

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

LUAN GABRIEL GUIMARÃES

ESTUDO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DO COBRE NA
FASE Ba_2YTaO_6

LORENA – SP

2021

LUAN GABRIEL GUIMARÃES

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DO COBRE NA
FASE Ba_2YTaO_6**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL – USP) para obtenção do título de Engenheiro Físico.

Orientador: Dr. Felipe Souza Oliveira

LORENA – SP

2021

Agradecimentos

Dedico este trabalho aos meus pais Edmilton P. Guimarães e Rosa M. Guimarães, e aos meus irmãos Lucas R. Guimarães e Lara M. Guimarães, que apesar das dificuldades sempre me apoiaram e me deram forças e estrutura para que eu alcançasse esse feito, e que são base de tudo o que construí e construirei.

Agradeço a Deus por me permitir realizar este sonho.

Agradeço a todos os familiares e amigos que durante essa trajetória me incentivaram e torceram por este momento.

Agradeço aos irmãos que a faculdade e a República CTP me proporcionaram, com quem compartilhei momentos incríveis e que levarei comigo.

Agradeço ao Dr. Felipe Souza Oliveira, que como orientador e grande amigo, tanto me apoiou durante a execução deste trabalho.

Agradeço a todos os professores que fizeram parte deste caminho até aqui, desde os professores da EMEF Prof. Dosulina C.C. de Andrade, Casdinho, Colégio Poliedro e por fim, aos professores da Escola de Engenharia de Lorena – USP.

Agradeço também ao PUB – USP pela bolsa concedida durante os anos de 2017 e 2018 para desenvolvimento do projeto de Iniciação Científica que me direcionou à elaboração deste trabalho.

A todos, o meu muito obrigado!

RESUMO

O processo de texturização do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) por meio da dopagem com tântalo para melhoria de suas propriedades físicas promove a formação de uma fase secundária precipitada Ba_2YTaO_6 (BYT), o que se deve à baixa solubilidade do tântalo na estrutura cristalina do Y123. Esta fase BYT apresenta propriedades dielétricas interessantes para diversas aplicações, porém, sua síntese exige longos períodos de tratamento térmico sob altas temperaturas, o que inviabiliza sua preparação. Tomando-se como referência estruturas anteriormente estudadas e características observadas na fase precipitada, evidenciou-se que a adição de cobre na preparação destas amostras favorece a formação da estrutura cristalina monofásica de protótipo BYT. Sendo assim, este trabalho é dedicado ao estudo da cinética de formação da dupla perovskita BYT e de algumas de suas propriedades estruturais.

Palavras-chave: Fase BYT, supercondutor, solubilidade, cobre, estrutura cristalina.

ABSTRACT

The texturing process of the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) through doping with tantalum to improve its physical properties promotes the formation of a precipitated secondary phase Ba_2YTaO_6 (BYT), which is due to the low solubility of tantalum in the structure of Y123. This BYT phase has interesting dielectric properties for several applications, however, its synthesis requires long periods of heat treatment at high temperatures, which makes its preparation unfeasible. Taking as reference previously studied structures and characteristics observed in the precipitated phase, it was evidenced that the addition of copper in the preparation of these samples favors the formation of the single-phase crystal structure of the BYT prototype. Therefore, this work is dedicated to the study of the kinetics of formation of the double perovskite BYT and some of its structural properties.

Key-words: BYT phase, superconductor, solubility, copper, crystal structure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Micrografia de uma amostra da fase Y123 dopada com Ta (x = 0,04)	16
Figura 2 - Difratograma da fase Y123 dopada com Ta (x = 0,04)	17
Figura 3 - Estrutura cristalina cúbica do composto Ba_2YTaO_6 (raios exibidos em escala atômica)	18
Figura 4 - Monocristal de Ba_2YTaO_6 crescido sob fluxo de B_2O_3	19
Figura 5 - Difratograma de uma amostra com estequiometria de BYT pura tratada à 1200°C durante 72h	20
Figura 6 - Difratograma de uma amostra com estequiometria de BYT pura tratada à 1500°C durante 12 horas	21
Figura 7 - Difratograma de uma amostra com estequiometria $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com x = 0,4 de cobre tratada à 1200°C durante 72 horas.....	21
Figura 8 - Dependência da permissividade dielétrica do $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ em função da frequência à temperatura ambiente.....	22
Figura 9 - Principais equipamentos utilizados durante o processo experimental (A - Forno; B - Prensa Hidráulica; C - Matriz quadrada; D - Pastilha)	25
Figura 10 - Esquema representativo do Difratômetro	27
Figura 11 - Representação da Lei de Bragg	27
Figura 12 - Difratogramas iniciais das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com x = 0,00, x = 0,40 e x = 0,60 tratadas à 850°C ao ar	30
Figura 13 - Difratogramas das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com x = 0,00 tratadas à 1400°C ao ar	33
Figura 14 - Evolução do parâmetro de rede em função do tempo de tratamento térmico da amostra de Ba_2YTaO_6 (x = 0,00) à 1400°C ao ar	35
Figura 15 - Difratogramas das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com x = 0,40 tratadas à 1100°C ao ar	38
Figura 16 - Difratogramas das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com x = 0,60 tratadas à 1100°C ao ar	39
Figura 17 - Refinamento do difratograma da amostra de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com x = 0,40 tratada à 1100°C ao ar por 48 horas.....	40
Figura 18 - Difratogramas das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com x = 0,40 tratadas à 1250°C ao ar	42

