

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

ANDRÉ VITOR CHAVES DE ANDRADE

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD NA ANÁLISE DA
INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NA ESTRUTURA, MICROESTRUTURA E
FORMAÇÃO DE FASES EM CERÂMICAS PZN PREPARADAS POR
SOLUÇÃO ORGÂNICA DE CITRATOS.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho”, Campus de Araraquara, para a obtenção do
título de Mestre em Química (Área de Concentração:
Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Araraquara

1997

ANDRÉ VITOR CHAVES DE ANDRADE

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD NA ANÁLISE DA
INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NA ESTRUTURA, MICROESTRUTURA E
FORMAÇÃO DE FASES EM CERÂMICAS PZN PREPARADAS POR
SOLUÇÃO ORGÂNICA DE CITRATOS.**

COMISSÃO JULGADORA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

- Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos (orientador) - Instituto de Química de Araraquara - UNESP.
- Prof. Dr. Júlio Zukerman Schpector – Depto de Química - UFSCar
- Prof. Dr. José Arana Varela - Instituto de Química de Araraquara - UNESP

DADOS CURRICULARES

ANDRÉ VITOR CHAVES DE ANDRADE

1. Dados pessoais

1.1. Nascimento: 24/08/1962.

1.2. Nacionalidade: brasileiro.

1.3. Naturalidade: Foz do Iguaçu, Paraná.

1.4. Estado Civil: casado

1.5. [REDACTED]

1.6. Profissão: Professor.

1.7. [REDACTED]

1.10. Endereço Profissional: Departamento de Física - Bloco L - Campus
Universitário de Uvaranas. Universidade Estadual de Ponta Grossa -
Praça Santos Andrade s/n - CEP: 84010 - 300.

2. Formação Acadêmica

2.1. Licenciado em Química

Curso de Licenciatura em Ciências - Habilitação em Química
concluído em 31/07/87 na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

2.2. Mestre em Química

Curso de Mestrado em Química, Área de Concentração: Físico-
Química, concluído em 09/10/1997 na Universidade Estadual Paulista
Júlio de Mesquita Filho – Instituto de Química de Araraquara – Estado de
São Paulo.

À minha Esposa Nilce e ao meu filho Filipe Augusto.
Todo amor que houver nesta vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

a Deus, pelo dom da vida;

de maneira especial ao meu orientador Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos, pela amizade e orientação segura e firme demonstradas durante este trabalho; e à minha co-orientadora, Prof.^a Dr.^a Maria Aparecida Zaghete Bertochi, pela amizade, auxílio e orientação.

ao Prof. Dr. José Arana Varela, por ter abrilhantado com o seu nome a função inicial de orientador deste trabalho, enquanto aguardávamos o credenciamento do atual orientador; e por todo auxílio e apoio dados durante realização do projeto;

aos professores Dr. Mario Cilense, Dr.^a Wanda Cecília Las e Dr. Leinig Perazolli, pela companhia sempre agradável no Laboratório de Propriedades Elétricas do Departamento de Físico-Química, onde ficam os computadores utilizados neste trabalho;

à técnica do difratômetro de raios X do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de Araraquara, Ione, pelas coletas dos dados de difração;

à técnica Iracema, do Laboratório de Preparação de Materiais Cerâmicos, pela assistência prestada;

às funcionárias da Biblioteca do Instituto de Química de Araraquara, Valéria e Priscila, por todo o auxílio prestado;

aos funcionários da Secretaria da Pós-Graduação do IQ, Izolina, Carlos, Sandra e Vilma, pelo atendimento sempre atencioso;

aos meus pais, Leocádio de Andrade e Leocádia Chaves de Andrade, pela formação, amor e dedicação que nunca me faltaram;

aos meus irmãos Henrique, Augusto, Alexandre e Alícia, e aos meus cunhados Nilceu, Nilcemer, Marcos e Nilton, e às suas respectivas famílias, pela amizade e pelo incentivo;

aos meus sogros Florandir José Baier e Maria Loreni Baier, pela assistência dada à minha família enquanto eu estava ausente;

aos meus amigos de Ponta Grossa, Niltonci e Márcia, Maurício e Luciane, pelos momentos de incentivo e descontração;

aos colegas do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo apoio e, em especial, ao Prof. MsC. André Maurício Brinatti, por ter me incentivado a trabalhar com o método de Rietveld;

a todos os meus colegas do Instituto de Química de Araraquara, Cremildo, Talita, Ítalo, Priscila, Elder, Josimara, Jorge Abdala, Sérgio, Egon, Wilson, Giancarlo, Léo, Leila, Miriam, Ernesto, Jean Carlo, Eloísa, Valéria, pelo auxílio, apoio e amizade demonstradas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS MAIS RELEVANTES	xviii
RESUMO.....	xxii
ABSTRACT	xxiii
INTRODUÇÃO	25
CAPÍTULO I: REVISÃO DA LITERATURA	
I.1. O Método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas.....	28
I.2. A cerâmica PZN.....	32
CAPÍTULO II: CONCEITOS BÁSICOS SOBRE AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EMPREGADAS	
II.1. O Método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas.....	40
II.1.1. Definição dos termos.....	41
II.1.1.1. O Fator estrutura.....	41
II.1.1.2. Multiplicidade.....	43
II.1.1.3. Fator de Lorentz-polarização (Lp)	44
II.1.1.4. Função de perfil	44
II.1.1.5. Função assimetria (a_{ikl}).....	48
II.1.1.6. Fator escala (S)	48
II.1.1.7. Radiação de fundo (RF)	49
II.1.1.8. Orientação preferencial (P_k)	49
II.1.2. Indicadores do refinamento	50
II.2. A análise quantitativa de fases pelo método de Howard & Hill.....	52
II.3. Análise da microestrutura (tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina)	52
II.3.1. Análise isotrópica da microestrutura pelo método de Rietveld.....	56
II.3.2. Análise microestrutural pelo gráfico de Williamson & Hall.....	58
II.3.3. Análise microestrutural pelo método de Warren & Averbach	59
II.3.4. Análise microestrutural pelo método de "double-Voigt", proposto por Davor Balzar.....	64
CAPÍTULO III: METODOLOGIA	
III.1. Preparação da cerâmica PZN.....	68
III.1.1. Preparação das soluções estoque	69
III.1.2. Preparação dos pós de PZN puro e dopados.....	71
III.1.3. Preparação da amostra sinterizada de PZN dopado com 7% molar de bário.....	71

III.2. Coleta de dados de difração de raios X	72
III.3. Identificação das fases presentes nas amostras.....	72
III.4. Determinação de estrutura do PZN perovskita.....	73
III.5. Refinamento das estruturas e análise quantitativa de fases	75
III.6. Ajuste dos picos de difração.....	76
III.7. Análise microestrutural pelo gráfico de Williamson-Hall	76
III.8. Análise microestrutural pelo método de Rietveld.....	77
III.9. Análise microestrutural pelo método de "double-Voigt".....	78
CAPÍTULO IV: ESTRATÉGIA DE REFINAMENTO	
Estratégia de refinamento	80
CAPÍTULO V: RESULTADOS E DISCUSSÕES	
V.1. Identificação das fases presentes nas amostras.....	88
V.2. Refinamento das estruturas, análise quantitativa de fases, distâncias interatômicas e estequiometria das fórmulas PZN perovskita e PZN pirocloro.....	92
V.2.1. Modelos estruturais das fases presentes nas amostras de PZN dopadas com bário e com titânio.....	92
V.2.1.1. PZN perovskita	92
V.2.1.2. PZN pirocloro.....	92
V.2.1.3. ZnO zircita.....	93
V.2.1.4. PbO massicote	94
V.2.1.5. PbO litargírio.....	94
V.2.2 Análise quantitativa de fases pelo método de Howard & Hill	94
V.2.3. Variações nos parâmetros de cela da fases PZN pirocloro e PZN Perovskita.....	98
V.2.4. Cálculo da distância entre o sítio ocupado pelos íons Zn^{2+}/Nb^{5+} e o centro do poliedro de coordenação desses íons na perovskita PZN.....	101
V.2.5. Estequiometrias das fórmulas do PZN perovskita e PZN pirocloro...	104
V.2.6. Indicadores da qualidade dos refinamentos	107
V.2.7. Gráficos de Rietveld	108
V.3. Ajuste do perfil dos picos de difração	113
V.4. Análise microestrutural pelo gráfico de Williamson & Hall.....	119
V.5. Análise microestrutural pelo método de Rietveld.....	126
V.6. Análise microestrutural pelo método de "double-Voigt"	130
CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES	147
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	150
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151
APÊNDICE	158

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Cella unitária da perovskita romboédrica PZN, pág. 33.
- Figura 2: Padrão de difração de raios X para o PZN perovskita, pág. 35.
- Figura 3: Padrão de difração de raios X (radiação $\text{CuK}\alpha$) do pó compacto de PZN, sintetizado a 25kbars e 900°C por 1 hora, pág. 36.
- Figura 4: Representação do cristal em termos de colunas de celas ao longo da direção a_3 , pág. 60
- Figura 5: Gráfico $\ln A_n^D$ em função de l^2 , a inclinação da reta fornece a microdeformação da rede cristalina, pág. 62.
- Figura 6: Raiz quadrática média da microdeformação da rede cristalina em função de L , pág. 63.
- Figura 7: Gráfico dos coeficientes de Fourier A_L^S em função de L . O intercepto da tangente tirada dos primeiros coeficientes com o eixo dos L , fornece o tamanho médio do cristalito da superfície ponderada $\langle D \rangle_S$, pág. 60, pág. 64.
- Figura 8: Representação esquemática das reações envolvidas no método de Pechini, pág. 68.
- Figura 9: Gráfico de Rietveld/Le Bail, pág.74.
- Figura 10: Difratoograma de raios X do PZN não dopado, pág. 80.
- Figura 11: Gráfico de Rietveld obtido com os parâmetros iniciais, pág. 81.
- Figura 12: Gráfico de Rietveld após a correção do fator escala, da radiação de fundo e do parâmetro W da FWHM, pág. 82.
- Figura 13: Gráfico de Rietveld após o primeiro refinamento, pág. 83.
- Figura 14: Gráfico de Rietveld após o refinamento em que foram incluídos o fator global de temperatura e o parâmetro NA , da porcentagem de Lorentz da função de perfil pseudo-Voigt, pág. 84.
- Figura 15: Gráfico de Rietveld após o final do refinamento, pág. 85.
- Figura 16. Difratoograma das amostras de PZN não dopada e PZN dopadas com bário, pág. 91.

Figura 17: Difratoograma das amostras de PZN não dopada e PZN dopadas com titânio, pág. 91.

Figura 18: Quantidade das fases PZN pirocloro (▲) e PZN perovskita (●) em função do aumento da quantidade do dopante bário, pág. 96.

Figura 19: Quantidade da fase PZN pirocloro em função do aumento da quantidade do dopante titânio, pág. 97.

Figura 20: Variação do volume da cela unitária da fase PZN pirocloro com o aumento da adição do dopante bário, pág. 99.

Figura 21: Variação do volume da cela unitária da fase PZN pirocloro com o aumento da adição do dopante titânio, pág. 99.

Figura 22: Volume da cela unitária da fase PZN perovskita em função do aumento da adição do dopante bário, pág. 100.

Figura 23: Poliedro de coordenação dos íons Zn^{2+}/Nb^{5+} da perovskita PZN. CQ é o centro do poliedro de coordenação e B é o sítio ocupado pelos íons Zn^{2+}/Nb^{5+} , pág. 103.

Figura 24: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra não dopada, pág.109.

Figura 25: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 3% de bário, pág.109.

Figura 26: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 7% de bário, pág. 110.

Figura 27: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 10% de bário, pág. 110.

Figura 28: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 3% de titânio, pág. 111.

Figura 29: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 7% de titânio, pág. 111.

Figura 30: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 10% de titânio, pág. 112

Figura 31: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 7% de bário, sinterizado a $1000^{\circ}C/1h$, pág. 112

- Figura 32: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN não dopada, pág. 120.
- Figura 33: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 3% de bário, pág. 121.
- Figura 34: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 7% de bário, pág. 121.
- Figura 35: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 10% de bário, pág. 122.
- Figura 36: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 3% de titânio, pág. 122.
- Figura 37: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 7% de titânio, pág. 123.
- Figura 38: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 10% de titânio, pág. 123.
- Figura 39: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN perovskita presente na amostra PZN dopada com 3% de bário, pág. 124.
- Figura 40: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN perovskita presente na amostra PZN dopada com 7% de bário, pág. 124.
- Figura 41: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN perovskita presente na amostra PZN dopada com 10% de bário, pág. 125.
- Figura 42: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN perovskita presente na amostra PZN dopada com 7% de bário, sinterizada a 1000°C por 1 hora, pág. 125.
- Figura 43: Variação do tamanho do cristalito (t) com o aumento da adição do dopante bário, obtido com o método de Rietveld, pág. 128.
- Figura 44: Variação do tamanho do cristalito (t) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido com o método de Rietveld, pág. 129.
- Figura 45: Variação do tamanho do cristalito (t) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de Rietveld, pág. 130.

Figura 46: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_V$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 131.

Figura 47: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_S$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 132.

Figura 48: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_V$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 133.

Figura 49: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_S$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 133.

Figura 50: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_V$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 134.

Figura 51: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_S$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 135.

Figura 52: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_V$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 136.

Figura 53: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_S$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 136.

Figura 54: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_V$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 137.

Figura 55: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_S$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 138.

Figura 56: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_V$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 139.

Figura 57: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_S$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 139.

Figura 58: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_V$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 140.

Figura 59: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_V$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”, pág. 141.

Figura 60: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_S$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, pág. 142.

Figura 61: Gráfico dos coeficientes de Fourier de tamanho em função de L. Não se observa o efeito "gancho", pág. 143.

Figura 62: Gráfico dos coeficientes de Fourier de tamanho em função de L. Observa-se o efeito "gancho" para a família de planos 113-226 e 222-444, pág. 144.

Figura 63: Gráfico dos coeficientes de Fourier de tamanho em função de L, pág. 144.

Figura 64: Gráfico dos coeficientes de Fourier de tamanho em função de L. Observa-se o efeito "gancho" para todas as família de planos analisadas, pág. 145.

LISTA DE TABELAS

- Tabela I: Reagentes utilizados na preparação das cerâmicas PZN pura e dopadas, pág. 69.
- Tabela II: Condições de coleta no processo de varredura passo a passo, pág. 72.
- Tabela III: Identificação das fases presentes nas amostras de PZN não dopada, dopadas com bário e dopadas com titânio, pág. 88.
- Tabela IV: Raio iônico efetivo (r) segundo Shannon & Prewitt (1969) e eletronegatividade de Pauling (χ) para os íons presentes nas amostras de PZN dopadas com bário e com titânio, pág. 89.
- Tabela V: Fator tolerância e diferença de eletronegatividade média para o PZN perovskita (PZN) e para o PZN perovskita com o íon chumbo completamente substituído pelo íon bário (BZN), pág. 89.
- Tabela VI: Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) para a fase PZN perovskita, pág. 92.
- Tabela VII: Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) para a fase PZN pirocloro (baseado na estrutura do PMN pirocloro, Wakiya et al., 1993), pág. 93.
- Tabela VIII: Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) para a fase ZnO zincita (Hyde & Andersson, 1989, pág. 55), pág. 93.
- Tabela IX: Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) para a fase PbO massicote (Hill, 1985), pág. 94.
- Tabela X: Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) para a fase PbO litargírio (Hyde & Andersson, 1989, pág. 264), pág. 94.
- Tabela XI: Porcentagens, em massa, das fases encontradas nas amostras dopadas com bário, pág. 95.
- Tabela XII: Porcentagem, em massa, das fases encontradas nas amostras dopadas com titânio, pág. 97.

- Tabela XIII: Parâmetros da cela unitária, volume e densidade da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN pura, dopadas com bário e dopadas com titânio, pág. 98.
- Tabela XIV: Parâmetros da cela unitária, volume e densidade da fase PZN perovskita presente nas amostras de PZN dopadas com bário, pág. 100.
- Tabela XV: Resultado do refinamento das posições atômicas x e y do íon O^{2-} da fase PZN perovskita, pág. 101.
- Tabela XVI: Resultado do refinamento da posição z dos íons Pb^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} e Nb^{4+} da fase PZN perovskita, pág. 101.
- Tabela XVII: Posições equivalentes do íon oxigênio obtidas por operação de simetria, considerando os eixos hexagonais, pág. 102.
- Tabela XVIII: Distância entre o sítio B e CQ, pág. 103.
- Tabela XIX: Resultado do refinamento da posição x do íon O1, pág. 104.
- Tabela XX: Resultados dos refinamentos dos fatores ocupação dos íons Pb^{2+} e Ba^{2+} , presentes nas fases PZN perovskita e PZN pirocloro das amostras de PZN dopadas com bário, pág. 104.
- Tabela XXI: Resultados dos refinamentos dos fatores ocupação dos íons Nb^{5+} e Ti^{4+} , presentes nas fases PZN perovskita e PZN pirocloro das amostras de PZN dopadas com titânio, pág. 105.
- Tabela XXII: Estequiometria das fases PZN perovskita e PZN pirocloro, sugerida pelos resultados dos refinamentos dos fatores ocupação das amostras de PZN dopadas com bário, pág. 105.
- Tabela XXIII: Estequiometria da fase PZN pirocloro, sugerida pelos resultados dos refinamentos dos fatores ocupação das amostras de PZN dopadas com titânio, pág. 106.
- Tabela XXIV: Indicadores dos refinamentos das amostras de PZN pura, dopadas com bário e dopadas com titânio, pág. 107.
- Tabela XXV: Índice R_B da qualidade do refinamento da estrutura das fases PZN perovskita e PZN pirocloro nas amostras, pág. 108.

- Tabela XXVI: Dados do padrão carbeto de tungstênio (WC). Contribuição para o alargamento instrumental, pág. 113.
- Tabela XXVII: Dados da fase pirocloro da amostra PZN não dopado, Contribuição para a largura integral, pág. 114.
- Tabela XXVIII: Dados da fase perovskita da amostra PZN dopado com 3% molar de bário. Contribuição para a largura integral, pág. 114.
- Tabela XXIX: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 3% molar de bário. Contribuição para a largura integral, pág. 115.
- Tabela XXX: Dados da fase perovskita da amostra PZN dopado com 7% molar de bário. Contribuição para a largura integral, pág. 115.
- Tabela XXXI: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 7% molar de bário. Contribuição para a largura integral, pág. 116.
- Tabela XXXII: Dados da fase perovskita da amostra PZN dopado com 10% molar de bário. Contribuição para a largura integral, pág. 116.
- Tabela XXXIII: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 10% molar de bário. Contribuição para a largura integral, pág. 117.
- Tabela XXXIV: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 3% de titânio. Contribuição para a largura integral, pág. 117.
- Tabela XXXV: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 7% de titânio. Contribuição para a largura integral, pág. 118.
- Tabela XXXVI: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 10% de titânio. Contribuição para a largura integral, pág. 119.
- Tabela XXXVII: Dados da fase perovskita da amostra sinterizada de PZN dopado com 7% de bário. Contribuição para a largura integral, pág. 119.
- Tabela XXXVIII: Parâmetros refinados da função perfil TCHZ para as amostras dopadas com bário e titânio - fase PZN pirocloro, pág. 126.
- Tabela XXXIX. Parâmetros refinados da função perfil TCHZ para as amostras dopadas com bário - fase PZN perovskita, pág. 127.
- Tabela XL. Tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro, pág. 128.

Tabela XLI: Tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN perovskita, pág. 129.

Tabela XLII: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com bário. Planos 113 e 226, pág. 131.

Tabela XLIII: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com bário. Planos 133 e 266, pág. 132.

Tabela XLIV: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com bário. Planos 222 e 444, pág. 134.

Tabela XLV: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com titânio. Planos 113 e 226, pág. 135.

Tabela XLVI: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com titânio. Planos 133 e 266, pág. 137.

Tabela XLVII: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com titânio. Planos 222 e 444, pág. 138.

Tabela XLVIII: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN perovskita presente nas amostras de PZN dopadas com bário. Planos 012 e 024 (nos eixos romboédricos, 110 e 220, respectivamente), pág. 140.

Tabela XLIX: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN perovskita presente nas amostras de PZN dopadas com bário. Planos 101 e 202 (nos eixos romboédricos, 100 e 200, respectivamente), pág. 141.

LISTA DE SÍMBOLOS MAIS RELEVANTES

$\omega(2\theta)$: Função que define a distribuição do comprimento de onda da radiação X.

θ : Ângulo de Bragg.

ρ : Densidade real da amostra.

ρ' : Densidade teórica da amostra.

ϕ : Designação de fases.

ε : Microdeformação.

η' : Porcentagem Lorentziana para a função perfil pseudo-Voigt Tompson-Cox-Hastings modificada.

η : Porcentagem Lorentziana para a função perfil pseudo-Voigt.

β_{DG} , β_{DC} : Largura integrada relacionada à microdeformação da rede cristalina das partes de Gauss e Cauchy da função de Voigt.

β_{hkl} : Largura integrada de um perfil de difração correspondente à reflexão hkl.

ω_i : Peso da $i.^a$ observação.

σ_j : Desvio padrão do $j.^o$ parâmetro refinado pelo método dos mínimos quadrados.

β_{SG} , β_{SC} : Largura integrada relacionada ao tamanho de cristalito das partes de Gauss e Cauchy da função de Voigt.

$|F_k|$: Fator estrutura da $k.^a$ reflexão.

$\langle \varepsilon \rangle$: Microdeformação média.

$\langle D \rangle_V$, $\langle D \rangle_S$: Tamanho do domínio (cristalito), segundo o volume ponderado e área ponderada.

2θ : Posição do pico de Bragg.

A: Parâmetro de assimetria.

A_{hkl} , B_{hkl} : Partes real e imaginária do fator estrutura da reflexão hkl.

- a_k : Valor da função assimetria no $i.^{\circ}$ ponto do $k.^{\circ}$ pico de Bragg.
- A_n, B_n : Coeficiente real e imaginário da série de Fourier.
- $B_{11jr}, B_{12jr}, \dots, B_{33jr}$: Parâmetros de vibração térmica anisotrópica do átomo j na $r.^a$ posição equivalente.
- B_j : Parâmetro de vibração térmica isotrópica do átomo j .
- B_m : $m = 0, \dots, 5$, parâmetros que definem a radiação de fundo.
- C : Número de vínculos impostos no refinamento.
- C_i : $i = 0, \dots, 5$, Constantes da função perfil.
- c_{jj} : $j.^{\circ}$ elemento da diagonal da inversa da matriz normal no método dos mínimos quadrados.
- d : Estatística-d de Durbin-Watson.
- $f(2\theta)$: Função que define o perfil puro de difração.
- f_j : Fator de espalhamento do átomo j .
- FM: função minimização.
- FWHM (full-width-at-half-maximum): Largura total a meia altura de um pico de difração.
- $g(2\theta)$: Função que define o perfil instrumental.
- G : Função de perfil de Gauss.
- G_{ik} : Valor da função de perfil no $i.^{\circ}$ ponto do $k.^{\circ}$ pico de Bragg.
- $h(2\theta)$: Função que define o perfil de difração observado.
- h, k, l : Índices de Miller.
- H_k : Largura total a meia altura da $k.^a$ reflexão.
- J_k : Multiplicidade da $k.^a$ reflexão.
- k' : razão entre as larguras integrais, característica da função de Voigt.
- k : constante de Scherrer.
- L : Comprimento médio da coluna do cristalito na direção a_3 .

L: Função de perfil de Lorentz.

L_{hkl} : Dimensão do cristalito correspondente à reflexão hkl.

LI: Função de perfil Lorentz intermediária.

LM: Função de perfil Lorentz modificada.

L_{Pk} : Fator Lorentz-polarização da k^a reflexão.

m_ϕ : massa da fase ϕ .

M_ϕ : Massa de uma fórmula da fase ϕ .

m: Multiplicidade da posição especial em um grupo espacial.

M: Multiplicidade da posição geral em um grupo espacial.

M_{jk} : Matriz normal.

N: Número de pontos do perfil observado.

N_3 : Número de celas por coluna na direção A_3 , equivale a $\langle D \rangle_s$.

N_C : Número de celas unitárias por medida de volume.

η_j : Fator ocupação do átomo j.

N_n : Número médio de celas na direção A_3 .

P: Número de parâmetros ajustados.

P_k : Função de orientação preferencial para a k^a reflexão.

pV: função de perfil pseudo-Voigt.

PZN 3%, ..., 10% Ba, 3%, ..., 10% Ti: Amostra de PZN dopado com n% molar de bário ou titânio.

R_B : Índice da qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg.

R_e : Índice estatisticamente esperado para R_{WP} .

R_P : Índice da qualidade do refinamento padrão.

R_{WP} : Índice ponderado da qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de difração de raios X.

S_{ϕ} : Fator escala da fase ϕ .

s: "goodness of fit".

S: Fator escala utilizado no cálculo de y_{ic} .

SPVII H, L: Função de perfil split Pearson VII, lado do ângulo baixo (L) e lado do ângulo alto (H).

t: tamanho do cristalito calculado pelo método de Rietveld.

U,V,W: Parâmetros que definem a largura total a meia altura.

v: Volume da amostra banhada por raios X.

V: Volume da cela unitária.

x_{jr} , y_{jr} , z_{jr} : Coordenadas fracionárias do átomo j na $r.^a$ posição equivalente na cela unitária.

y_{io} , y_{ic} , y_{ib} : Intensidade do $i.^o$ ponto do perfil de difração - o: observado; c: calculado; b: radiação de fundo.

Z_{ϕ} : Número de fórmulas da fase ϕ por cela unitária.

Z_n : Distorção relativa.

RESUMO

Amostras de $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) pura e dopadas com 3%, 7% e 10% molar de bário ou titânio, foram preparadas a partir de soluções orgânicas de citratos. Os pós obtidos foram analisados por difração de raios x, com o objetivo de analisar estrutural e microestruturalmente as fases PZN perovskita e PZN pirocloro. O método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas foi utilizado na análise estrutural dessas fases. Três métodos foram utilizados na análise microestrutural: (i) Método de Rietveld, (ii) Gráfico de Williamson & Hall e (iii) Método de "double-Voigt".

Nas amostras dopadas com bário, houve a formação da fase PZN perovskita e PZN pirocloro, enquanto que, nas amostras pura e dopadas com titânio, não ocorreu a formação da fase PZN perovskita. Verificou-se, então, que o dopante bário favoreceu o aparecimento da fase PZN perovskita, e que o íon bário substituiu o íon chumbo nesta estrutura, enquanto que o dopante titânio, substituindo o íon nióbio, somente favoreceu a estabilidade da fase PZN pirocloro. A análise quantitativa de fases pelo método de Howard & Hill, revelou que a quantidade da fase PZN perovskita aumentou com o aumento da adição do dopante bário. O aumento da adição do dopante titânio provocou o aumento da quantidade da fase PZN pirocloro.

O gráfico de Williamson & Hall revelou que os cristalitos de ambas as fases eram isotrópicos, em média, e que apresentavam pequena microdeformação da rede cristalina. Nas amostras dopadas com bário, a análise isotrópica feita pelo método de Rietveld, determinou cristalitos com tamanho médio variando entre 800 Å e 1000 Å para a fase PZN pirocloro, e entre 1200 Å e 1500 Å para a fase PZN perovskita, dependendo da concentração de dopante adicionado. Nas amostras dopadas com titânio, os cristalitos da fase PZN pirocloro apresentaram tamanhos entre 700 Å e 650 Å. Na análise de "double-Voigt", entretanto, os cristalitos apresentaram anisotropia. As dimensões dos cristalitos da fase PZN pirocloro, das amostras dopadas com bário, situaram-se entre 380 Å a 1000 Å. Na fase PZN perovskita, os cristalitos mediram entre 500 Å e 1000 Å. Para a fase PZN pirocloro presente nas amostras dopadas com titânio, os cristalitos mediram entre 300 Å e 1000 Å. Algumas discrepâncias que apareceram nos resultados dos tamanhos de cristalitos, neste método, devem-se ao ajuste inadequado dos picos de difração, pois os sistemas analisados eram multifases e com grande sobreposição de picos.

ABSTRACT

Pure and 3, 7 and 10 mol% Ba or Ti doped $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) samples, were prepared from organic solutions of citrates. The resulted powders were analyzed by x-ray diffraction to verify the influence of the Ba or Ti ions in the crystal structure and microstructure of the pyrochlore and perovskite PZN phases. The Rietveld method of crystal structure refinement using powder diffraction data was applied for the structural analyses. Three methods were used in the microstructural analyses: (i) Rietveld method, (ii) Williamson-Hall plot and (iii) "double-Voigt" method.

In the barium doped samples, it was observed the formation of pyrochlore and perovskite phases, while in the pure and titanium doped samples, the perovskite phase was not observed. It was verified that the Ba ion is substituting the Pb ion and favoring the formation of the perovskite PZN phase, while the Ti ion is substituting the Nb ion, causing the stabilization of the pyrochlore phase in detriment of others minors deleterious phases observed.

The quantitative phase analyses by the Howard-Hill method revealed that the relative amount of perovskite phase increased with the Ba dopant addition. Otherwise, the addition of Ti dopant favored caused an increasing in the relative amount of pyrochlore phase, from 94wt% for pure sample to 95 wt.% for 10 Ti% molar.

The Williamson- Hall plot revealed isotropic crystallites and small microstrain for both phases. For the barium doped samples, the isotropic Rietveld method microstructure analyses showed crystallite size varying from 800 Å to 1000 Å for the pyrochlore phase and from 1200 Å to 1500 Å for perovskite phase, depending on the amount of dopant addition. For the titanium doped samples, the pyrochlore phase crystallite size were observed to be between 700 Å and 650 Å. Although, with the "double-Voigt" method an anisotropy was observed. The crystallite sizes for Ba doped PZN pyrochlore phase were observed to be between 380 Å and 1000 Å. For the perovskite phase, the crystallite size was between 500 Å and 1000 Å. For the titanium doped samples, the pyrochlore phase presented crystallite size ranging from 300 Å to 1000 Å. Some discrepancies, that were observed in the microstructural analyses, were considered to be caused by an inadequate profile fit of the diffraction peaks, resulting from the great overlap of peaks of the multiphase samples.

INTRODUÇÃO

A difração de raios X é uma das ferramentas mais antigas utilizada no estudo da estrutura da matéria. Laüe, Friedrich e Knipping, em 1912, demonstraram que os raios X têm natureza ondulatória e que sofrem difração, além de demonstrar que os cristais são formados por átomos regularmente espaçados. Desde então, a difração de raios X tornou-se um dos métodos mais aplicados na caracterização estrutural e microestrutural de materiais.

Em especial, o método de pó é o mais largamente usado na caracterização de materiais policristalinos de interesse tecnológico, uma vez que esse método permite a obtenção de um padrão de difração sobre o qual é possível um grande número de análises, tais como identificação de fases, análise quantitativa de fases, análise microestrutural (tamanho de cristalito e microdeformações da rede cristalina), análise da ocupação do sítio de dopantes adicionados aos materiais, análise de posições atômicas e distâncias interatômicas.

Considerando que o método do pó oferece a possibilidade dessas análises, nada melhor que adotar o método de Rietveld, que é um método de refinamento de estruturas por ajuste de todo o padrão de difração, para se obter informações que levem à compreensão da estrutura e microestrutura de um material policristalino.

Neste trabalho, o objeto de investigação foi a cerâmica $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), um relaxor ferroelétrico que, por ser instável na forma policristalina, foi aditivada com bário ou titânio (na proporção de 3%, 7% e 10% molar), a fim de que fosse possível verificar a influência desses dopantes na formação de fases, estrutura e microestrutura do material.

Assim sendo, os objetivos deste trabalho, através da aplicação do método de Rietveld com dados de difração por pó, obtidos das cerâmicas PZN dopadas com bário ou titânio, são:

- identificar as fases presentes nos materiais,
- verificar a influência da adição dos dopantes na formação de fases,
- verificar a influência da adição dos dopantes na estrutura e microestrutura das fases PZN perovskita e PZN pirocloro.
- fazer um estudo comparativo entre os resultados obtidos através do método de Rietveld com os obtidos por outros dois métodos de análise microestrutural, gráfico de Williamson & Hall e método de “double-Voigt”.

Esta dissertação é dividida em seis capítulos. O Capítulo I apresenta uma breve revisão da literatura, que aborda alguns aspectos do método de Rietveld e sua aplicação na análise estrutural, microestrutural e quantitativa de fases, bem como fornece dados relacionados à estrutura, características e aplicações da cerâmica PZN.

O Capítulo II traz uma breve descrição das técnicas utilizadas para se caracterizar estrutural e microestruturalmente a cerâmica PZN através do uso do padrão de difração de raios X obtido por pó.

A metodologia de preparação, coleta de dados e caracterização da cerâmica PZN estão no Capítulo III.

O capítulo IV descreve, em linhas gerais, a estratégia de refinamento adotada.

Os resultados das análises estrutural, quantitativa de fases e microestrutural são apresentados e discutidos no Capítulo V.

O Capítulo VI traz as conclusões a respeito do estudo proposto neste trabalho.

Esta dissertação foi escrita de acordo com as NORMAS PARA PUBLICAÇÕES DA UNESP, VOLUME 4, Editora UNESP.

CAPÍTULO I

REVISÃO DA LITERATURA

I.1. O Método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas.

Materiais cerâmicos de interesse tecnológico são normalmente obtidos na forma policristalina e suas propriedades estão fortemente relacionadas com a sua estrutura cristalina e microestrutura (tamanho de cristalito e microdeformação). As características dos materiais sinterizados também dependem fortemente da microestrutura do pó. Técnicas para extração de informações microestruturais de pós a partir de difratogramas com picos bem definidos, têm sido descritas desde o advento da difração de raios X. Bons exemplos de aplicação dessas técnicas em condições favoráveis são os trabalhos de Louër et al. (1983,1984), na determinação precisa da forma, tamanho e distribuição de tamanho de cristalitos no óxido de zinco e no acompanhamento da evolução do tamanho e forma do cristalito, de cilindro a prisma hexagonal, na faixa de temperatura entre 280°-700°C. Entretanto, essas técnicas requerem condições que nem sempre podem ser obtidas, como por exemplo, uma quantidade suficiente de picos de difração não superpostos de alguns planos cristalográficos de mesma ordem. O que se tem normalmente são amostras que apresentam uma considerável superposição de picos, normalmente originados de fases adicionais. Uma boa ferramenta para a análise de estrutura e microestrutura cristalina de materiais que forneçam difratogramas com acentuada superposição de picos, é o método de Rietveld - MR - (Rietveld, 1967, 1969). Com ele, problemas de superposição são facilmente tratados, uma vez que os parâmetros de rede e a estrutura cristalina são utilizados na localização e decomposição dos picos.

O método de Rietveld não pode ser encarado como um simples ajuste de perfil. Ele é, sim, um método de refinamento de estruturas cristalinas através do ajuste de todo o padrão de difração. Outros parâmetros também são refinados, como os que estão relacionados com o alargamento produzido pela amostra e pelo instrumento, e que podem

estar relacionados com as características cristalinas das fases que compõe a amostra.

Desde a segunda metade da década de 80, o MR vem se desenvolvendo exemplarmente, de forma a permitir a determinação de tamanho de cristalitos e microdeformações, simultaneamente às análises da proporção e da estrutura cristalina de cada fase presente no material estudado (Howard & Hill, 1987; Madsen & Hill, 1988; Young & Desai, 1989; Lutterotti & Scardi, 1990; Le Bail, 1992; Partin et al, 1994). O método é particularmente notável quando há superposição de picos, onde os resultados obtidos são de uma confiabilidade não encontrada em outra técnica, justamente porque a decomposição é tratada com base na estrutura cristalina.

A análise quantitativa de fases usando o MR pelo método proposto por Howard & Hill (1987) vem sendo considerado como o mais preciso entre todos os existentes, por fazer uso de todo o padrão de difração, e não apenas de um pico. O método de Howard & Hill está implementado em vários programas "freeware" de refinamento pelo método de Rietveld, que funcionam em "PC" e "mainframes": DBWS-9411 (Young et al, 1995); GSAS (Larson & Von Dreele, 1995); FullProf (Carvajal, J. R., 1995). Outros programas comerciais também realizam a análise quantitativa de fases, porém não serão citados aqui por não serem adequados a aplicações científicas de maneira geral, ou seja, foram desenvolvidos unicamente para a análise quantitativa de fases, com ênfase para materiais geológicos.

As primeiras análises anisotrópicas de tamanho de cristalito e microdeformação usando o MR surgiram ao mesmo tempo que as análises isotrópicas. Greeves (1985) encontrou um problema de anisotropia ao realizar estudos com difração de neutrons do $\text{Ni}(\text{OD})_2$. O refinamento estava atingindo índices de discordância muito altos entre o difratograma observado e o calculado. O ajuste individual de algumas

reflexões indicaram que os cristalitos tinham a forma de placas com tamanho médio de 400 Å na direção [001] e 1800 Å na direção [110]. A forma de variar a largura total a meia altura foi modificada de forma empírica adicionando um termo dependente do ângulo entre [hkl] e [001], melhorando significativamente os índices do refinamento. Nenhuma tentativa foi feita para relacionar esse termo, de forma quantitativa, com o tamanho de cristalito.

Lartigue et al. (1987) publicaram uma outra aplicação do MR no estudo do $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.7}$. Eles encontraram que a distorção ao longo da direção [hk0] desta fase trigonal era muito maior do que ao longo da direção [00l], e isso estava consistente com os efeitos de tamanho de cristalito (o tamanho médio aparente dos domínios foram estimados entre 160 Å e > 500 Å, respectivamente nestas direções). Tanto a anisotropia de tamanho de cristalito quanto de microdeformação foram modeladas por elipsóides de revolução ao longo do eixo-c.

Madsen & Hill (1988) realizaram análises isotrópicas usando a função de Voigt para o ajuste do perfil dos picos de difração. Eles consideraram que o efeito da microdeformação sobre o alargamento dos picos é descrito por um coeficiente gaussiano e o efeito devido ao tamanho do cristalito por um coeficiente lorentziano. Os resultados obtidos foram compatíveis com os previamente obtidos por outras técnicas de difração de raios X (DRX) e difração de neutrons (DN) e por microscopia eletrônica de transmissão para o tamanho de cristalito. Young e Desai (Young & Desai, 1989) aperfeiçoaram o método, considerando que tanto os efeitos de microdeformação quanto de tamanho de cristalito podem ter características gaussianas e lorentzianas, uma vez que não existe qualquer limitação física para que qualquer desses efeitos seja modelado especificamente por apenas uma dessas funções.

