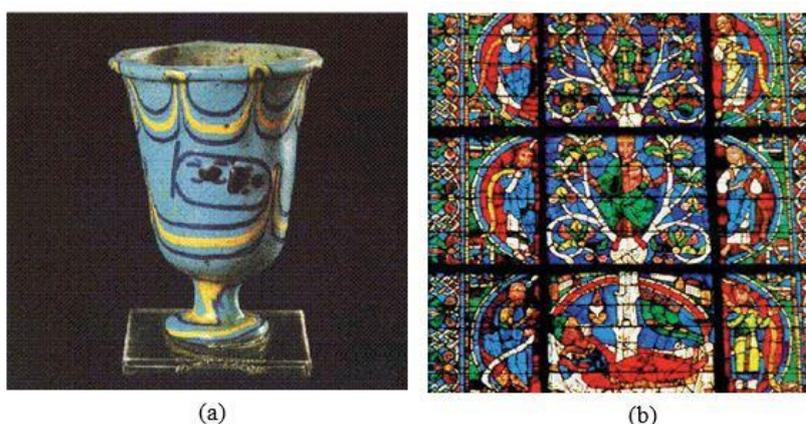


Figura A1.(a) Vaso de vidro encontrado na tumba do Faraó Egípcio Tutmés III (por volta de 1450 a.C.) [1], (b) Vitral Oeste da Catedral N.S.ª Chartres (França) que representa a genealogia de Cristo [2].

O avanço no conhecimento dos vidros foi conseguido tanto com melhorias tecnológicas como a partir de novos entendimentos das propriedades químicas e físicas desses materiais. Uma forte interação na pesquisa científica surgiu após o final da Segunda Guerra Mundial, com contribuições definitivas para a consolidação da tecnologia vítrea. Em 10 anos (1950-60) houve um avanço espetacular, considerado como o de florescimento da verdadeira ciência dos vidros. Desde então, numerosos trabalhos técnicos e científicos assim como diversas patentes, têm sido produzidos em escala mundial por diferentes grupos de pesquisas e laboratórios. Neste contexto, merecida atenção tem sido dispensada ao nicho mercadológico e científico dos

materiais vitrocerâmicos, com pesquisas e produções científicas nos diferentes campos tecnológicos, aeroespacial, da construção e da área médica com materiais bioativos [3].

### 1.1 Formação vítrea

O conhecimento sobre os vidros trouxe ao longo do tempo discussões que contribuíram na formação de um conceito sobre a natureza desses materiais. Basicamente, esse entendimento considerou as definições vítreas do ponto de vista operacional e estrutural. Assim, Michael Faraday em 1830, particularmente, definia vidros como sendo “materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si” [4]. Por outro lado, em 1932, Zachariazen em artigo, *The Atomic Arrangement in Glass*, propôs que o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, com ausência de simetria e periodicidade translacional. A partir do esquema da Figura A2, pode-se realizar certa analogia estrutural dos vidros, em relação aos líquidos, juntamente com suas funções típicas de distribuição radiais. Pode-se ainda contrastar o perfil de um sistema cristalino, onde prevalecem picos bem definidos, às bandas largas características de um estado amorfo [4].

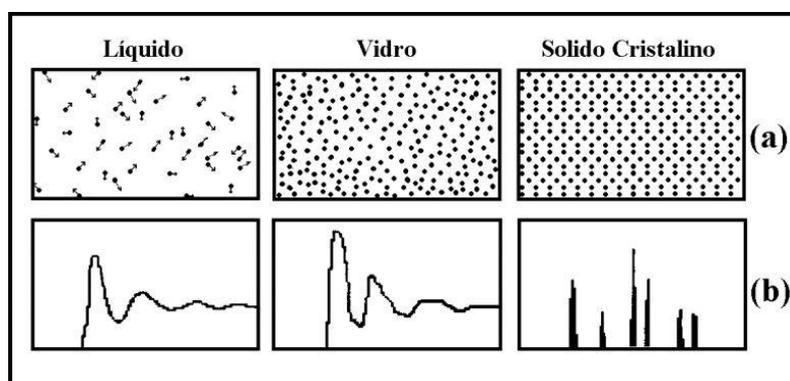


Figura A2. Representação esquemática (a) estrutural e (b) funções de distribuição radial típicas para um líquido, um vidro e um sólido cristalino [5].

Sobremaneira, as considerações de vidros como sólidos não cristalinos obtidos pelo congelamento de um líquido tornaram-se aceitáveis à época, mesmo sobre o caráter restritivo e generalista. Em contrapartida, as definições com base no modo operacional levaram em conta apenas o método de fusão e resfriamento à revelia da deposição química a vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel. Relativizaram ainda a condição não cristalina, sem considerar o caráter amorfo de outros materiais não vítreos como o gel. Neste sentido, ao

contextualizar a definição de vidros é comum encontrar expressões de sólido não cristalino, de sólido amorfo e material vítreo como sinônimas [4]. A busca pela compreensão da formação dos vidros também foi pautada a partir dos óxidos precursores, inicialmente pelo geoquímico Goldschmidt, com base na fórmula estequiométrica  $A_mO_n$ . Em suas observações, sugeriu que a formação dos vidros poderia ser obtida pela razão dos raios iônicos do cátion e do oxigênio ( $r_c/r_o$ ) e que tal razão deveria estar entre 0,225 a 0,414. Desse modo, poderia se obter cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica, característica comum em todos os vidros conhecidos à época. Entretanto, outras investigações mostraram que essa formulação era inadequada, como por exemplo, no caso do BeO que atendia ao critério de Goldschmidt sem se vitrificar [6].