Figura 19 - Difratogramas das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,60$ tratadas à 1250°C ao ar 43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados cristalográficos da fase Ba_2YTaO_6	18
Tabela 2 - Reagentes para preparação de amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com diferentes estequiometrias (amostras de aproximadamente 1g).....	24
Tabela 3 - Picos de difração da fase Ba_2YTaO_6 por ordem de intensidade relativa.....	31
Tabela 4 - Picos de difração da fase Y_2O_3 por ordem de intensidade relativa	32
Tabela 5 - Parâmetros do refinamento Rietveld das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,00$ tratadas à 1400°C ao ar	34
Tabela 6 - Evolução da intensidade relativa do pico (111) comparada à intensidade do pico (022) em função do tempo de tratamento térmico da amostra pura de Ba_2YTaO_6 ($x = 0,00$) ..	36
Tabela 7 - Parâmetros do refinamento Rietveld das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,40$ e $x = 0,60$ tratadas à 1100°C ao ar	41
Tabela 8 - Parâmetros do refinamento Rietveld das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,40$ tratadas à 1250°C ao ar	42
Tabela 9 - Parâmetros do refinamento Rietveld das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,60$ tratadas à 1250°C ao ar	43

LISTA DE DIAGRAMAS

Diagrama 1 - Fluxograma das principais etapas experimentais 28

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

(M-W)	Maxwel-Wagner
BYT	$\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$
DRX	Difratometria de Raios X
<i>hkl</i>	Indices de Miller
HTS	High Temperature Superconductor
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
T _c	Temperatura crítica
Y123	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

LISTA DE SÍMBOLOS

Ba	Bário
Cu	Cobre
d	Distância entre planos cristalinos
Eu	Európio
O	Oxigênio
Ta	Tântalo
x	Parâmetro da estequiometria do $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$
Y	Ítrio
δ	Parâmetro da estequiometria do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de espalhamento dos raios X
BaCO_3	Carbonato de bário
CO_2	Gás carbônico
Y_2O_3	Óxido de Ítrio
Ta_2O_5	Óxido de tântalo
CuO	Óxido de cobre

Sumário

1. Introdução	13
2. Revisão Bibliográfica	15
2.1 Texturização do composto Y123	15
2.2 Precipitação da fase BYT na matriz de Y123	16
2.3 Propriedades físicas do Ba₂YTaO₆	18
2.4 Síntese e propriedades físicas do Ba₂YTaO₆ dopado com cobre	20
3. Metodologia	24
3.1 Preparação das amostras	24
3.2 DRX (Difratometria de Raios X)	26
3.3 Fluxograma metodológico	28
4. Resultados e discussão	30
4.1 Estado inicial pós calcinação	30
4.2 Evolução da estrutura cristalina do Ba₂YTaO₆ (x = 0,00)	33
4.3 Efeito do cobre na cinética de formação da fase perovskita	38
5. Conclusão	44
6. Sugestão de trabalhos futuros	45
Referências	46

1. Introdução

Desde a sua descoberta em 1911 por Kamerlingh Onnes, a supercondutividade vem sendo objeto de interesse no cenário científico por apresentar propriedades incomuns em relação aos demais diversos tipos de materiais até então estudados, seja por essencial entendimento teórico e experimental ou por interesse em suas possíveis aplicações práticas, tais como em geradores e armazenadores de eletricidade, cabos de transmissão e entre outros, já que a sua resistividade elétrica nula abaixo de uma temperatura crítica representaria eficiência máxima ao transportar elevadas correntes elétricas sem dissipar energia (BRANÍCIO, 2001).

Dentre os materiais supercondutores mais estudados é possível destacar a classe dos materiais supercondutores de alta temperatura crítica (T_c), em específico o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123), um dos compostos mais estudados deste grupo (FRADKIN; KIVELSON, 2012).

Com o objetivo de intensificar as propriedades supercondutoras nestes materiais, algumas técnicas de processamento foram desenvolvidas. Entre elas, a texturização do composto cerâmico Y123, uma técnica de processamento que permite a preparação de materiais policristalinos com grãos alongados e orientados, o que otimiza a densidade de corrente crítica em um supercondutor (SILVA, 2014).

Entre os métodos para induzir a texturização no composto Y123, tem-se a substituição parcial de ítrio (Y) por tântalo (Ta) (BORTOLOZO et al., 2004). Sob tais condições, a temperatura de transformação peritética diminui e favorece a formação de uma fase líquida para posterior crescimento orientado de grãos durante seu resfriamento (OLIVEIRA et al., 2005).

A partir das análises dos resultados obtidos com a aplicação deste método de texturização, surgiram novas possibilidades de estudo de novos materiais. A baixa solubilidade do tântalo no ítrio induz a precipitação de partículas da fase isolante com estrutura cristalina de protótipo da perovskita Ba_2YTaO_6 (BYT) (OLIVEIRA et al., 2005).

Foi possível observar que os precipitados desta nova fase na matriz supercondutora Y123 agem como centros aprisionadores de vórtices, comportamento que favorece a estabilização da supercondutividade do composto por meio da otimização do parâmetro de densidade de corrente crítica (OLIVEIRA et al., 2005).