Refinamentos simultâneos de estrutura cristalina, tamanho de cristalito e microdeformação com o método de Rietveld foram realizados

por Lutterotti & Scardi (1990) para a ZrO_2 -tetragonal, $Zr_{0,82}Ce_{0,18}O_2$ e $\alpha-Al_2O_3$. Eles usaram a função pseudo-Voigt e os efeitos de tamanho de cristalito (suposto lorentziano) e microdeformação (suposto gaussiano) foram modelados usando dois tensores, em um procedimento similar ao sugerido por Young e Desai no trabalho de 1989, mas limitado apenas aos coeficientes de Lorentz (tamanho de cristalito) e microdeformação (Gauss).

Além da utilização do método de Rietveld na análise microestrutural, outros métodos têm sido aplicados. Particularmente interessantes são os métodos de Williamson & Hall (1953) e de Warren & Averbach (1950,1953), que permitem a análise do tamanho de cristalito e microdeformações da rede cristalina. Recentemente Balzar et al. (1993) aperfeiçoaram o método de Warren & Averbach aplicando a função de Voigt para descrever os alargamentos físicos dos picos de difração. Neste método, tanto o efeito de tamanho de cristalito, quanto o de microdeformações são descritos, analiticamente, por funções de Voigt, ou seja, uma função de Voigt para tamanho de cristalito e outra para microdeformação, surgindo, assim, o nome “double-Voigt” para o método de Balzar.

Um outro problema comum encontrado durante a síntese de materiais é a localização do sítio cristalográfico ocupado por dopantes incluídos no material durante o seu processamento. Os dopantes são utilizados para melhorar as características dos materiais, e é de grande interesse o conhecimento das variações que eles causam na estrutura e microestrutura cristalina e na proporção das fases formadas. Em alguns casos, os materiais atingem características adequadas para aplicação tecnológica com a inclusão de uma pequena quantidade de dopantes, a qual pode não ser suficiente para causar variações estruturais que possam ser identificadas por difração de raios X. Dessa forma, torna-se necessário uma preparação especial de amostras com quantidades cada

vez maiores de dopantes, para se proceder a análise. Nestes casos, as possíveis variações estruturais nos materiais devem ser acompanhadas de forma sistemática para toda a faixa de inclusão dos dopantes (de zero até altas concentrações). Nos casos onde as posições atômicas são requeridas com grande precisão, os efeitos da anisotropia microestrutural devem ser considerados durante os refinamentos, porque o alargamento dos picos poderá depender da ordem das reflexões.

Os efeitos de microestrutura exercem forte influência em padrões de difração obtidos com equipamentos de alta resolução, como por exemplo os obtidos com radiação síncrotron. Neste caso, os efeitos da microestrutura predominam nos perfis dos picos e para se obter posições atômicas precisas, um tratamento adequado dos alargamentos dos picos, considerando a anisotropia, deve ser realizado (Hibble et al., 1988).

A aplicação dessas análises em materiais policristalinos requer (i) computadores e softwares adequados aos cálculos, (ii) difratômetro de pó de raios X (a difração de neutrons, quando possível, também deve ser considerada), e (iii) amostra padrão com cristalitos suficientemente grandes e livres de microdeformações para se determinar o alargamento dos picos devido ao instrumento.

1.2. A cerâmica PZN

O PZN é somente um membro do grande grupo de compostos que apresenta a estrutura do tipo perovskita. O nome perovskita deve-se ao mineral CaTiO_3 , denominado Perovskita (Jona & Shirane, 1993, pág. 217). A fórmula geral das perovskitas é ABO_3 , onde A é um metal monovalente, divalente ou trivalente e B é um elemento pentavalente, tetravalente ou trivalente, respectivamente (Jona & Shirane, ibidem). No caso do PZN a fórmula geral é $\text{A}(\text{B}'_x\text{B}''_{1-x})\text{O}_3$, onde o sítio A é ocupado pelo íon Pb^{2+} , o sítio B'' pelo íon Nb^{5+} e o sítio B' pelo íon Zn^{2+} , resultando na estrutura $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (Yokomizo et al., 1970). A figura 1 ilustra a cela unitária da perovskita romboédrica PZN.

Existe um grande interesse no estudo das perovskitas. O estudo quantitativo de sua estrutura cristalina é particularmente relevante para a compreensão de suas propriedades físicas tais como a ferroeletricidade, antiferroeletricidade, piezoeletricidade e atividade ótica.

O PZN perovskita é um material ferroelétrico tipo relaxor com excelentes propriedades dielétricas, **eletroestrictivas** e eletroópticas. A estabilidade termodinâmica e os mecanismos de formação e decomposição da fase perovskita PZN - tanto na forma monocristal quanto na forma de material policristalino - têm sido estudados com o objetivo de melhorar suas propriedades físicas.

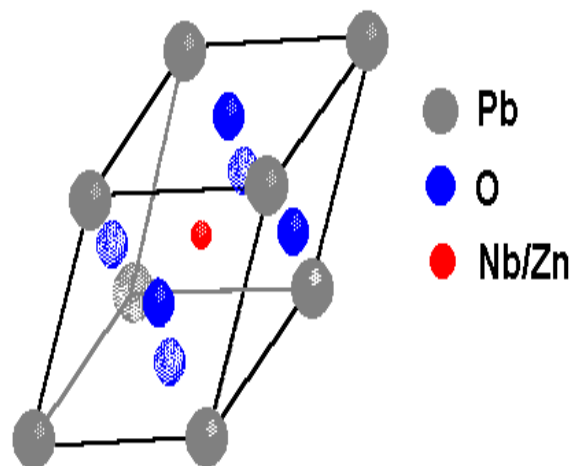


Figura 1: Cella unitária da perovskita romboédrica PZN.

O PZN perovskita monocristal pode ser obtido pelo método de fluxo (Matsuo, 1970; Yokomizo et al., 1970, Nomura & Kuwata, 1979, Jang et al., 1992). Os monocristais apresentam transição de fase difusa da ferroelétrica para a paraelétrica - entre 100°C e 200°C, acompanhada de uma gradual e uniforme mudança da anisotropia óptica através de todo o

cristal (Matsuo, *ibidem*). A constante dielétrica do PZN é máxima (40.000) na temperatura de 140°C, medida a 10kHz. O PZN apresenta, ainda, efeito de eletroestrição, polarização da luz e birrefringência (Yokomizo et al., *ibidem*).

O mecanismo de formação da perovskita PZN monocristal a partir do excesso de PbO fundido no ambiente (método de fluxo), é caracterizado pela formação rápida da fase pirocloro, seguida de uma reação rápida entre a fase pirocloro intermediária, o ZnO e o PbO fundido para produzir o PZN perovskita. Submetendo os cristais a temperaturas acima de 600°C, observa-se que a fase perovskita se decompõe na fase pirocloro e PbO e que essa é instável sobre um grande intervalo de temperatura (600°C a 1350°C). A energia de ativação estimada para a reação de decomposição é de aproximadamente 18kcal/mol (Jang et al., *ibidem*).

No estudo de difração de raios X verifica-se que o PZN perovskita, na temperatura ambiente, tem parâmetros de rede romboédricos, com $a = 4,061(1)\text{Å}$ e $\alpha = 89^{\circ}55'(1')$ (Yokomizo et. Al., 1970). O padrão de difração de raios X do PZN perovskita obtido por Matsuo et. al. (1969) é semelhante ao da figura 2.

No entanto, é difícil obter somente PZN perovskita policristalino. Nos processos usuais de preparação de policristalinos, o que se obtém é PZN pirocloro, mais estável, de estrutura cúbica com parâmetro de cela $a = 10,165(1)\text{Å}$ (Yokomizo, *ibidem*). O PZN pirocloro degrada as propriedades do PZN. Matsuo et al. (1969) utilizaram síntese de alta pressão para obter PZN policristalino. Eles obtiveram PZN perovskita como fase predominante acompanhado da formação de pequena quantidade de PZN pirocloro. A figura 3 ilustra o difratograma de raios X obtido por Matsuo.

Desde o trabalho de Matsuo de preparação de PZN pelo método de fluxo, existem algumas controvérsias sobre a composição do PZN pirocloro. Nesse mesmo trabalho, utilizando o padrão de difração de raios

X obtido, ele afirma que é $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (totalmente deficiente em zinco). Halliyal et al. (1987) e Moure et al. (1992), preparando PZN também pelo mesmo método, aceitam a composição como $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ (também totalmente deficiente em zinco). No entanto, Jang et al. (1992), preparando PZN com o mesmo método, determinaram a composição média do PZN pirocloro através da técnica de EPMA (do inglês, Electron Probe Microanalysis), e concluíram que essa é $\text{Pb}:\text{Zn}:\text{Nb} = 1,83:0,26:1,68$. Assim sendo, a fase pirocloro cúbica que aparece freqüentemente no sistema Pb-Zn-Nb-O , tem composição igual a $\text{Pb}_{1,83}\text{Zn}_{0,29}\text{Nb}_{1,71}\text{O}_{6,39}$.

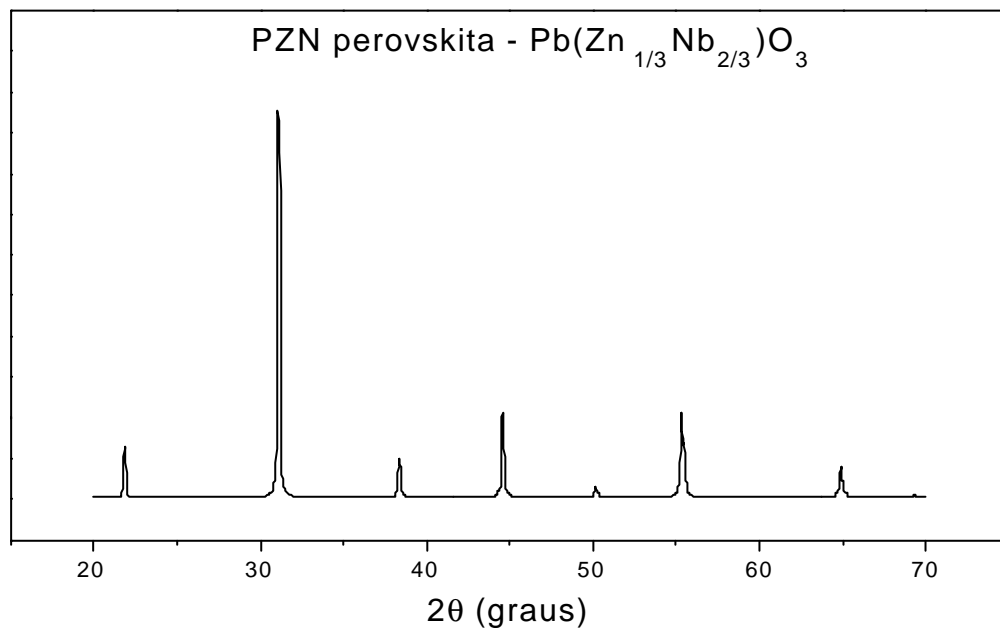


Figura 2: Padrão de difração de raios X para o PZN perovskita obtido por Matsuo et al. (1969).

A estabilidade da fase PZN perovskita pode ser conseguida quando se adiciona uma pequena quantidade de um segundo composto com estrutura perovskita (Halliyal et al., 1987).

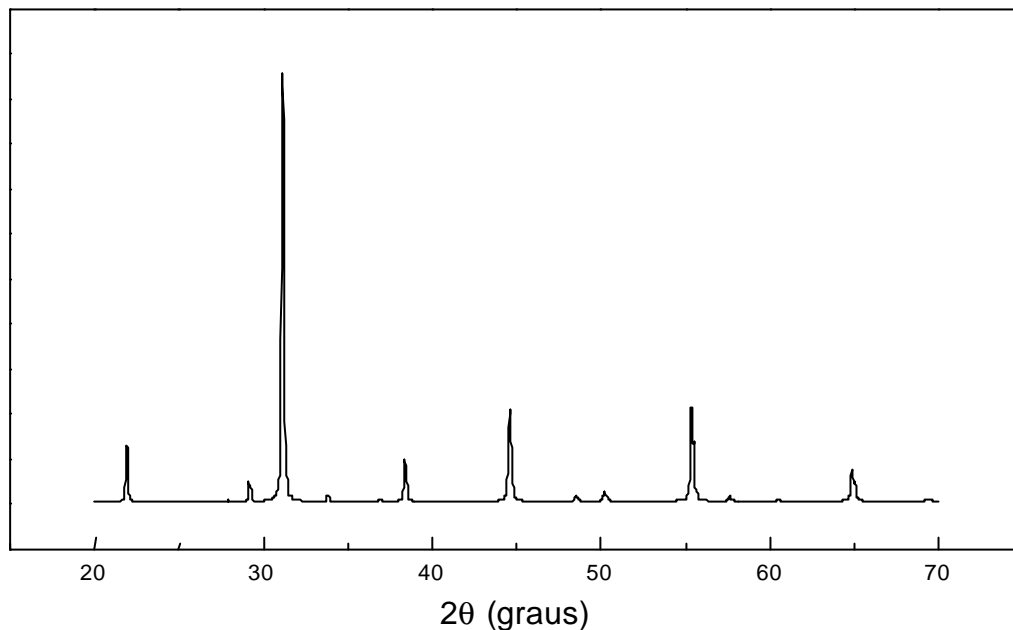


Figura 3: Padrão de difração de raios X (radiação $\text{CuK}\alpha$) do pó compacto de PZN, sintetizado a 25kbars e 900°C por 1 hora (Matsuo et al., 1969).

Neste trabalho, Halliyal e seus colaboradores verificaram a aplicabilidade do conceito de fator de tolerância (t), introduzido por Goldschmidt, que é utilizado para descrever os limites de estabilidade de uma estrutura cristalina em termos dos raios iônicos. Como as perovskitas óxidas são compostos tipicamente iônicos; para que um composto ABO_3 forme uma estrutura perovskita estável, os raios iônicos dos cátions devem estar dentro de limites próprios e os elementos devem formar ligações iônicas fortes. Para a estrutura perovskita, t é dado pela equação 1.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

onde r_A e r_B e r_O são os raios iônicos do cátion do sítio A, do cátion do sítio B e do ânion, respectivamente.

Os limites do fator de tolerância para a família das perovskitas são $0,78 \leq t \leq 1,00$ (Ven'skev e Zhdanov, 1956; Randall et al., 1990).

A diferença de eletronegatividade média ($\bar{\chi}$) é definida como

$$\bar{\chi} = \frac{(\chi_{AO} + \chi_{BO})}{2} \quad (2)$$

onde χ_{AO} e χ_{BO} são as diferenças de eletronegatividade entre o cátion do sítio A e o oxigênio, e entre o cátion do sítio B e o oxigênio, respectivamente. Os limites da diferença de eletronegatividade média para a família das perovskitas são $1,5 \leq \bar{\chi} \leq 2,5$ (Halliyal et al., 1987).

Como, no caso do PZN, o sítio B é compartilhado por dois íons, uma média ponderada é utilizada para se obter χ_{BO} e r_{BO} .

Baseados nas observações de Halliyal e colaboradores a respeito do fator tolerância e da eletronegatividade média, Randall et al. (1990), afirmaram que perovskitas com fórmula geral $Pb(B'_x B''_{1-x})O_3$ apresentam no sítio B' cátions de baixa valência, tais como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , In^{3+} , Sc^{3+} , e no sítio B'' cátions de valência elevada, como Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} e W^{6+} .

O estudo da substituição do sítio A do chumbo por bário ou estrôncio para o PZN relaxor foi feito por Yamashita (1994). Esta substituição estabiliza a fase PZN perovskita. A razão disso são os altos fatores de tolerância e da diferença de eletronegatividade média. No caso da substituição por bário, a diferença de eletronegatividade média entre o oxigênio (3,5) e chumbo (1,8) é 1,7; e entre o oxigênio e o bário (0,9) é 2,6 (a eletronegatividade média do zinco e do nióbio são iguais a 1,6). Entretanto, esta substituição provoca a diminuição da densidade teórica com o conseqüente aumento da condutividade térmica da cerâmica. A

baixa condutividade térmica é um dos requisitos mais importantes para que um material seja estável. Além disso, ocorre o aumento da temperatura de queima do material e a diminuição da constante dielétrica. Estas são as desvantagens da substituição do sítio A.

Em vários estudos do padrão de raios X por pó, alguns autores (Shihua et al.1991; Jang et al.; 1995; Jang & Lee, 1994 e Takenaka et al. 1992) utilizaram a equação 3 para calcular a razão entre a porcentagem da fase perovskita em relação à pirocloro. Nesta equação, a porcentagem da fase PZN perovskita em relação à PZN pirocloro é definida como a razão entre as intensidades, *I*, dos picos mais intensos das fases perovskita e pirocloro presentes no padrão de raios X obtido.

$$\% \text{ Perovskita} = \frac{I_{110} \text{ perovskita}}{I_{110} \text{ perovskita} + I_{222} \text{ pirocloro}} \times 100 \quad (3)$$

Em nosso trabalho, a quantidade das fases PZN perovskita e PZN pirocloro, formadas em cerâmicas PZN dopadas com bário, foram calculadas utilizando-se o método de Howard & Hill. Este método é, sem dúvida, mais preciso que a equação utilizada pelos autores acima.

Apesar das dificuldades de sintetizar o PZN perovskita policristalino sem a inclusão de aditivos, sistemas binários ou ternários envolvendo o PZN, mostram características que tornam estas cerâmicas promissoras materiais de interesse tecnológico, tais como capacitores multicamadas, detectores de radiação infravermelha e transdutores piezelétricos para sonares (Moure et al., 1992; Deb et al., 1992; Kumar, et al., 1992; Chang et al., 1992; Vierheilig et al., 1992; Yamashita, 1994).

CAPÍTULO II

CONCEITOS BÁSICOS SOBRE AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EMPREGADAS

I.1. O Método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas.

O método de Rietveld (Rietveld, 1967, 1969) (MR) é uma ferramenta bastante poderosa para estudo da estrutura de compostos policristalinos, pois não requer a decomposição do padrão de difração em seus picos de Bragg, o que é normalmente problemático em materiais que apresentam grande superposição de picos. Além disso, com o MR pode-se realizar a análise de muitas fases simultaneamente, o que permite a análise quantitativa sem a necessidade de padrão interno ou curva de calibração (Howard & Hill, 1987). O MR permite, também, a obtenção de informações sobre o tamanho de cristalito e microdeformação nas amostras (Young & Desai, 1989; Thompson, 1989; Toraya, 1989).

No MR, os parâmetros, tanto da estrutura cristalina como os que estão correlacionados com as características físicas das amostras e com as aberrações instrumentais, são refinados até que se obtenha o melhor ajuste entre o padrão de difração observado e o padrão calculado. O critério utilizado para se decidir pelo melhor ajuste é o método dos mínimos quadrados e a função minimização neste caso é

$$FM = \sum_{i=1}^N w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (4)$$

onde N é o número de pontos do difratograma, $w_i = 1/y_{io}$ é o peso atribuído a cada observação, y_{io} e y_{ic} são, respectivamente, as intensidades observada e calculada no i^o ponto do difratograma de raios X obtido pelo processo de varredura passo a passo.

Os elementos da matriz normal são dados por

$$M_{jk} = -\sum_i 2w_i \left[(y_{io} - y_{ic}) \frac{\partial^2 y_{ic}}{\partial P_j \partial P_k} - \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial P_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ic}}{\partial P_k} \right) \right] \quad (5)$$

onde P são os parâmetros ajustáveis.

O desvio padrão do j.º parâmetro é obtido calculando

$$\sigma_j = \left[\frac{c_{jj}^{-1} \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{(N - NP + C)} \right]^{1/2} \quad (6)$$

onde c_{jj} é o elemento diagonal da inversa da matriz normal, N é o número de observações y_{io} , P é o número de parâmetros ajustados e C é o número de vínculos impostos no refinamento.

A intensidade calculada (y_{ic}) dos pontos é dada por:

$$y_{ic} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_k J_{k\phi} Lp_{k\phi} |F_{k\phi}|^2 G_{ik\phi} a_{ik\phi} P_{k\phi} + y_{bi} \quad (7)$$

onde S_{ϕ} é o fator de escala da fase ϕ o qual é utilizado na análise quantitativa, J_k é a multiplicidade da k^a reflexão, Lp_k é o fator de Lorentz-polarização, $|F_k|$ o fator de estrutura onde estão todos os parâmetros estruturais, G_k é uma função para ajustar o perfil do k^o pico de Bragg (Young e Wiles, 1981) cuja variação da largura a meia altura está relacionada com o tamanho médio de cristalito e com as micro-deformações na rede, a_k é a função de assimetria, P_k é a função orientação preferencial e, y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo (background) no i^o ponto. O ítem a seguir define cada um dos termos da equação (7).

II.1.1. Definição dos termos

II.1.1.1. O Fator estrutura

É a função de onda do raio X espalhado pelo plano hkl de uma cela unitária do cristal. O seu módulo dá a razão da amplitude de radiação

espalhada pelo plano (hkl) de uma cela unitária, pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições.

É dado por

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \exp\left[2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})\right] \quad (8)$$

onde f é o fator espalhamento do átomo "j". Na forma isotrópica f é definido como

$$f_j = f_{j0} \exp\left[-B_j(\sin^2 \theta / \lambda^2)\right] \quad (9)$$

onde B_j é o parâmetro de vibração do átomo "j".

Na forma anisotrópica, f é definido por

$$f_j = f_{j0} \exp\left[-\frac{1}{4}\left(B_{11jr} h^2 a^{*2} + \dots + 2B_{23jr} k l b^* c^*\right)\right] \quad (10)$$

O fator estrutura pode ser escrito como

$$F_{hkl} = A_{hkl} + B_{hkl} i \quad (11)$$

e

$$|F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (12)$$

onde

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \cos\left[2\pi(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})\right] \quad (13)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \text{sen} \left[2\pi (hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr}) \right] \quad (14)$$

sendo

- \sum_j , a somatória sobre todos os átomos na unidade assimétrica.
- \sum_r , a somatória sobre todas as posições equivalentes.
- X_{jr}, y_{jr}, z_{jr} , as coordenadas fracionárias do átomo “j” na r.^a posição equivalente
- hkl, os índices de Miller.
- n_j , o fator ocupação do átomo “j”, definido como

$$n = \frac{m}{M} \quad (15)$$

onde m é a multiplicidade da posição especial e M é a multiplicidade da posição geral para o grupo espacial em questão. Sendo que $1 \leq m \leq M$ e $0 \leq n \leq 1$.

II.1.1.2. Multiplicidade

Feixes difratados por diversos planos reticulares podem se superpor em um único pico de difração. Tal pico possui uma intensidade bem maior do que a resultante de um único plano. Esse aumento de intensidade é levado em conta ao ser introduzido o chamado “fator multiplicidade” da reflexão na fórmula da intensidade. Na técnica de difração de pó, o valor de “J” depende somente da simetria do cristal. Da equação de Bragg ($\lambda = 2d \text{sen}\theta$), torna-se evidente que, com radiação monocromática, todos os planos com a mesma distância interplanar refletirão no mesmo ângulo de Bragg.

II.1.1.3. Fator de Lorentz-polarização (Lp)

A radiação característica de um tubo de raios X torna-se polarizada ao ser difratada. A quantidade de polarização depende do ângulo de Bragg e é dada por (Klug & Alexander, 1974)

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (16)$$

Se o feixe de raios X incidente não for monocromatizado por um cristal ele não será estritamente monocromático e, se o feixe de raios X incidente não é estritamente paralelo, mas ligeiramente divergente, ocorrerá uma maior oportunidade de reflexão do plano em virtude de sua orientação ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão. O fator de Lorentz para o difratômetro de pó ($\theta - 2\theta$) é dado por (Klug & Alexander, ibidem)

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta \sin \theta} = \operatorname{cosec} 2\theta \operatorname{cosec} \theta \quad (17)$$

II.1.1.4. Função de perfil

É a função G utilizada para ajustar a forma dos picos em um padrão de difração, durante o refinamento dos parâmetros atômicos pelo método de mínimos quadrados. Essa função deve estar corretamente normalizada de modo que

$$\int_{-\infty}^{\infty} G d(2\theta) = 1 \quad (18)$$

No programa DBWS-9411, utilizado neste trabalho, as funções de perfil disponíveis são:

Gauss (G)

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[\frac{-C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad (19)$$

onde $C_0 = 4 \ln 2$

Lorentz (L)

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_k} \frac{1}{1 + \frac{C_1(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}} \quad (20)$$

onde $C_1 = 4$

Lorentz modificada (LM)

$$LM = \frac{2\sqrt{2C_2}}{\mathbf{p}H_k} \frac{1}{\left[1 + \frac{C_2(2\mathbf{q}_i - 2\mathbf{q}_k)^2}{H_k^2} \right]^2} \quad (21)$$

onde $C_2 = 4(\sqrt{2} - 1)$

Lorentz intermediária (LI)

$$LI = \frac{\sqrt{C_3}}{2H_k} \frac{1}{\left[1 + \frac{C_3(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{3/2}} \quad (22)$$

onde $C_3 = 4(\sqrt{2^{2/3}} - 1)$

Split Pearson VII (SPVII)Split Pearson VII - lado do ângulo baixo (SPVII - L)

$$SPVII - L = C_4 \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 (2^{1/m_L} - 1) (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-m_L} \quad (23)$$

Split Pearson VII - lado do ângulo alto (SPVII - H)

$$SPVII - H = C_4 \left[1 + (1+A)^2 (2^{1/m_H} - 1) (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-m_H} \quad (24)$$

onde

$$C_4 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(1+A)}{H_k} \left[\frac{1}{\frac{A\Gamma(m_L - 0,5)}{\sqrt{2^{1/m_L} - 1} \Gamma(m_L)} + \frac{\Gamma(m_H - 0,5)}{\sqrt{2^{1/m_L} - 1} \Gamma(m_H)}} \right] \quad (25)$$

A é um parâmetro de assimetria refinável. Os parâmetros m_L e m_H podem ser refinados individualmente como uma função de 2θ .

Pseudo-Voigt (pV)

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (26)$$

onde η é o parâmetro que pode ser refinado como uma função linear de 2θ , utilizando os parâmetros refináveis NA e NB

$$\mathbf{h} = NA + NB \cdot 2\mathbf{q} \quad (27)$$

Pearson VII (PVII)

$$PVII = \left(\frac{C_5}{H_k} \right) \left[1 + 4(2^{1/m} - 1)(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2 \right] \quad (28)$$

onde

$$C_5 = \frac{2\Gamma(m)(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{\pi} \Gamma(m - 0,5)} \quad (29)$$

m pode ser refinado como função de 2θ

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta^2)} \quad (30)$$

onde os parâmetros refináveis são NA, NB e NC

se $m = 1$ PVII = L e, se $m = \infty$, PVII = G.

Em todas as funções citadas anteriormente, H_k ;e a largura total a meia altura (FWHM, do inglês: *full-width-at-half-maximum*) da k^a reflexão de Bragg. A dependência angular de H_k é dada pela equação de por Caglioti et. al. (1958), e é

$$H_k = U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W \quad (31)$$

onde U, V e W são os parâmetros refináveis.

Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada (TCHZ)

$$TCHZ = \eta' L + (1 - \eta') G \quad (32)$$

Os detalhes a respeito desta função podem ser vistos no item II.3.1., pág. 53-55 deste capítulo.

A modificação na função de Tompson-Cox-Hastings (Tompson et al., 1987) consiste da adição do parâmetro Z, que fornece uma componente Gaussiana da largura total a meia altura, e que é constante em d^* , assim como é o Y da componente Lorentziana da largura total a meia altura (Young & Desai, 1989).

II.1.1.5. Função assimetria (a_{ikl})

Essa função leva em consideração a assimetria do pico devido à aberrações instrumentais e características físicas da amostra, e é dada por

$$a_{ik} = 1 - \frac{A(\text{sinal de } \Delta\theta_{ik})(2\Delta\theta_{ik})^2}{\text{tg}\theta_k} \quad (33)$$

onde A é o parâmetro de assimetria, que também é ajustado no procedimento de mínimos-quadrados.

II.1.1.6. Fator escala (S)

É dado por

$$S = C \frac{\rho' N_c^2 v}{\rho} \quad (34)$$

onde C é uma constante que depende apenas das condições experimentais, e permanece constante durante todo o experimento. ρ' e ρ são, respectivamente, as densidades real e teórica da amostra, v é o volume da amostra banhada pelos raios X e N_c é o número de celas unitárias por unidade de volume (= $1/V$, onde V é o volume da cela unitária).

No caso de refinamento com mais de uma fase, ϕ , presentes na amostra, o fator escala de cada uma é dado por

$$S_{\phi} = C \frac{\rho'_{\phi} N_{c\phi}^2 v}{\rho_{\phi}} \quad (35)$$

onde ρ'_{ϕ} , ρ_{ϕ} e $N_{c\phi}$ são os termos definidos acima, para cada fase.

II.1.1.7. Radiação de fundo (RF)

A intensidade da radiação de fundo no i .º passo, y_{bi} , pode ser obtida através da interpolação entre pares de pontos $(2\theta_i, y_i)$ do difratograma ou por uma função específica que também pode ser ajustada durante o refinamento. Essa função é dada por

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left\{ \left(\frac{2\theta_i}{B_k} \right) - 1 \right\}^{-j} \quad (36)$$

onde B_k é a origem do polinômio, ou seja, para $2\theta_i = B_k$, o valor de y_{bi} é igual a B_0 . Esse é um bom valor para o início do refinamento da radiação de fundo, com todos os outros B_m 's = 0 ($m = 1, \dots, 5$).

II.1.1.8. Orientação preferencial (P_k)

A orientação preferencial ocorre quando, numa dada amostra, há uma tendência dos cristalitos orientarem-se segundo uma ou mais direções em decorrência dos seus respectivos hábitos, ao invés de assumirem a distribuição aleatória pressuposta pelo método do pó.

A orientação preferencial produz distorções sistemáticas na intensidade de algumas reflexões, que podem ser levadas em conta matematicamente com a função de orientação preferencial.

As duas fuções utilizadas atualmente, são

Função de March-Dollase

$$P_k = \left(G_1^2 \cos^2 \alpha_k + (1/G_1) \sin^2 \alpha_k \right)^{-3/2} \quad (37)$$

Função de Rietveld-Toraya

$$P_k = \left[G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_k^2) \right] \quad (38)$$

onde G_1 e G_2 são os parâmetros refináveis, α_k é o ângulo entre o vetor de espalhamento da reflexão k e a direção da orientação preferencial. Na função de March-Dollase, quando não há orientação preferencial, $G_1 = 1,00$ e, na função de Rietveld-Toraya, $G_1 = 0$.

II.1.2. Indicadores do refinamento

É considerado o melhor resultado aquele que fornecer um difratograma de raios X calculado mais próximo possível do observado. Ou seja, o que fornecer o mais baixo índice R_{wp} , definido por

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (39)$$

onde w_i é o peso atribuído ao i^o ponto durante o refinamento ($w_i = 1/y_{io}$).

Outros índices são calculados para auxiliar no julgamento da qualidade do refinamento, são eles:

R_e : valor estatisticamente esperado para o R_{wp} .

$$R_e = 100 \left[\frac{(N - P + C)}{\sum w_i y_{io}} \right]^{1/2} \quad (40)$$

onde P é o número de parâmetros refinados, N é o número de observações e C é o número de vínculos aplicados. C não foi usado nos refinamentos realizados neste trabalho, porque o programa DBWS - 9411 não permite a aplicação de vínculos.

S : “goodness of fit”, compara o valor de R_{wp} obtido no refinamento com o esperado R_e , ou seja,

$$s = R_{wp}/R_e \quad (41)$$

O valor ideal para esse índice no final do refinamento é 1,0, pois R_e é o valor estatisticamente esperado para R_{WP} .

R_p : índice R padrão.

$$R_p = 100 \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{\sum |y_{io}|} \quad (42)$$

R_B : índice de Bragg.

$$R_B = 100 \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (43)$$

d: estatística de Durbin-Watson (Hill & Flack, 1987), cujo melhor valor é em torno de 2, indicando que não há correlação serial no refinamento.

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N \Delta y_i^2} \quad (44)$$

II.2. A análise quantitativa de fases pelo método de Howard & Hill.

O princípio desta análise quantitativa consiste no fato de que cada material cristalino produz um padrão de difração característico e, em uma mistura de fases, as intensidades relativas dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra. Como as intensidades relativas estão relacionadas ao fator escala de cada fase presente, pode-se calcular a quantidade, em massa, de cada fase através do fator escala.

Howard & Hill, 1987 mostraram que a proporção em massa da fase "p" é dada pela expressão:

$$W = 100 \frac{S_\phi (Z M V)_\phi}{\sum_i S_i (Z M V)_i} \quad (45)$$

onde a somatória se dá sobre todas as fases presentes. S é o fator de escala, Z é o número de fórmulas por cela unitária, M é a massa da fórmula unitária e V é o volume da cela.

II.3. Análise da microestrutura (tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina)

A difração de raios X de planos cristalinos ocorre a ângulos bem definidos que satisfazem a equação de Bragg,

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl} \quad (46)$$

Teoricamente, a intensidade difratada de um cristal infinito, deve consistir de linhas de difração sem largura em alguns ângulos de difração discretos. No entanto, fatores instrumentais e as características da amostra (f) alargam as linhas de difração, e o perfil de linha observado é a convolução de três funções, equação 47.

$$h(2\theta) = [(\omega * \gamma) * f](2\theta) \quad (47)$$

A distribuição do comprimento de onda (ω) e as características geométricas do difratômetro (γ), são tratadas como característica instrumental, isto é, elas produzem o chamado “alargamento instrumental” no perfil de difração. Este “alargamento instrumental” é conseguido quando se obtém um difratograma de uma amostra com cristalito suficientemente grandes, e livres de microdeformações.

$$g(2\theta) = (\omega * \gamma)(2\theta) \quad (48)$$

Para se obter os parâmetros microestruturais da amostra, o perfil de difração puro (f) deve ser extraído do perfil observado (h), excluindo-se o instrumental (g).

As origens do alargamento das linhas de difração da amostra são numerosas. Geralmente, domínios (cristalitos) que difratam raios X incoerentemente e microdeformações da rede cristalina causam alargamento. Imperfeições da rede, tais como discordâncias (“dislocation”), vacâncias, interstícios, substituições e efeitos similares, manifestam-se através das deformações. Ao contrário, falhas de empilhamento, gêmeos e outras imperfeições, provocam o alargamento relacionado ao tamanho de cristalito.

Se um material é preparado livre de deformações de rede, ou outras imperfeições, a largura integrada do perfil puro de difração (β) pode ser atribuída somente ao pequeno tamanho de cristalito.

Bragg descreveu (1949, pág. 189), de maneira simplificada, a equação de Scherrer a partir de princípios ordinários da ótica de difração.

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{L_{hkl} \cos\theta} \quad (49)$$

onde λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo de Bragg e k é a constante de Scherrer, que depende do contorno dos cristalitos (Langford & Wilson, 1978).

A dedução original de Scherrer baseou-se na aceitação de que os perfís eram gaussianos e que os cristalitos eram cúbicos e de tamanho uniforme ($k = 0,94$), sendo a largura β_{hkl} tomada como a largura total a meia altura, $\beta_{1/2}$ (Klug & Alexander, 1974, pág. 689).

Empregando larguras integrais (β_i), Stokes & Wilson desenvolveram um tratamento mais generalizado do alargamento devido ao tamanho de cristalito, que é independente do contorno do cristalito e da simetria do mesmo (Klug & Alexander, *ibidem*). Esta dedução conduziu a uma dimensão efetiva do cristalito, $\langle D \rangle_v$, que é o volume médio da dimensão T do cristalito, normal aos planos que difratam raios X.

$$\beta_i(2\theta) = \frac{\lambda}{\langle D \rangle_v \cos\theta} \quad (50)$$

$\langle D \rangle_v$ pode ser definido como

$$\langle D \rangle_v = \frac{1}{V} \int T dV \quad (51)$$

De maneira semelhante, se A é a área transversal projetada do cristal, paralela aos planos que difratam raios X , temos a definição da área média da dimensão T do cristalito, paralela aos planos que difratam raios X ($\langle D \rangle_s$).

$$V = A \langle T \rangle \quad (52)$$

$\langle D \rangle_s$ pode ser expresso por

$$\langle D \rangle_s = \frac{\langle T^2 \rangle}{\langle T \rangle} \quad (53)$$

O conceito de dimensão de cristalito apresentado por Stokes e Wilson, leva a uma equação idêntica à de Scherrer, exceto que k assume valor unitário.

Quando um material policristalino é deformado elasticamente de tal maneira que a deformação seja uniforme sobre distâncias relativamente grandes, os espaçamentos entre os planos da rede, que antes eram livres de deformações, mudam seus valores de tal maneira que os novos valores são correspondentes à grandeza da deformação aplicada, sendo que este novo espaçamento é constante de um grão a outro, para um conjunto de planos particular. Esta macrodeformação provoca alteração na posição das linhas de difração para novas posições 2θ . Por outro lado, se o material é deformado plasticamente, os planos da rede tornam-se distorcidos. Esta microdeformação não uniforme provoca o alargamento da linha de difração correspondente.

A deformação não homogênea é a mais comum e altera o tamanho da rede de diferentes maneiras, em diferentes cristalitos e em diferentes direções no mesmo cristalito.

De acordo com Stokes e Wilson (1944), o alargamento do perfil de difração devido as microdeformações da rede cristalina é

$$\beta = 2\langle\varepsilon\rangle\text{tg}\theta \quad (54)$$

onde $\langle\varepsilon\rangle$ é a microdeformação média.

II.3.1. Análise isotrópica da microestrutura pelo método de Rietveld

Para este tipo de análise é necessário uma pré-análise do difratômetro de raios X nas mesmas condições em que são coletados os dados das amostras sob investigação, para se obter o alargamento dos picos devido às condições do experimento.

A pré-análise deve ser feita com uma amostra padrão com tamanho de cristalito (t) suficientemente grande e livre de tensões. Com os dados de difração que foram obtidos para essa amostra deve-se realizar o refinamento pelo MR, de onde se obtêm os parâmetros da largura a meia altura dos picos devidos unicamente às aberração instrumentais.

O método mais adequado para a análise de tamanho de cristalito e microdeformação, através do método de Rietveld é o desenvolvido por Young & Desai (1989). Neste método é usada a função de Thompson, Cox & Hastings (Thompson, Cox & Hastings, 1987) modificada por Young & Desai (ibidem), de modo que a dependência angular para o alargamento devido ao tamanho de cristalito e microdeformações estejam presentes nas componentes Gaussiana e Lorentziana.