Assim, o papel dos óxidos na formação vítrea passou a ser mais bem compreendido com Zachariasen. Ao revisar o trabalho de Goldschmidt em 1932, propôs a caracterização dos óxidos como formadores e não formadores vítreos. Em seu trabalho desenvolveu regras para explicar porque alguns materiais como o  $SiO_2$  era um bom formador, enquanto a mesma capacidade não podia ser observada no  $Na_2O$  [4]. Sua análise levou em consideração que as forças interatômicas dos vidros e cristais devem ser similares e que, como nos cristais, os vidros constituem uma estrutura tridimensional estendida, mas não simétrica em longo alcance (Figura A3). Verificou o papel do óxido formador como responsável pelo aparecimento das longas cadeias nas redes tridimensionais sem periodicidade. Assim, concluiu que a combinação de diferentes óxidos em razões específicas era suficiente para se obter o vidro [4].

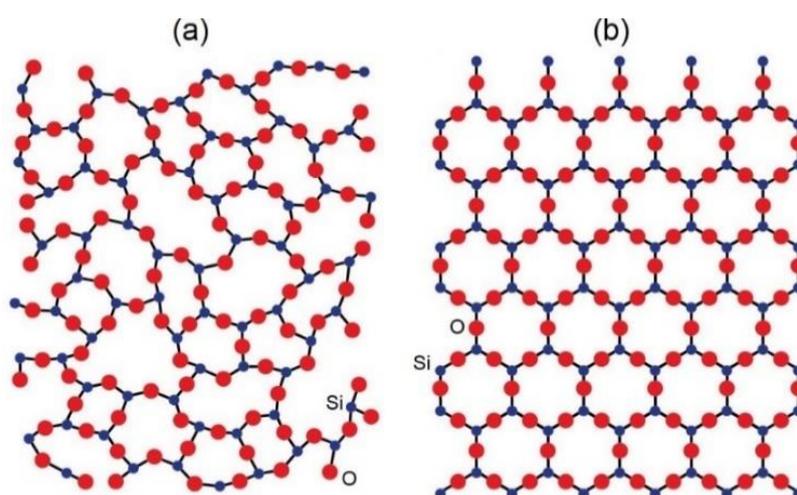


Figura A3. Esquema bidimensional que contrasta a estrutura de: (a) um vidro a base de  $SiO_2$  e (b) do cristal de quartzo que apresenta simetria e periodicidade ao longo da rede [7] [4], adaptado.

No sentido de elucidar a influência dos óxidos na formação dos vidros, Zachariasen estabeleceu regras básicas que facilitaram a criação e pesquisa de diferentes sistemas. São elas [4]:

1. Nenhum átomo de oxigênio pode estar ligado a mais de dois átomos;
2. O número de coordenação do cátion deve ser pequeno (2, 3 ou 4);
3. Os poliedros devem compartilhar apenas vértices e não arestas ou faces;
4. Ao menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros.

Os critérios apresentados para ser um formador vítreo corroboram com as seguintes condições:

- (a) para óxidos do tipo  $A_2O_3$  quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A;
- (b) para óxidos tipo  $AO_2$  e  $A_2O_5$  quando os oxigênios formam um tetraedro em torno de A;
- (c) para os óxidos  $AO_3$  e  $A_2O_7$ , onde os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica.

A classificação de alguns óxidos clássicos, após as considerações de Zachariasen, está descrita na Tabela A1, onde o termo formador (óxidos que participam diretamente da estrutura vítrea), deformador ou modificador de estrutura - que são essencialmente metais alcalinos e alcalinos terrosos (óxidos que não participam diretamente da estrutura básica) - passaram a ser comumente conhecidos e utilizados [4].

Tabela A1. Classificação de alguns óxidos clássicos frente a formação vítrea [6].

Formador estrutural	Modificador estrutural	Intermediário
$SiO_2$	$Li_2O$	$Al_2O_3$
$GeO_2$	$Na_2O$	$PbO$
$B_2O_3$	$K_2O$	$ZnO$
$P_2O_5$	$CaO$	$CdO$
$As_2O_3$	$BaO$	$TiO_2$
$As_2O_5$	—	—
$V_2O_5$	—	—

Em contrapartida, passou-se ainda a classificar de intermediários, os cátions que sozinhos não formam vidros e que ao serem inseridos ao sistema podem substituir os formadores ou deformadores estruturais. Desse modo, na fórmula estequiométrica  $A_mB_nO$ ,  $m$  e  $n$  passaram a representar o número de átomos A (formador) e B (modificador), por átomo de oxigênio [4] [6]. Os óxidos na condição de modificadores exercem papel fundamental à formação vítrea, tal como o  $Na_2O$ , ao ser adicionado a estrutura de um óxido formador como o  $SiO_2$ . Essa combinação estequiométrica provoca a ruptura de um número específico de ligações e, conseqüentemente, nova configuração estrutural a partir do processo de ruptura das ligações ponteantes  $Si - O - Si$ , em função da ação de cada molécula de  $Na_2O$  introduzida. No esquema da Figura A4, é possível observar duas cargas negativas dos oxigênios, devido ao rompimento da ponte  $Si - O - Si$ , que são compensadas pela presença de um par de cátions da vizinhança ao assegurar a neutralidade eletrostática [8].