No que diz respeito às propriedades físicas e químicas da fase BYT observa-se que a sua síntese é dificultada por conta das elevadas temperaturas e dos longos períodos de tratamento térmico que são necessários para a obtenção de amostras monofásicas. Por outro

lado, os trabalhos prévios sobre a texturização do Y123 por meio do processo de dopagem com Ta (OLIVEIRA et al., 2005) indicaram que a fase BYT pode ser formada em temperaturas abaixo de 1020°C, algo que se dá como consequência da solubilidade do cobre proveniente da matriz supercondutora de Y123 na estrutura cristalina dos precipitados de BYT.

Sendo assim, este trabalho se destina a estudar a influência da presença de cobre na evolução da formação da estrutura cristalina monofásica do composto BYT, pois resultados anteriores indicam que a substituição de cobre por ítrio no sistema $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TaO}_{6-y}$ favorece a cinética da formação da fase perovskita (MOREIRA et al., 2007).

A diminuição da temperatura e do tempo de sinterização do $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TaO}_{6-y}$ é de substancial interesse às potenciais aplicações deste composto em microeletrônica, como por exemplo filtros, ressonadores e capacitores, por que além de favorecer a cinética de formação da fase, a dopagem com cobre também é capaz de elevar a constante dielétrica do composto para níveis colossais (KAUR et al., 2019; OLIVEIRA et al., 2019). Este aumento de constante dielétrica é consequência da polarização interfacial nos contornos de grãos isolantes entre os semicondutores com impurezas aceitadoras (tipo – *p*) ou doadoras (tipo – *n*) (KAUR et al., 2019; LUNKENHEIMER et al., 2004).

Os resultados obtidos por meio da técnica de difratometria de raios X demonstram que o cobre dissolvido na estrutura cristalina do BYT favorece a cinética de formação de fase em temperaturas menores quando comparado à cinética de formação do Ba_2YTaO_6 puro, comportamento que será analisado nesta monografia por meio de estudos de difratogramas de amostras tratadas em diferentes temperaturas. A diminuição do tempo e da sinterização do BYT é de extrema relevância do ponto de vista de aplicações para o composto, pois permite reduzir custos de processamento além de otimizar algumas propriedades físicas.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Texturização do composto Y123

Os materiais policristalinos apresentam em sua microestrutura pequenos cristais (grãos) com orientações diferentes entre si. Estas orientações podem estar distribuídas aleatoriamente ou seguir uma orientação preferencial comum denominada “textura”. O processo de texturização é uma das técnicas utilizadas para melhorar as propriedades supercondutoras do composto Y123 (SILVA, 2014).

Dois principais modelos de texturização podem ser destacados, sendo eles a texturização sem gradiente de temperatura, e a texturização com gradiente de temperatura.

A texturização sem gradiente de temperatura consiste em elevar a temperatura do composto até um nível acima do patamar peritético, que para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ é de aproximadamente 1020°C, e então resfriá-lo até uma temperatura pouco acima desse patamar, e por fim, resfriá-lo lentamente até temperaturas abaixo do patamar para que o processo de crescimento de grãos orientados aconteça. Acima do patamar peritético o composto é separado em uma fase líquida e uma fase sólida, que durante o último resfriamento do processo, reagem e permitem a texturização (OLIVEIRA, 2005).

A texturização com gradiente de temperatura se diferencia por apresentar na última fase de resfriamento lento, a aplicação de um gradiente de temperatura, levando a amostra de uma região mais quente do forno para uma região menos quente, induzindo o crescimento de grãos orientados na direção do fluxo de calor (OLIVEIRA, 2005).

A influência da adição de Ta_2O_5 no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, assumindo que os íons de Ta substituirão os íons de Y na estrutura cristalina, permite que a temperatura de transformação peritética decaia para cerca de 970°C, sendo assim, o material pode ser texturizado em temperaturas mais baixas em comparação ao Y123 puro, o que favorece ainda mais o processo de sinterização do Y123, sem necessidade de gradiente de temperatura (BORTOLOZO et al., 2004).

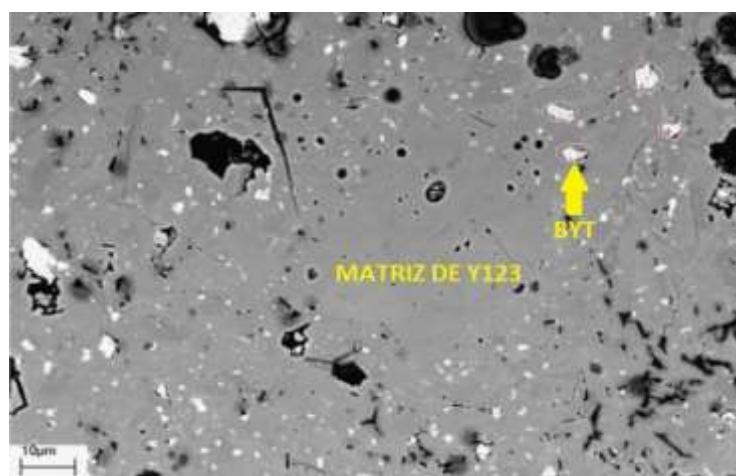
2.2 Precipitação da fase BYT na matriz de Y123

As propriedades supercondutoras do Y123 também podem ser favorecidas através da adição de “pinning centers” (centros de aprisionamento de vórtices) em sua microestrutura. Estes centros de aprisionamento de vórtices consistem em regiões não supercondutoras ou de pouca supercondutividade dispersas entre os grãos do HTS (High Temperature Superconductor – Supercondutor de Alta Temperatura Crítica), e podem ser introduzidos através da dopagem de Ta na fase Y123 (OLIVEIRA et al., 2005).