Nas expressões, o índice d está relacionado a microdeformação da rede cristalina e o índice s , ao tamanho de cristalito.

$$\text{TCHZ} = \eta'L + (1-\eta')G \quad (55)$$

onde:

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_G \sqrt{\pi}} \exp \left(\frac{-C_0 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_G^2} \right) \quad (56)$$

sendo $C_0 = 4 \ln 2$

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{H_L \pi} \frac{1}{1 + \frac{C_1 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_L^2}} \quad (57)$$

sendo $C_1 = 4$

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,1116q^3 \quad (58)$$

sendo $q = H_L/H_k$

onde

$$H_k = (H_G^5 + AH_G^4 H_L + BH_G^3 H_L^2 + CH_G^2 H_L^3 + DH_G H_L^4 + H_L^5)^{0,2} \quad (59)$$

sendo

$$A = 2,69269$$

$$B = 2,42843$$

$$C = 4,47163$$

$$D = 0,07842$$

e

$$H_G^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W + Z/\cos^2\theta \quad (60)$$

onde $U = U_i + U_d$ é o parâmetro relacionado com a deformação, V e W são os parâmetros relacionados com o alargamento instrumental e Z é o parâmetro relacionado ao tamanho do cristalito.

$$H_L = X \operatorname{tg} \theta + y / \cos \theta \quad (61)$$

onde $X = X_i + X_d$ é o parâmetro relacionado com a deformação e $Y = Y_i + Y_s$ é parâmetro relacionado com o tamanho do cristalito.

O tamanho médio de cristalito e a microdeformação da rede cristalina isotrópicos são determinados segundo as equações

$$H_d(2\theta) = 2 \langle \varepsilon \rangle \operatorname{tg} \theta \quad (62)$$

$$H_s(2\theta) = k\lambda / t \cos \theta \quad (63)$$

onde a largura total a meia altura (H) deve ser tomada em radianos, e podem ser devidas à porção Gaussiana, Lorentziana ou às duas, já que não existem restrições físicas para que isto aconteça.

II.3.2. Análise microestrutural pelo gráfico de Williamson & Hall.

O gráfico de Williamson & Hall (Williamson & Hall, 1953) permite uma análise qualitativa do alargamento das linhas de difração devido ao tamanho de cristalito e a microdeformação. Neste gráfico, $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$ é plotado contra $d^* = 2 \operatorname{sen} \theta / \lambda$, sendo β e θ tomados em radianos. A partir disso é possível avaliar se os cristalitos são grandes ou pequenos e se apresentam anisotropia na forma pela simples análise do intercepto no eixo β^* da reta extrapolada que une no mínimo dois pontos correspondentes a ordens de reflexões de uma mesma família de planos (hkl). O inverso desse intercepto é equivalente ao tamanho de cristalito ($\langle D \rangle_v$) dado pela equação de Scherrer (equação 50, pág. 54).

Pela análise da inclinação β^*/d^* desta mesma reta, equivalente à microdeformação de rede $\langle \varepsilon \rangle$ da equação 54, pág. 56, observa-se a presença, ou não, de microdeformações da rede cristalina.

II.3.3. Análise microestrutural pelo método de Warren & Averbach

O método de Warren & Averbach de análise microestrutural foi inicialmente desenvolvido para metais deformados plasticamente (Warren & Averbach, 1950) e, a partir de então, aplicado em materiais policristalinos de interesse tecnológico.

Este método está completamente descrito no artigo de Warren & Averbach (ibidem) e na obra de Klug & Alexander (1974, pág. 642 - 655).

De acordo com Warren & Averbach, a distribuição da potência difratada por unidade de comprimento em um cone de Debye-Scherrer, pode ser expressa por uma série de Fourier.

$$P'(2\theta) = \frac{c}{\text{sen}^2 \theta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (A_n \cos 2\pi n h_3 + B_n \text{sen } 2\pi n h_3) \quad (64)$$

onde

$$A_n = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle \quad (65)$$

$$B_n = -\frac{N_n}{N_3} \langle \text{sen } 2\pi l Z_n \rangle \quad (66)$$

Admitindo que os efeitos de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina alargam simetricamente o perfil de difração, segundo Warren & Averbach, os coeficientes em seno (B_n) da série de Fourier não são considerados, pois não possuem significado físico.

A fim de definir os parâmetros da equação 64, imaginemos o cristal constituído de colunas de celas elementares na direção a_3 (figura 4), paralela ao vetor difração (ou perpendicular aos planos que difratam raios X, 00l), então, c é uma constante, $h_3 = 2a_3 \sin\theta/\lambda$, N_3 é o número de celas por coluna da amostra na direção a_3 - é o tamanho de cristalito tomado da superfície ponderada ($\langle D \rangle_S$), N_n é o número médio de celas na direção a_3 que tem um enésimo vizinho na mesma coluna, Z_n é a distorção relativa (em unidades do eixo a_3) entre celas, l é a ordem das reflexões observadas e n é o número harmônico, correspondente à separação $L = na_3$ entre um par de celas em uma coluna perpendicular aos planos 00l que difratam raios X.

Nas equações, os sobrescritos D e S estão relacionados a microdeformação e a tamanho de cristalito, respectivamente.

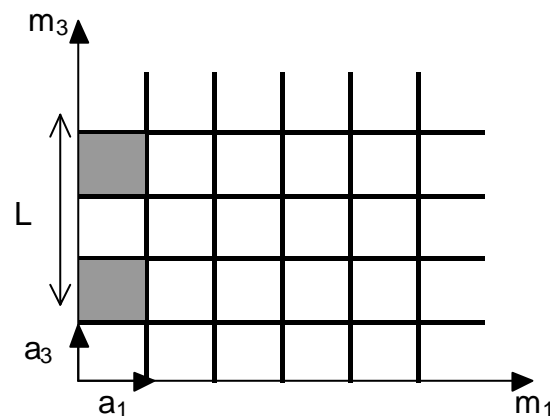


Figura 4: Representação do cristal em termos de colunas de celas ao longo da direção a_3 .

Os coeficientes A_n são o produto de dois termos. O primeiro termo depende somente do comprimento da coluna - coeficiente de tamanho - e o segundo, depende somente da distorção que ocorre nos domínios

(cristalitos) - coeficiente de distorção, então, observando-se a equação 65, temos

$$A_n = A_n^S \cdot A_n^D \quad (67)$$

onde

$$A_n^S = \frac{N_n}{N_3} \quad (68)$$

e

$$A_n^D = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle \quad (69)$$

Para separar os efeitos, tomamos o logaritmo

$$\ln A_n = \ln A_n^S + \ln A_n^D \quad (70)$$

Expandindo $\ln A_n^D$ em série de Taylor, (van Berkum et al., 1994, apêndice A), para L e Z_n pequenos, teremos

$$\ln A_n^D = \ln(1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle) \cong -2\pi^2 \langle Z_n^2 \rangle l^2 \quad (71)$$

Se medirmos o alargamento para, no mínimo, duas reflexões de uma mesma família de planos, podemos plotar a transformada de Fourier A da função alargamento versus l^2 e achar valores para microdeformações (Z) para cada n , a partir das inclinações das curvas, figura 5.

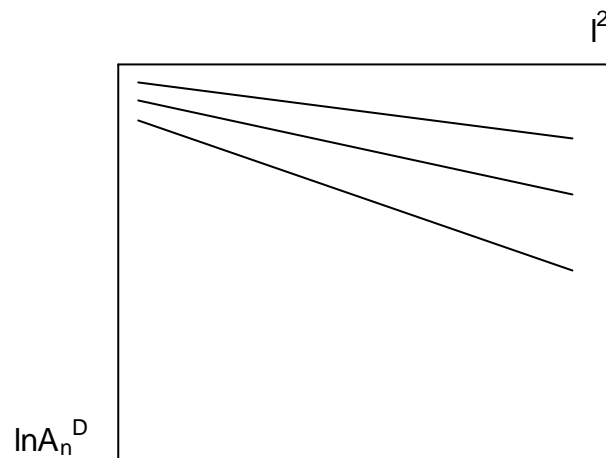


Figura 5: Gráfico $\ln A_n^D$ em função de l^2 , a inclinação da reta fornece a microdeformação da rede cristalina.

No entanto, os valores de microdeformações, usualmente, não são expressos em termos de $\langle Z_n^2 \rangle$. Microdeformações são melhores expressas por

$$\varepsilon_L = \frac{\Delta L}{L} = \frac{a_3 \cdot Z_n}{a_3 \cdot n} \quad (72)$$

onde ε_L é a deformação relativa na distância média L . Desde que, inicialmente, assumimos que as microdeformações alargam o perfil de difração simetricamente, é porque devem existir valores positivos e negativos de ε_L . Portanto, tomamos ε_L^2 como a média sobre todas as colunas nos cristalitos da amostras, $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$. Extraindo a raiz quadrada, obtemos a raiz quadrática média da microdeformação da rede cristalina. A raiz quadrática média da microdeformação significa o quanto as dimensões dos cristalitos mudam, dada uma certa dimensão. O gráfico da raiz quadrática média da microdeformação em função de L , está ilustrado na figura 6.

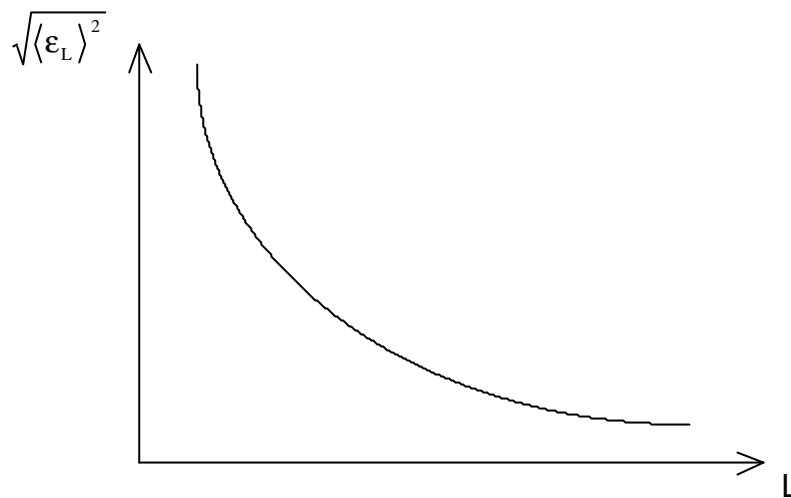


Figura 6: Raiz quadrática média da microdeformação da rede cristalina em função de L.

Se os coeficientes de tamanho podem ser obtidos pela aplicação da equação 68, pág. 57, então é possível determinar o tamanho médio do cristalito tomado da superfície ponderada $\langle D_s \rangle$ e sua função distribuição, que é a medida da frequência relativa do tamanho de cristalito, equações 73 e 74, respectivamente.

O tamanho médio de cristalito da superfície ponderada pode ser determinado pela inclinação inicial da curva A_L^s em função de L, figura 7.

$$\frac{dA_L^s}{dL} = -\frac{1}{\langle D \rangle_s} \quad (73)$$

$$p_L^s \propto \frac{d^2 A_L^s}{dL^2} = \frac{N_L}{\sum_{L=0}^{\infty} N_L} \quad (74)$$

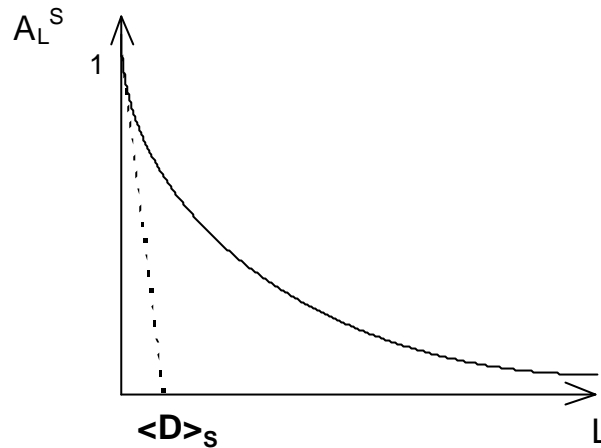


Figura 7: Gráfico dos coeficientes de Fourier A_L^s em função de L . O intercepto da tangente tirada dos primeiros coeficientes com o eixo dos L , fornece o tamanho médio do cristalito da superfície ponderada $\langle D \rangle_s$.

II.3.4. Análise microestrutural pelo método de "double-Voigt", proposto por Davor Balzar (Balzar, 1993)

Assumindo que os perfis alargados devido ao tamanho de cristalito e a microdeformação de rede são descritos por uma função de Voigt, é possível demonstrar (Balzar & Ledbetter, 1993) que a análise dos coeficientes de Fourier leva ao método de Warren & Averbach de separação das contribuições devidas ao tamanho de cristalito e às microdeformações da rede cristalina.

No método do "double-Voigt", as larguras integradas devidas ao tamanho de cristalito (índice s) e à microdeformação (índice d) das partes de Gauss (β_{sG} e β_{dG}) e de Cauchy (β_{sC} e β_{dC}) são determinadas conforme as equações (75) e (76).

$$\beta_G^2 = \beta_{sG}^2 + \beta_{dG}^2 \frac{s}{s_0} \quad (75)$$

$$\beta_C = \beta_{sC} + \beta_{dC} \frac{s^2}{s_0^2} \quad (76)$$

sendo $s = 2\text{sen}\theta/\lambda$ e s_0 é tomado para o primeiro pico (Balzar & Ledbetter, *ibidem*).

Os tamanhos de cristalito da área-ponderada $\langle D \rangle_s$ e do volume-ponderado $\langle D \rangle_v$ são calculados a partir das equações (77) e (78). Em geral $\langle D \rangle$ é menor que o tamanho médio real.

$$\langle D \rangle_s = \frac{1}{2\beta_{sC}} \quad (77)$$

$$\langle D \rangle_v = \frac{\exp(k^2)}{\beta_{sG}} \text{erfc}(k) \quad (78)$$

sendo que $k = \beta_{sC}/(\pi^{1/2}\beta_{sG})$ é a razão entre as larguras integrais característica da função de Voigt.

A deformação quadrática média é calculada em função da altura média L da coluna, paralela ao vetor difração, equação (79).

$$\langle e^{2(L)} \rangle = \frac{1}{s_0^2} \left(\frac{b_{dG}^2}{2p} + \frac{b_{dC}^2}{p^2} \frac{1}{L} \right) \quad (79)$$

O efeito "gancho", que pode ocorrer no gráfico $A^S(L)$ versus L dos coeficientes de tamanho é, usualmente, atribuído a erros experimentais relacionados com a superestimação da radiação de fundo. Quanto mais alta a radiação de fundo mais subestimada será a porcentagem de Cauchy da função de Voigt, pois a longa cauda será truncada

prematuramente. Como conseqüência, o tamanho do cristalito será superestimado e a microdeformação, subestimada.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

III.1. Preparação da cerâmica PZN.

As amostras de PZN pura e dopadas foram obtidas de acordo com o método de Pechini (Pechini, 1967).

O procedimento utilizado envolve a capacidade que alguns ácidos orgânicos α -hidroxicarboxílicos possuem para a formação de quelatos ácidos polibásicos com a maioria dos cátions. A estequiometria e a solubilidade dos quelatos formados dependem da temperatura e do pH de formação dos mesmos. Quando misturados a um álcool polihídrico, sob aquecimento (90°C) e agitação, ocorre condensação entre o álcool e o quelato ácido formando um éster. A estabilidade do complexo citrato-íon metálico é grande em função da forte coordenação envolvendo duas carboxilas e uma hidroxila. O aumento da temperatura de 90°C para 120 - 140°C permite a evaporação do excesso de álcool e da água, produto da reação. As reações do processo estão representadas na figura 8.

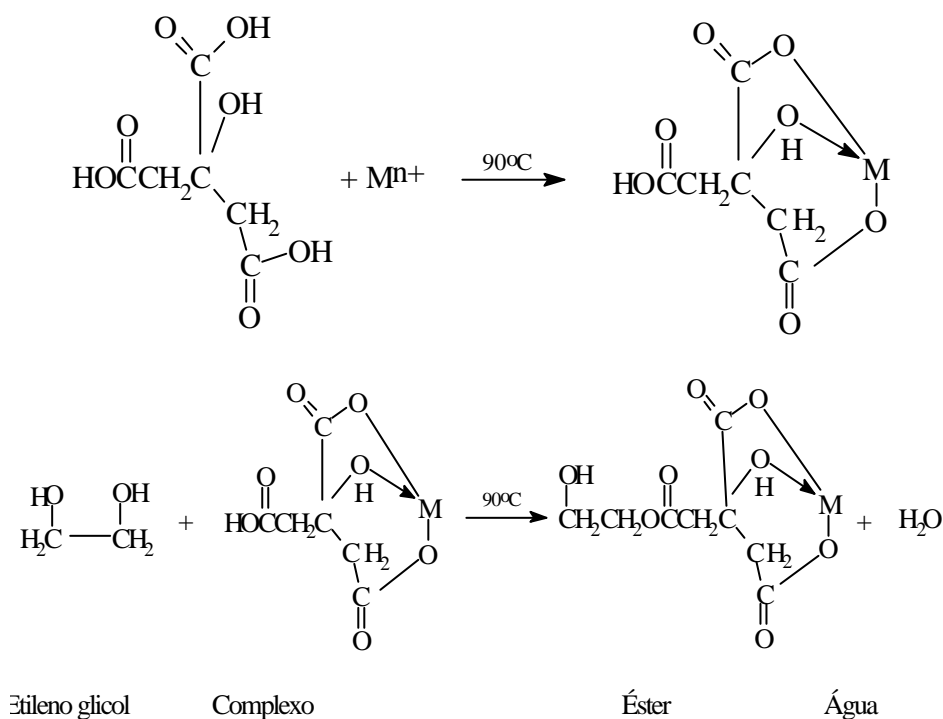


Figura 8: Representação esquemática das reações envolvidas no método de Pechini.

III.1.1. Preparação das soluções estoque

Os reagentes utilizados nas reações de complexação orgânica de citratos para a obtenção das cerâmicas PZN estão na Tabela I.

Tabela I: Reagentes utilizados na preparação das cerâmicas PZN pura e dopadas.

Reagentes	Grau de pureza(%)	Fornecedor	Fórmula química
Acetato de chumbo	99,5	Merck	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Óxido de nióbio	99,5	CBMM	Nb_2O_5
Ácido cítrico	99,5	Merck	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Etileno glicol	99,5	Merck	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$
Acetato de zinco	99,5	Merck	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Acetato de bário	99,0	Vetec	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
Acetato de titânio	99,5	Merck	$\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_4$
Ácido nítrico	99,5	Merck	HNO_3
Hidróxido de amônio	25,0 em NH_3	Merck	NH_4OH

a) Solução de citrato de nióbio

Dissolveu-se o óxido de nióbio em solução aquosa de hidróxido de amônio (7,0 M) adicionando-o, aos poucos, simultaneamente com ácido oxálico até pH 9. Nesta etapa formou-se o oxalato amoniacal de nióbio em solução, que foi filtrado para se retirar as impurezas. A seguir, o pH desta solução foi elevado, com hidróxido de amônio diluído (7,0 M), para um valor entre 8 e 9. Formou-se, então, provavelmente, óxi-hidróxido de nióbio, que consiste num pó branco e muito fino. A solução foi filtrada e o precipitado foi lavado com água a 80°C sob agitação e centrifugado (4000 rpm/15min), até teste negativo de oxalato de amônio.

Após a eliminação do oxalato de amônio, o óxi-hidróxido de nióbio foi dissolvido numa mistura contendo ácido cítrico em um mínimo de água sob agitação e aquecimento (80°C), com posterior adição de etilenoglicol.

A razão molar obedecida para a mistura metal-ácido cítrico-etilenoglicol foi 1:4:16. Esta mesma razão foi obedecida em todas as preparações das soluções estoque. A solução de citrato de nióbio (pH entre 3 e 4) após ser concentrada e filtrada, foi estocada em frasco de polietileno e padronizada por gravimetria (0,03030 g de nióbio/g de solução).

b) Solução de citrato de zinco

O acetato de zinco foi dissolvido em água sob agitação e aquecimento a 80°C. Em seguida adicionou-se ácido cítrico e etilenoglicol. A solução de citrato de zinco foi estocada em frasco de polietileno e padronizada por gravimetria (0,02166 g de zinco/g de solução).

c) Solução de citrato de bário

Dissolveu-se acetato de bário, aos poucos, em solução de etilenoglicol e ácido cítrico, sob agitação e aquecimento (80°C). A solução estoque foi padronizada por gravimetria e estocada em frasco de polietileno (0,03163 g de bário/g de solução).

d) Solução de citrato de titânio

Dissolveu-se acetato de titânio, aos poucos, em solução de etilenoglicol e ácido cítrico, sob agitação e aquecimento (80°C). A solução estoque foi padronizada por gravimetria e estocada em frasco de polietileno (0,02535 g de titânio/g de solução).

e) Solução de citrato de chumbo

Devido a dificuldades encontradas na preparação do citrato de chumbo, relacionadas com a formação de diversos complexos insolúveis, decidiu-se adicionar uma solução aquosa de acetato de chumbo (padronizado como 0,70495g de chumbo/ g de sal) diretamente sobre a mistura de citratos (obedecendo a mesma razão molar metal-ácido cítrico-etilenoglicol citada anteriormente).

III.1.2. Preparação dos pós de PZN puro e dopados

Foram preparados pós de PZN puro, dopados com 3%, 7% e 10% molar de Ba e dopados com 3%, 7% e 10% molar de Ti. Quantias apropriadas das soluções estoque de citrato de zinco, de nióbio e de acetato de chumbo (e de citrato de bário e de titânio no caso das amostras dopadas) foram pesadas e homogeneizadas sob agitação e aquecimento a 90°C por 4 horas. Após a quelação, elevou-se a temperatura para 120°C para a formação de uma resina de poliéster com alta viscosidade e aspecto vítreo. A alta viscosidade deve-se à evaporação do etilenoglicol e da água gerada durante a poliesterificação. A decomposição da maior parte da matéria orgânica foi feita em forno mufla, pela calcinação cuidadosa, em béquer de vidro, com patamar de 2 horas a 400°C. O material resultante é um sólido poroso e frágil que pode ser desagregado facilmente em almofariz. Após a desagregação, calcinou-se novamente o pó obtido num patamar de 2 horas a 400°C. Mais uma vez triturou-se o pó em almofariz, calcinando-o a 850°C por 2 horas.

As amostras trituradas não foram submetidas a processo térmico de relaxação de tensão da rede cristalina.

III.1.3. Preparação da amostra sinterizada de PZN dopado com 7% molar de bário

Sistematicamente, todas as amostras de PZN foram moídas durante seis horas em moínho de bolas contendo álcool isopropílico e esferas de zircônia. Após a secagem, os pós obtidos foram peletizados e transformados em pastilhas, sendo prensados uniaxial (15 MPa) e isostaticamente (210 MPa). As pastilhas foram, então, sinterizadas a 1000°C por 1 hora, em atmosfera de chumbo produzida por $\text{PbZnO}_3 + 5\% \text{PbO}$ em pó, e submetidas a processo de resfriamento rápido, em atmosfera de ar. As pastilhas sinterizadas foram levadas a pó por trituração em almofariz de ágata.

Neste caso, também, as amostras trituradas não foram submetidas a processo térmico de relaxação de tensão da rede cristalina.

III.2. Coleta de dados de difração de raios X

Os dados de difração de raios X foram coletados no modo varredura passo a passo, em um difratômetro Siemens® D5000 operando a 40 kV, 30 mA com tubo de cobre, fenda de divergência igual a 2 mm e de recepção igual a 0,6 mm. A Tabela II ilustra o alcance do difratograma, o passo utilizado no processo de varredura e o tempo por passo. Para a amostra não dopada, a coleta de dados foi interrompida em 81,64 graus, após ser verificado que a fase PZN perovskita não havia se formado. Como o trabalho estava sendo baseado no estudo dessa fase, não havia motivos para continuar com a medição.

Tabela II: Condições de coleta no processo de varredura passo a passo.

amostra	$2\theta_i$ (°)	$2\theta_f$ (°)	passo (°)	tempo por passo (s)
não dopada	20,00	81,64	0,04	4
PZN 3% Ba	20,00	120,00	0,02	6
PZN 7% Ba	20,00	120,00	0,02	6
PZN 10% Ba	20,00	120,00	0,02	10
PZN 3% Ti	20,00	120,00	0,02	10
PZN 7% Ti	20,00	120,00	0,02	10
PZN 10% Ti	20,00	120,00	0,02	10
PZN 7% Ba (sinterizado)	20,00	120,00	0,02	10

III.3. Identificação das fases presentes nas amostras.

As fases presentes nas amostras foram identificadas fazendo uso do banco de dados PDF-ICDD®, através do pacote de programas DIFFRAC-AT®, da Siemens®, no qual deve-se observar a concordância

entre os picos observados e os armazenados no banco de dados PDF. A confirmação da presença das fases deu-se pelo método de Rietveld.

III.4. Determinação de estrutura do PZN perovskita

Para fazer o refinamento das amostras de PZN dopadas com bário, nas quais aparece a fase PZN perovskita, foi necessário determinar a sua estrutura, pois as posições atômicas do Pb, Nb, Zn e O na rede cristalina eram desconhecidas.

O método de Le Bail (Le Bail et al., 1987) foi utilizado para se extrair as intensidades integradas dos picos da fase PZN perovskita. O método consiste em determinar a estrutura, totalmente desconhecida, de um cristal pelo método de pó utilizando o método de Rietveld.

Os parâmetros de rede e grupo espacial (R3m) foram obtidos do trabalho de Matsuo et. Al (1969). Os dados de uma amostra de PZN dopada com titanato de bário, obtidos em 1994, foram utilizados na determinação da estrutura, tendo em vista a grande quantidade de fase perovskita presente.

As intensidades individuais foram extraídas do padrão de pó por meio de um procedimento de ajuste que não necessita de qualquer tipo de modelo estrutural, mas que vincula a posição angular das reflexões a serem consistentes com os parâmetros de cela. O método utilizado por Le Bail foi um Rietveld modificado, que descreve os perfis por meio dos coeficientes de Fourier. O contorno do pico de difração correspondente a uma reflexão qualquer, a um dado ângulo θ , é aproximado por

$$g(x, \mathbf{q}) = \frac{1}{a} \sum_{n=-1}^1 \left[\exp(-H_e |n|^{T_e}) \cos \frac{2\mathbf{p}x}{a} + B_n \sin \frac{2\mathbf{p}x}{a} \right] \quad (80)$$

onde $H_e = U_1 \text{tg}^2\theta + V_1 \text{tg}\theta + W_1$ está relacionada com a largura da reflexão (Caglioti et al,). O valor de $T_e = U_2 \text{tg}^2\theta + V_2 \text{tg}\theta + W_2$ influencia diretamente o contorno que pode ser Gaussiano ($T = 2$), quase-Cauchy ($T = 1$) ou

pode ser intermediário. A possível assimetria foi mais ou menos reproduzida pelos seguintes coeficientes em seno da série de Fourier:

$$B(n) = \left[\frac{1}{(1 + tg\mathbf{q})^2} \right] (C.n^2 + D.n) \exp\left(\frac{-2}{n}\right) \quad (81)$$

esta relação empírica aumenta para oito o número de parâmetros do perfil: $U_1, V_1, W_1, U_2, V_2, W_2, C$ e D .

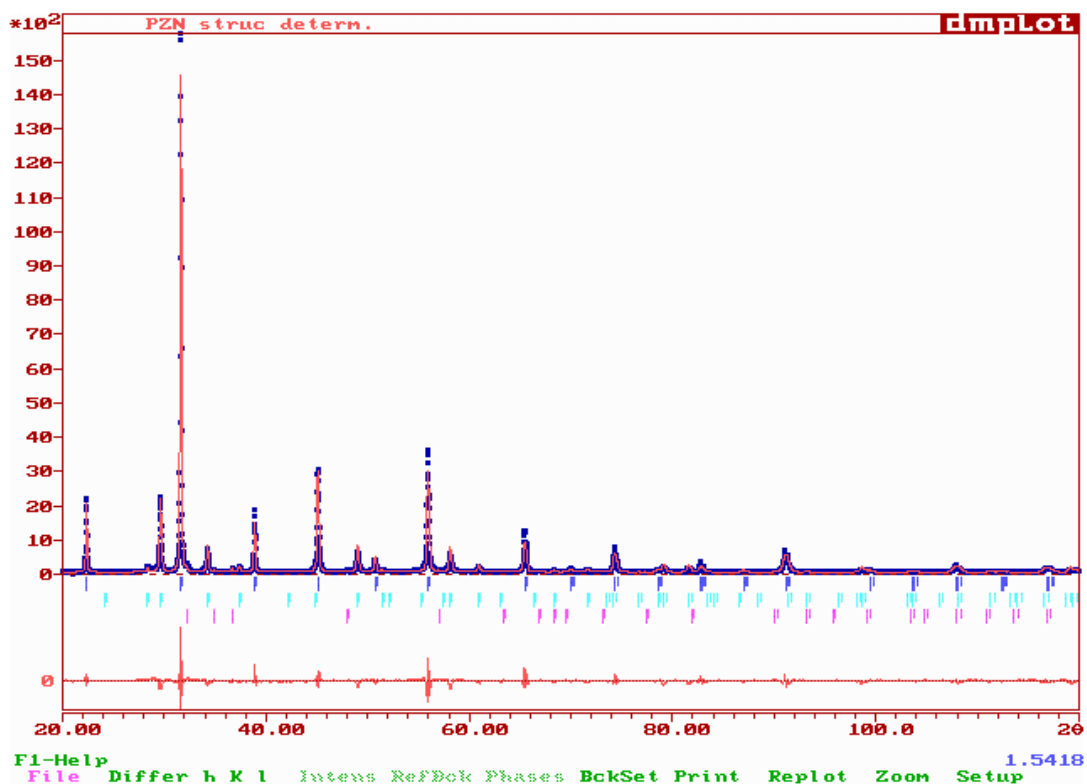


Figura 9: Gráfico de Rietveld/LeBail da amostra de PZN dopado com titanato de Bário, utilizada para se obter a extração das intensidades integradas da fase PZN perovskita.

Para a extração das intensidades integradas pelo método de Le Bail foi utilizado o programa FullProf (Carvajal, 1995), Figura 9. Os picos das outras fases minoritárias foram modelados pelo método de Rietveld.

As intensidades integradas assim obtidas foram utilizadas para o cálculo de um mapa de Patterson, onde se localizou o átomo pesado. Um mapa de Fourier-diferença com base nesse átomo, forneceu um pico intenso que foi considerado como sendo o do sítio do Nb/Zn. Mais um mapa de Fourier-diferença e os átomos de oxigênio foram localizados. Uma outra determinação de estrutura foi realizada através dos métodos diretos, e o mesmo resultado foi obtido. Para a primeira determinação foi utilizado o programa SHELX76 (Sheldrick, 1976), e para a segunda determinação (com os métodos-diretos) foi utilizado o programa SIRPOW92 (Altomare et. Al, 1992).

III.5. Refinamento das estruturas e análise quantitativa de fases.

Para cálculos do refinamento pelo método de Rietveld foi utilizado o programa DBWS-9411 (Young et al., 1995), compilado em Fortran Powerstation 1.0f da Microsoft[®] rodando em computador PC486DX4, 100mhz, sob sistema operacional DOS[®]. A função pseudo-Voigt (equação 26, pág. 46) foi utilizada no ajuste dos perfís.

Modelos estruturais para cada fase presente nas amostras foram obtidos na literatura. Estes modelos constam de grupo espacial, número de fórmulas por cela unitária, os íons e suas valências, parâmetros de cela, posições atômicas e fatores ocupação para cada átomo.

Antes de se iniciar o refinamento de estruturas, faz-se necessário um ajuste inicial dos parâmetros da radiação de fundo, do fator escala e do parâmetro W da largura total a meia altura dos picos (FWHM) de cada fase. Somente, então, foi iniciado o refinamento adotando-se uma estratégia. A estratégia adotada foi o refinamento simultâneo

- do deslocamento do porta-amostra em relação ao centro do goniômetro,
- dos parâmetros da radiação de fundo,
- do fator escala,
- dos parâmetros de cela,
- do parâmetro NA, da porcentagem de Lorentz da função pseudo-Voigt,

- do parâmetro W ,

em seguida refinaram-se os demais parâmetros (zero do detetor, fator global de temperatura, NB , U e V).

A análise quantitativa de fases foi realizada pelo método de Howard & Hill.

III.6. Ajuste dos picos de difração

Para a análise microestrutural, foi utilizado uma amostra padrão de carbeto de tungstênio (WC), para se obter o alargamento instrumental.

O ajuste dos picos de difração, tanto do padrão, quanto das fases PZN perovskita e PZN pirocloro, para a obtenção dos parâmetros microestruturais foi feito utilizando a função pseudo-Voigt no programa FIT[®], parte integrante do pacote de programas DIFFRAC-AT, da Siemens. Durante o processo de ajuste dos picos de difração muitos picos tiveram erro de ajuste muito alto ou tiveram sua largura integrada com 100% da parte de Gauss ou 100% da parte de Cauchy. Estas reflexões foram rejeitadas na elaboração dos gráficos de Williamson & Hall e na análise de "double-Voigt".

III.7. Análise microestrutural pelo gráfico de Williamson-Hall

O gráfico de Williamson & Hall foi obtido plotando-se β^* em função de d^* . A largura integrada obtida pelo programa FIT[®] deve ter a contribuição instrumental eliminada.

Para isto, inicialmente, separou-se as contribuições de Gauss ($\beta_{(G)}$) e de Lorentz ($\beta_{(L)}$) das larguras integrada observada (β_{obs}) e do padrão WC (β_P).

$$\beta_{(G)obs} = (1 - \eta)\beta_{obs} \quad e \quad \beta_{(G)} = (1 - \eta)\beta_P$$

$$\beta_{(L)obs} = \eta\beta_{obs} \text{ e } \beta_{(L)P} = \quad P \quad (83)$$

onde $(1 - \eta)$ é a porcentagem de Gauss e η é a porcentagem de Lorentz da função pseudo-Voigt.

Em seguida, calculou-se a largura integrada, livre da contribuição instrumental, para ambos os casos

$$\beta_{(G)} = \sqrt{\beta_{(G)obs}^2 - \beta_{(G)P}^2} \quad (84)$$

$$\beta_{(L)} = \beta_{(L)obs} - \beta_{(L)P} \quad (85)$$

Para, finalmente, somando-se as duas contribuições (livres da contribuição instrumental), obter a largura integrada do perfil puro de difração.

$$\beta = \beta_{(G)} + \beta_{(L)} \quad (86)$$

O mesmo método foi utilizado para se determinar a FWHM livre da contribuição instrumental.

III.8. Análise microestrutural pelo método de Rietveld

Para a análise microestrutural pelo método de Rietveld utilizou-se a função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (equação 55, pág. 56) modificada por Young e Desai (TCHZ) (Young & Desai, 1989) no programa DBWS-9411. No refinamento do padrão obteve-se os parâmetros U, V, W, Z, X e Y, que serviram como parâmetros iniciais nos refinamentos das amostras de PZN. Os parâmetros V e W não são refinados por não possuírem correlação com as características microestruturais (Young & Desai, ibidem).

III.9. Análise microestrutural pelo método de "double-Voigt"

Na análise pelo método de "double-Voigt" utilizou-se o programa BREADTH3 (Balzar, 1995). Neste programa são utilizados os parâmetros de cela, no mínimo dois índices de Miller correspondentes a um par de reflexões de planos paralelos, a largura total a meia altura (FWHM) sem a contribuição instrumental e a porcentagem de Cauchy da função pseudo-Voigt, obtidas no ajuste dos picos de difração.

CAPÍTULO IV

ESTRATÉGIA DE REFINAMENTO

ESTRATÉGIA DE REFINAMENTO

Este capítulo, de maneira especial e ilustrativa, trata da evolução de um refinamento desde os ajustes iniciais até o resultado final. Adotou-se, como exemplo, o difratograma de raios X obtido da amostra de PZN não dopado, calcinado a 850°C/2h.

Uma vez obtido o difratograma da amostra, figura 10, foram identificadas as fases nela presentes. Essa identificação deu-se pela concordância entre os picos observados e os armazenados no banco de dados ICDD-PDF. As fases identificadas foram PZN pirocloreto (# 34-0374) e ZnO zircita (# 36-1451).

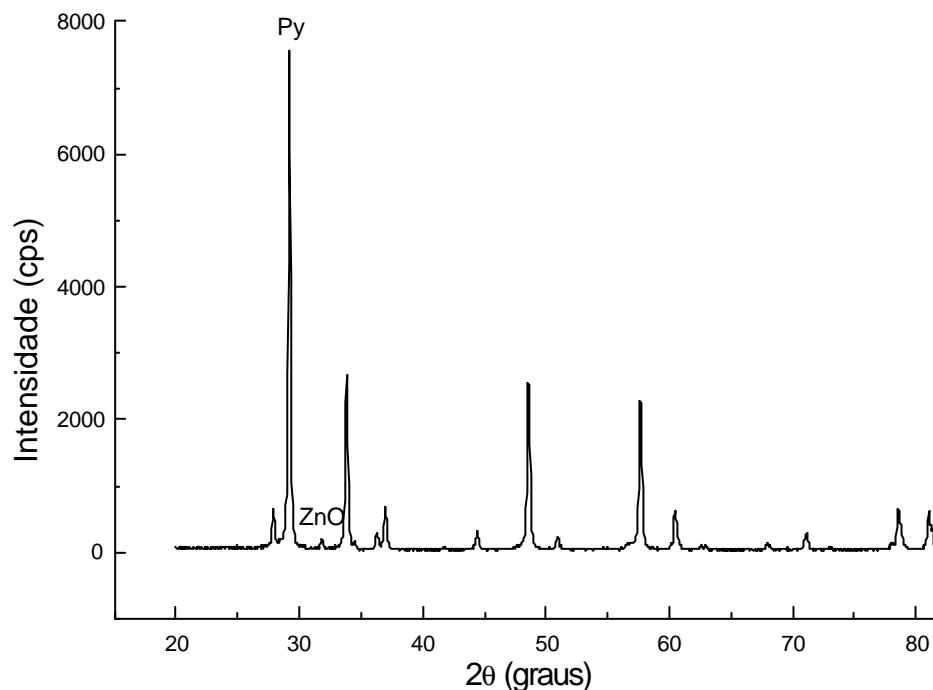


Figura 10: Difratograma de raios X da amostra de PZN não dopado, calcinado a 850°C por 2 horas.