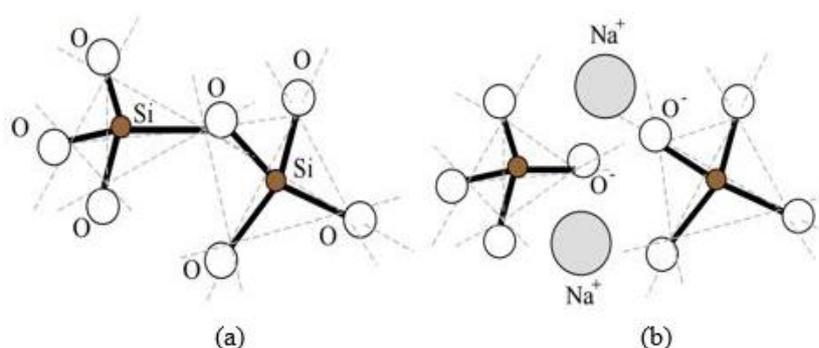


Figura A4. Esquema representativo da ação do óxido modificador  $Na_2O$  ao ser adicionado a estrutura do formador  $SiO_2$ . (a) Estrutura com ligação  $Si - O - Si$  intacta e (b) par de oxigênios terminais formados após a ruptura da ponte  $Si - O - Si$  pela ação do  $Na_2O$  [8].

A consequência desse mecanismo de quebra das ligações ponteantes pode resultar tanto em ligações intermediárias do oxigênio (*bridging oxygen* – BO) - com ligação entre dois átomos de silício - como em ligações terminais (*non-bridging oxygen* – NBO) onde o oxigênio se liga a apenas um átomo de silício. Na Figura A5, a ação desse mesmo mecanismo de deformação estrutural pode ser observada com a introdução de um cátion bivalente, a exemplo do  $Ca^{+2}$ , em condição suficiente para compensar as cargas negativas do par de oxigênios terminais [4]. Em última análise, o diagrama da Figura A6 aponta algumas possibilidades atribuídas à presença de diferentes óxidos clássicos. Com efeito, as pesquisas sobre os vidros têm possibilitado obter materiais que se destacam por apresentarem diferentes propriedades, tal como, a capacidade de armazenar energia com eficiência.

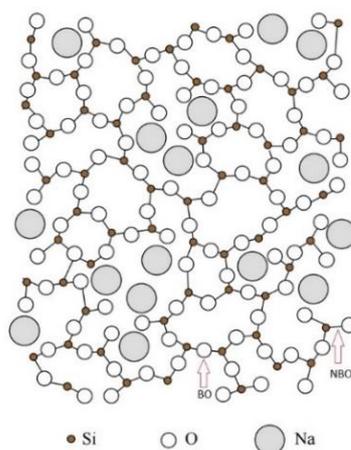


Figura A5. Representação, esquemática, bidimensional do sistema  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ , após a ação do modificador  $\text{Na}_2\text{O}$  quebrar as pontes  $\text{Si-O-Si}$  e formar ligações terminais do tipo NBO e BO [4].

Neste contexto, as vitrocerâmicas ganham destaque por apresentarem uma gama de características e propriedades que tem mantido o interesse da comunidade científica. Dentre as diferentes possibilidades de investigações, certa atenção tem sido dispensada aos trabalhos que envolvem dopagem com íons de terras raras [9], nucleação e cristalização controlada, formação de nanocristais específicos em diferentes materiais vítreos [9] [10].

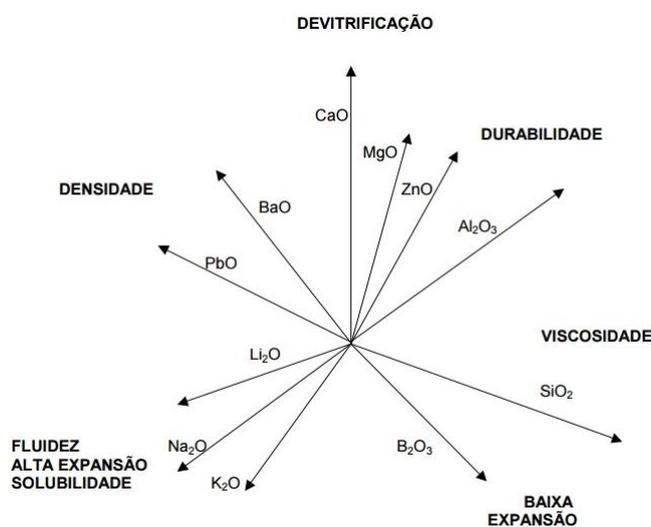


Figura A6. Características vítreas associadas a óxidos clássicos [11].