Durante o processo de texturização do Y123 dopado com Ta_2O_5 , observa-se a precipitação de uma segunda fase não supercondutora segregada devido à baixa solubilidade do Ta no Y123. Esta fase secundária se forma a partir da precipitação de partículas na fase líquida acima da temperatura de transformação peritética e introduz regiões que agem como centros de fixação, evitando a movimentação dos vórtices (OLIVEIRA, 2005).

A Figura 1 mostra a micrografia de uma amostra de $Y_{1-x}Ta_xBa_2Cu_3O_{7+\delta}$, com $x = 0,04$ obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no modo de elétrons retroespelhados. Esta técnica fornece informações sobre a diferença composicional do material, pois o contraste é fortemente dependente do número atômico do elemento, e pontos com maior número atômico se apresentam mais claros, enquanto pontos com menor número atômico apresentam-se mais escuros (SOARES; SARON, 2010). Sendo assim, pode-se inferir que os pontos brancos são regiões pobres em cobre. Além disso, elas possuem estequiometria da fase Ba_2YTaO_6 , que é isolante, não-supercondutora e age como aprisionadora de vórtices (OLIVEIRA, 2005).

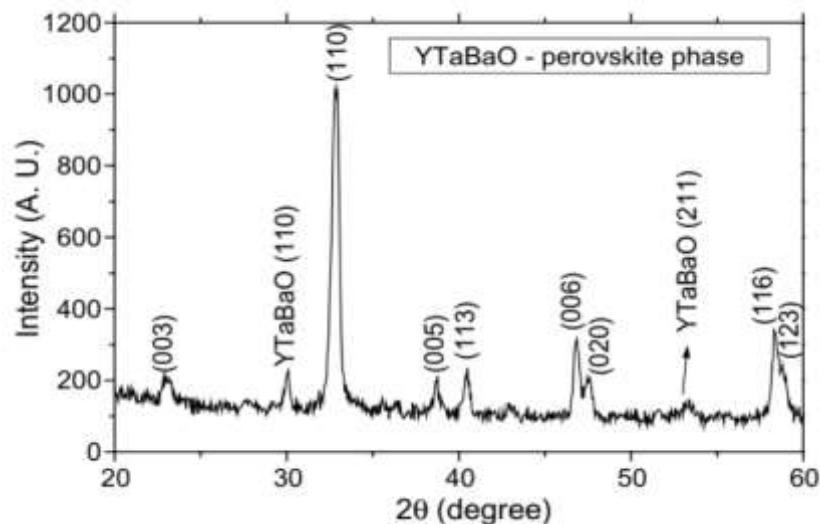
Figura 1 - Micrografia de uma amostra da fase Y123 dopada com Ta ($x = 0,04$)



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA et al., 2005)

A fase adicional de precipitados formados devido à baixa solubilidade de Ta no sistema $Y_{1-x}Ta_xBa_2Cu_3O_{7+\delta}$, para $x > 0.02$, que é destacada na Figura 1, foi indexada como Ba_2YTaO_6 (BYT) em associação com resultados de difratometria a partir de raios X de cobre, tal como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Difratograma da fase Y123 dopada com Ta ($x = 0,04$)



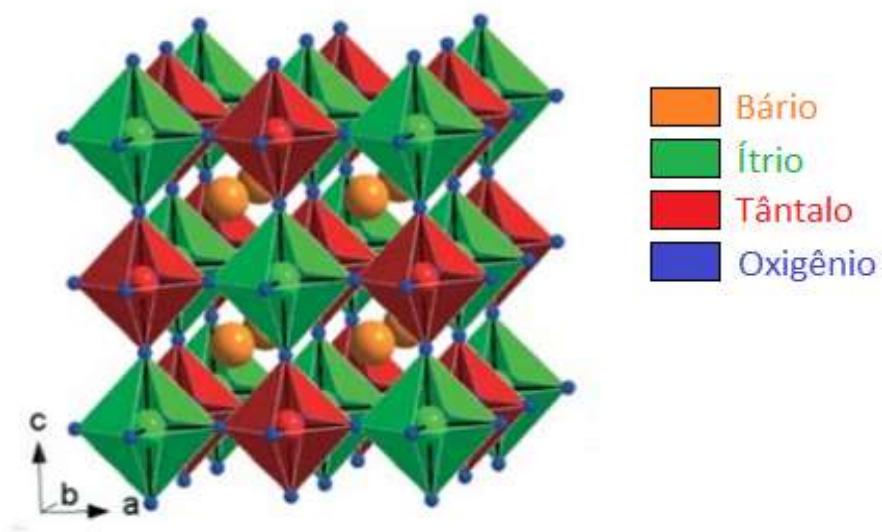
Fonte: (OLIVEIRA, 2005)

A Figura 2 também permite observar que além dos picos referentes à fase Y123, identificados por seus índices de Miller (hkl), há picos adicionais, que por sua vez, correspondem aos picos de difração mais intensos da fase Ba_2YTaO_6 (OLIVEIRA et al., 2005), que é foco de discussão deste trabalho.