Para o modelo da estrutura cristalina de cada fase no início dos refinamentos, o grupo espacial, os parâmetros da cela e o número de fórmulas unitárias por cela unitária foram extraídas fichas ICDD-PDF. As posições atômicas, em cada caso, foram obtidas de referências bibliográficas (ver Capítulo V, pág. 92, 93). Escolheu-se uma função de perfil (no caso foi adotada a função pseudo-Voigt), gerando-se um difratograma com esses parâmetros iniciais, e comparou-se com o observado, a fim de verificar se o fator de escala, largura inicial dos picos e parâmetros de cela estão razoáveis para se iniciar o refinamento. O difratograma calculado e o observado estão na figura 11.

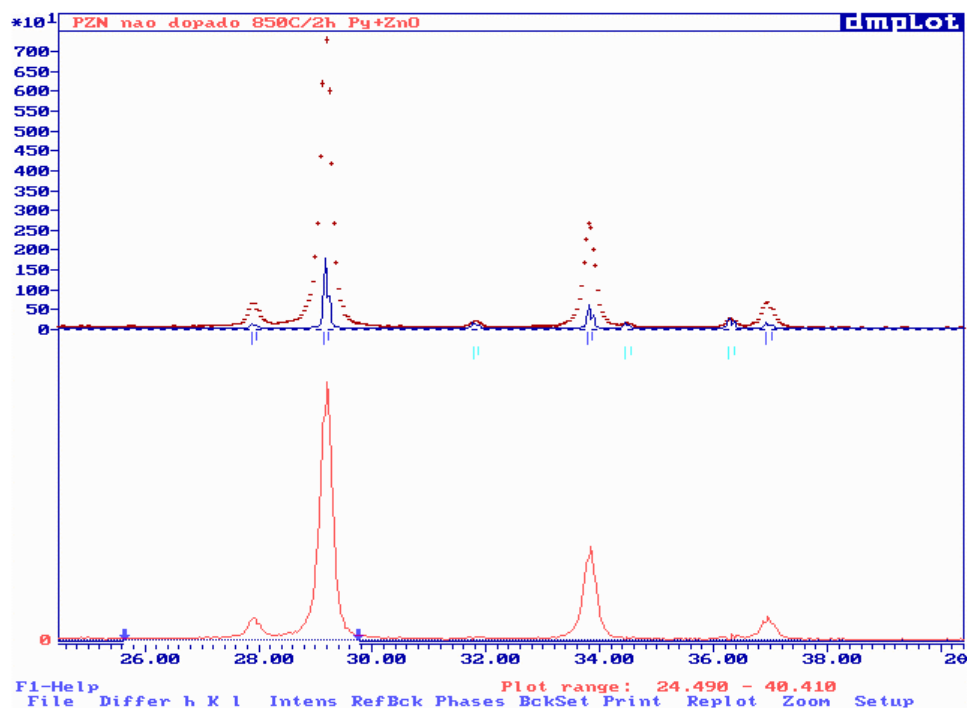


Figura 11: Gráfico de Rietveld obtido utilizando a função de perfil pseudo-Voigt e os parâmetros iniciais: grupo espacial, parâmetros da cela unitária, número de fórmulas unitárias por cela unitária e posições atômicas.

Os indicadores do refinamento obtidos foram $R_P = 68,16\%$, $R_{WP} = 73,11\%$, $R_e = 7,98\%$ e $S = 9,16$. A análise quantitativa de fases resultou em 67% em massa da fase PZN pirocloro e 33% em massa da fase ZnO.

Observando a figura 11, nota-se que a radiação de fundo está subestimada, assim como também está o fator escala para a fase PZN

Para a fase ZnO, o fator de escala parece estar bom.

escala subestimado para a fase pirocloro resulta em um cálculo subestimado para a proporção dessa fase n . não,

o fator de escala (multiplicado por 10), a radiação de fundo, o parâmetro W da função da largura total a meia altura (equação 31, pág.

. Os valores de V e U foram mantidos em zero. Para a fase PZN

– esses valores foram

obtidos, medindo-se a largura t tal a meia altura do pico mais intenso de e elevando-a ao quadrado.

resultado está mostrado Os índices obtidos foram R_p

16,54%, R_{wp} e = 7,98% e $S = 2,52$.

fases resultou em 94% em massa da fase PZN pirocloro e 6% em massa da fase ZnO.

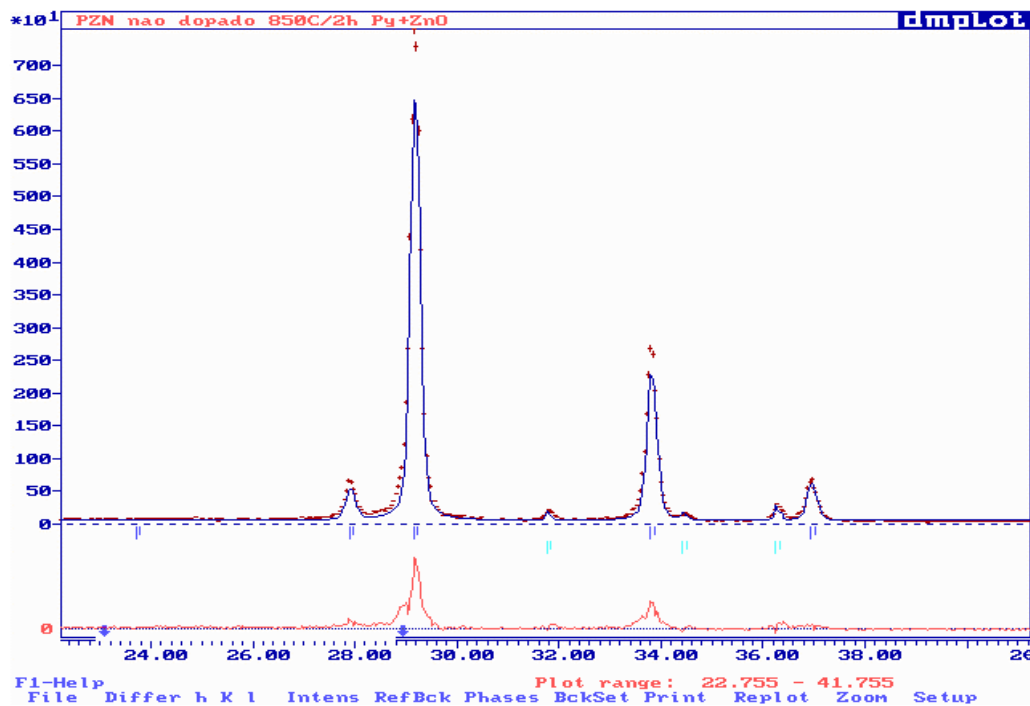


Figura 12: Gráfico de Rietveld após a correção do fator escala, da radiação de fundo e do parâmetro W da FWHM (largura total a meia altura).

Agora sim tem-se um modelo de parâmetros bem definidos, para se dar início ao refinamento. Considerando-se que a maior fonte de erros em um experimento com difratômetros, é o deslocamento da amostra em relação ao centro do goniômetro, este foi um dos parâmetros refinados nos primeiros ciclos. Também foram refinados o fator de escala, a radiação de fundo, os parâmetros da cela unitária e parâmetro W da largura total a meia altura. O resultado está na figura 13.

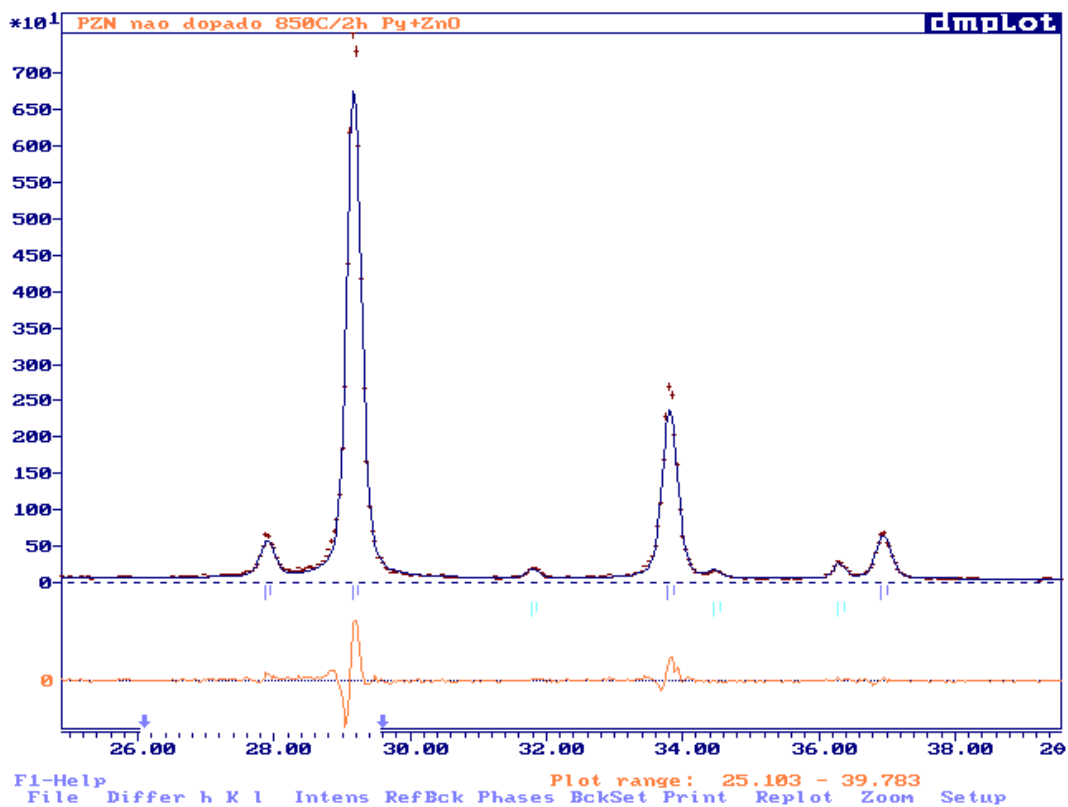
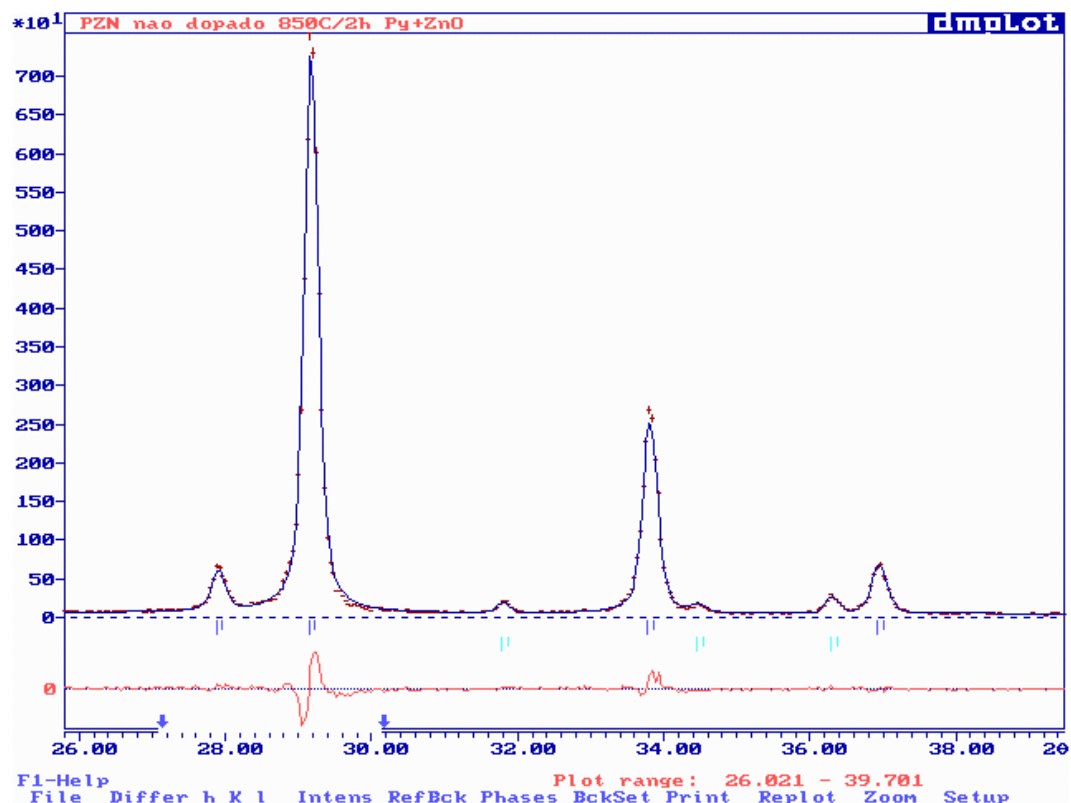


Figura 13: Gráfico de Rietveld após refinamento do deslocamento da amostra em relação ao centro do goniômetro, do fator escala, radiação

Os indicadores do refinamento obtidos foram $R = 10,13\%$, R_{WP} 12,98%, R_e em 94 % em massa da fase ZnO. Pode-se observar no gráfico de Rietveld da fig. 13 que houve uma ligeira

melhora no ajuste do perfil, justificando a queda de $\approx 7\%$ no valor do índice R_{wp} . Não foi observada variação significativa na proporção relativa das fases, indicando que o fator de escala escolhido para se iniciar o refinamento foi de boa precisão.

Refinam-se, agora, os fatores globais de temperatura e o parâmetro NA, da porcentagem de Lorentz da função pseudo-Voigt. O gráfico de Rietveld resultante está na Fig. 14.



o refinamento

o fator global de temperatura

Lorentz da função de

Os indicadores do refinamento obtidos foram $R = 8,91\%$, $R_{WP} = 11,78\%$, $R_e = 0,001$. A proporção relativa em massa continuou em 94% para Py e 6% para ZnO

Refinam-se os demais parâmetros: NB da porcentagem de Lorentz da função perfil pseudo-Voigt e U da largura total a meia altura (V é o parâmetro da posição atômica da fase pirocloro, a única

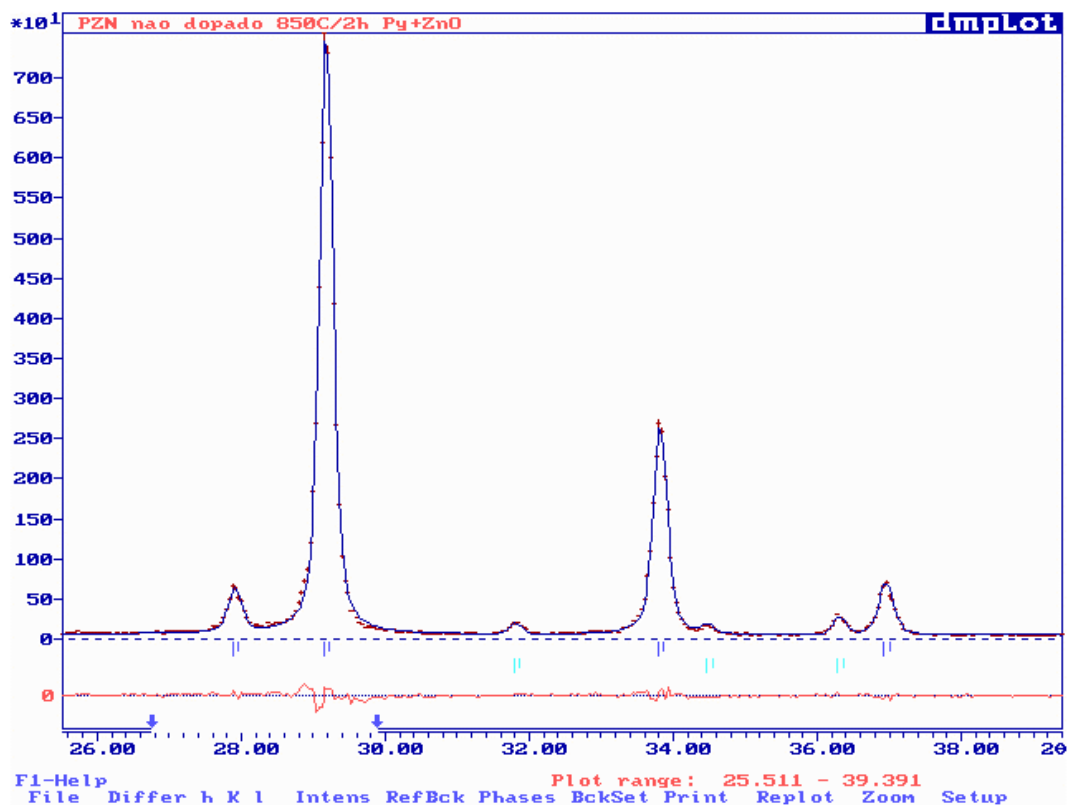


Figura 15: Gráfico de Rietveld após a rodada final do refinamento.

Os indicadores do refinamento obtidos $\chi^2 = 7,25\%$, $R = 10,44\%$, $R_p = 7,92\%$ e $S = 1,31$. A análise quantitativa de fases resultou em 93,82(4)% em massa da fase PZN pirocloro e 6,18(1)% em massa da fase pirocloro. A diferença entre o perfil calculado e o observado diminuiu.

Este exemplo foi simples de ser demonstrado, no entanto, as amostras de PZN dopadas com bário, que aparecem neste trabalho, apresentaram cinco fases (algumas delas minoritárias com picos de difração de baixa intensidade). Isto equivale dizer que os refinamentos realizados com estas amostras apresentaram um grau de dificuldade bem maior. Uma das estratégias adotadas com sucesso nesses casos, foi o refinamento individual de cada fase. Feito isto, refinaram-se todas as fases simultaneamente. Assim, foi necessário que alguns parâmetros de fases minoritárias fossem mantidos fixos durante o refinamento global. Outra estratégia adotada quando ocorria alta correlação (que provocava oscilações nos refinamentos), foi o refinamento alternado dos parâmetros correlacionados.

Foi dessa maneira, em linhas gerais, mais as estratégias citadas anteriormente, que foram realizados todos os refinamentos presentes nesse trabalho.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES

V.1. Identificação das fases presentes nas amostras.

A tabela III mostra as fases identificadas nas amostras de PZN pura, dopadas com bário e dopadas com titânio. Através desta identificação verifica-se que o aditivo bário favorece o aparecimento da fase perovskita, já que nas amostras pura e dopadas com titânio ela está ausente. Das amostras sinterizadas, a única que teve todas as suas fases identificadas foi a de PZN dopado com 7% molar de bário, as demais apresentaram alguns picos que não foram possíveis de serem identificados. Como o objetivo deste trabalho envolvia a análise da estrutura da fase perovskita, e a(s) fase(s) não identificada(s) iria(m) prejudicar os cálculos, apenas a amostra sinterizada de PZN dopado com 7% molar de bário foi estudada.

Tabela III: Identificação das fases presentes nas amostras de PZN não dopada, dopadas com bário e dopadas com titânio.

amostra	PZN perovskita	PZN pirocloro	ZnO zincita	PbO massicote	PbO litargírio
PZN não dopado	ausente	X	X	ausente	ausente
PZN 3% Ba	X	X	X	X	X
PZN 7% Ba	X	X	X	X	X
PZN 10% Ba	X	X	X	X	X
PZN 3% Ti	ausente	X	X	X	ausente
PZN 7% Ti	ausente	X	X	X	ausente
PZN 10% Ti	ausente	X	X	ausente	ausente
PZN puro (sinterizado)	ausente	X	X	X	ausente
PZN 3% Ba (sinterizado)	X	X	X	ausente	X
PZN 7% Ba (sinterizado)	X	X	ausente	ausente	X
PZN 10% Ba (sinterizado)	X	X	ausente	ausente	X
PZN 3% Ti (sinterizado)	ausente	X	X	ausente	X
PZN 7% Ti (sinterizado)	ausente	X	X	ausente	X
PZN 10% Ti (sinterizado)	ausente	X	X	ausente	X

Tabela IV: Raio iônico efetivo (r) segundo Shannon & Prewitt (1969) e eletronegatividade de Pauling (χ) para os íons presentes nas amostras de PZN dopadas com bário e com titânio.

	número de coordenação	r (Å)	χ
O^{2-}	6	1,40	3,5
Pb^{2-}	12	1,49	1,8
Ba^{2-}	12	1,60	0,9
Zn^{2+}	6	0,745	1,6
Nb^{5+}	6	0,64	1,6
Ti^{4+}	6	0,605	1,5

A fase PZN pirocloro, formada em todas as sínteses, foi identificada ,através do programa EVA[®], como $Pb_{1,83}(Nb_{1,71}Zn_{0,29})O_{6,39}$, pois era a única que apresentava maior concordância entre os picos observados e os gerados pelo programa. Além do que, o trabalho de Jang et. al. (1992) sugere esta composição (ver Capítulo I, pág. 35).

Utilizando o conceito de fator tolerância e de diferença de eletronegatividade média (Capítulo I, pág. 36, 37), foram calculados t e $\bar{\chi}$ para o PZN perovskita (PZN) e para o PZN perovskita considerando a completa substituição do íon chumbo pelo íon bário (BZN). Na tabela IV estão os valores do raio iônico efetivo segundo Shannon & Prewitt (1969), e da eletronegatividade de Pauling. Os resultados do cálculo de t e $\bar{\chi}$ estão na tabela V.

Tabela V: Fator tolerância e diferença de eletronegatividade média para o PZN perovskita (PZN) e para o PZN perovskita com o íon chumbo completamente substituído pelo íon bário (BZN)

	t (Å)	$\bar{\chi}$
PZN perovskita	0,99	1,8
BZN	1,02	2,2

Os resultados da tabela V permitem concluir que o íon bário tem maior tendência em permitir a formação da fase PZN perovskita do que o próprio íon chumbo, pois, tanto o fator de tolerância quanto a diferença de eletronegatividade média no caso das amostras em que há alguma substituição por bário, são maiores. Daí o aparecimento da fase perovskita nas amostras dopadas com bário.

Já nas amostras contendo o íon titânio substituindo o íon nióbio, não foi feito o cálculo do fator tolerância e da diferença de eletronegatividade média considerando a estrutura PZN perovskita, pois o íon nióbio tem estado de oxidação +5 e o íon titânio, +4, e isto não garante a estequiometria da composição Zn/Nb da estrutura perovskita. No entanto, fazendo uma aproximação grosseira, observa-se, na Tabela IV, que o íon titânio tem raio iônico menor que o íon nióbio, ocorrendo o mesmo para o valor da eletronegatividade. Isto permite concluir que o íon titânio não mostra a mesma tendência que o íon bário em estabilizar a estrutura perovskita. Daí a presença, apenas, da fase PZN pirocloro nas amostras dopadas com titânio.

A figura 16 ilustra os difratogramas das amostras de PZN não dopada e PZN dopadas com bário. Py denota a fase PZN pirocloro e Pe, a fase PZN perovskita. A figura 17 ilustra os difratogramas das amostras de PZN não dopada e PZN dopadas com titânio. Nota-se nestes difratogramas a ausência da fase perovskita.

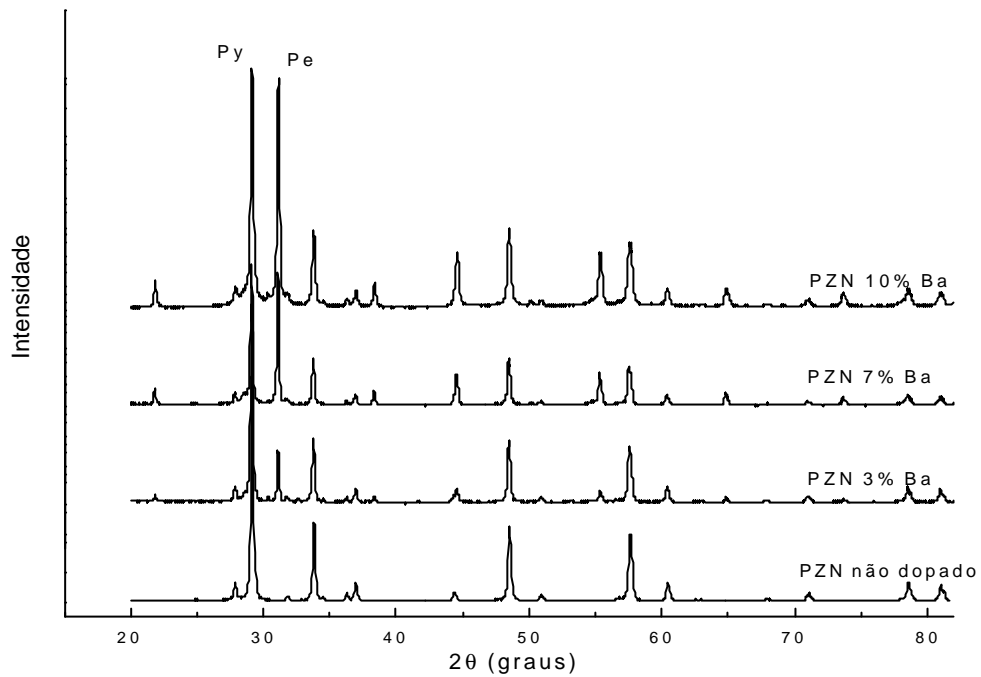


Figura 16: Difratograma das amostras de PZN não dopada e PZN dopadas com bário.

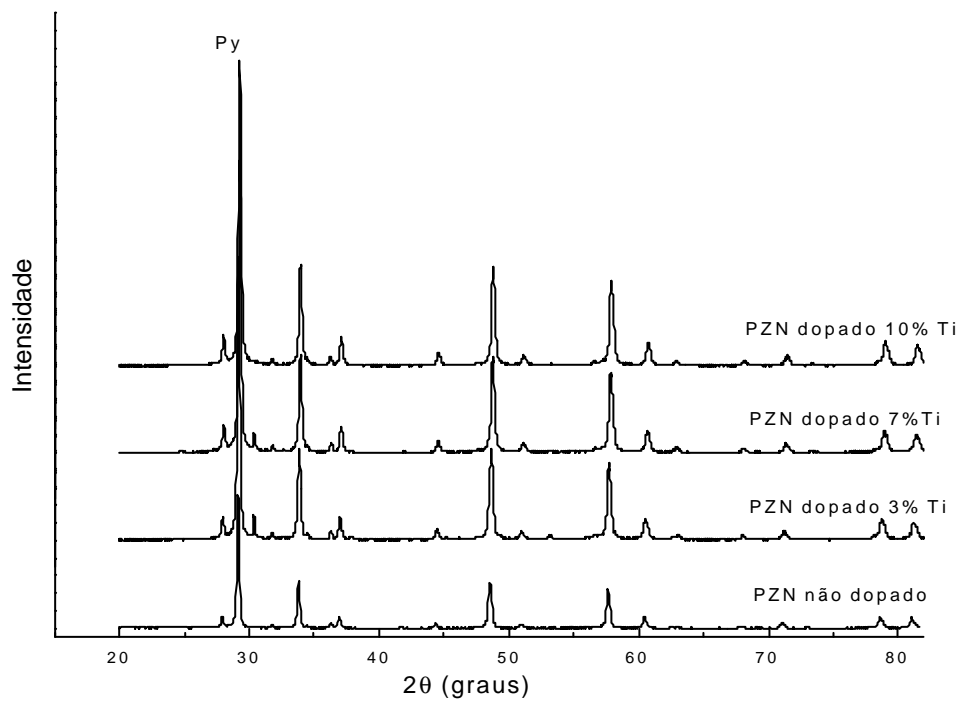


Figura 17. Difratograma das amostras de PZN não dopada e PZN dopadas com titânio.

V.2. Refinamento das estruturas, análise quantitativa de fases, distâncias interatômicas e estequiometria das fórmulas PZN perovskita e PZN pirocloro.

V.2.1. Modelos estruturais das fases presentes nas amostras de PZN dopadas com bário e com titânio.

Após a identificação das fases presentes nas amostras, foram adotados os seguintes modelos estruturais para os refinamentos de Rietveld.

V.2.1.1. PZN perovskita

- Fórmula: $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Zn}_{1/3})\text{O}_3$.
- JCPDS n.º 22-0663.
- Sistema cristalino: romboédrico - grupo espacial R3m, n.º 160
- Parâmetros da cela unitária:

Eixos hexagonais: $a = 5,7419 \text{ \AA}$; $c = 7,0471 \text{ \AA}$, $Z = 1$

Eixos romboédricos: $a = 4.06297 \text{ \AA}$, $\alpha = 89,92^\circ$, $Z = 3$

$d = 8,370 \text{ g/cm}^3$

As posições atômicas fracionárias dos átomos do PZN perovskita foram determinadas pelo método de Le Bail, descrito no Capítulo III, pág 73 e estão na tabela VI.

Tabela VI: Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) para a fase PZN perovskita.

átomo	x	y	z	sítio	f.o.
O	0,1678	0,33560	0,8333	9(b)	0,5
Pb	0	0	0,5	3(a)	0,16667
Nb	0	0	0,0	3(a)	0,11111
Zn	0	0	0,0	3(a)	0,05556

V.2.1.2. PZN pirocloro

- Fórmula: $\text{Pb}_{1,83}(\text{Nb}_{1,71}\text{Zn}_{0,29})\text{O}_{6,39}$.
- JCPDS n.º 34-0374.
- Sistema cristalino: cúbico - grupo espacial Fd3m, n.º 227.

- Parâmetros da cela unitária:

$$a = 10,6017 \text{ \AA}$$

$$Z = 8$$

$$d = 7,349 \text{ g/cm}^3$$

Tabela VII: Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) para a fase PZN pirocloro (baseado na estrutura do PMN pirocloro, Wakiya et al., 1993).

átomo	x	y	z	sítio	f.o.
O1	0,31750	0,125	0,125	48(f)	0,25
O2	0,375	0,375	0,375	8(b)	0,01625
Pb	0,5	0,5	0,5	16(d)	0,07625
Nb	0	0	0	16(c)	0,07125
Zn	0	0	0	16(c)	0,01208

IV.2.1.3. ZnO zincita

- JCPDS n.º 36-1451.
- Sistema cristalino: hexagonal - grupo espacial $P6_3mc$, n.º 186).
- Parâmetros da cela unitária:

$$a = 3,25 \text{ \AA}; c = 5,207 \text{ \AA}$$

$$Z = 2$$

$$d = 5,675 \text{ g/cm}^3.$$

Tabela VIII: Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) para a fase ZnO zincita (Hyde & Andersson, 1989, pág. 55).

átomo	x	y	z	sítio	f.o.
Zn	0,33333	0,66667	0,0	2(b)	0,16667
O	0,33333	0,66667	0,3825	2(b)	0,16667

IV.2.1.4. PbO massicote

- JCPDS n.º 05-0570.
- Sistema cristalino: ortorrômbico - grupo espacial Pbcm, n.º 57.
- Parâmetros da cela unitária:

$$a = 5,8931 \text{ \AA}; b = 5,4904 \text{ \AA}; c = 4,7528 \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$

$$d = 9,642 \text{ g/cm}^3$$

Tabela IX: Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) para a fase PbO massicote (Hill, 1985).

átomo	x	y	z	sítio	f.o.
Pb	0,22970	-0,1160	0,25	4(d)	0,5
O	-0,13470	0,09170	0,25	4(d)	0,5

IV.2.1.5. PbO litargírio

- JCPDS n.º 05-0561.
- Sistema cristalino: tetragonal - grupo espacial P4/nmm, n.º 129.
- Parâmetros da cela unitária:

$$a = 3,976 \text{ \AA}; c = 5,023 \text{ \AA}$$

$$Z = 2$$

$$d = 9,352 \text{ g/cm}^3$$

Tabela X: Átomos, posições atômicas, sítio e fator ocupação (f.o.) para a fase PbO litargírio (Hyde & Andersson, 1989, pág. 264).

átomo	x	y	z	sítio	f.o.
Pb	0,75000	-0,75000	0,23700	2(c)	0,125
O	-0,25000	0,25000	0,00	2(a)	0,125

V.2.2 Análise quantitativa de fases pelo método de Howard & Hill.

Nos difratogramas ilustrados na figura 16, observa-se que ocorre um aumento relativo das intensidades dos picos da fase PZN perovskita,

com relação as intensidades dos picos da fase PZN pirocloro, à medida em que aumenta a concentração de dopante.

A análise quantitativa de fases demonstra isto (Tabela XI). Na amostra de PZN puro são encontrados 93,82% em massa da fase pirocloro, na amostra PZN dopado com 3% de Ba são encontrados 71,56% em massa da fase pirocloro contra 16,3% em massa da fase perovskita, na amostra PZN dopado com 7% de Ba, 48,10% em massa da fase pirocloro contra 41,94% em massa da fase perovskita e na amostra de PZN dopado com 10% de Ba, 50,21% em massa da fase pirocloro e 41,70% da fase perovskita.

Esta análise quantitativa de fases ainda sugere que o dopante bário está ocupando o sítio do chumbo na estrutura perovskita e na estrutura pirocloro, pois isto explicaria a presença da fase PbO massicote e da fase PbO litargírio em todas as amostras, ou seja, o Ba^{2+} ocupa o sítio que deveria ser ocupado pelo Pb^{2+} , deixando-o livre para formar o PbO. Outra evidência é que o bário, ocupando o sítio do chumbo e tendo raio iônico efetivo ligeiramente maior [$r_{Ba^{2+}} = 1,60 \text{ \AA}$; $r_{Pb^{2+}} = 1,49$] (Tabela IV, pág. 89), provoca um ligeiro aumento do volume da cela unitária da estrutura pirocloro e da estrutura perovskita. E isto também é comprovado com o refinamento das estruturas cristalinas realizado (Tabela XIII, Tabela XIV, pág. 98 e 100, respectivamente). Nota-se ainda, em todos os casos, que não há formação de fase adicional contendo bário.

Tabela XI: Porcentagens, em massa, das fases encontradas nas amostras dopadas com bário.

amostra	PZN pirocloro	PZN perovskita	ZnO zincita	PbO massicote	PbO litargírio
PZN Não dopado	93,82(4)	ausente	6,18(1)	ausente	ausente
PZN 3% Ba	71,56(9)	16,3(1)	4,22(1)	3,62(1)	4,28(3)
PZN 7% Ba	48,10(2)	41,94(3)	1,46(1)	1,37(1)	7,12(3)
PZN 10% Ba	50,21(3)	41,70(6)	3,27(1)	1,13(1)	3,69(1)
PZN 7% Ba (sinterizado)	7,95(1)	86,03(1)	ausente	ausente	6,01(2)

A figura 18 ilustra a variação da quantidade da fase PZN pirocloro e PZN perovskita em função do aumento da quantidade do dopante bário.

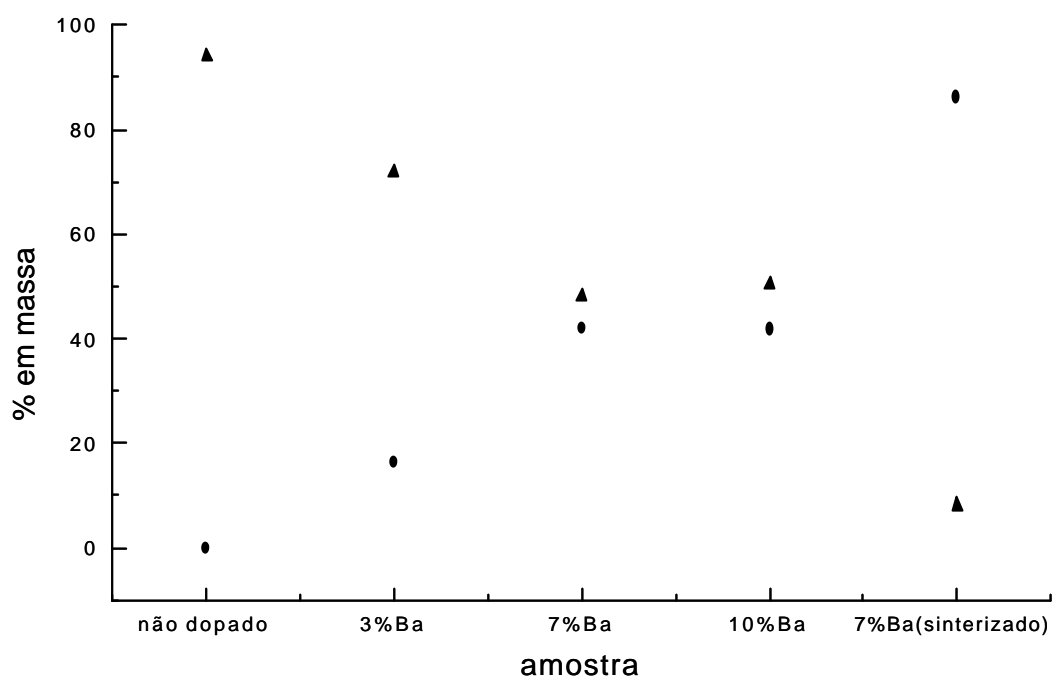


Figura 18: Quantidade das fases PZN pirocloro (▲) e PZN perovskita (●) em função do aumento da quantidade do dopante bário.

Nos difratogramas das amostras de PZN dopado com titânio ilustrados na figura 17, vê-se claramente que ocorre somente a formação da fase PZN pirocloro como fase majoritária.

Nos refinamentos das amostras dopadas com titânio considerou-se que o titânio ocupa o sítio do nióbio, isto fica claro na medida em que a análise quantitativa de fases (tabela XII) revela o aumento da quantidade da fase pirocloro em função do decréscimo da quantidade das fases ZnO e PbO, indicando que o titânio não desloca nem o íon chumbo, nem o íon zinco, pois estes são incorporados na estrutura do PZN pirocloro (notar a total ausência da fase PbO massicote na amostra dopada com 10% de titânio). Outro indicativo da ocupação do sítio do titânio é a diminuição do

dopante (Tabela XIII, pág. 98), pois o íon titânio, quando coordenado, possui raio iônico efetivo menor que o do íon nióbio - $r^{4+} = 0,605$, $r_{Nb} = 0,64$ Å

A figura 19 ilustra a variação da quantidade da fase PZN pirocloro em função do aumento da quantidade do dopante titânio.

amostras dopadas com titânio.