## 1.2 Temperatura de transição vítrea

A percepção do conceito vítreo na seara dos sólidos não cristalinos é perfeitamente aceitável, na medida em que se especifique o comportamento do vidro em relação aos demais

materiais amorfos. Sob esse aspecto, à razão da termodinâmica, é coerente a definição que estabelece os vidros como sólidos não cristalinos, portanto, com ausência de simetria e periodicidade a longo alcance, mas que exibem o fenômeno de transição vítrea. Podem ser obtidos com relativa facilidade a partir de materiais inorgânicos, orgânicos ou metálicos e por diferentes técnicas de preparação. Portanto, o caráter diferencial dos vidros passa pelo entendimento conceitual do fenômeno da transição vítrea, que pode ser elucidado, por exemplo, a partir dos processos termodinâmicos que circundam a obtenção de um vidro pela técnica tradicional de fusão e resfriamento. Neste processo, a influência na taxa de resfriamento, para se evitar o reordenamento estrutural seguido de cristalização, pode ser um dos pré-requisitos para obter vidro [12].

Ao analisar a variação do volume específico ( $\Delta V$ ), no esquema da Figura A7, para o resfriamento de uma massa fundida, percebe-se que poderá sofrer cristalização ao ocorrer uma descontinuidade (ponto A) no volume específico ( $V$ ), devido à superação do potencial termodinâmico da nucleação. Caso contrário, o líquido segue numa condição de equilíbrio metaestável, ao passar pelo o estado de líquido super-resfriado sem apresentar descontinuidade na  $T_f$  (temperatura de fusão) [13] [14] [15].

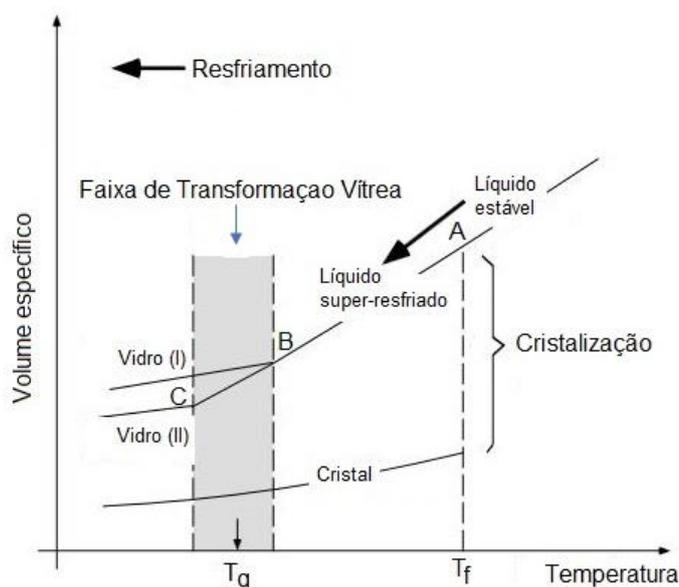


Figura A7. Variações no volume específico associadas ao aquecimento e ao resfriamento em sistemas suscetíveis à formação vítrea [13] [14] [15], adaptado.

A partir do ponto B a viscosidade se encontra relativamente alta ( $\sim 10^{11}$ - $10^{13}$  Pa.s), na chamada faixa de transformação vítrea (entre os pontos B e C). Neste intervalo, a temperatura

de transição vítrea ( $T_g$ ) se torna proporcional a taxa de resfriamento ( $\phi$ ). Neste sentido, a  $T_g$  do vidro em (I) se torna maior do que a  $T_g$  do mesmo vidro em (II). A partir do intervalo de  $T_g$  qualquer rearranjo atômico se torna prejudicado devido ao aumento da viscosidade, com redução da temperatura, e à perda de fluidez. É nesta faixa crítica de temperatura que se espera ocorrer alterações nas propriedades de ordem mecânica, dielétrica, viscoelástica, ou ainda, de natureza termodinâmica, tal como, no coeficiente de expansão térmica, na capacidade calorífica e no coeficiente de compressibilidade [4].

Notadamente, estas modificações não são identificadas em uma temperatura específica (como é o caso da fusão), pelo fato da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) variar com a taxa de resfriamento aplicada [6]. Em contrapartida, as teorias existentes sobre a transição vítrea não são suficientes para considerar completamente a natureza cooperativa entre a cinética e a termodinâmica do fenômeno [33]. Diferentes autores como Kauzmann, ao definirem a transição vítrea, propuseram o modelo hipotético de relaxação para o estado vítreo, ao considerá-la um fenômeno puramente cinético. Nesse caso, a temperatura de transição vítrea medida experimentalmente pode variar devido à correlação entre o tempo de medida e a velocidade com que o sistema pode relaxar. Portanto, é oportuno que as condições experimentais em que as  $T_g$  foram medidas sejam especificadas [16] [17] [18].