2.3 Propriedades físicas do Ba_2YTaO_6

O composto BYT pertence à família dos óxidos de estrutura cristalina com o protótipo de dupla perovskita complexa (KING; WOODWARD, 2010), e sua estrutura cristalina é mostrada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura cristalina cúbica do composto Ba_2YTaO_6 (raios exibidos em escala atômica)



Fonte: Adaptado de (LUFASO et al., 2006)

A Figura 3 permite visualizar o protótipo estrutural das duplas perovskitas complexas, mais especificamente, a estrutura cúbica da fase BYT, caracterizada por uma ordenação alternada de octaedros de Y e Ta, e átomos de Ba e O. O ítrio apresenta o raio de 1,019 Å, enquanto que o tântalo possui raio de 0,74 Å, e o bário 1,42 Å (SHANNON, 1976). Os dados cristalográficos da fase BYT são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados cristalográficos da fase Ba_2YTaO_6

Elemento	X	Y	Z	Fator de Debye-Waller	Ocupação	Wyckoff
O	0,26000	0,00000	0,00000	3,3951	1,0000	24e
Ta	0,50000	0,50000	0,50000	1,1844	1,0000	4b
Y	0,00000	0,00000	0,00000	0,6317	1,0000	4a
Ba	0,25000	0,25000	0,25000	1,0264	1,0000	8c

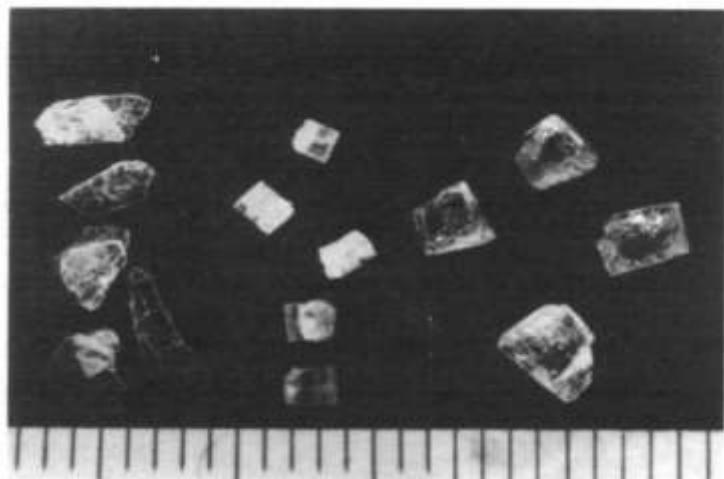
Fonte: ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)

Tais dados se referem às coordenadas X, Y e Z, ao Fator de Debye-Waller, que é atrelado ao comportamento térmico, a Ocupação é atrelada à ocupação dos átomos na estrutura, e os números de Wyckoff, estão atrelados às operações de simetria do grupo espacial Fm3m das duplas perovskitas cúbicas duplas (CULLITY, 1978).

Algumas de suas propriedades físicas já foram estudadas na literatura, entre elas, a transição de fase perto de 260 K, abaixo da qual a estrutura cristalina cúbica passa a assumir a forma tetragonal (LUFASO et al., 2006), a permissividade dielétrica (ZURMÜHLEN et al., 1994), a estrutura eletrônica de bandas e suas propriedades vibracionais (GANESHRAJ; SANTHOSH, 2014).

Estudos reportam o crescimento de monocristais de diversas perovskitas complexas, incluindo o BYT. Um monocristal foi obtido a partir do BaCO₃, Ta₂O₅ e do óxido terroso Y₂O₃, submetidos a um fluxo de B₂O₃ em temperaturas próximas à 1560°C, fluxo que é justificado pelo aumento da solubilidade e pelos problemas de nucleação que seriam menos graves. Para o caso em específico o óxido B₂O₃ foi escolhido por ter uma tendência menor de aderir à estrutura da perovskita (GALASSO; LAYDEN; FLINCHBAUGH, 1966), representada na Figura 4.

Figura 4 - Monocristal de Ba₂YTaO₆ crescido sob fluxo de B₂O₃



Fonte: (LAYDEN; DARBY, 1966)

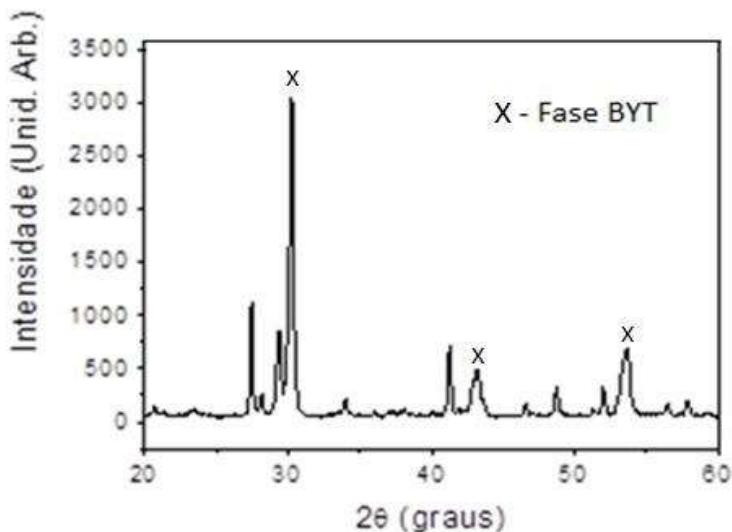
A síntese de amostras policristalinas de BYT em elevado grau de ordenamento requer elevadas temperaturas de sinterização e longos tempos de tratamento térmico (MOREIRA et al., 2007). Além disto, há estudos que demonstraram com medidas de espectroscopia Raman, que a rota de preparação de amostras afeta algumas propriedades físicas, principalmente no que tange a transição de fase (ZHOU; KENNEDY; KIMPTON, 2011).