	PZN pirocloro		PbO massicote
PZN	93,82(4)	6,18(1)	
PZN3Ti	89,69(1)		4,01(1)
PZN7Ti		5,60(1)	1,14(1)
	94,45(1)	5,55(1)	

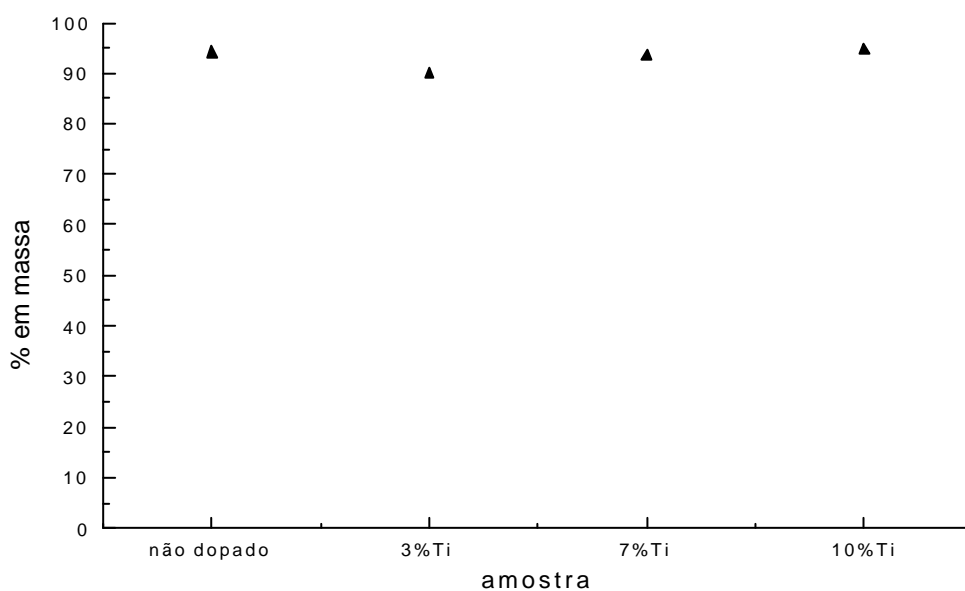


Figura 19: Quantidade da fase PZN pirocloro em função do aumento da quantidade do dopante titânio.

V.2.3. Variações nos parâmetros de cela da fases PZN pirocloro e PZN perovskita.

Ns tabelas XIII e XIV estão os parâmetros da cela unitária, o volume e a densidade da cela unitária da fase PZN pirocloro (cúbica) e da fase PZN perovskita (romboédrica convertida para eixos hexagonais), respectivamente, após o refinamento para as amostras pura e dopadas.

As figuras 20 e 21 ilustram a variação do volume da cela unitária da fase PZN pirocloro com o aumento da adição do dopante bário e titânio, respectivamente. Observa-se que o aumento da adição do dopante bário aumenta o volume da cela unitária da fase PZN pirocloro, sendo que o volume máximo ocorre para a adição de 7% e 10%. Nota-se também, que há redução do volume da cela unitária do PZN pirocloro da amostra sinterizada. Ao contrário das amostras de PZN dopadas com bário, o aumento da adição do dopante titânio somente faz diminuir o volume da cela unitária.

Tabela XIII: Parâmetros da cela unitária, volume e densidade da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN pura, dopadas com bário e dopadas com titânio.

amostra	a (Å)	V (Å ³)	d (g/cm ³)
PZN não dopado	10,6074(3)	1193,52(6)	7,335
PZN 3% Ba	10,6110(2)	1194,72(3)	7,231
PZN 7% Ba	10,6138(2)	1195,67(3)	7,211
PZN 10% Ba	10,6136(2)	1195,61(4)	7,160
PZN 7% Ba (sinterizado)	10,6071(2)	1193,42(4)	7,160
PZN 3% Ti	10,5912(2)	1188,04(3)	7,387
PZN 7% Ti	10,5715(2)	1181,45(3)	7,380
PZN 10% Ti	10,5585(2)	1177,10(3)	7,362

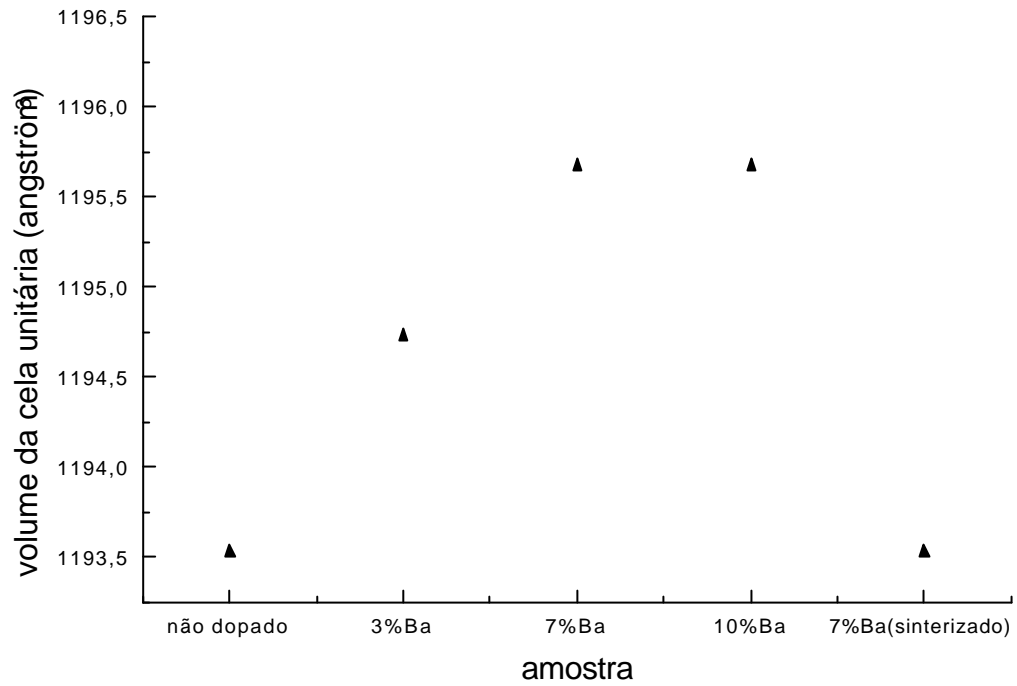


Figura 20: Variação do volume da célula unitária da fase PZN pirocloro com o aumento da adição do dopante bário.

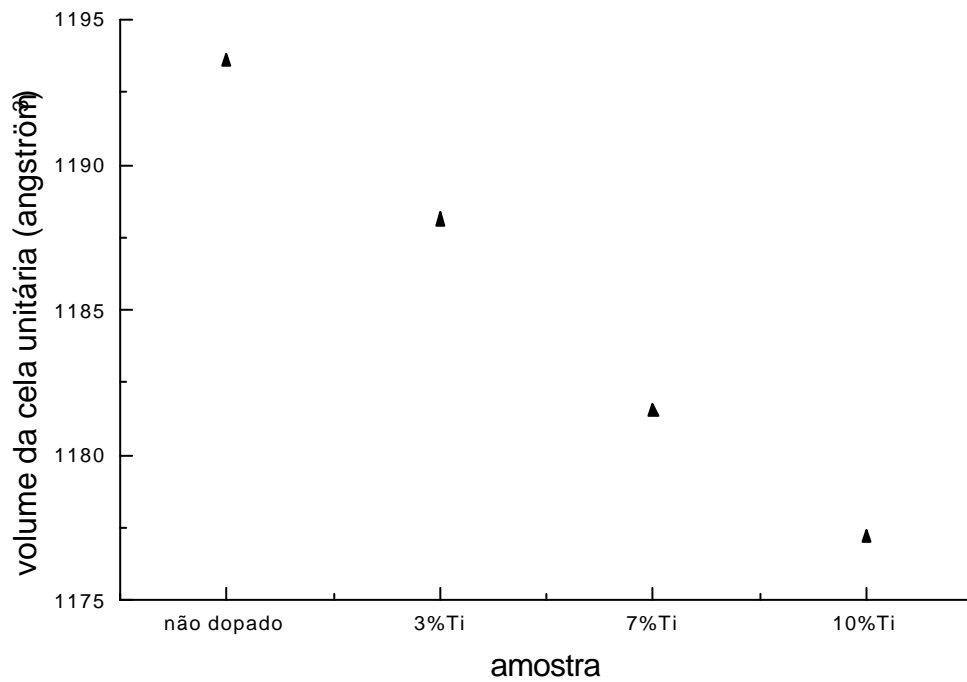


Figura 21: Variação do volume da célula unitária da fase PZN pirocloro com o aumento da adição do dopante titânio.

Tabela XIV: Parâmetros da cela unitária, volume e densidade da fase PZN perovskita presente nas amostras de PZN dopadas com bário.

amostra	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	d (g/cm ³)
PZN 3% Ba	5,746(3)	7,039(8)	201,3(3)	7,398
PZN 7% Ba	5,7471(3)	7,0444(9)	201,50(3)	7,365
PZN 10% Ba	5,750(1)	7,038(3)	201,5(1)	7,329
PZN 7% Ba (sinterizado)	5,747(*)	7,0351(*)	201,247(*)	7,459

O volume da cela unitária da fase PZN perovskita em função do aumento da adição do dopante bário está ilustrado na figura 22. Estatisticamente, dentro dos limites dos desvios padrões, nota-se que não há variação do volume da cela unitária com o aumento da adição do dopante bário.

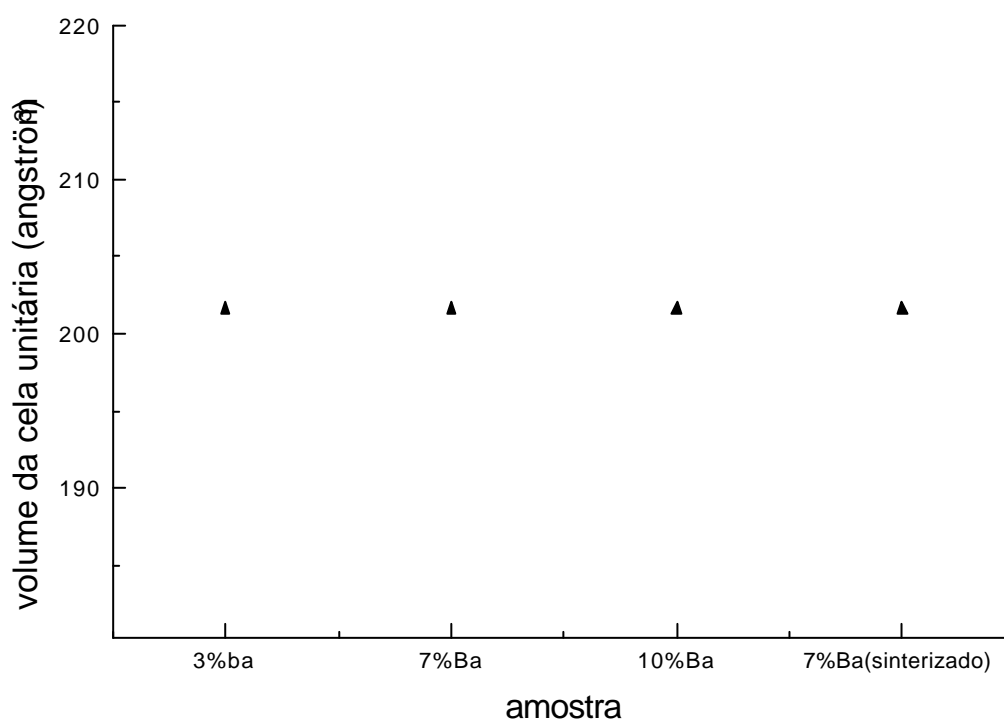


Figura 22: Volume da cela unitária da fase PZN perovskita em função do aumento da adição do dopante bário.

V.2.4. Cálculo da distância entre o sítio ocupado pelos íons Zn^{2+}/Nb^{5+} e o centro do poliedro de coordenação desses íons na perovskita PZN.

Foram refinadas as posições atômicas x e y do íon oxigênio, e z dos íons chumbo/bário (ocupando o mesmo sítio cristalográfico) e nióbio/zinco (ocupando o mesmo sítio cristalográfico).

Durante os refinamentos das posições atômicas dos íons da fase PZN perovskita, em todas amostras contendo bário, verificou-se alta correlação entre essas posições e os parâmetros da cela unitária, fator escala e parâmetro de vibração térmica isotrópico. Isto provocou oscilações nos refinamentos. A partir dessa observação, adotou-se a seguinte estratégia de refinamento: (i) refinaram-se as posições, mantendo-se fixos os demais parâmetros (parâmetros de cela, fator ocupação, parâmetros da largura total a meia altura, parâmetros da porcentagem de Lorentz da função pseudo-Voigt, e parâmetro global de temperatura) e, (ii) refinaram-se todos parâmetros exceto as posições atômicas.

Os resultados desses refinamentos estão nas tabelas XV e XVI.

Tabela XV: Resultado do refinamento das posições atômicas x e y do íon O^{2-} da fase PZN perovskita.

amostra	O^{2-} (x)	O^{2-} (y)
PZN 3% Ba	0,147(7)	0,294(7)
PZN 7% Ba	0,150(3)	0,301(3)
PZN 10% Ba	0,141(3)	0,283(3)
PZN 7% Ba (sinterizado)	0,144(2)	0,288(2)

Tabela XVI: Resultado do refinamento da posição z dos íons Pb^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} e Nb^{4+} da fase PZN perovskita.

amostra	Pb^{2+} (z)	Ba^{2+} (z)	Zn^{2+} (z)	Nb^{4+} (z)
PZN 3% Ba	0,535(4)	0,535(4)	0,032(7)	0,032(7)
PZN 7% Ba	0,547(2)	0,547(2)	0,045(3)	0,045(3)
PZN 10% Ba	0,528(1)	0,528(1)	0,027(3)	0,027(3)
PZN 7% Ba (sinterizado)	0,5328(8)	0,5328(8)	0,027(3)	0,027(3)

Considerando que, para os refinamentos de Rietveld das amostras contendo a fase PZN perovskita, foram adotados eixos hexagonais, fizeram-se as operações de simetria para localizar as posições equivalentes do íon oxigênio no poliedro de coordenação. Estas posições estão na tabela XVII.

Tabela XVII: Posições equivalentes do íon oxigênio obtidas aplicando-se as operações de simetria do grupo espacial, considerando os eixos hexagonais.

	PZN 3% Ba	PZN 7% Ba
	x, y, z	x, y, z
O ²⁻ (1)	-0,186; -0,373; 0,167	-0,183; -0,366; 0,167
O ²⁻ (2)	-0,186; 0,186; 0,167	-0,183; 0,183; 0,167
O ²⁻ (3)	0,373; 0,186; 0,167	0,366; 0,183; 0,167
O ²⁻ (4)	0,147; 0,294; -0,167	0,150; 0,301; -0,167
O ²⁻ (5)	0,147; -0,147; -0,167	0,150; -0,150; -0,167
O ²⁻ (6)	-0,294; -0,147; -0,167	-0,301; -0,150; -0,167
	PZN 10% Ba	PZN 7% Ba (sinterizado)
	x, y, z	x, y, z
O ²⁻ (1)	-0,192; -0,384; 0,167	-0,189; -0,379; 0,167
O ²⁻ (2)	-0,192; 0,192; 0,167	-0,189; 0,189; 0,167
O ²⁻ (3)	0,384; 0,192; 0,167	0,379; 0,189; 0,167
O ²⁻ (4)	0,141; 0,283; -0,167	0,144; 0,288; -0,167
O ²⁻ (5)	0,141; -0,141; -0,167	0,144; -0,144; -0,167
O ²⁻ (6)	-0,283; -0,141; -0,167	-0,288; -0,144; -0,167

Com as posições equivalentes geradas, desenhou-se o poliedro de coordenação dos íons Zn²⁺/Nb⁵⁺, com o objetivo de melhorar a visualização das posições atômicas. A figura 23 ilustra o poliedro de coordenação obtido, no qual os números indicam os íons oxigênios da tabela VII, CQ, o centro do poliedro de coordenação e, B, o sítio ocupado pelos íons Zn²⁺/Nb⁵⁺.

Tomando as posições atômicas (z) refinadas dos íons Zn²⁺/Nb⁵⁺, calculou-se a distância entre o sítio B e CQ, a qual está relacionada às

propriedades eletrostrictivas da cerâmica PZN. Estas distâncias estão na tabela XVIII.

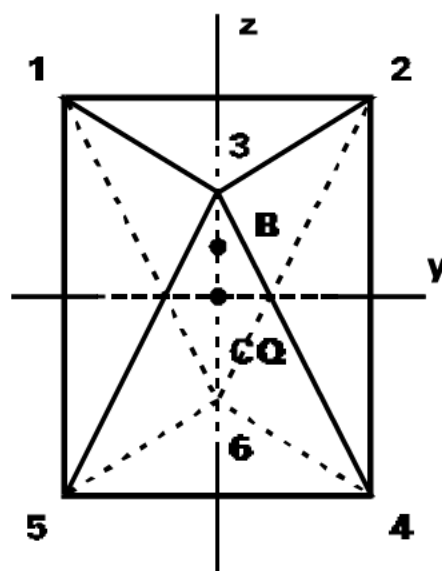


Figura 23: Poliedro de coordenação dos íons Zn^{2+}/Nb^{5+} da perovskita PZN. CQ é o centro do poliedro de coordenação e B é o sítio ocupado pelos íons Zn^{2+}/Nb^{5+} .

Tabela XVIII: Distância entre o sítio B e o centro das cargas negativas, CQ.

distância	PZN 3% Ba	PZN 7% Ba	PZN 10% Ba	PZN 7% Ba (sinterizada)
$Zn^{2+}/Nb^{5+} - CQ$	0,23(5) Å	0,32(2) Å	0,19(2) Å	0,19(1) Å

Conclui-se, então, que a maior distância entre B e CQ, ocorre para a amostra dopada com 7% molar de bário. Embora não exista termo de comparação, a tabela mostra a distância entre B e CQ para a amostra sinterizada.

Na tabela XIX está a única posição refinável da estrutura da fase PZN pirocloro. Como esta fase degrada as propriedades dielétricas da cerâmica PZN, não houve interesse em calcular distâncias interatômicas a partir dessas posições refinadas.

Tabela XIX: Resultado do refinamento da posição x do íon oxigênio O1 da

amostra	posição x do íon O ²⁻ (O1)
PZN não dopado	0,312(1)
PZN 3% de bário	0,316(1)
PZN 7% de bário	0,318(1)
PZN 10% de bário	0,313(1)
PZN 7% de bário (sinterizado)	0,323(3)
PZN 3% de titânio	0,3157(6)
PZN 7% de titânio	0,3140(6)
PZN 10% de titânio	0,3136(6)

V.2.5. Estequiometrias das fórmulas do PZN perovskita e PZN pirocloro.

Considerando que ocorre substituição do íon chumbo pelo íon bário nas fases PZN perovskita e PZN pirocloro das amostras dopadas com bário, refinaram-se os fatores ocupação dos íons Pb²⁺ e Ba²⁺ em ambas as estruturas. Os resultados estão na tabela XX.

Nas amostras dopadas com titânio, o íon titânio substitui o íon nióbio. Nesse caso, refinaram-se os fatores ocupação desses íons (Tabela XXI).

Tabela XX: Resultados dos refinamentos dos fatores ocupação dos íons Pb²⁺ e Ba²⁺, presentes nas fases PZN perovskita e PZN pirocloro das amostras de PZN dopadas com bário.

amostra	PZN perovskita		PZN pirocloro	
	Pb ²⁺	Ba ²⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺
PZN 3% Ba	0,0724(18)	0,0942(18)	0,071(1)	0,005(1)
PZN 7% Ba	0,0665(10)	0,1001(10)	0,068(2)	0,010(2)
PZN 10% Ba	0,0648(9)	0,1019(9)	0,068(1)	0,009(1)
PZN 7% Ba (sinterizado)	0,077(1)	0,089(1)	0,067(5)	0,009(5)

Tabela XXI: Resultados dos refinamentos dos fatores ocupação dos íons Nb^{5+} e Ti^{4+} , presentes nas fases pirocloro das amostras de PZN dopadas com titânio.

amostra	PZN pirocloro	
	Nb^{5+}	Ti^{4+}
PZN 3% Ti	0,0711(*)	0,0018(*)
PZN 7% Ti	0,0665(5)	0,0068(5)
PZN 10% Ti	0,0629(5)	0,0105(5)

(*) fator ocupação não refinado, pois o fator ocupação do íon titânio apresentou, após tentativa de refinamento, valor negativo.

Na tabela XII estão as estequiometrias, sugeridas pelos resultados dos refinamentos dos fatores ocupação, das fórmulas do PZN perovskita e PZN pirocloro presentes nas amostras dopadas com bário.

Tabela XXII: Estequiometria das fases PZN perovskita e PZN pirocloro, sugerida pelos resultados dos refinamentos dos fatores ocupação das amostras de PZN dopadas com bário.

	PZN perovskita	PZN pirocloro
PZN 3% Ba	$\text{Pb}_{0,4343(18)}\text{Ba}_{0,5651(18)}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$\text{Pb}_{1,70(5)}\text{Ba}_{0,12(5)}(\text{Zn}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$
PZN 7% Ba	$\text{Pb}_{0,3989(10)}\text{Ba}_{0,6006(10)}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$\text{Pb}_{1,64(4)}\text{Ba}_{0,13(4)}(\text{Zn}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$
PZN 10% Ba	$\text{Pb}_{0,3887(9)}\text{Ba}_{0,6113(9)}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$\text{Pb}_{1,70(2)}\text{Ba}_{0,12(2)}(\text{Zn}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$
PZN 7% Ba (sint.)	$\text{Pb}_{0,46(1)}\text{Ba}_{0,53(1)}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	$\text{Pb}_{1,70(1)}\text{Ba}_{0,12(1)}(\text{Zn}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$

Com o objetivo de comprovar a estequiometria sugerida na tabela XXII, calculou-se a porcentagem total, em mol, de chumbo e bário presentes nas amostras dopadas com bário. O procedimento envolveu a quantidade de pó preparada, a porcentagem em massa de cada fase presente na amostra e a estequiometria sugerida. Na amostra de PZN dopada com 3% molar de bário, encontrou-se 89,45% molar de chumbo, contra 10,55% molar de bário substituído. Considerando que, nesta

amostra, foram incluídos, durante a preparação, apenas 3% molar de bário, acredita-se que a diferença reside no fato de que, durante a calcinação (850°C/2h), pode ter havido perda de chumbo por volatilização, assim como parte do chumbo pode estar na condição de amorfo. Nota-se que nas demais amostras esta diferença também ocorre, pois na amostra dopada com 7% molar, encontrou-se 77,64% molar de chumbo contra 22,36% molar de bário substituído e, na amostra dopada com 10%, 76,53% molar de chumbo contra 23,47% molar de bário substituído. A maior discrepância no entanto, ocorreu para a amostra sinterizada (1000°C/1h) de PZN dopado com 7% molar de bário, nela encontrou-se 61,16% molar de chumbo contra 38,84% molar de bário substituído. Isto pode ser um indicativo de que uma grande quantidade de chumbo sofreu volatilização.

Na tabela XXIII estão as estequiometrias, sugeridas pelos resultados dos refinamentos dos fatores ocupação, da fórmula do PZN pirocloro presentes nas amostras dopadas com titânio.

Tabela XXIII: Estequiometria da fase PZN pirocloro, sugerida pelos resultados dos refinamentos dos fatores ocupação das amostras de PZN dopadas com titânio.

	PZN pirocloro
PZN 3% Ti	$\text{Pb}_{1,83}(\text{Nb}_{1,7076(3)}\text{Ti}_{0,0432(3)}\text{Zn}_{0,29})\text{O}_{6,39}$
PZN 7% Ti	$\text{Pb}_{1,83}(\text{Nb}_{1,597(5)}\text{Ti}_{0,1633(5)}\text{Zn}_{0,29})\text{O}_{6,39}$
PZN 10% Ti	$\text{Pb}_{1,83}(\text{Nb}_{1,5107(5)}\text{Ti}_{0,2522(5)}\text{Zn}_{0,29})\text{O}_{6,39}$

Nas amostras dopadas com titânio é pequena a diferença entre a estequiometria sugerida e a porcentagem molar calculada dos íons nióbio e titânio. Encontrou-se, 90,7% molar de nióbio contra 9,3% molar de titânio substituído na amostra de PZN dopado com 7% molar de titânio. Para amostra dopada com 10% molar de titânio; 85,7% molar de nióbio contra 14,3% molar de titânio substituído.

V.2.6. Indicadores da qualidade dos refinamentos

A tabela XXIV mostra os indicadores dos refinamentos, R_P , R_{WP} , R_E (Rietveld, 1969; Young & Wiles, 1982; Jansen et al., 1994) e $S = R_{WP}/R_E$, para as amostras de PZN não dopada, dopadas com bário e dopadas com titânio. Nota-se que os índices S, embora um pouco alto para a amostras dopadas com 3% e 10% de bário e para as amostras dopadas com titânio, são aceitáveis. O índice d, da estatística de Durbin & Watson (1950, 1951) determina o grau de correlação serial do refinamento. Os valores obtidos aqui indicam que os desvios padrão obtidos são superestimados, e não representam a precisão que seria obtida se novas coletas de dados de difração de raios X fossem realizadas com a mesma amostra (Hill & Madsen, 1986; Hill & Flack, 1987).

Tabela XXIV: Indicadores dos refinamentos das amostras de PZN pura, dopadas com bário e dopadas com titânio.

amostra	R_P (%)	R_{WP} (%)	R_E (%)	S	d
PZN não dopado	7,25	10,44	7,92	1,31	1,12
PZN 3% Ba	7,06	9,78	6,11	1,60	1,00
PZN 7% Ba	7,54	10,26	8,44	1,22	1,09
PZN 10% Ba	7,06	9,78	6,11	1,60	0,69
PZN 3% Ti	6,83	9,81	5,97	1,64	0,57
PZN 7% Ti	6,78	9,65	5,81	1,66	0,57
PZN 10% Ti	6,45	9,23	5,77	1,60	0,53
PZN 7% Ba (sinterizado)	7,55	10,15	6,07	1,67	0,52

O índice R de Bragg (R_B), indicador da qualidade do refinamento da estrutura de cada fase, em particular para as fases PZN perovskita e PZN pirocloro, está na tabela XXV. Os baixos índices R_B das estruturas do PZN perovskita e PZN pirocloro, demonstram que o modelo estrutural obtido no final do refinamento está bom. O índice de 10,36% para a amostra de PZN pirocloro, presente na amostra sinterizada dopada com

7% de bário, deve-se ao fato de que, nesta amostra, esta fase está presente em uma quantidade muito pequena, o que dificultou o ajuste dos parâmetros não estruturais, como os da FWHM (ver tabela XI, pág. 95).

Tabela XXV: Índice R_B da qualidade do refinamento da estrutura das fases PZN perovskita e PZN pirocloro presentes nas amostras.

amostra	R_B	
	PZN perovskita	PZN pirocloro
PZN não dopado	ausente na amostra	3,16
PZN 3% Ba	4,47	3,51
PZN 7% Ba	4,22	3,14
PZN 10% Ba	4,47	4,54
PZN 3% Ti	ausente na amostra	4,26
PZN 7% Ti	ausente na amostra	4,20
PZN 10% Ti	ausente na amostra	4,30
PZN 7% Ba (sinterizado)	4,14	10,36

V.2.7. Gráficos de Rietveld

As figuras de 24 a 31 mostram os gráficos de Rietveld dos refinamentos realizados com as amostras de PZN não dopada, dopadas com bário e dopadas com titânio. Nos gráficos, as barras verticais representam as reflexões de Bragg das fases presentes nas amostras. Entre essas barras e o perfil do difratograma observa-se a linha que fornece a diferença entre o perfil calculado e o perfil observado. Gráficos semelhantes a esses são gerados quando se refinam as amostras e servem como um indicador qualitativo visual do ajuste do perfil de difração.

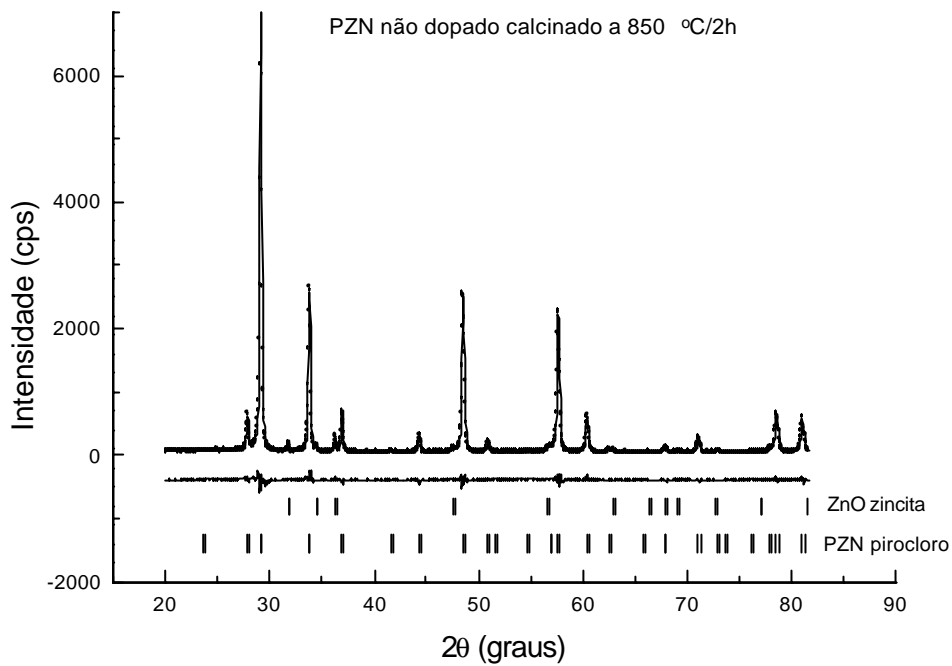


Figura 24: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra não dopada.

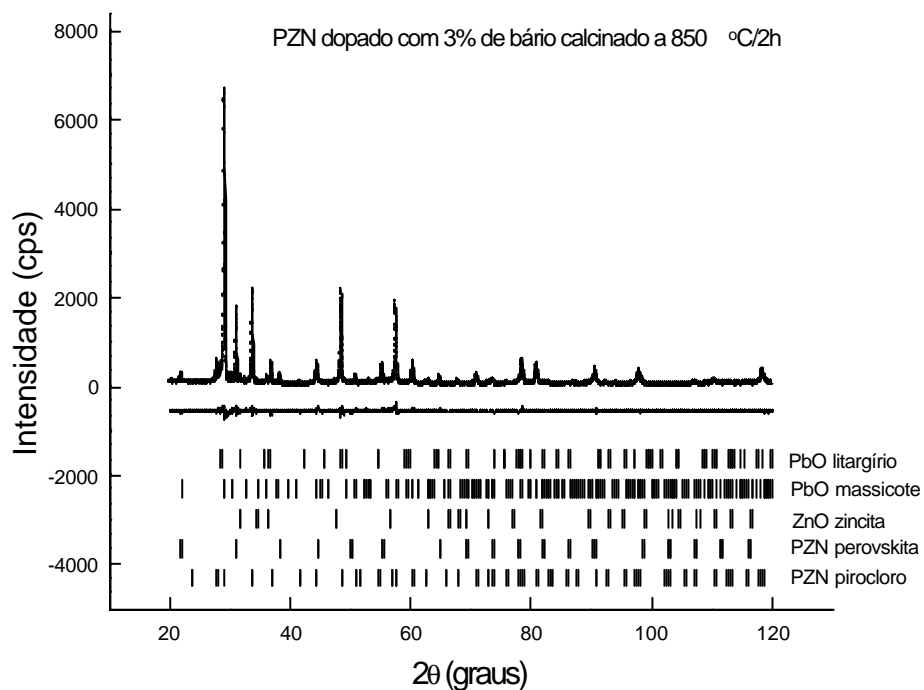


Figura 25: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 3% de bário.

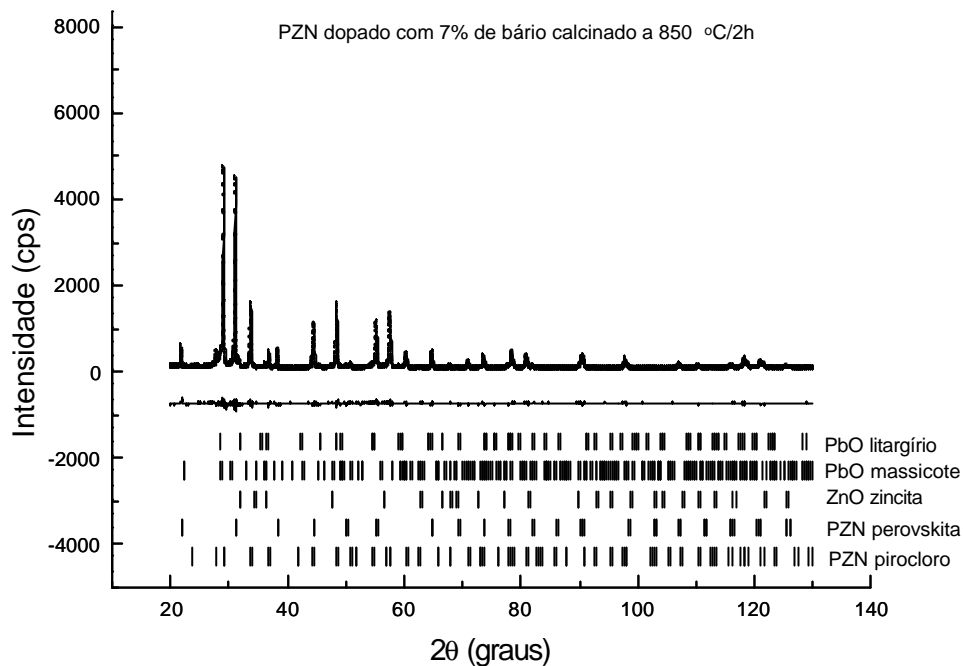


Figura 26: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 7% de bário.

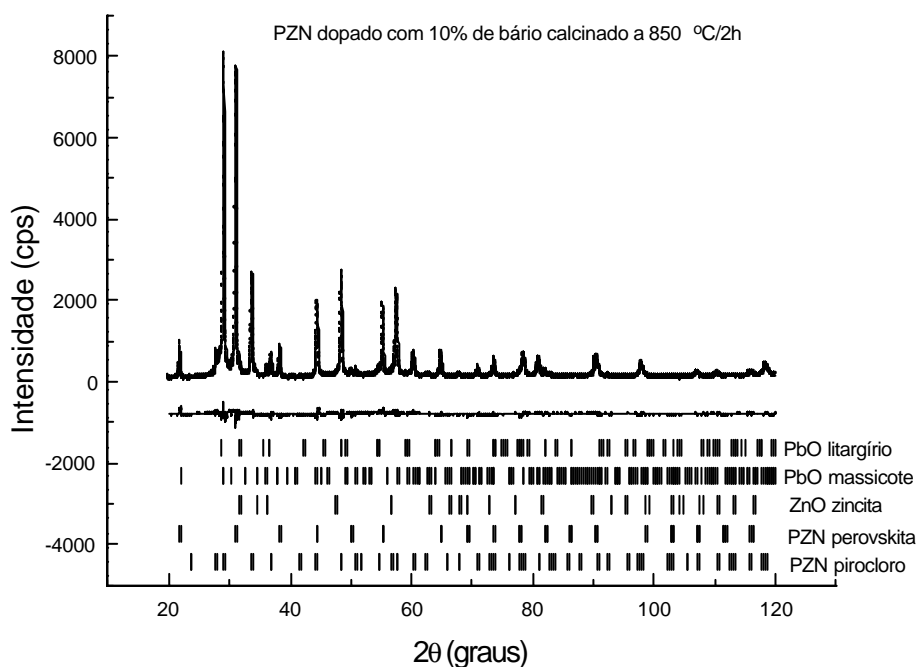


Figura 27: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 10% de bário.

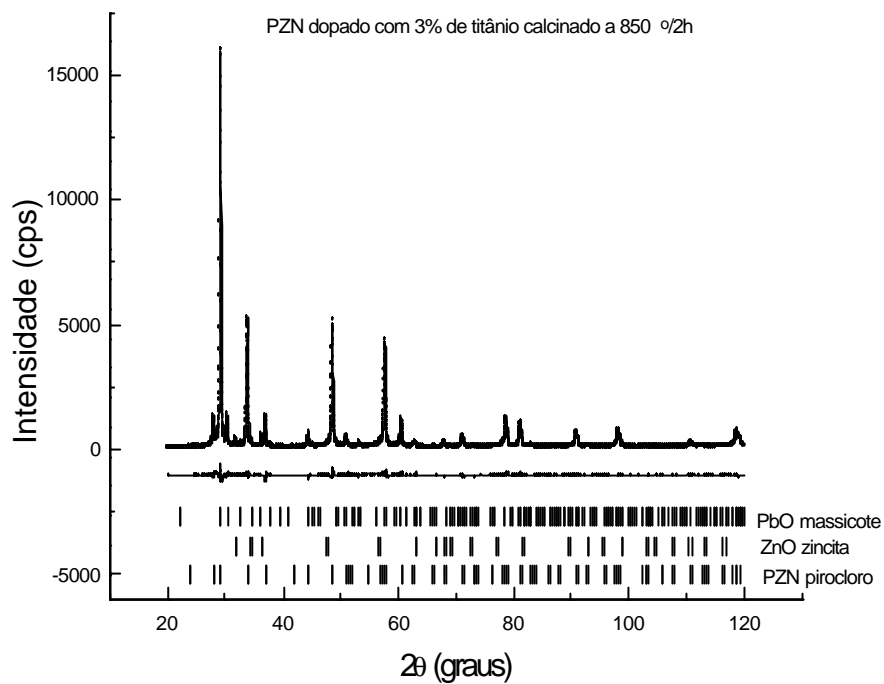


Figura 28: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 3% de titânio.

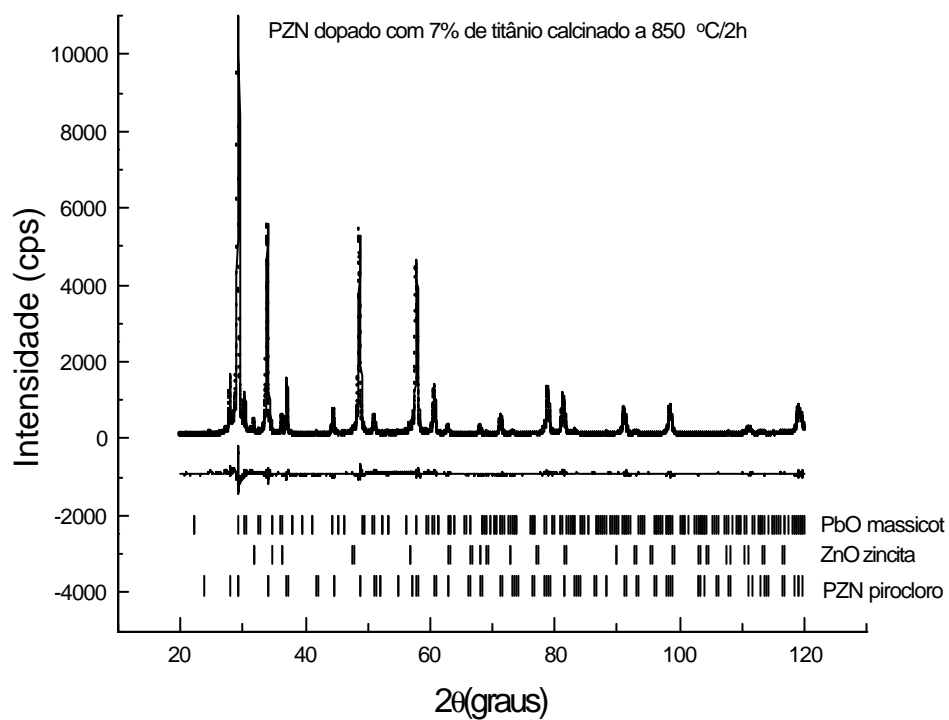


Figura 29: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 7% de titânio.