Todavia, as considerações de Gibbs e DiMarzio [19] reforçam a ideia da transição vítrea como puramente termodinâmica ao assumirem que o estado vítreo é um estado de equilíbrio termodinâmico e, portanto, admitem a transição vítrea como sendo fenômeno de segunda ordem [20]. Seus estudos tomaram como base o modelo estatístico de retículo, no qual durante o resfriamento de um sistema, a pressão constante, se torna reduzido o número de arranjos possíveis e, conseqüentemente, a possibilidade de alterações configuracionais. Assim, a previsão da  $T_g$ , como puramente termodinâmica, ficaria definida no ponto em que a entropia total do sistema se anula. No entanto, é plausível que ocorra divergência entre essa observação teórica com os resultados experimentais [21].

## **2. Cinética de cristalização**

A hermenêutica do processo de cristalização depende tanto de parâmetros cinéticos como de termodinâmicos. Sua significância, tem como uma de suas reservas à otimização dos tratamentos térmicos, com vistas à transformação vitrocerâmica [22]. Estudos sobre a energia

mínima necessária à cristalização – energia de ativação do sistema ( $E_A$ ) – têm sido considerados nas investigações sobre a barreira que prejudica o processo da cristalização. Neste sentido, à compreensão do comportamento dos materiais vítreos, frente a formação e separação de fases cristalinas, conta com o auxílio de técnicas de análise térmica que podem detectar tais fenômenos a partir dos fenômenos envolvido na troca de calor [23] [24] [25].

A cinética de cristalização descrita por Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov (JMAK) tem sido aplicada no estudo de diferentes sistemas vitrocerâmicos [22], sendo, circunstancialmente, utilizada tanto em condições isotérmicas como em não-isotérmicas. O formalismo desenvolvido por Melvin Avrami [24] [25] com base nas deduções de Johnson-Mehl [26], no início da década de 30, aplicado ao estudo térmico de sistemas aço-carbono resultou, no final desta mesma década, em três importantes trabalhos relativos à mudança de fase e cristalização. Tais considerações partem do princípio de que um sistema passível de transformação de fase é composto por embriões da nova fase ou de arranjos aleatórios e transitórios de moléculas, que se assemelham às moléculas da nova fase [27]. Assim, quando por algum motivo a mudança de fase se inicia, parte desses embriões começam a crescer, até atingir um tamanho crítico, quando adquirem estabilidade termodinâmica e não se dissolvem, transformam-se em núcleos. Nesse processo, o número de embriões vai decaindo com o tempo devido a sua transformação em núcleos e a absorção por núcleos em crescimento [28].

De acordo com a teoria JMAK, sob condições isotérmicas, a fração da massa cristalizada ( $X$ ), Equação A1, é escrita como uma função do tempo ( $t$ ) onde  $n$  é o parâmetro de Avrami que proporciona informações sobre o tipo de nucleação e crescimento de cristais. Além disso, ressalta-se que a descrição formal da taxa de cristalização  $X'(t)$  para processos isotérmicos, descrita pela Equação A2, é obtida através da diferenciação da equação de JMAK em relação ao tempo [29]. Na equação de JMAK, a taxa de reação efetiva  $k$  é uma constante cinética dependente da temperatura ( $T$ ) expressa por Arrhenius, conforme a Equação A3. Sendo  $B$  um fator de frequência que indica a probabilidade de uma molécula participar da reação,  $R$  a constante dos gases e  $E_A$  a energia mínima de ativação [22].

$$1 - X(t) = \exp(-kt^n) \quad (\text{A1})$$

$$X'(t) = nk(1 - X)[- \ln(1 - X)]^{\frac{n-1}{n}} \quad (\text{A2})$$

$$k = B \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{A3})$$

As observações de Avrami tratam de um sistema cuja temperatura deve ser mantida abaixo do ponto de equilíbrio de transformação, sob condições externas constantes afim de surgir a nova fase a uma taxa inicialmente lenta. O esquema da Figura A8, representa genericamente o caso hipotético do comportamento de uma curva sigmoidal da fração cristalizada. A região em que o número máximo de núcleos é formado, com um significativo aumento no crescimento e na velocidade de transformação, está localizada entre  $t_a$  e  $t_b$ . A mudança na declividade da curva em  $t_a$  é o indicativo do aumento na taxa de transformação, que passa a sofrer redução significativa, ao final do processo, a partir de  $t_b$ . Nesse caso, a taxa de transformação é reduzida devido à saturação porque onde os núcleos já cresceram ou foram absorvidos por outros núcleos em crescimento. Igualmente, a velocidade torna-se dependente da rigidez das fases, em relação ao movimento das partículas constituintes do meio em transformação [29].

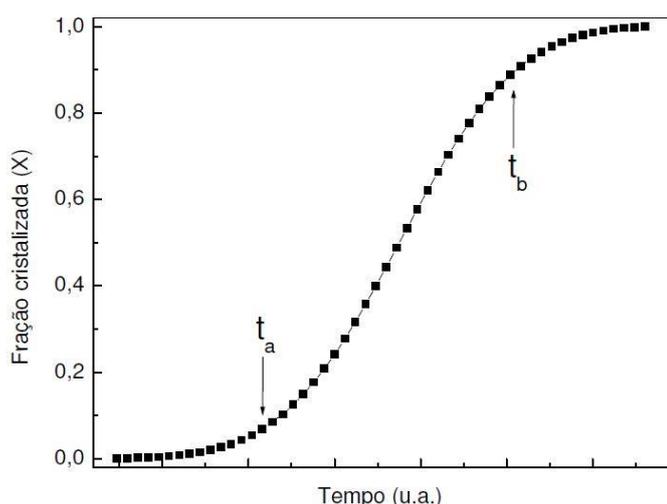


Figura A8. Curva sigmoidal, hipotética, para a fração cristalizada em função do tempo [29].