2.4 Síntese e propriedades físicas do Ba_2YTaO_6 dopado com cobre

Tratando-se da síntese do BYT puro, tem-se na Figura 5 o difratograma de uma amostra policristalina preparada por reação em estado sólido partindo-se dos pós de BaCO_3 , Y_2O_3 e Ta_2O_5 . É possível observar que mesmo após 72 horas de sinterização à 1200°C ao ar ainda coexistem fases adicionais aos picos relacionados à fase BYT (identificados pelo símbolo “x”). Isto indica que o tempo e a temperatura adotados como condições neste tratamento não são suficientes para a sintetização de uma amostra monofásica de BYT.

Ressalta-se que os difratogramas que serão apresentados neste trabalho foram feitos considerando-se raios X emitidos a partir do cobre.

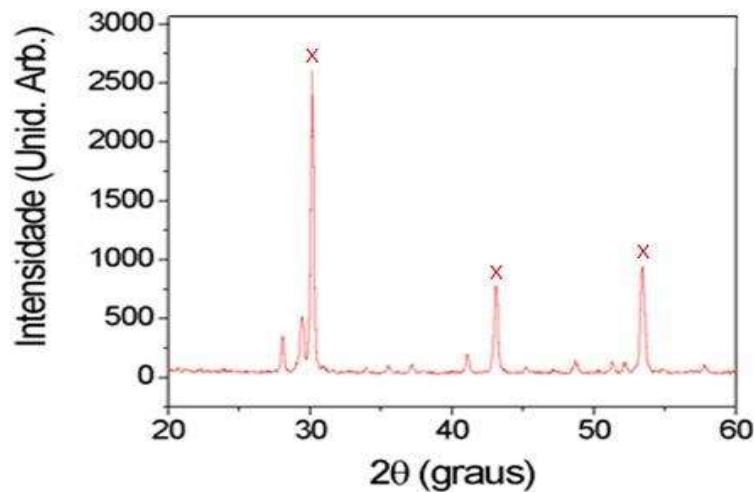
Figura 5 - Difratograma de uma amostra com estequiometria de BYT pura tratada à 1200°C durante 72h



Fonte: Adaptado de (MOREIRA et al., 2007)

Já a Figura 6 mostra o difratograma de uma amostra com estequiometria de BYT pura tratada à 1500°C por 12 horas, e que se comparada à Figura 5, apresenta uma redução expressiva na intensidade dos picos adicionais não indexados. Assim, é possível se inferir que o aumento da temperatura de tratamento térmico pode ser crucial para a evolução na obtenção de uma amostra monofásica de BYT.

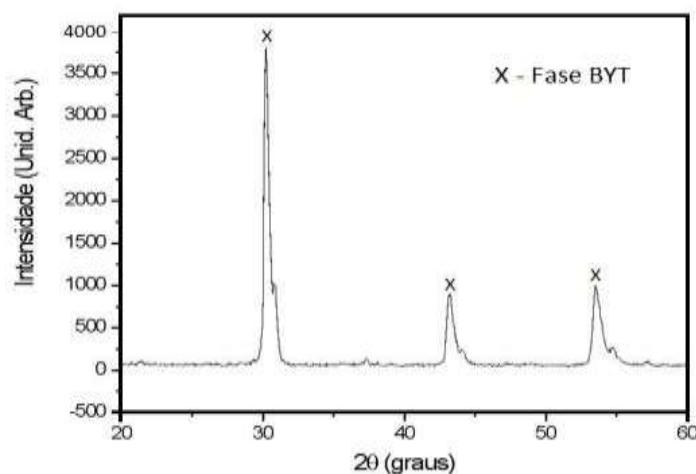
Figura 6 - Difratograma de uma amostra com estequiometria de BYT pura tratada à 1500°C durante 12 horas



Fonte: Adaptado de (MOREIRA et al., 2007)

Por outro lado, a Figura 7 representa o difratograma de uma amostra de estequiometria BYT dopada com cobre, mais especificamente, $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,40$. Neste caso, o tratamento térmico de 72 horas à 1200°C foi suficiente para se produzir uma amostra monofásica com estrutura cristalina protótipo dupla perovskita, pois todos os picos observados no difratograma pertencem à fase BYT.

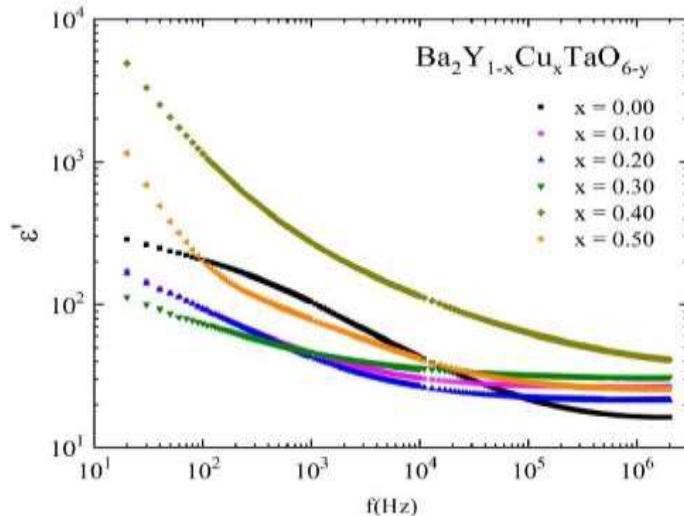
Figura 7 - Difratograma de uma amostra com estequiometria $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,4$ de cobre tratada à 1200°C durante 72 horas