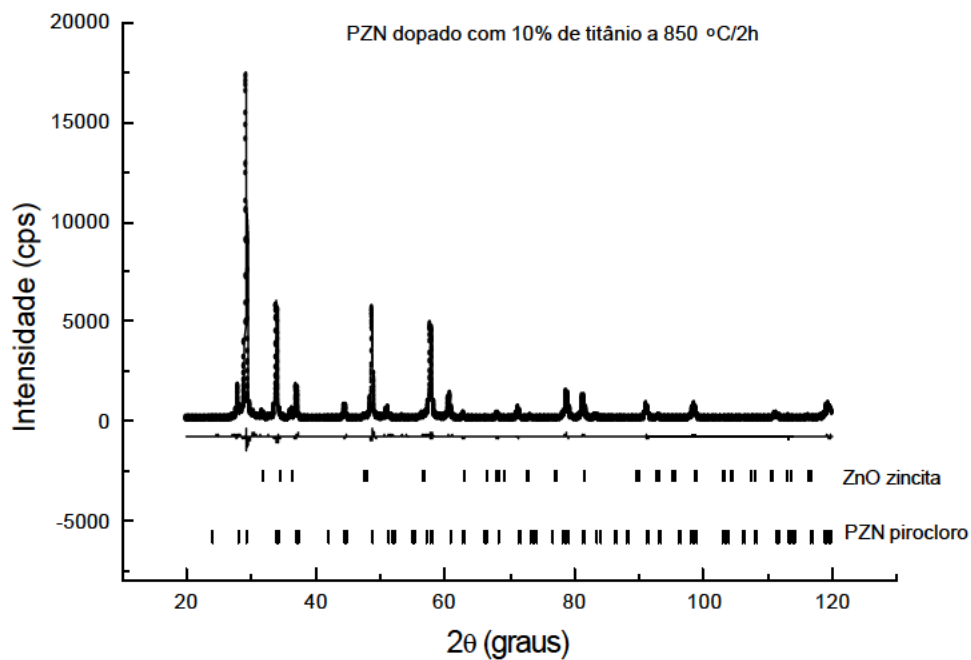


Figura 30: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 10% de titânio.

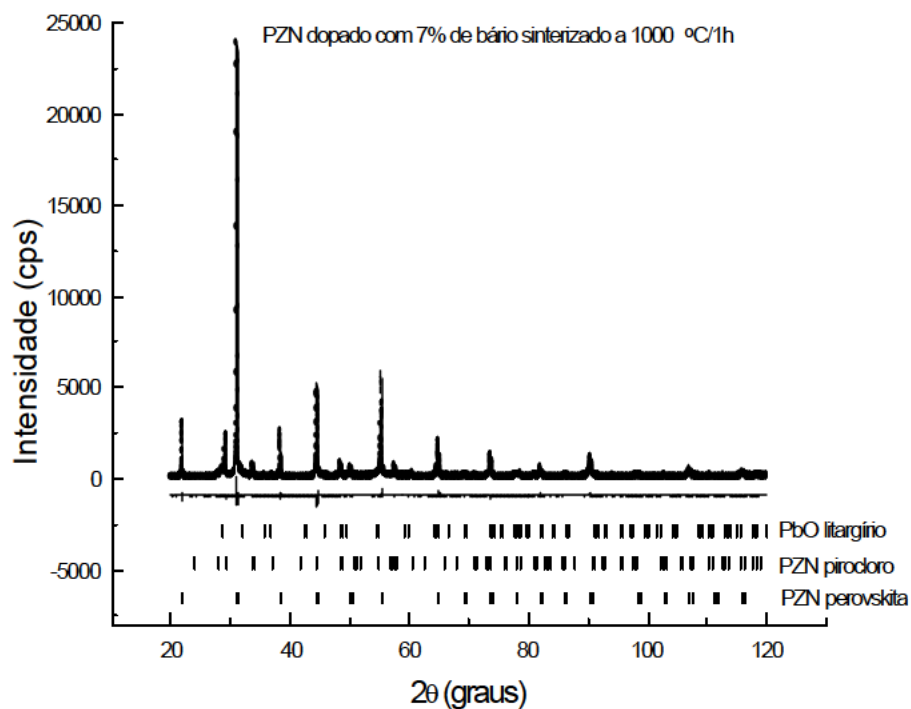


Figura 31: Gráfico de Rietveld do refinamento da amostra de PZN dopada com 7% de bário, sinterizado a 1000°C/1h.

V.3. Ajuste do perfil dos picos de difração

As tabelas de (XXVI a XXXVII), mostram os resultados dos ajustes dos picos de difração das fases presentes nas amostras. No entanto, deve-se considerar que este ajuste de picos não leva em consideração (i) a estrutura das fases presentes, (ii) que as amostras analisadas apresentaram contribuições de várias fases para um mesmo pico de difração (sobreposição de picos) e (iii) que alguns picos de difração são de baixa intensidade.

Nas tabelas, FWHM (do inglês, full width at half maximum) significa largura total a meia altura dos picos de difração.

Tabela XXVI: Dados do padrão carbeto de tungstênio (WC). Contribuição para o alargamento instrumental.

h k l	posição (°)	FWHM (°)	β (°)	d (Å)	%Gauss	R%
0 0 1	31.533	0.1146	0.14322	2.83489	51.68	3.128
0 1 0	35.668	0.1124	0.14187	2.51515	50.83	3.372
0 1 1	48.321	0.1136	0.14704	1.88197	43.50	4.971
1 1 0	63.660	0.1230	0.14962	1.45280	57.74	4.455
0 0 2	65.794	0.1182	0.15495	1.41821	41.98	5.297
1 1 1	73.119	0.1287	0.15532	1.29317	60.05	3.721
0 2 0	75.492	0.1235	0.15621	1.25829	44.27	3.524
0 1 2	77.127	0.1264	0.16232	1.23565	46.06	4.036
0 2 1	84.080	0.1358	0.17749	1.15028	35.57	3.420
1 1 2	98.727	0.1495	0.19633	1.01506	30.65	4.018
1 2 0	108.135	0.1680	0.21583	0.95131	36.26	3.451
0 0 3	109.813	0.1643	0.21464	0.94142	40.49	6.031
1 2 1	117.297	0.1831	0.24805	0.90198	23.94	3.598
0 1 3	120.934	0.1887	0.25314	0.88531	54.38	4.550

Tabela XXVII: Dados da fase pirocloro da amostra PZN não dopado, Contribuição para a largura integral.

h k l	posição (°)	FWHM (°)	β (°)	d (Å)	%Gauss	R%
1 1 3	27,892	0,1906	0,25058	3,19611	19,12	6,209
2 2 2	29.153	0.1909	0.26358	3.06061	31.52	2.406
0 0 4	33.787	0.1964	0.27316	2.65073	28.92	3.803
1 3 3	36.921	0.2042	0.28015	2.43256	30.30	6.531
1 1 5	44.358	0.1727	0.25000	2.04045	1.99	11.58
0 4 4	48.523	0.1884	0.27507	1.87459	17.50	3.660
1 3 5	50.910	0.2349	0.31730	1.79217	38.66	3.660
2 2 6	57.601	0.2006	0.29051	1.59887	19.24	4.559
4 4 4	60.420	0.2151	0.29764	1.53085	31.35	4.559
2 6 6	78,563	0,2455	0,35120	1,21662	6,81	9,523
0 4 8	81,019	0,2372	0,33226	1,18582	0,29	6,808

Tabela XXVIII: Dados da fase perovskita da amostra PZN dopado com 3% molar de bário. Contribuição para a largura integral.

h k l	posição (°)	FWHM (°)	β (°)	d (Å)	%Gauss	R%
1 0 1	21,840	0,1499	0,19391	4,06611	16,55	11,91
1 1 0	31,080	0,1562	0,20343	2,87513	26,23	3,129
0 1 2	31,100	0,1279	0,17664	2,87333	10,59	3,129
0 2 1	38,322	0,1828	0,20886	2,34681	53,39	21,78
2 0 2	44,550	0,1735	0,20608	2,03212	68,00	7,299
1 0 4	55,364	0,2736	0,29463	1,65806	94,62	7,628
0 2 4	64,841	0,3143	0,37119	1,43675	43,78	21,72

Tabela XXIX: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 3% molar de bário. Contribuição para a largura integral.

h k l	posição ($^{\circ}$)	FWHM ($^{\circ}$)	β ($^{\circ}$)	d (Å)	%Gauss	R%
1 1 3	27,859	0,2107	0,23631	3,19979	66,74	8,352
2 2 2	29,120	0,1703	0,19671	3,06404	78,56	5,374
0 0 4	33,742	0,1886	0,25928	2,65417	16,16	3,118
1 3 3	36,887	0,2350	0,28757	2,43478	17,63	8,055
0 4 4	48,475	0,2014	0,26780	1,87634	22,01	3,292
2 2 6	57,564	0,2405	0,31265	1,59983	28,76	3,492
4 4 4	60,380	0,2290	0,29161	1,53177	39,47	9,504
2 6 6	78,500	0,4167	0,49324	1,21744	53,17	22,25
0 4 8	80,965	0,3792	0,46331	1,18648	31,71	17,74
4 4 8	90,660	0,5832	0,68681	1,08312	53,10	17,58
2 2 10 6 6 6	97,940	0,5498	0,61411	1,02109	53,50	21,27

Tabela XXX: Dados da fase perovskita da amostra PZN dopado com 7% molar de bário. Contribuição para a largura integral.

h k l	posição ($^{\circ}$)	FWHM ($^{\circ}$)	β ($^{\circ}$)	d (Å)	%Gauss	R%
1 0 1	21,824	0,1633	0,19794	4,06916	45,48	6,224
0 1 2	31,080	0,1495	0,16380	2,87513	92,62	5,292
0 0 3	38,320	0,2733	0,32577	2,34693	25,91	6,099
2 0 2	44,520	0,1649	0,22935	2,03342	15,26	4,468
1 0 4	55,320	0,2500	0,29003	1,65929	53,17	15,74
0 2 4	64,820	0,2402	0,31142	1,43716	10,12	5,819
2 1 4	73,620	0,2981	0,34830	1,28559	53,73	20,67

Tabela XXXI: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 7% molar de bário. Contribuição para a largura integral.

h k l	posição ($^{\circ}$)	FWHM ($^{\circ}$)	β ($^{\circ}$)	d (Å)	%Gauss	R%
1 1 3	27,842	0,1763	0,21800	3,20172	33,49	11,92
2 2 2	29,100	0,1864	0,24077	3,06610	42,28	12,72
0 0 4	33,720	0,2076	0,27388	2,65583	31,16	13,92
1 3 3	36,866	0,1811	0,22982	2,43609	11,88	7,913
0 4 4	48,460	0,1915	0,24641	1,87690	38,71	4,908
2 2 6	57,528	0,1952	0,27771	1,60073	17,78	3,828
4 4 4	60,360	0,2833	0,32356	1,53223	53,17	18,15
2 6 6	78,480	0,2668	0,31564	1,21770	51,82	23,01
0 4 8	80,940	0,2397	0,27220	1,18678	70,61	10,75
4 4 8	90,640	0,6494	0,74544	1,08331	52,78	22,49
2 2 10 6 6 6	97,900	0,3813	0,42482	1,02141	56,57	19,69

Tabela XXXII: Dados da fase perovskita da amostra PZN dopado com 10% molar de bário. Contribuição para a largura integral.

h k l	posição ($^{\circ}$)	FWHM ($^{\circ}$)	β ($^{\circ}$)	d (Å)	%Gauss	R%
1 0 1	21.860	0.1959	0,24714	4.06246	41.28	5.520
0 1 2	31,120	0,2071	0,25015	2,87153	64,80	2,764
0 0 3	38,350	0,2354	0,28075	2,34517	54,05	6,252
2 0 2	44,567	0,2416	0,33879	2,03136	20,76	10,93
0 2 4	64,840	0,5170	0,59430	1,43677	55,41	6,106
3 1 2	73,620	0,4168	0,46442	1,28559	53,75	26,87

Tabela XXXIII: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 10% molar de bário. Contribuição para a largura integral.

h k l	posição (°)	FWHM (°)	β (°)	d (Å)	%Gauss	R%
1 1 3	27,888	0,2193	0,23340	3,19656	99,82	13,04
2 2 2	29.140	0.2265	0,26726	3.06198	72.85	5.432
0 0 4	33.764	0.2425	0,31744	5.65246	24.60	2.954
1 3 3	36.921	0.2675	0,31457	2.43257	46.34	11.25
0 4 4	48,498	0,2708	0,34147	1,87551	30,23	3,154
2 2 6	57,560	0,2790	0,36756	1,59992	22,10	3,443
4 4 4	60,387	0.3851	0,42753	1,53160	78,91	15,93
2 6 6	78,530	0,4067	0,46592	1,21705	57,09	14,78
0 4 8	80,960	0,5167	0,57915	1,18654	60,27	20,10
4 4 8	90,660	0,7371	0,83602	1,08312	52,76	23,48
2 2 10 6 6 6	97,920	0,7500	0,83781	1,02125	53,17	24,75

Tabela XXXIV: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 3% de titânio. Contribuição para a largura integral.

h k l	posição (°)	FWHM (°)	β (°)	d (Å)	%Gauss	R%
1 1 3	27.936	0.2092	0.26768	3.19110	23.31	4.45
2 2 2	29.200	0.1856	0.25212	3.05583	17.71	2.174
0 0 4	33.831	0.2214	0.29732	2.64734	18.93	1.424
1 3 3	37,016	0,2619	0,31526	2,42654	31,70	3,639
1 1 5 3 3 3	44,449	0,2996	0,36204	2,03651	12,02	7,619
0 4 4	48.597	0.2420	0.31225	1.87194	26.87	2.009
1 3 5	57,985	0,2842	0,32983	1,78972	49,52	7,659
2 2 6	57,693	0,2984	0,39668	1,59655	26,53	13,98
4 4 4	60.512	0.2789	0.36430	1.52874	16.05	3.462
2 6 6	78.701	0.3038	0.41265	1.21483	17.22	4.222
0 4 8	81,137	0,2803	0,32009	1,18440	75,85	10,28
4 4 8	90,905	0,5464	0,62150	1,08084	54,05	20,74
2 2 10 6 6 6	98,196	0,5105	0,58975	1,01912	47,20	15,96

Tabela XXXV: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 7% de titânio. Contribuição para a largura integral.

h k l	posição (°)	FWHM (°)	β (°)	d (Å)	%Gauss	R%
1 1 3	28.014	0.2090	0.27778	3.18243	4.77	3.482
2 2 2	29.280	0.2085	0.26735	3.04766	43.50	4.967
0 0 4	33.920	0.2333	0.31366	2.64062	19.88	2.572
1 3 3	37.084	0.2384	0.29379	2.42226	37.07	3.662
1 1 5 3 3 3	44.537	0.2700	0.31822	2.03270	47.73	8.836
0 4 4	48,718	0,2477	0,31675	1,86756	27,71	1,997
2 2 6	57.840	0.2543	0.34789	1.59284	22.64	2.667
4 4 4	60.665	0.2658	0.35668	1.52525	20.98	4.178
2 6 6	78.891	0.3154	0.43335	1.21239	8.99	4.386
0 4 8	81,367	0,5118	0,58915	1,18162	54,17	20,58
4 4 8	91,133	0,5638	0,61755	1,07872	64,60	22,56
2 2 10 6 6 6	98,462	0,5498	0,63080	1,01707	48,76	18,88

A tabela XXXVI é a que, possivelmente, tem os melhores resultados para os ajustes dos picos de difração, pois nesta amostra analisada ocorre pouca sobreposição de picos (somente duas fases estão presentes). Este é um indicativo que o procedimento de ajuste utilizado deve funcionar bem para sistemas de fase única com pouca sobreposição de picos, mas deixa a desejar em sistemas multifases (que é o nosso caso!), nos quais ocorrem muitas sobreposições.

Tabela XXXVI: Dados da fase pirocloro da amostra PZN dopado com 10% de titânio. Contribuição para a largura integral.

h k l	posição (°)	FWHM (°)	β (°)	d (Å)	%Gauss	R%
1 1 3	28,012	0,2215	0,30738	3,18264	26,93	1,610
2 2 2	29,274	0,2202	0,30050	3,04828	33,35	1,610
0 0 4	33,935	0,2336	0,31667	2,63952	27,90	2,092
1 3 3	37,97	0,2259	0,29740	2,42144	13,94	3,345
1 1 5 3 3 3	44,591	0,2698	0,30080	2,03035	74,91	11,64
0 4 4	48,753	0,2493	0,32687	1,86631	34,01	2,206
2 2 6	57,882	0,2625	0,34950	1,59178	25,70	2,765
4 4 4	60,719	0,2736	0,36585	1,52403	20,53	3,796
2 6 6	78,976	0,3011	0,44159	1,21130	3,26	9,610
4 4 8	91,237	0,3568	0,42860	1,07777	64,92	9,405
2 2 10 6 6 6	98,584	0,4162	0,59093	1,01614	12,29	9,405

Nos resultados obtidos para a única amostra sinterizada analisada (tabela XXXVII), observam-se, também, pequenos erros.

Tabela XXXVII: Dados da fase perovskita da amostra sinterizada de PZN dopado com 7% de bário. Contribuição para a largura integral.

h k l	posição (°)	FWHM (°)	β (°)	d (Å)	%Gauss	R%
1 0 1	21,860	0,1272	0,16676	4,06237	31,33	2,275
0 1 2	31,120	0,1498	0,20177	2,87153	31,14	1,389
0 0 3	38,360	0,1722	0,22640	2,34458	7,81	2,609
2 0 2	44,574	0,1439	0,20143	2,03108	9,60	2,909
1 2 2	55,509	0,2305	0,28657	1,65818	30,13	14,81
0 2 4	64,885	0,3091	0,39096	1,43587	33,02	7,068

V.4. Análise microestrutural pelo gráfico de Williamson & Hall

As figuras de (32 a 42), ilustram os gráficos de Williamson & Hall para as fases PZN pirocloro, presente em todas as amostras, e para a fase PZN perovskita, presente somente nas amostras dopadas com bário.

Em todos os gráficos é possível observar que os cristalitos não apresentam, na média, variação de tamanho, pois é possível traçar uma reta que passa pela média dos pontos plotados nos gráficos. Assim sendo, observa-se que os cristalitos, em todos os casos, são isotrópicos quanto às dimensões. Enquanto que, pela presença de pequenas inclinações em β^* contra d^* , observam-se microdeformações nas redes cristalinas. A presença dessas microdeformações é confirmada nas análises de Rietveld e de "double-Voigt".

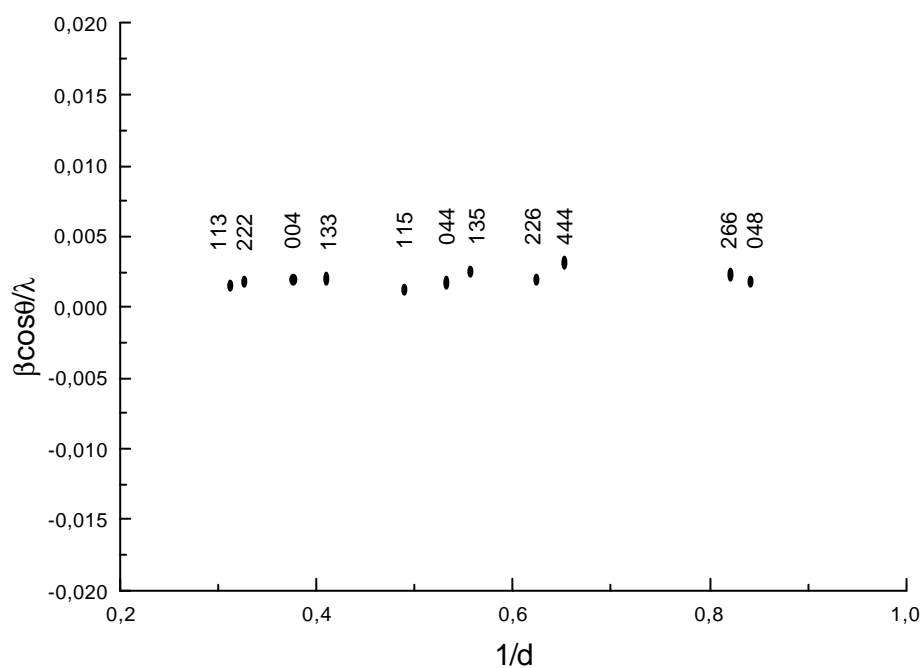


Figura 32: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN não dopada.

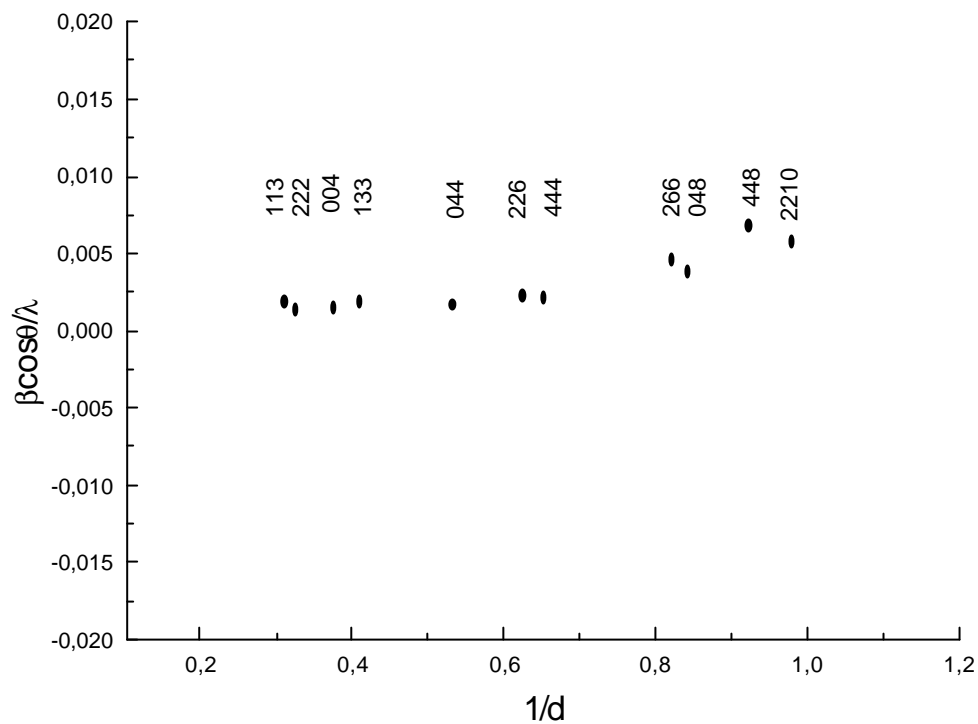


Figura 33: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 3% de bário.

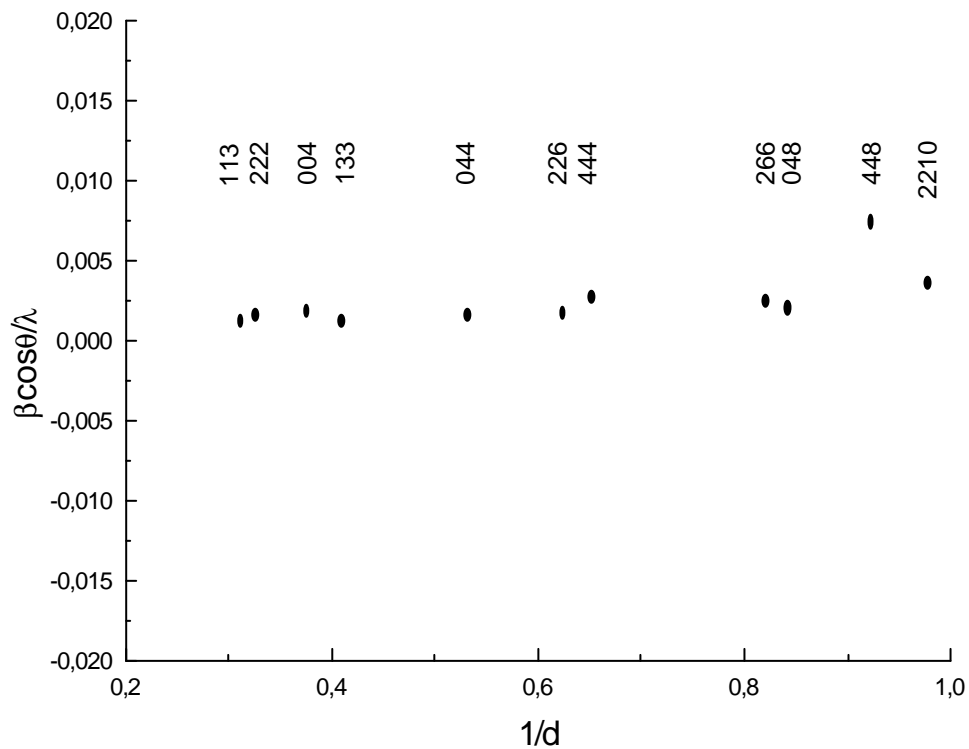


Figura 34: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 7% de bário.

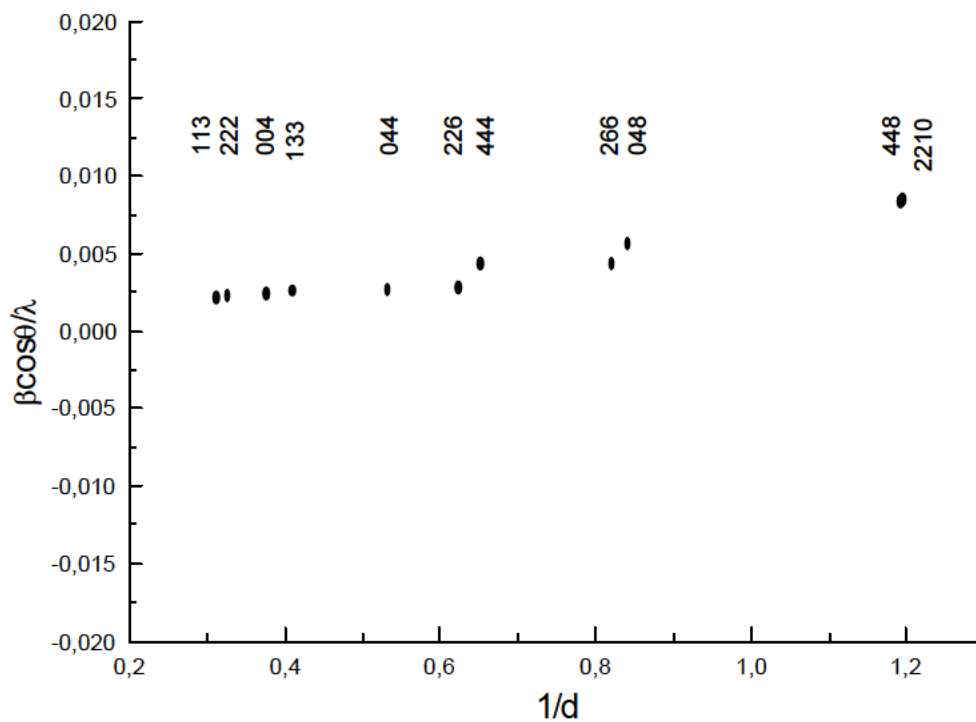


Figura 35: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 10% de bário.

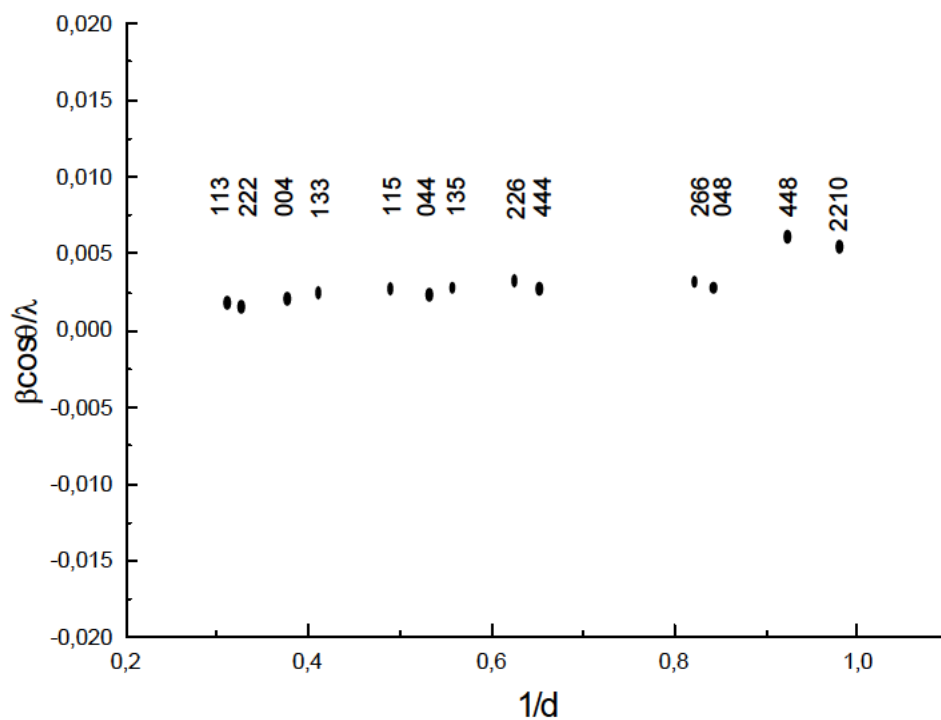


Figura 36: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 3% de titânio.

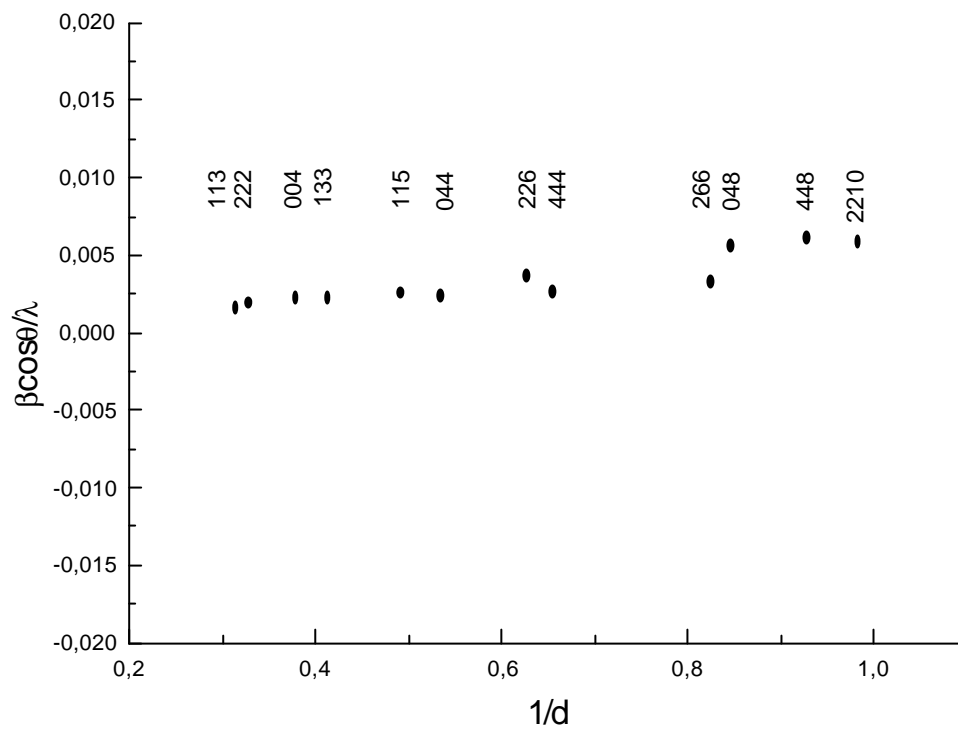


Figura 37: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 7% de titânio.

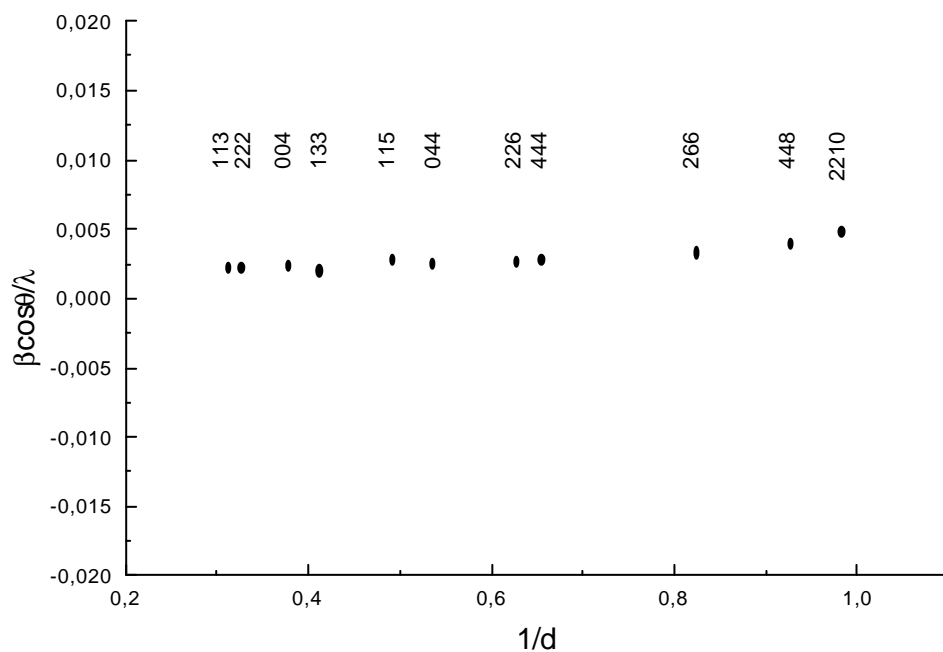


Figura 38: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN pirocloro presente na amostra PZN dopada com 10% de titânio.

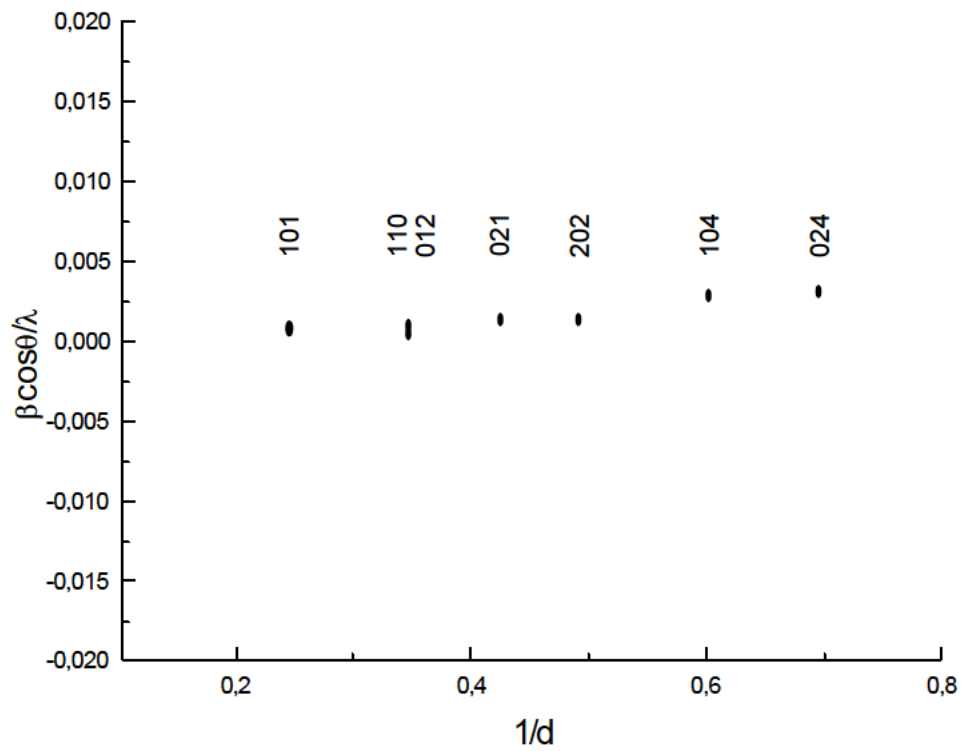


Figura 39: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN perovskita presente na amostra PZN dopada com 3% de bário.

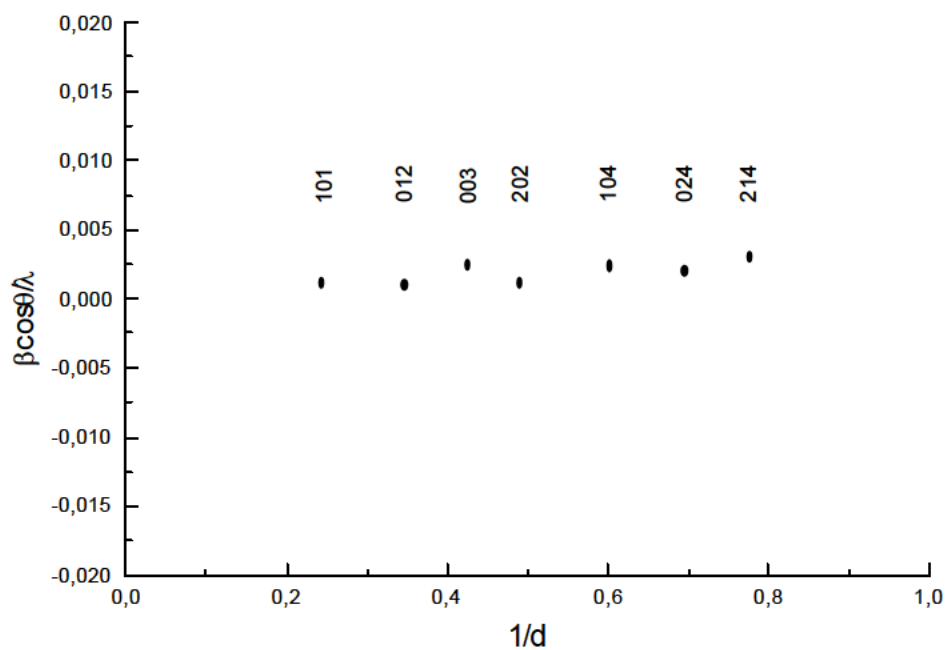


Figura 40: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN perovskita presente na amostra PZN dopada com 7% de bário.