A representação da curva sigmoidal pode ser realizada a partir da interpretação dos picos de cristalização de termogramas (Figura A9), como os obtidos de análise térmica diferencial (DTA) ou, ainda, a partir da calorimetria diferencial de varredura (DSC). Por sua vez, a relação matemática proposta na Equação A4 resultará no cálculo da cristalinidade  $X(t)$ . Neste sentido,  $X(t)$  é determinada pela razão dos valores de cada área parcial ( $A_0$ ) em relação a área total ( $A_\infty$ ), obtidas a partir do pico de cristalização. Sendo as quantidades  $t_0$  e  $t_\infty$ , respectivamente, os instantes de início e término da cristalização e  $t$  um tempo intermediário qualquer, ambos correlacionados com a temperatura.

$$X(t) = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} = \frac{A_0}{A_\infty} \quad (\text{A4})$$

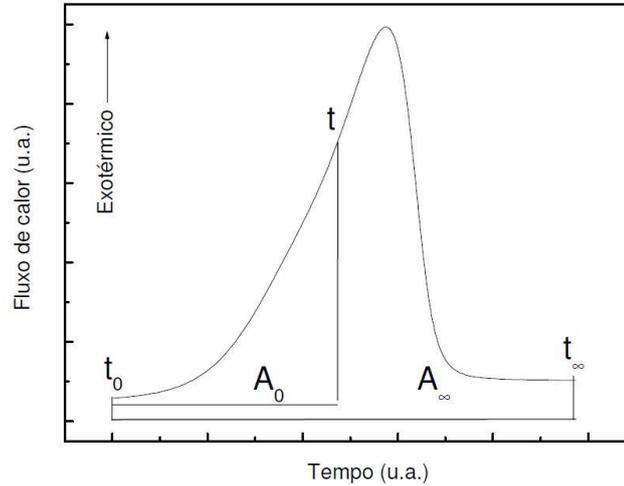


Figura A9. Esquema ilustrativo da obtenção das áreas parcial ( $A_0$ ) e da área total ( $A_\infty$ ) na determinação da fração cristalizada, em função do tempo, a partir exoterma de cristalização obtida por DSC [29].

Os parâmetros  $n$  e  $k$  da equação JMAK estão associados, respectivamente, ao coeficientes angular e linear da curva de fração cristalizada obtida a partir do gráfico de  $\ln[\ln(1 - X(t))^{-1}]$  por  $lnt$ , no intervalo entre  $t_a$  e  $t_b$ , conforme a Figura A10. A função matemática que possibilita tal análise [30], é desenvolvida com a aplicação do logaritmo neperiano, por duas vezes, na equação de JMAK. Como resultado dessa operação, tem-se a expressão linear que está definida na Equação A5.

$$\ln[\ln(1 - X(t))^{-1}] = lnk + nlt \quad (\text{A5})$$

A determinação da energia de ativação ( $E_A$ ) segue, também, o mesmo critério de linearidade ao se aplicar, uma única vez, o logaritmo neperiano na equação de Arrhenius. Com efeito, o resultado é uma expressão linear (Equação A6), onde  $E_A$  pode ser determinada a partir da declividade obtida no gráfico de  $lnk$  versus  $1/T$ .

$$lnk = lnB - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{A6})$$

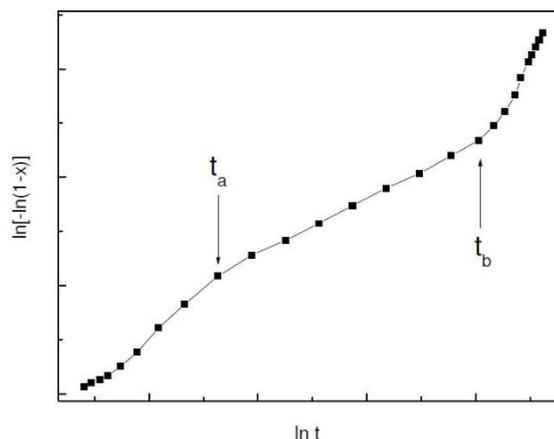


Figura A10. Comportamento da curva de fração cristalizada com a linearidade, no intervalo  $(t_a - t_b)$ , proposta pela teoria de JMAK [30].