Fonte: Adaptado de (MOREIRA et al., 2007)

Além dos fatos anteriormente apresentados sobre a dificuldade de formação da amostra monofásica BYT pura sob condições mais brandas de temperatura e a influência do Cu na cinética desta formação, estudos recentes demonstram que a dopagem do Ba_2YTaO_6 com Cu também pode alterar as propriedades dielétricas do composto (OLIVEIRA et al., 2019), conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Dependência da permissividade dielétrica do $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ em função da frequência à temperatura ambiente



Fonte: (OLIVEIRA et al., 2019)

As altas permissividades dielétricas mesmo sob altas frequências, conforme observado na Figura 8, fazem com que estes materiais sejam objetos de interesse para possíveis aplicações em dispositivos eletrônicos como filtros, ressonadores, capacitores, memórias e outros. (KAUR et al., 2019; RAI et al., 2016).

Nestes materiais a elevada permissividade dielétrica é resultado da polarização nas interfaces de grãos semicondutores delimitados por contornos de grão isolantes, que por sua vez, atuam como uma barreira ao movimento dos portadores de carga livres (OLIVEIRA et al., 2019). A polarização das cargas nestas barreiras induz um aumento na constante dielétrica por conta das interfaces capacitivas induzidas nestas barreiras internas. A diminuição da permissividade dielétrica devido ao aumento da frequência de oscilação do campo elétrico aplicado pode ser descrito com o modelo de polarização de Maxwell-Wagner (M-W) (O'NEILL; BOWMAN; GREGG, 2000).

Além disso, estudos comprovam como a estrutura cristalina e o comportamento dielétrico dependem da composição da amostra, pois a resistividade elétrica e a capacitância

dos contornos de grãos aumentam gradualmente com a adição de Cu, enquanto que a resistividade elétrica do grão diminui. Isto permite inferir que a substituição de Cu por Y induz a formação de grãos semicondutores e de interfaces de polarização através dos contornos, as quais atendem ao modelo de M-W (OLIVEIRA et al., 2019).

Neste contexto, este trabalho apresenta um estudo sistemático da evolução da formação de amostras monofásicas com o protótipo da estrutura cristalina perovskita Ba_2YTaO_6 dopadas com cobre, uma vez que resultados anteriores sugerem que esta dopagem diminui o tempo e a temperatura necessária à sinterização, e favorecem suas propriedades físicas (OLIVEIRA et al., 2019), melhorias que promovem a redução de custos com sua síntese e a utilização do composto $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TaO}_{6-y}$ em aplicações eletrônicas similares à do composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (KAUR et al., 2019; LUNKENHEIMER et al., 2004).

3. Metodologia

3.1 Preparação das amostras

Para a realização deste trabalho, amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ (BYT) puras, com $x = 0,40$ e $x = 0,60$ foram preparadas por meio de reações em estado sólido que partiram dos seguintes pós precursores: BaCO_3 , Y_2O_3 , Ta_2O_5 e CuO , todos com 99,9% de pureza.

Os reagentes foram devidamente pesados e misturados em um almofariz respeitando-se a estequiometria de cada composição. A Tabela 2 mostra as massas pesadas de cada reagente para a produção de pastilhas de aproximadamente 1g.

Tabela 2 - Reagentes para preparação de amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com diferentes estequiometrias (amostras de aproximadamente 1g)

Reagentes	BaCO_3	Y_2O_3	Ta_2O_5	CuO
$x = 0,00$	0,616g	0,176g	0,345g	0,000g
$x = 0,40$	0,628g	0,108g	0,351g	0,051g
$x = 0,60$	0,635g	0,073g	0,356g	0,077g

Fonte: elaborada pelo autor

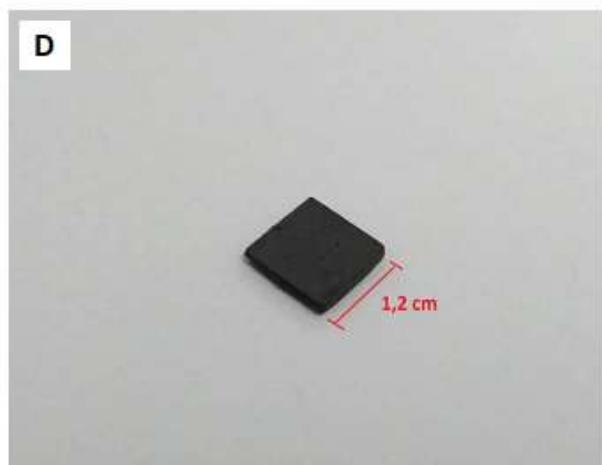
Após as devidas pesagens e misturas, os pós resultantes foram colocados em recipientes refratários de cerâmica e levados ao forno para serem calcinados à temperatura de 850°C ao ar durante até 96 horas.

A comprovação de que a calcinação ocorreu de forma eficiente é feita por meio da medição da perda de massa na forma de CO_2 , o material foi moído e compactado na forma de pastilhas em uma matriz utilizando-se de uma prensa hidráulica. Em seguida as pastilhas foram sinterizadas a temperaturas entre 1100°C e 1400°C ao ar, durante períodos de até 7 dias. Estas temperaturas foram escolhidas a partir de estudos anteriores que estabeleceram faixas de temperaturas e resultados referenciais.