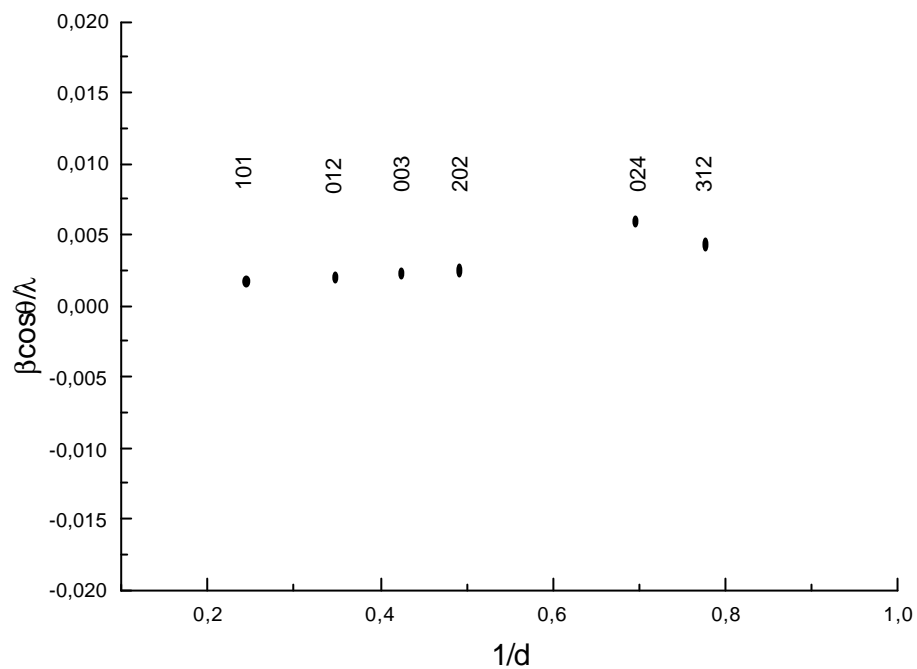


Figura 41: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN perovskita presente na amostra PZN dopada com 10% de bário.

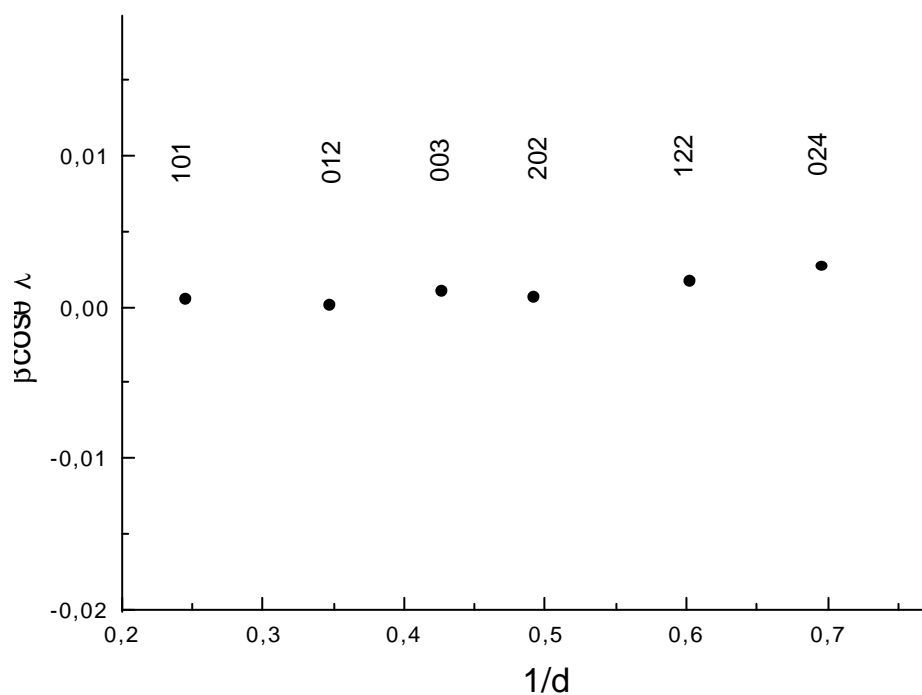


Figura 42: Gráfico de Williamson & Hall da fase PZN perovskita presente na amostra PZN dopada com 7% de bário, sinterizada a 1000°C por 1 hora.

V.5. Análise microestrutural pelo método de Rietveld

Os parâmetros microestruturais utilizados no cálculo do tamanho de cristalito e da microdeformação da rede cristalina de cada fase da amostra, como sugerem as equações 59, 60 e 61 (pág. 57 e 58), não podem ser negativos, nulos ou menores que os parâmetros instrumentais fornecidos pelo padrão, pois, se assim o fossem, não trariam consistência física aos resultados das equações 62 e 63 (pág. 58) (Young & Desai, 1989).

As tabelas XXXVIII e XXXIX mostram os valores desses parâmetros obtidos após os refinamentos das amostras para as fases PZN pirocloro e PZN perovskita, respectivamente, usando a função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (TCHZ) modificada (equação 55, pág. 56). Com o objetivo de eliminar a contribuição instrumental, foram obtidos os parâmetros da FWHM para o padrão WC. São eles:

- $U = 0,00223$;
- $V = -0,00162$;
- $W = 0,0075$;
- $Z = 0,00$;
- $X = 0,04176$;
- $Y = 0,02994$.

Nos refinamentos das amostras de PZN, apenas os parâmetros U, Z, X e Y podem ser refinados, uma vez que apenas eles estão relacionados com as características microestruturais.

Tabela XXXVIII: Parâmetros refinados da função perfil TCHZ para as amostras dopadas com bário e titânio - fase PZN pirocloro.

amostra	U	Z	X	Y
PZN não dopado	0,00223	0,0063(9)	0,09(3)	0,09(1)
PZN 3%Ba	0,00223	0,0053(7)	0,12(2)	0,84(8)
PZN 7%Ba	0,00223	0,0016(8)	0,10(3)	0,09(1)
PZN 10%Ba	0,00(2)	0,000(2)	0,15(7)	0,14(2)
PZN 3%Ti	0,027(4)	0,00	0,04176	0,154(3)
PZN 7%Ti	0,006(6)	0,003(1)	0,10(2)	0,137(9)
PZN 10%Ti	0,015(5)	0,0038(1)	0,08(5)	0,137(7)
PZN 7%Ba (sinterizado)	0,00223	0,00	0,125(2)	0,0616(5)

Tabela XXXIX. Parâmetros refinados da função perfil TCHZ para as amostras dopadas com bário - fase PZN perovskita.

amostra	U	Z	X	Y
PZN 3%Ba	0,02(2)	0,002(2)	0,04176	0,073(6)
PZN 7%Ba	0,011(7)	0,00	0,04176	0,087(3)
PZN 10%Ba	0,02(2)	0,00	0,17(6)	0,09(2)
PZN 7%Ba (sinterizado)	0,00223	0,00	0,14(2)	0,0312(6)

A análise microestrutural isotrópica pelo método de Rietveld (tabelas XL e XLI), revela que, para as amostras dopadas com 3% molar e 10% molar de bário, os cristalitos diminuem de tamanho na fase PZN pirocloro, com o aumento da adição de dopante. Exceção é feita para a amostra de PZN dopado com 7% molar de bário. Para a fase PZN perovskita, ocorre aumento de tamanho dos cristalitos quando se aumenta a quantidade de dopante de 3% para 10% molar. No entanto, o cristalito maior ocorre na amostra dopada com 7% molar de bário. Nota-se, também, que a fase PZN pirocloro da amostra de PZN dopado com 7% molar de bário, aumenta de tamanho após a sinterização. O mesmo ocorre para a fase PZN perovskita da mesma amostra.

Já para a fase PZN pirocloro das três amostras dopadas com titânio, observa-se que os cristalitos diminuem de tamanho com o aumento adição de dopante.

Para a fase PZN perovskita, observa-se que, ao contrário do que ocorre com a fase PZN pirocloro, o cristalito aumenta de tamanho quando se aumenta a quantidade de dopante de 3% para 10% molar. Mesmo assim, o cristalito da fase PZN perovskita da amostra dopada com 7% de bário é maior, assumindo o mesmo comportamento da fase PZN pirocloro encontrada na mesma amostra.

Após a sinterização da amostra dopada com 7% molar de bário, observa-se um aumento do tamanho do cristalito tanto para a fase PZN perovskita quanto para a fase PZN pirocloro.

Nas análises de Rietveld e de "double-Voigt", os gráficos que seguem as tabelas têm por objetivo facilitar a visualização da adição do dopante na variação do tamanho dos cristalitos.

Tabela XL. Tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro.

Amostra	Tamanho (Å)	Microdeformação ($\times 10^{-3}$)
PZN não dopado	761,49	1,0
PZN 3% Ba	830,80	2,0
PZN 7% Ba	1092,0	0,5
PZN 10% Ba	801,91	0,7
PZN 7% Ba (sinterizado)	2788,0	0,7
PZN 3% Ti	711,42	1,0
PZN 7% Ti	673,13	0,8
PZN 10% Ti	647,30	1,0

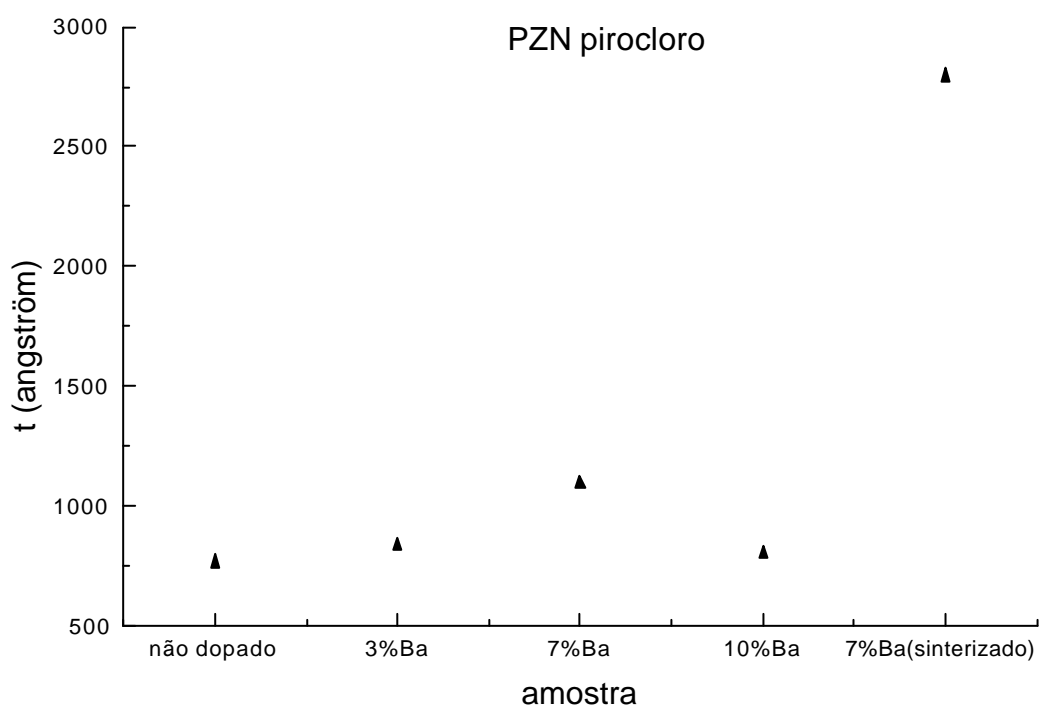


Figura 43: Variação do tamanho do cristalito (t) com o aumento da adição do dopante bário, obtido com o método de Rietveld.

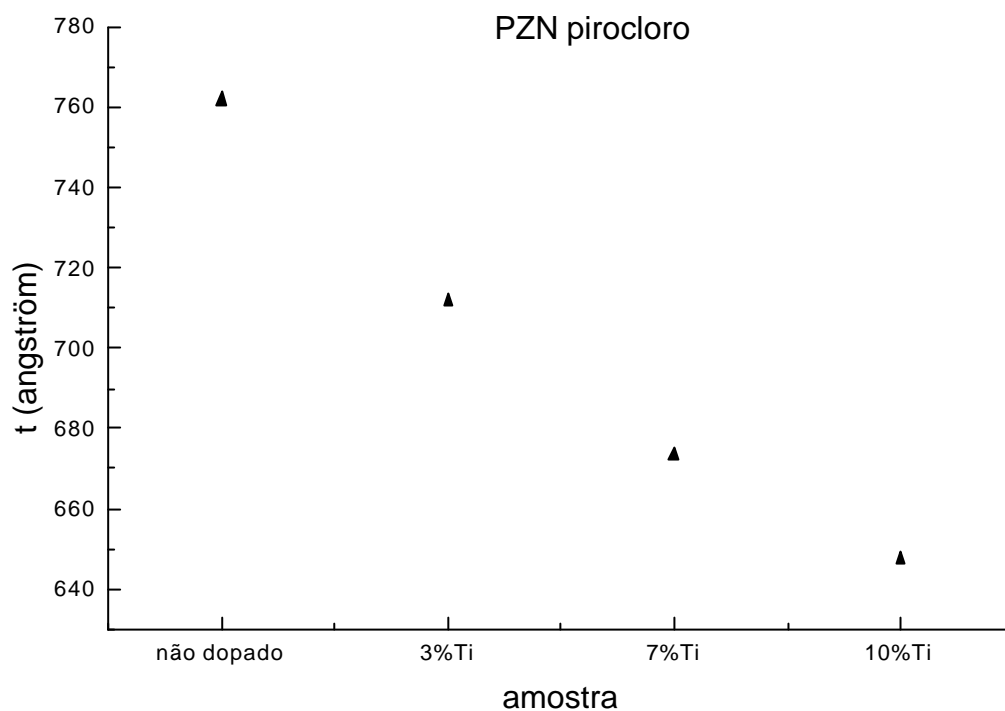


Figura 44: Variação do tamanho do cristalito (t) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido com o método de Rietveld.

Tabela XLI: Tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN perovskita.

Amostra	Tamanho (Å)	Microdeformação ($\times 10^{-3}$)
PZN 3% Ba	1228,0	1,0
PZN 7% Ba	1547,0	0,8
PZN 10% Ba	1470,0	2,0
PZN 7% Ba (sinterizado)	2670,0	0,1411

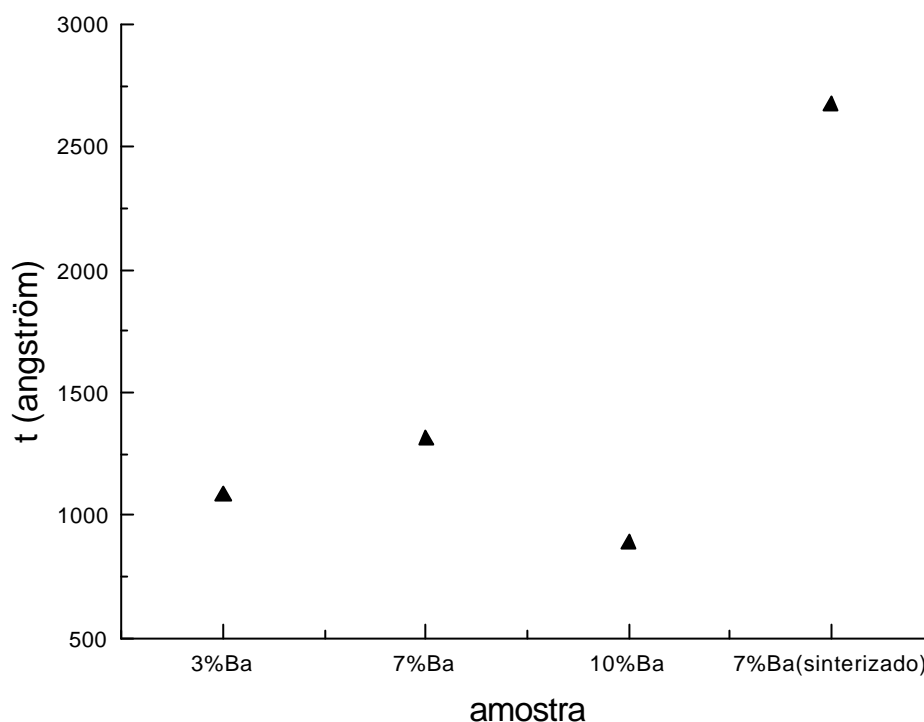


Figura 45: Variação do tamanho do cristalito (t) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de Rietveld.

V.6. Análise microestrutural pelo método de "double-Voigt"

As tabelas de XLII a XXXI mostram os resultados das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina do volume ponderado (índice v) e da superfície ponderada (índice s). De um modo geral observa-se em todos os resultados a presença de pequena anisotropia de tamanho de cristalito e da microdeformação da rede cristalina. Contudo, algumas grandes discrepâncias que aparecem nos resultados devem-se ao ajuste inadequado dos picos de difração.

Esta discrepância é bem nítida na análise da fase PZN perovskita da amostra sinterizada, na qual observa-se tamanho na ordem de 2.000 Å numa direção (101, 202) e, na ordem de 10.000 Å, em outra (012, 024).

Tabela XLII: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com bário. Planos 113 e 226.

Amostra	h k l	$\langle D \rangle_v$ (Å)	$\langle D \rangle_s$ (Å)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{Dv/2}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{(Ds/2)}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)
PZN não dopado	1 1 3 2 2 6	665	379	0,0	0,0
PZN 3% Ba	1 1 3 2 2 6	497	704	0,974	0,819
PZN 7% Ba	1 1 3 2 2 6	750	515	0,327	0,395
PZN 10% Ba	1 1 3 2 2 6	406	infinito	1,76	0,0

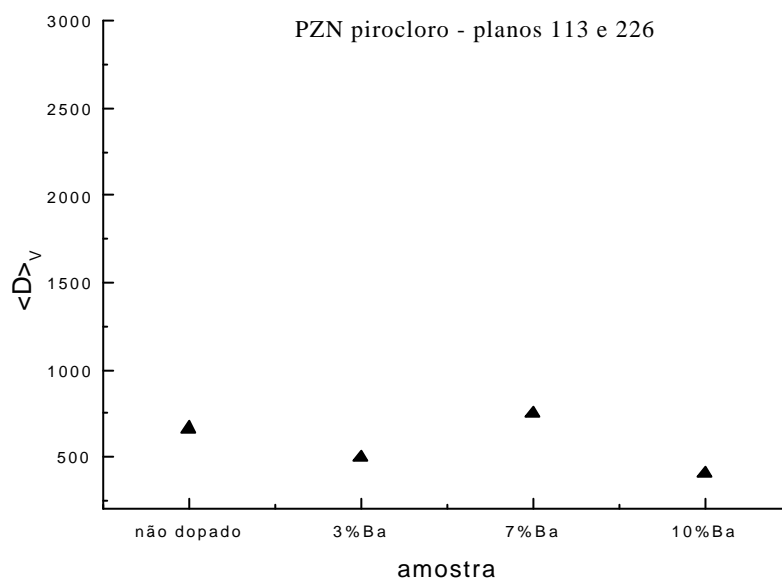


Figura 46: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_v$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”

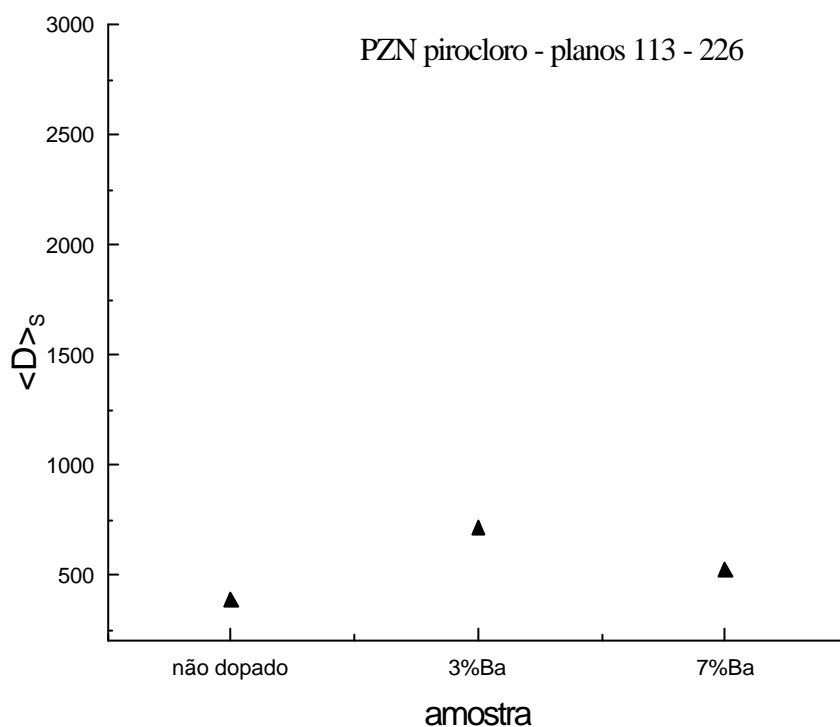


Figura 47: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_s$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”.

Tabela XLIII: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com bário. Planos 133 e 266.

Amostra	h k l	$\langle D \rangle_v$ (Å)	$\langle D \rangle_s$ (Å)	$\langle \varepsilon^2 \rangle_{Dv/2}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)	$\langle \varepsilon^2 \rangle_{(Ds/2)}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)
PZN não dopado	1 3 3 2 6 6	565	382	0,504	0,414
PZN 3% Ba	1 3 3 2 6 6	554	277	1,44	1,33
PZN 7% Ba	1 3 3 2 6 6	892	446	0,753	0,707
PZN 10% Ba	1 3 3 2 6 6	430	287	1,15	1,21

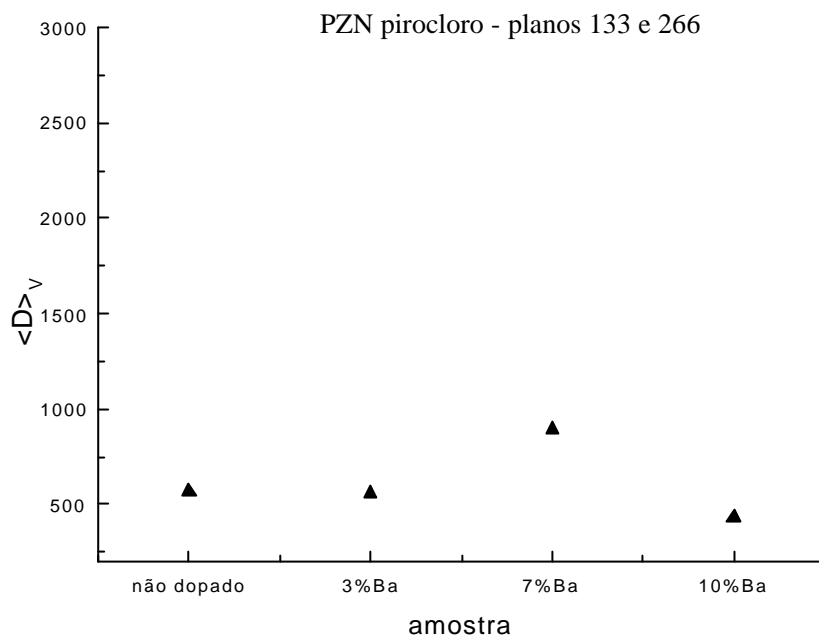


Figura 48: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_v$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”.

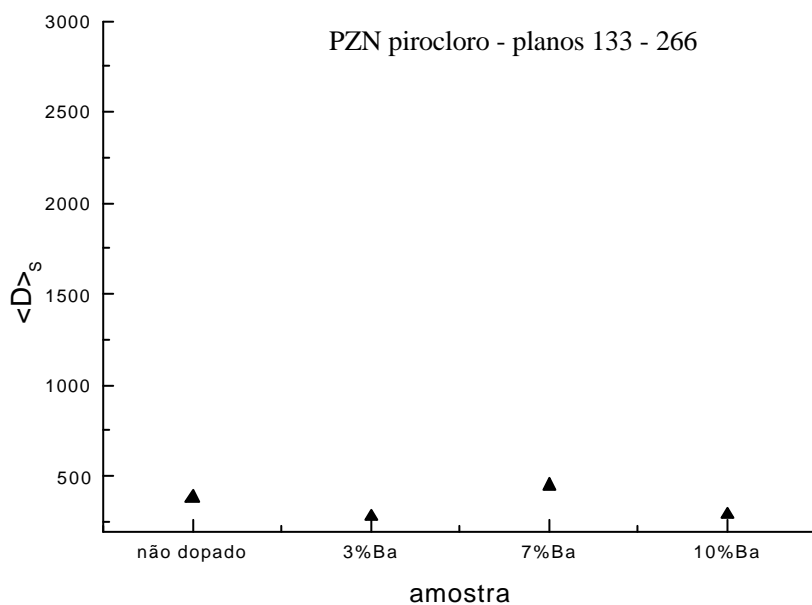


Figura 49: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_s$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”.

Tabela XLIV: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com bário. Planos 222 e 444.

Amostra	h k l	$\langle D \rangle_v$ (Å)	$\langle D \rangle_s$ (Å)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{Dv/2}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{(Ds/2)}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)
PZN não dopado	2 2 2 4 4 4	656	421	0,292	0,350
PZN 3% Ba	2 2 2 4 4 4	773	2979	0,852	0,434
PZN 7% Ba	2 2 2 4 4 4	1128	564	1,08	1,22
PZN 10% Ba	2 2 2 4 4 4	787	646	1,91	1,93

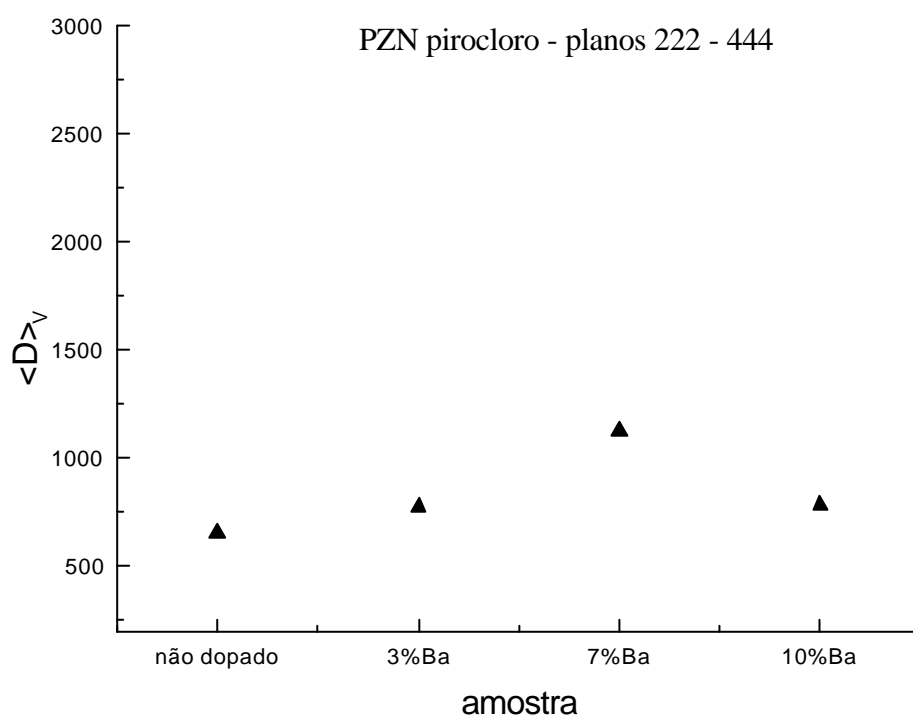


Figura 50: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_v$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”.

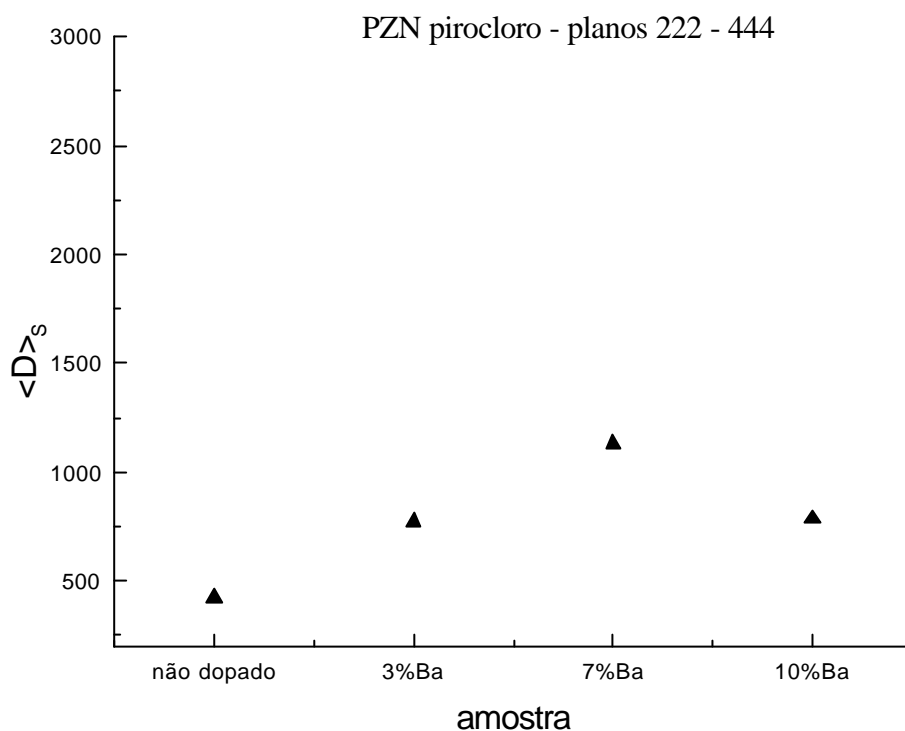


Figura 51: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_s$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”.

Tabela XLV: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com titânio. Planos 113 e 226.

Amostra	h k l	$\langle D \rangle_v$ (Å)	$\langle D \rangle_s$ (Å)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{Dv/2}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{(Ds/2)}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)
PZN não dopado	1 1 3 2 2 6	665	379	0,0	0,0
PZN 3% Ti	1 1 3 2 2 6	724	399	1,39	1,39
PZN 7% Ti	1 1 3 2 2 6	642	321	0,697	0,853
PZN 10% Ti	1 1 3 2 2 6	516	318	1,98	1,98

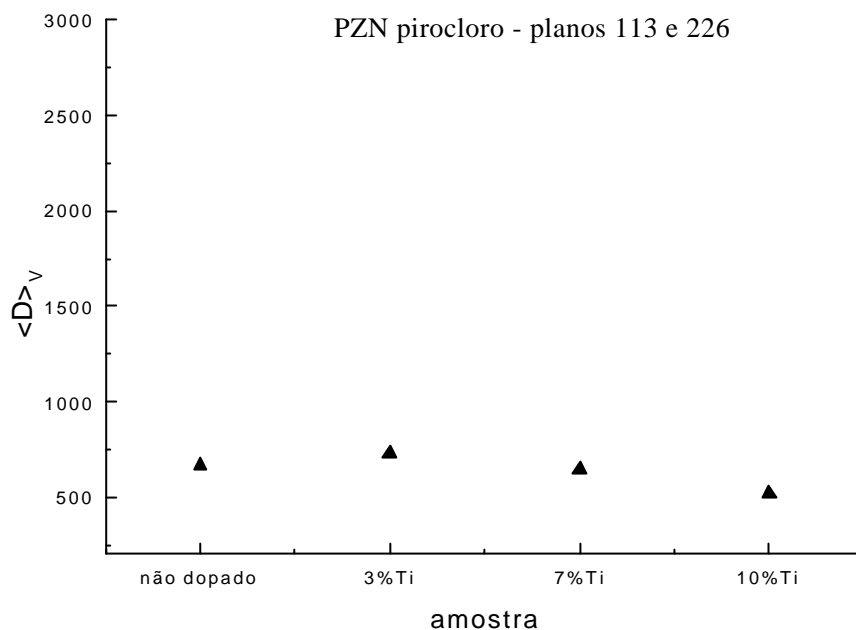


Figura 52: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_V$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”.

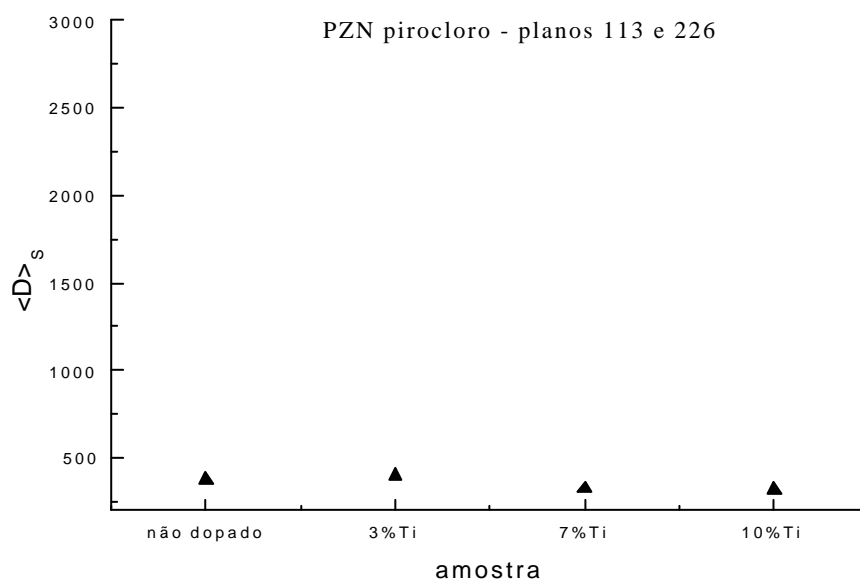


Figura 53: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_S$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”.

Tabela XLVI: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com titânio. Planos 133 e 266.

Amostra	h k l	$\langle D \rangle_v$ (Å)	$\langle D \rangle_s$ (Å)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{Dv/2}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)	$\langle \epsilon^2 \rangle_{(Ds/2)}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)
PZN puro	1 3 3 2 6 6	804	581	0,944	1,09
PZN 3% Ti	1 3 3 2 6 6	555	278	0,631	0,800
PZN 7% Ti	1 3 3 2 6 6	450	346	0,841	0,960
PZN 10% Ti	1 3 3 2 6 6	532	303	0,640	0,848

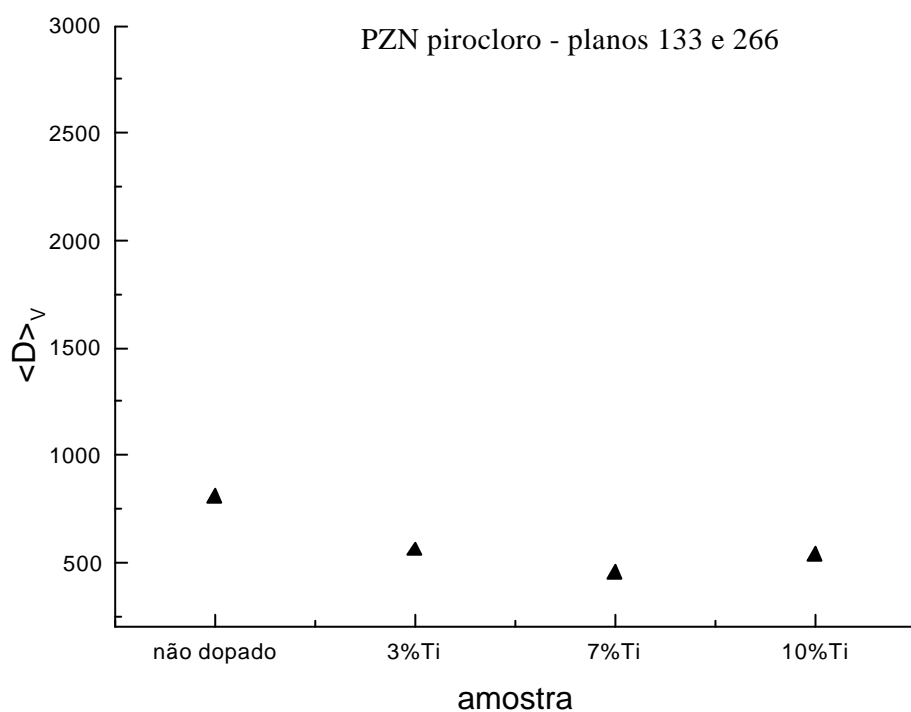


Figura 54: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_v$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”.

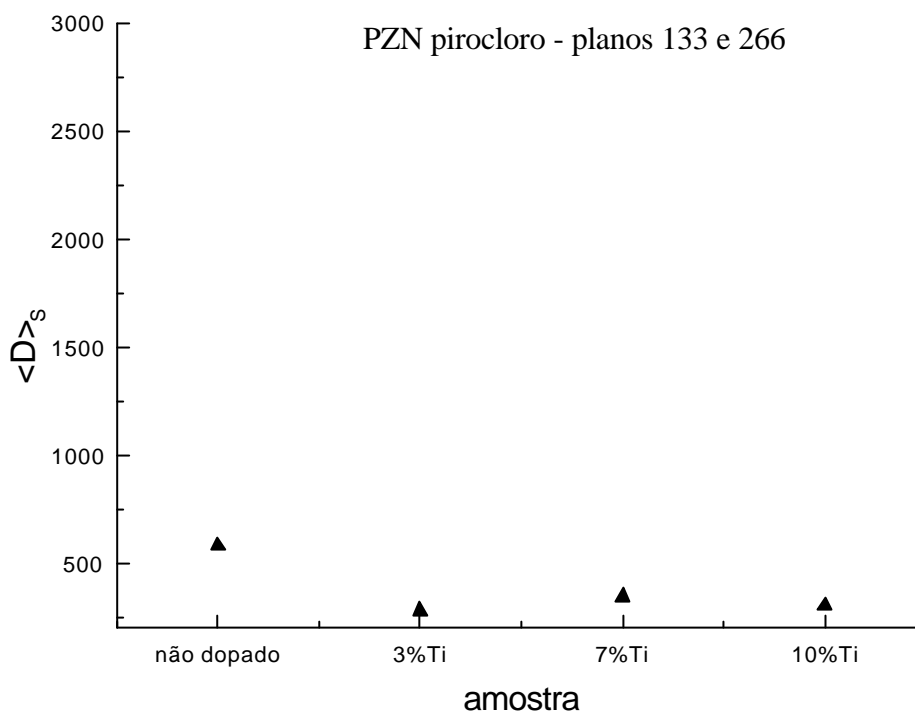


Figura 55: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_s$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”.