A equação de Avrami é descrita para reações isotérmicas, no entanto suas deduções constituem o ponto de partida para inúmeros estudos, com adaptação, inclusive, para as investigações em condições não-isotérmicas. Neste caso, a taxa de aquecimento ( $\emptyset$ ), dada pela taxa de variação da temperatura com relação ao tempo (Equação A7), é assumida como constante na medida que a temperatura do sistema ( $T$ ) varia linearmente com o tempo ( $t$ ), a partir de  $T_0$ . Com efeito, a taxa de reação efetiva ( $k$ ) tal como a equação de JMAK, ao se levar em conta essa dependência temporal, passam a ser apresentadas, respectivamente, de acordo com as Equações A8 e A9

$$T = T_0 + \emptyset t \quad (\text{A7})$$

$$k = B \exp\left(-\frac{E_A}{R(T_0 + \emptyset t)}\right) \quad (\text{A8})$$

$$\ln \left[ \ln(1 - X(t))^{-1} \right] = \ln k (T - T_0)^n - n \ln \emptyset \quad (\text{A9})$$

A equação de JMAK foi desenvolvida para cristais de geometrias tridimensional, plana e cilíndrica, onde o valor de  $n$  (expoente de Avrami) pode sofrer influência de fatores como: o caráter da nucleação (homogênea ou heterogênea) e a sua cinética, morfologia e crescimento dos cristais (cristais aciculares, placas ou tridimensionais), alta concentração de impurezas e até mesmo devido a espessura das amostras. Por conseguinte, a aplicação da teoria JMAK exige critérios quanto ao mecanismo microscópico de crescimento dos cristais. Nas Tabelas A2 e A3, valores teóricos de  $n$ , no que se refere às condições de transformação de fase e morfologia dos cristais, estão relacionados [31]. Ao verificar experimentalmente a cinética de cristalização por

DTA/DSC (técnica aplicada desde 1980). Fokin e seus colaboradores [32] chamaram a atenção à precisão dos resultados que podem ser afetados com a variação não linear da posição dos picos de cristalização, em função do número de núcleos pré-existentes, frente ao método tradicional de microscopia. Tal fenômeno resultaria numa distorção da dependência real da taxa de nucleação com a temperatura. Por outro lado, não restringiram o cálculo da energia de ativação através dos diversos modelos não-isotérmicos lineares existentes [32].

Tabela A2. Expoentes de Avrami ( $n$ ), sob condições de transformações de fase [31].

<b>1) Crescimento controlado por interface</b>	
<i>Condição de transformação</i>	<i>n</i>
Taxa de nucleação crescente	>4
Taxa de nucleação constante	4
Taxa de nucleação decrescente	3-4
Taxa de nucleação (saturação dos sítios)	3
<b>2) Crescimento controlado por difusão</b>	
<i>Condição de transformação</i>	<i>n</i>
Taxa de nucleação crescente	>2,5
Taxa de nucleação constante	2,5
Taxa de nucleação decrescente	1,5-2,5
Taxa de nucleação (saturação dos sítios)	1,5
Alargamento de longos cilindros e crescimento de formas volumosas	1-1,5
Alargamento de grandes placas	0,5

Tabela A3. Expoentes de Avrami ( $n$ ), sob a morfologia dos cristais [31].

<b>Mecanismo de Cristalização</b>		<b>n</b>	<b>Morfologia dos cristais</b>
<b>Esferas</b>	Esporádico/homogêneo	4	Tridimensional
	Pré-determinado/heterogêneo	3	Tridimensional
<b>Discos</b>	Esporádico/homogêneo	3	Bidimensional
	Pré-determinado/heterogêneo	2	Bidimensional
<b>Cilindros</b>	Esporádico/homogêneo	2	Unidimensional
	Pré-determinado/heterogêneo	1	Unidimensional

Em suporte ao cálculo da  $E_A$ , a metodologia de Kissinger descrita na Equação A10, pressupõe que a taxa de máxima reação ocorre na temperatura máxima do pico da cristalização ( $T_p$ ) [33]. De forma suplementar, Ozawa aplicou um fator de correção à Kissinger, conforme a Equação A11, ao levar em conta que a taxa máxima de reação pode ocorrer em temperaturas inferiores a sua proposta [34]. Em ambos os casos, o valor de  $E_A$  pode ser determinado pela inclinação da reta definida obtida pelo gráfico de  $\ln(\phi/T_p^2)$ , ou de  $\ln(\phi)$ , em função de  $1000/T_p$  [35].

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + cte \quad (\text{A10})$$

$$\ln(\phi) = -1,0516\frac{E_A}{RT_p} + cte \quad (\text{A11})$$

Com o mesmo princípio Augis e Benett [36] contribuíram não só com a determinação da  $E_A$ , mas também na determinação do parâmetro cinético  $K_0$  descrito como fator de frequência, que fornece informações sobre a tendência de cristalização de sistemas não-cristalinos. Nesse método (Equação A12)  $E_A$  e  $\ln K_0$  são, respectivamente, os coeficientes angular e linear do gráfico linear de  $\ln(\phi/T_p)$  por  $1000/T_p$ . Em última análise, o parâmetro de Avrami, também pode ser relacionado ao intervalo de temperatura à largura do pico de cristalização a meia altura ( $\Delta T_p$ ) (Equação A13). Onde para  $n \sim 1$  (pico largo) ter-se-á uma cristalização superficial e para  $n \sim 3$  (pico estreito) uma cristalização volumétrica [37].

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p}\right) = -\frac{E_A}{RT_p} + \ln K_0 \quad (\text{A12})$$

$$n = \left[ \frac{2,5}{\Delta T_p} \right] \left[ \frac{RT_p^2}{E_A} \right] \quad (\text{A13})$$

### 3. Referências bibliográficas do apêndice

1. BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M. D. Ionic Glass: History and Challenges. **Solid State Ionics**, v. 105, p. 1-13, 1998.
2. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, p. 9-19, 2001.
3. WOLFRAN, H.; BEALL, G. H. **Glass-ceramic technology**. 2<sup>a</sup>. ed. United States of America: The American Ceramic Society, 2002.
4. ZACHARIAZEN, W. H. The atomic ar-rangement in glass. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
5. PAUL, A. **Chemistry of glasses**. 2<sup>a</sup>. ed. New York: Chapman and Hall, 1990.
6. ZARZYCKI, J. **Glasses and the Vitreous State**. 1<sup>a</sup>. ed. New York Port Chester Melbourne Sydney: Cambridge University Press, 1991.
7. HUSBAND, T. The Sweet Science of Candymaking. **ChemMatters**, v. 1, p. 5-8, 2014.
8. ELLIOT, S. R. **Physics of amorphous materials**. 2<sup>a</sup>. ed. England: Longman Scientific & Technical, 1990.
9. HERCZOG, A. Microcrystalline BaTiO<sub>3</sub> by Crystallization from Glass. **J. Am. Ceramic Society**, v. 47, p. 107-115, 1964.
10. KOKUBO, T. Preparation and Properties of Glass-Ceramics Containing Ferroelectric Crystals. **Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.**, v. 47, p. 553-571, 1969.
11. ALKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. São Paulo: CETEV - Centro técnico de elaboração do vidro, v. 1, 2000.
12. GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 195, p. 158-164, 1996.
13. SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2<sup>a</sup>. ed. London: The Royal Society of Chemistry, 2005.
14. VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. 1<sup>a</sup>. ed. London: Academic Press, 1994.
15. FULCHIRON, R. et al. A simple method for tuning the glass transition process in inorganic phosphate glasses. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1-5, 2015.

16. DOOLITTLE, A. K. The dependence of the viscosity of liquids on temperature. **J. Appl. Physics**, v. 2, p. 1031-1035, 1951.
17. WILLIAMS, M. L., M. L.; LANDEL, R. F.; FERRY, J. D. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. **J. Americ. Chem. Society**, v. 77, p. 3701-3707, 1955.
18. KAUZMANN, W. The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures. **Chemical Reviews**, v. 43, p. 219-256, 1948.
19. GIBBS, J. H.; DI MARZIO, E. A. Nature of the glass transition and the glassy state. **J. Chem. Physics**, v. 28, p. 373-383, 1958.
20. EHRENFEST, P.; ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 5<sup>a</sup>. ed. Oxford: Oxford University Press, 1994.
21. FLORY, P. J. **Principles of polymer chemistry**. 1<sup>a</sup>. ed. New York: Cornell University Press, 1953.
22. WOLFRAN, H.; BEALL, G. H. **Glass-ceramic technology**. 2<sup>a</sup>. ed. United States of America: The American Ceramic Society, 2002.
23. ATKINS, P. W. **Physical chemistry**. 5<sup>a</sup>. ed. New York: Oxford University Press, 1994.
24. AVRAMI, M. Kinetics of phase change I: general theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, 1939.
25. AVRAMI, M. Kinetics of phase change III: granulation, phase change, and microstructure. **Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 177-184, 1941.
26. JOHNSON, W. A.; MEHL, K. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. **Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers (AIME)**, v. 135, p. 416-458, 1939.
27. PAUL, A. **Chemistry of glasses**. 2<sup>a</sup>. ed. New York: Chapman and Hall, 1990.
28. BURGNER, L. L.; WEINBERG, M. C. Crystal growth mechanisms in inorganic glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 42, p. 184-190, 2001.
29. KUO, M. C.; HUANG, J. C.; CHEN, M. Non-isothermal crystallization kinetic behavior of alumina nanoparticle. **Materials Chemistry and Physics**, v. 99 (2-3), p. 258-268, 2006.

30. MATUSITA, K.; KOMATSU, T.; YOKOTA, R. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. **Journal of Materials Science**, v. 19, p. 291-296, 1984.
31. WUNDERLICH, B. **Macromolecular physics: crystal nucleation, growth, annealing**. 1<sup>st</sup> ed. New York: Academic Press, 1976.
32. FOKIN, V. M. et al. Critical assessment of DTA–DSC methods for the study of nucleation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 358-367, 2010.
33. KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal Analysis. **J. Res. Natl. Bur. Stand.**, v. 57, p. 217-221, 1956.
34. OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 2, p. 301-324, 1970.
35. CHENG, K. Determining crystallization kinetic parameters of Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass from derivative differential thermal analysis curves. **Materials Science and Engineering**, v. B60, p. 194-199, 1999.
36. AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. Calculation of Avrami parameters for heterogeneous solidstate reactions using a modification of Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, p. 283-292, 1978.
37. RAY, C. S.; DAY, D. E. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by Differential Thermal Analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 439-442, 1990.