Tabela XLVII: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN pirocloro presente nas amostras de PZN dopadas com titânio. Planos 222 e 444.

Amostra	h k l	$\langle D \rangle_v$ (Å)	$\langle D \rangle_s$ (Å)	$\langle \varepsilon^2 \rangle_{Dv/2}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)	$\langle \varepsilon^2 \rangle_{(Ds/2)}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)
PZN não dopado	2 2 2 4 4 4	656	421	0,292	0,350
PZN 3% Ti	2 2 2 4 4 4	1060	574	0,872	1,113
PZN 7% Ti	2 2 2 4 4 4	559	465	0,884	0,970
PZN 10% Ti	2 2 2 4 4 4	522	362	0,810	0,972

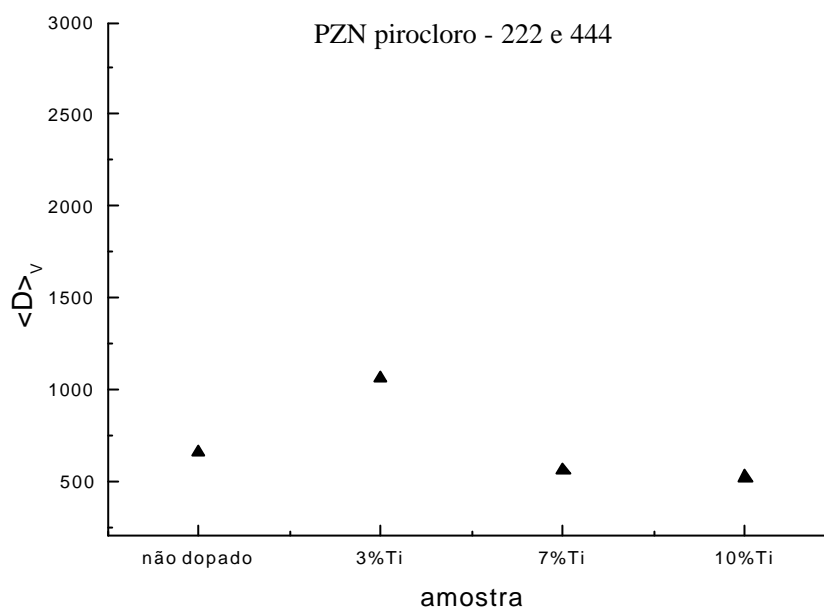


Figura 56: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_v$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”.

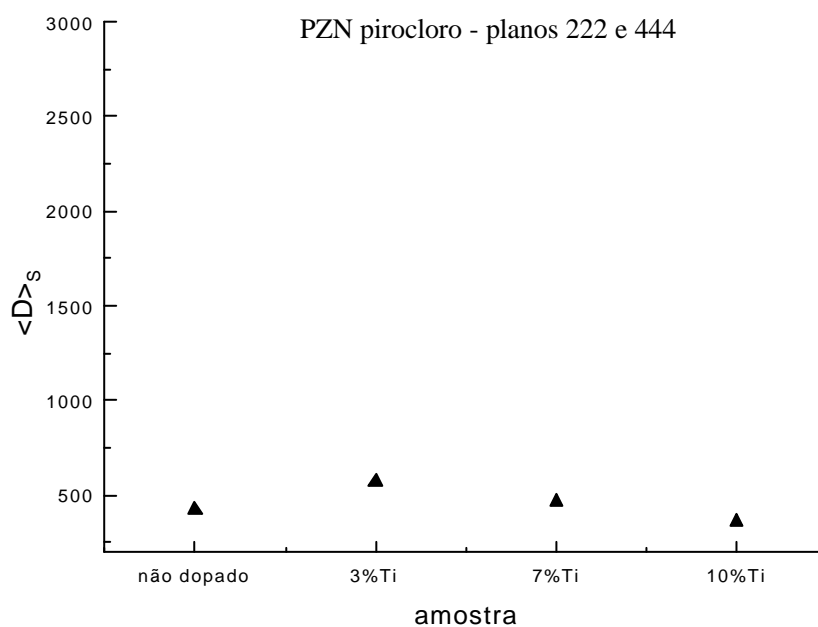


Figura 57: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_s$ (Å) com o aumento da adição do dopante titânio, obtido pelo método de “double-Voigt”.

Tabela XLVIII: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN perovskita presente nas amostras de PZN dopadas com bário. Planos 012 e 024 (nos eixos romboédricos, 110 e 220, respectivamente).

Amostra	h k l	$\langle D \rangle_v$ (Å)	$\langle D \rangle_s$ (Å)	$\langle \varepsilon^2 \rangle_{Dv/2}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)	$\langle \varepsilon^2 \rangle_{(Ds/2)}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)
PZN 3% Ba	0 1 2 0 2 4	-	-	-	-
PZN 7% Ba	0 1 2 0 2 4	809	infinito	1,09	0,00
PZN 10% Ba	0 1 2 0 2 4	4211	2105	2,04	2,12
PZN 7% Ba (sinterizado)	0 1 2...0 2 4	10063	5032	0,832	0,885

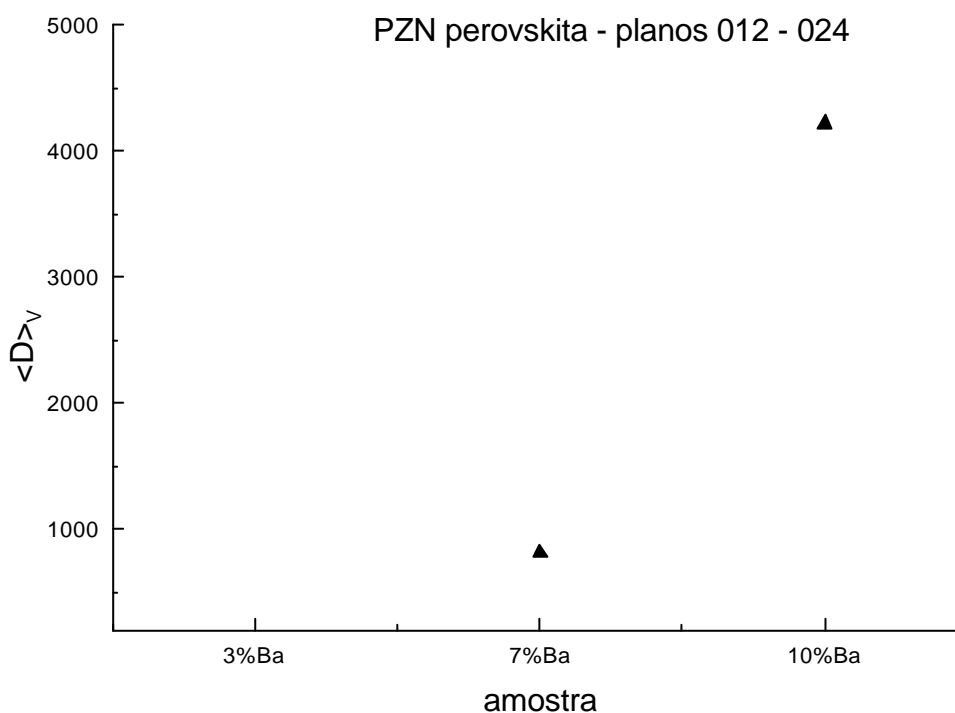


Figura 58: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_v$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”.

Tabela XLIX: Resultado das análises de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina da fase PZN perovskita presente nas amostras de PZN dopadas com bário. Planos 101 e 202 (nos eixos romboédricos, 100 e 200, respectivamente).

Amostra	h k l	$\langle D \rangle_v$ (Å)	$\langle D \rangle_s$ (Å)	$\langle \varepsilon^2 \rangle_{Dv/2}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)	$\langle \varepsilon^2 \rangle_{(Ds/2)}^{1/2}$ ($\times 10^{-3}$)
PZN 3% Ba	1 0 1 2 0 2	1450	725	0,875	0,875
PZN 7% Ba	1 0 1 2 0 2	812	660	0,349	0,387
PZN 10% Ba	1 0 1 2 0 2	646	523	1,12	1,25
PZN 7% Ba (sinterizado)	1 0 1...2 0 2	2407	1718	0,296	0,350

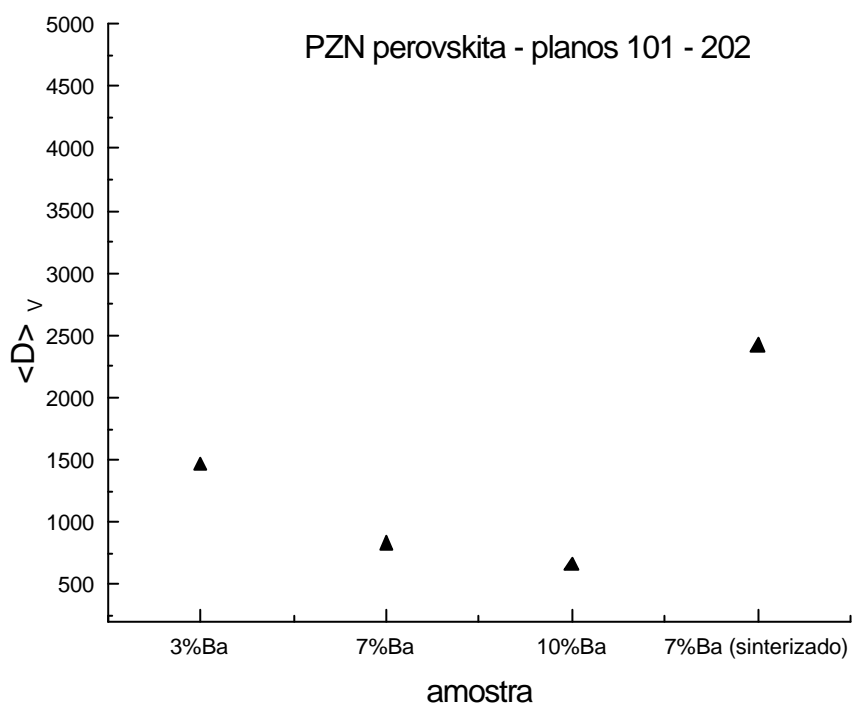


Figura 59: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_v$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário, obtido pelo método de “double-Voigt”.

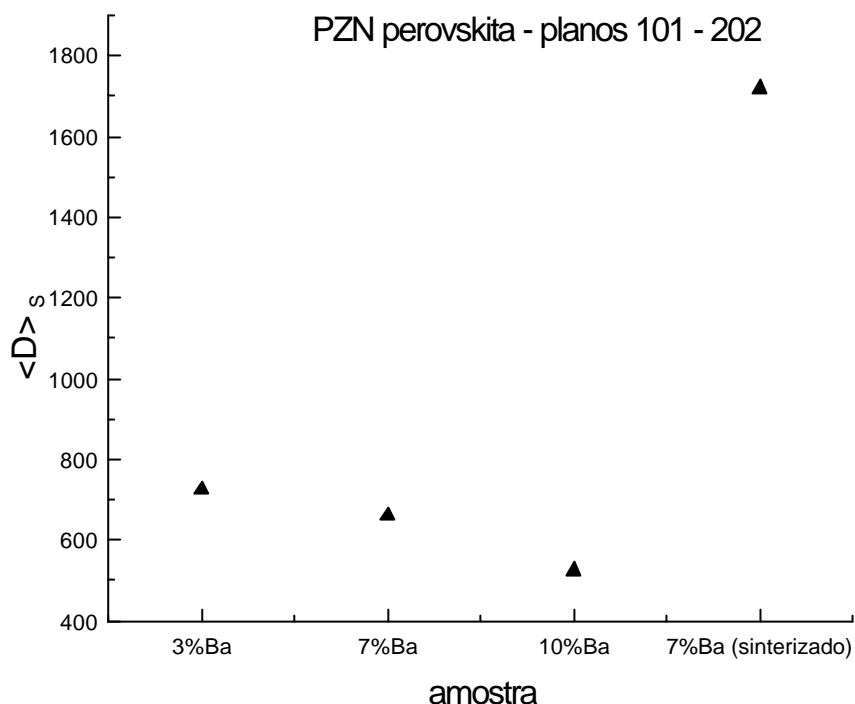


Figura 60: Gráfico da variação do tamanho do cristalito $\langle D \rangle_s$ (Å) com o aumento da adição do dopante bário.

Comparando as figuras 43, 46, 48, 49, 50, 51 observa-se que o tamanho de cristalito da fase PZN pirocloro, presente nas amostras dopadas com bário, exibe o mesmo comportamento tanto na análise microestrutural pelo método de Rietveld quanto na análise de "double-Voigt", apesar das diferenças nos resultados numéricos.

Observa-se, também, que os dois métodos exibem o mesmo comportamento nas análises representadas pelas figuras 44, 52, 53, 56, 57, da fase PZN pirocloro das amostras dopadas com titânio; e pelas figuras 45, 59 e 60, da fase PZN perovskita das amostras dopadas com 7% e 10% de bário.

A superestimação da radiação de fundo, com a conseqüente superestimação do tamanho efetivo do cristalito e subestimação da raiz quadrática média da microdeformação (subestimação do conteúdo de Cauchy da função de Voigt), pode ser observada pela presença do efeito

"gancho" produzido nos gráficos $A^S_{(L)}$ em função de L , ilustrados nas figuras a seguir. Neste trabalho estão representados apenas os efeitos mais pronunciados.

Como exemplo da não ocorrência do efeito gancho citamos a figura 61, correspondente à fase PZN pirocloro da amostra de PZN não dopado.

Portanto, ao se analisar os resultados numéricos fornecidos pela análise de "double-Voigt", deve-se observar, também, a ocorrência ou não do efeito "gancho" para saber se há ou não superestimação do tamanho de cristalito e subestimação da raiz quadrática média da microdeformação.

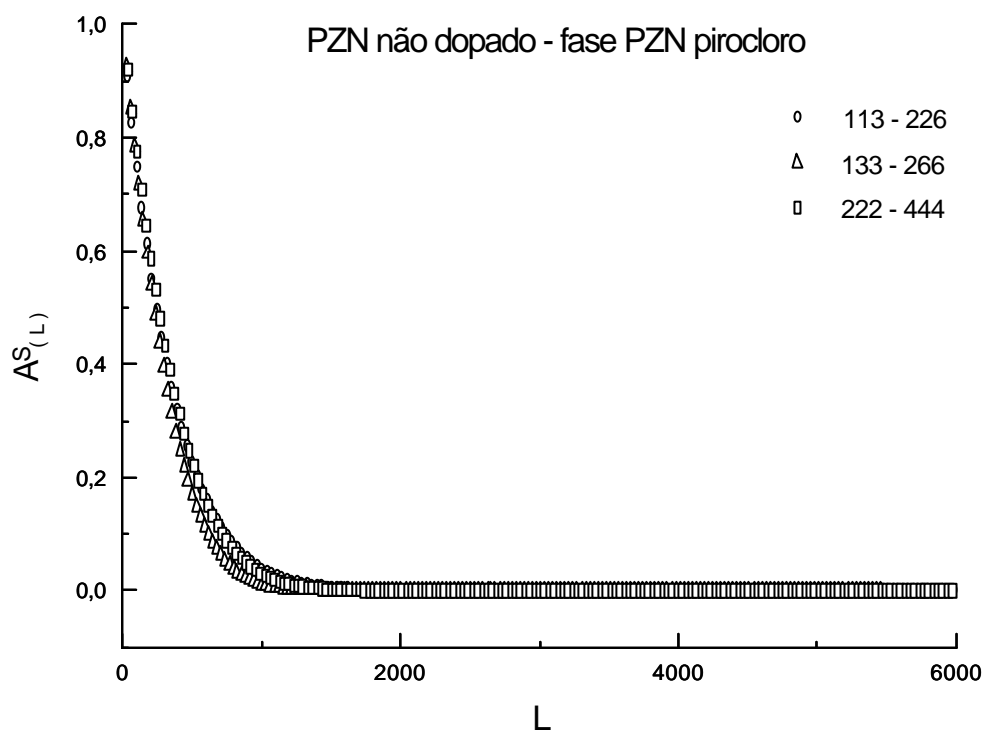


Figura 61: Gráfico dos coeficientes de Fourier de tamanho em função de L . Não se observa o efeito "gancho".

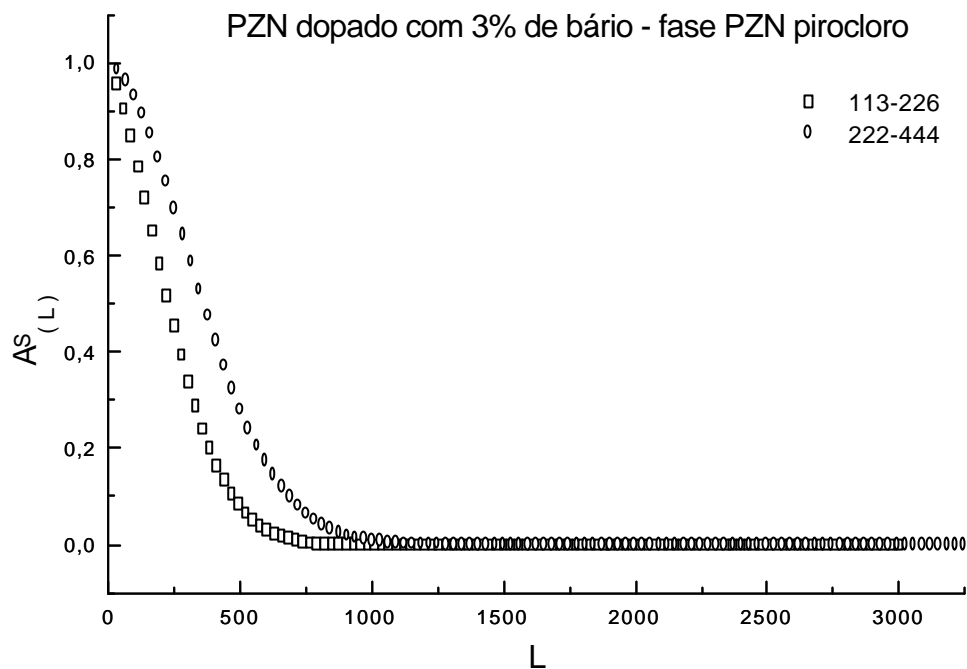


Figura 62: Gráfico dos coeficientes de Fourier de tamanho em função de L. Observa-se o efeito "gancho" para a família de planos 113-226 e 222-444.

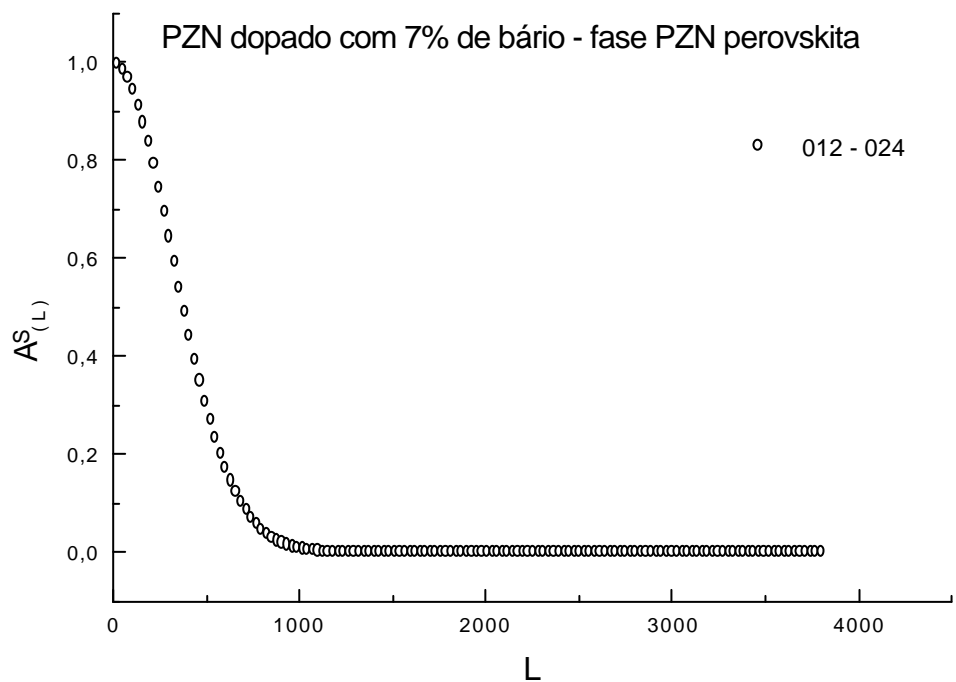


Figura 63: Gráfico dos coeficientes de Fourier de tamanho em função de L. Observa-se o efeito "gancho" para a família de planos 012-024.

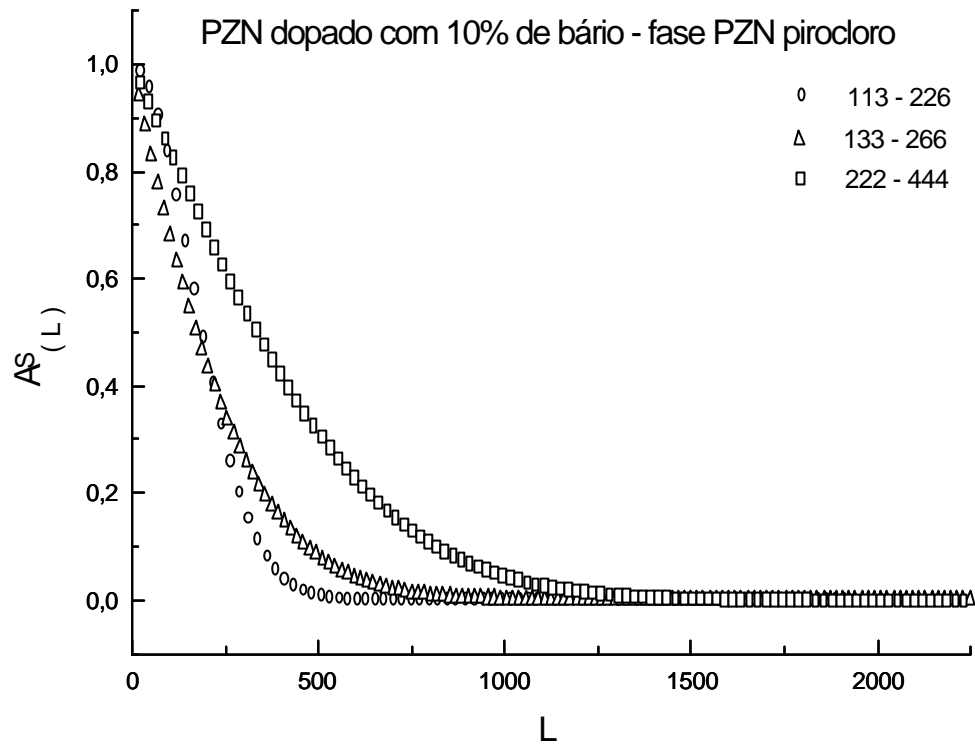


Figura 64: Gráfico dos coeficientes de Fourier de tamanho em função de L. Observa-se o efeito "gancho" para todas as família de planos analisadas.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

Os resultados das análises estrutural e microestrutural por difração de raios X das amostras de PZN dopadas com bário e titânio, submetidas ao mesmo tratamento térmico (calcinação a 850°C por 2h em atmosfera de ar), e da amostra sinterizada (PZN dopado com 7% de bário, sinterizada a 1000°C/1h, em atmosfera de chumbo), permitem algumas conclusões.

Na análise da ocupação do sítio do dopante, verifica-se que o íon bário ocupa o sítio do íon chumbo nas amostras dopadas com bário, favorecendo a formação da fase perovskita. O íon titânio ocupa o sítio do íon nióbio nas amostras dopadas com titânio, favorecendo o aumento da quantidade da fase pirocloro, na medida em que se aumenta a quantidade do dopante. Nas amostras estudadas, este dopante não contribuiu para a formação da fase perovskita.

O aumento da adição do dopante bário nas amostras calcinadas, provocou o aumento da quantidade da fase perovskita sem, no entanto, tornar esta fase majoritária. O aumento expressivo da quantidade da fase PZN perovskita (contendo pequena quantidade de fases espúrias), com a conseqüente diminuição da fase PZN pirocloro, só ocorreu após a sinterização da amostra dopada com 7% de bário. O aumento da quantidade do dopante titânio, no entanto, somente aumentou a quantidade da fase PZN pirocloro, tornando-a mais estável.

Segundo a análise microestrutural isotrópica feita com o método de Rietveld, a fase PZN pirocloro da amostra dopada com 10% molar de bário, apresentou redução no tamanho de cristalito e na microdeformação da rede cristalina, em relação a amostra dopada com 3%. Com a amostra dopada com 7% molar de bário houve o aumento do tamanho de cristalito e diminuição da microdeformação da rede cristalina da fase PZN

pirocloro. A fase PZN perovskita apresentou maior tamanho de cristalito e menor microdeformação na amostra dopada com 7% molar de bário. Para a fase PZN perovskita, das amostras dopadas com 3% molar e 10% molar de bário, o efeito da variação de tamanho de cristalito e de microdeformação da rede cristalina foi o inverso do ocorrido para a fase PZN pirocloro. Nas amostras dopadas com titânio, o aumento da adição do dopante provocou a redução do tamanho dos cristalitos da fase PZN pirocloro.

A análise qualitativa do gráfico de Williamson & Hall revelou que, em média, os cristalitos são isotrópicos, enquanto que a análise quantitativa pelo método de "double-Voigt" revelou, para todos os casos, uma pequena anisotropia no tamanho dos cristalitos, assim como a presença de microdeformações das redes cristalinas, também anisotrópicas. As análises de tamanho de cristalito não permitiram conclusões a respeito do contorno dos mesmos, pois as famílias de planos obtidas nos difratogramas não são suficientes para se inferir algo sobre a forma dos cristalitos.

Os cristalitos, tanto da fase PZN perovskita quanto da fase PZN pirocloro, sofreram aumento de tamanho após o processo de sinterização ao qual foi submetido a amostra de PZN dopado com 7% de bário.

Comparando os três métodos utilizados para a análise microestrutural, conclui-se que (i) a análise microestrutural isotrópica feita com o método de Rietveld fornece bons resultados desde que os cristalitos sejam também isotrópicos, (ii) o gráfico de Williamson & Hall é um excelente indicativo da presença, ou não, de anisotropia nas dimensões do cristalito, o que ajuda, e muito, no momento de se escolher uma abordagem para a utilização do método de Rietveld, pois pode-se optar por um programa que faça ou a análise isotrópica, ou a anisotrópica. No caso dos resultados apresentados neste trabalho, os gráficos de Williamson & Hall revelaram que os cristalitos, em média, eram isotrópicos nas suas dimensões, e também, que havia pequena microdeformação,

conferindo (provavelmente) bons resultados ao método de Rietveld, (iii) o método de "double-Voigt" é um bom método, desde que o ajuste dos picos de difração seja bem feito. O programa FIT[®], utilizado neste trabalho, funciona bem para sistemas de fase única. Em sistemas multifases e com muita sobreposição de picos, deixa a desejar.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista (i) os resultados obtidos neste trabalho, (ii) o domínio da técnica de preparação de materiais, (iii) das técnicas de caracterização estrutural e (iv) o atual estágio dos métodos de caracterização microestrutural, sugerimos:

- (a) Trabalhar no aperfeiçoamento da técnica de caracterização microestrutural, tomando como referência o método de "double-Voigt", que utiliza a função de Voigt, tanto na determinação do tamanho do cristalito, quanto na determinação de microdeformações. Como por exemplo, proceder uma análise microestrutural isotrópica com o método de Rietveld tentando dar significado ao refinamento dos parâmetros U e X para microdeformações e, Z e Y para tamanho de cristalito.
- (b) Montar um laboratório de cristalografia computacional na Universidade Estadual de Ponta Grossa, já que, dentro em breve, teremos um difratômetro de raios x multi-usuário. Este laboratório teria a função de centralizar dados e discussões a respeito de resultados de análises estruturais e microestruturais obtidos pelos pesquisadores ligados área de caracterização de materiais. O laboratório consistiria de computadores e "softwares", na sua maioria "freewares", como o DBWS, GSAS, FullProf, SIRPOW, EXTRA, SHELX97, DICVOL, PROFIT, entre outros, que possibilitam a realização dos cálculos.
- (c) Prosseguir com as colaborações com o Instituto de Química de Araraquara, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e Instituto de Física da USP, São Carlos.

BIBLIOGRAFIA

- ALTOMARE, A.; CASCARANO, G.; GIACOVAZZO, C. GUAGLIARDI, A. SIRPOW, User's Manual, 1992.
- BALZAR, D. Breadth - a program for analyzing diffraction line broadening. J. Appl. Cryst., V.28, 244-245, 1995.
- BALZAR, D.; LEDBETTER, H. Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks. J. Appl. Cryst. 26, 97-103, 1993.
- BRAGG, W. L., The Crystalline State, Vol. I, A General Survey, G. Bell, London, 1949.
- CARVAJAL, J. R. Program Fullprof. version 3.1, 1995.
- CHANG, M.; LIAO, S.; CHENG, S.; YEH, W.; WANG, C. Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - contained PZT thin plate. Ferroelectrics. V. 127, 107-112, 1992.
- DEB, K.K.; HILL, M.D.; ROTH, R.S.; KELLY, J.F. Dielectric and pyroelectric properties of doped lead zinc niobate (PZN) ceramic materials. Amer. Ceram. Soc. Bulletin, 71, 349-354, 1992.
- DURBIN, J.; WATSON, G.S. Biometrika, V.37, 409 - 428, 1950.
- DURBIN, J.; WATSON, G.S. Biometrika, V.38, 159 - 178, 1951.
- GOLDSCHMIDT, V. M. Geochemische Verteilungsgesetze der elemente I-IX, Skrift. Norske, Vid. Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Kl.
- GREEVES, C. J. Appl. Cryst. 18, 48-50, 1985.
- HALLIYAL, A.; KUMAR, U; NEWNHAM, R. E.; CROSS, L. E. Stabilization of the perovskite phase and dielectric properties of ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - BaTiO_3 system. Am. Ceram. Soc. Bull. V. 66, n.º 4, 671-676, 1987.
- HIBBLE, S. J.; CHEETHAN, A. K.; BOGLE, A. R. L.; WAKERLEY, H. R.; COX, D. E. J. Am. Chem Soc., 110, 3295, 1988.

- HILL, R. Refinement of the structure of orthorhombic PbO (massicot) by Rietveld analysis of neutron powder diffraction data. *Acta Cryst.*, C 41, 1281-1284, 1985.
- HILL, R.J.; FLACK, H.D. The use of the Durbin-Watson d statistic in Rietveld analysis. *J. Appl. Cryst.*, V. 20, p. 356 - 361, 1987.
- HILL, R. J.; MADSEN, I. C. The effect of profile step width on the determination of crystal structure parameters and estimated standard deviations by X-ray Rietveld analysis. *J. Appl. Cryst.* V. 19, 10-18, 1986.
- HOWARD, C.J.; HILL, R.J.; SUFI, M.A.M. Quantitative phase analysis by Rietveld analysis of x-ray and neutron diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.* V.20, 467-474, 1987.
- HYDE, B. G., ANDERSON, S.. *Inorganic Crystal Structures*. New York, John Wiley & Sons, 1989.
- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, vol A. Space Group Symmetry, International Union of Crystallography, The Netherlands, 1995.
- JANG, H. M.; LEE, K. Stabilization of perovskite phase and dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn},\text{Mg})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics prepared by excess constituent oxides. *J. Mater. Res.*, V. 9, n.º 10, 2634-2644, 1994.
- JANG, H.M.; CHO, S. R.; LEE K. Mechanism of formation of perovskite phase and dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn},\text{Mg})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics prepared by columbite precursor routes. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 78, n.º 2, 297-304, 1995.
- JANG, H.M.; OH, S.H.; MOON, J.H. J. Thermodynamic stability and mechanisms of formation and decomposition of perovskite $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ prepared by the PbO flux method. *Amer. Ceram. Soc.*, 75,82-88, 1992.

- JANSEN, E.; SCHÄFER W.; WILL, G. R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. *J. Appl. Cryst.* V. 27, 492-496, 1994.
- JONA, F.; SHIRANE, G. *Ferroelectric Crystals*. New York, Dover Publications, 1993, 402 páginas.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-ray Diffraction Procedures*, 2nd edition, John Wiley, New York, 1974, 966 páginas.
- KUMAR, U.; CROSS, L.E.; HALLIYAL, A. Pyroelectric and electrostrictive properties of (1-x-y)PZN.xBT.yPT ceramic solid solutions. *J. Amer. Ceram. Soc.*, V. 75, n.º 8 2155-2164, 1992.
- LANGFORD, J. I.; WILSON, A. C. J. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Cryst.*, V. 11, 102-113, 1978.
- LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. *GSAS - GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM*. Los Alamos National Laboratory, 179 páginas, 1995.
- LARTIGUE, C., LE BAIL, A.; PERCHERON-GUEGAN, A. J. *Less Common Met.* 129, 65-76, 1987.
- LE BAIL, A. NIST Special Publications 846. *Proceeding of the international conference in Powder Diffraction II*. 142-152, 1992.
- LE BAIL, A.; DUROY, H., FOURQUET, J. L. Ab initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. *Mat. Res. Bull.* V. 23, 447-452, 1988.
- LOUER, D.; AUFFREDIC, J.P.; LANGFORD, J.I.; CIOSMAK, D.; NIEPCE, J.C. *J. Appl. Cryst.* 16, 183-191, 1983.
- LOUER, D.; VARGAS, R.; AUFFREDIC, J.P. *J. Amer. Ceram. Soc.* 67, 136, 1984.
- LUTTEROTTI, L.; SCARDI, P. *J. Appl. Cryst.* 23, 246-252, 1990.

- MADSEN, I. C.; HILL, R. J. *J. Appl. Cryst.* V. 21, p. 398-405, 1988.
- MATSUO, Y. Growth of single crystals of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and its properties. *Yogyo-Kyokai-Shi*, V. 78, n.º 7, 214-221, 1970.
- MATSUO, Y.; SASAKI, H.; HAYAKAWA, S.; KANAMARU, F.; KOIZUMI, M. High-pressure synthesis of perovskite-type $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *J. Amer. Ceram. Soc.* V. 52, 516-517, 1969.
- MOURE, C.; FERNANDEZ, J.F.; VILLEGAS, M.; DURAN, P. Processing and properties of modified PZN ceramic materials for capacitors. *Ferroelectrics*, V. 127, 131-136, 1992.
- NOMURA, S.; KUWATA, J.; JANG, S. J.; CROSS, L. E.; NEWNHAM, R. *E. Mat. Res. Bull.* V. 14, 769-774, 1979.
- PARTIN, D. E., O'KEEFE, M., VON DREELE, R. B. *J. Appl. Cryst.* V. 27, p. 581-584, 1994.
- PECHINI, M.P. U.S. Patent 3, 330, 697, 1967.
- POWDER DIFFRACTION FILE, PDF-2, database set 1-44: Pennsylvania: Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data, c1988, (CD-ROM).
- RANDALL, C.A.; BHALLA, A.S.; SHROUT, T.R.; CROSS, L.E. Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order. *J. Mat. Res.* V. 5, n.º. 4, p. 829-834, 1990.
- RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* V. 2, p. 65 -71, 1969.
- RIETVELD, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.* V. 22, p. 151-152, 1967.
- SHANNON, R.D.; PREWITT, C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Cryst.- B*, V.25, p. 925 - 945, 1969.

- SHIHUA, D. XI, Y; XIAOLI, W. Structure stabilization an dielectric properties of PZN ferroelectric ceramics. *Ferroelectrics Letters*. V. 13, 37-45, 1991.
- STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, V. 40, 197, 1944.
- TAKENAKA, T.; MURAMATSU, K.; FUJIU, T. *Ferroelectrics, Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 prepared by HIP*. V. 134, 133-1138, 1992.
- THOMPSON, P.; COX, D.E.; HASTINGS, J.B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer Synchrotron x-ray data from Al_2O_3 . *J. Appl. Cryst.* V. 20, p 79-83, 1987.
- TORAYA, H. Whole-powder-pattern fitting without reference to a structural model: application to x-ray powder diffractometer data. *J. Appl. Cryst.*, V.19, 440-447, 1989.
- VAN BERKUM, J. G. M.; VERMEULEN, A. C.; DELHEZ, R.; DE KEIJSER, T.H.; MITTEMEIJER, E. J. Applicabilities of the Warren-Averbach analysis and an alternative analysis for separation of size an strain broadening. *J. Appl. Cryst.*, V. 27, 345-357, 1994.
- VEN'SKEV, Y. N.; ZHDANOV, G. S. *Acad. Sci. USSR*. V. 20, 161, 1956.
- VIERHEILIG, A.; SAFARI, A.; HALLIYAL, A. Phase Stability and dielectric properties of ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 relaxor ferroelectric system. *Ferroelectrics*, 135, 147-155, 1992.
- WAKIYA, N.; SAIKI, A.; ISHIZAWA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Crystal growth, crystal structure an chemical composition of a pyrochlore type compound in lead-magnesium-niobium-oxygen system. *Mat. Res. Bull.*, V. 28, 137-143, 1993.
- WARREN, B.E.; AVERBACH, B.L. The effect of cold-Work distortion x-ray patterns. *J. Appl. Physics.*, V.21, p. 595-599,1950.

- WILLIAMSON, G.K.; HALL, W.H. X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram. *Acta Metall.*, V.1, p. 22-31, 1953.
- YAMASHITA, Y. PZN - based relaxors for MLCCs. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* V. 73, n.º 8, 74-80, 1994.
- YOKOMIZO, Y.; TAKAHASHI, T.; NOMURA, S. Ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, V. 28, n.º 5, 1278-1284, 1970.
- YOUNG, R. A.; WILES, D. B. A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.*, V.4, 149-151, 1981.
- YOUNG, R. A.; WILES, D. B.; Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Cryst.* V. 15, 430-438, 1982.
- YOUNG, R.A.; DESAI, P. Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement. *Archiwum Nauki o Materialach.* p. 71-90, 1989.
- YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.; PAIVA-SANTOS, C.O. DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS*. programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers, *J. Appl. Cryst.*, V.28, 366-367, 1995.

APÊNDICE

GRUPOS ESPACIAIS

PZN PEROVSKITA – R3m

PZN PIROCLORO – Fd3m

ZnO ZINCITA – P6₃mc

PbO MASSICOTE - Pbcm

PbO LITARGÍRIO – P4/nmm

Autorizo a reprodução deste trabalho

Araraquara, outubro de 1997.

André Vitor Chaves de Andrade