Posteriormente as pastilhas produzidas e já termicamente tratadas foram moídas e seus pós submetidos à análise de DRX (Difração de Raios X) para comprovação de que a amostra monofásica BYT foi atingida ou não.

Os principais equipamentos utilizados durante o processo experimental estão representados na Figura 9.

Figura 9 - Principais equipamentos utilizados durante o processo experimental (A - Forno; B - Prensa Hidráulica; C - Matriz quadrada; D - Pastilha)



Fonte: elaborada pelo autor

3.2 DRX (Difratometria de Raios X)

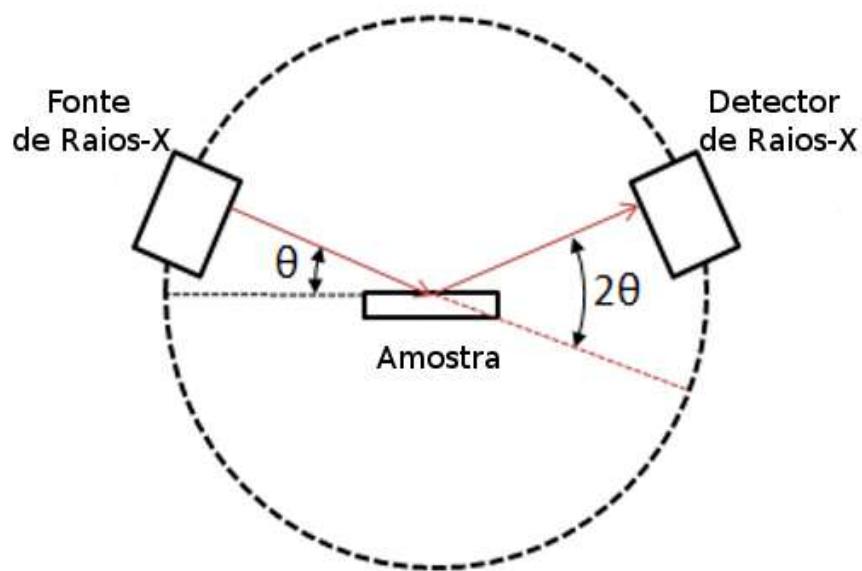
Para análise da formação das fases desejadas e a verificação da solubilidade do Cu no BYT as amostras produzidas foram caracterizadas por meio da técnica de Difratometria de Raios X. Os resultados de DRX permitem determinar a variação dos parâmetros de rede e dos índices de concordância do refinamento em função do teor de Cu. Análises similares já foram feitas para o estudo de outros materiais (SANTOS et al., 2001).

Na aplicação desta técnica os pós das amostras são colocados em pequenas placas de vidro e levados até o equipamento difratômetro, neste trabalho, mais especificamente de modelo Empyrean da marca PANanalytical. Com esta placa de vidro devidamente posicionada em seu suporte, os raios X provindos da fonte de radiação de cobre ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) atingem o pó da amostra em diferentes posições angulares, o que faz com que fenômeno da difração ocorra e que os raios refletidos sejam direcionados à um sensor responsável por interpretar suas intensidades. O esquema de montagem da fonte, amostra e detector está representado na Figura 10.

O fenômeno da difração ocorre quando ondas passam por fendas com larguras da mesma ordem do comprimento de onda, o que faz com que elas sejam espalhadas e interfiram de maneira construtiva. Este tipo de interferência acontece quando a diferença de caminho percorrido entre as ondas é um múltiplo inteiro do comprimento de onda, o que de uma maneira geral, é descrito através da Lei de Bragg, conforme Figura 11. Sendo assim, baseando-se no mesmo princípio, as interferências destrutivas ocorrem quando essa diferença de caminho é igual a um múltiplo não inteiro do comprimento de onda (CORDEIRO, 2006).

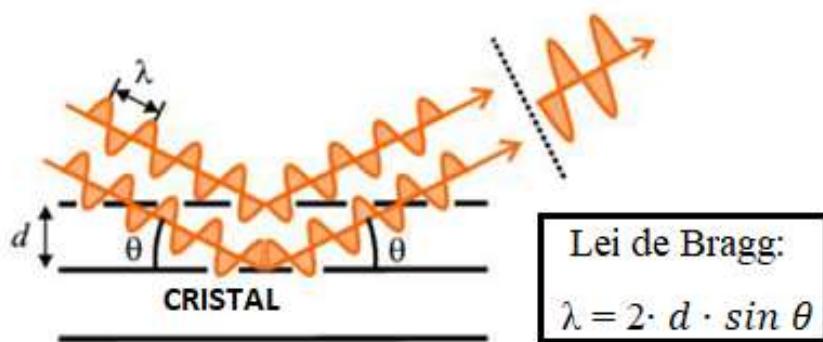
O sensor faz a leitura dos sinais de interferência construtiva, gerando-se uma curva “Intensidade x ângulo”, pois os raios X emitidos partem de diferentes ângulos. O gráfico obtido é então submetido a uma análise comparativa a outro difratograma referencial da fase desejada. Neste trabalho em específico a análise foi feita utilizando-se do software HighScore Plus, com informações extraídas da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Para devida interpretação dos dados obtidos, eles foram refinados através do método de Rietveld.

Figura 10 - Esquema representativo do Difratômetro



Fonte: Retirada de página da Unicamp¹

Figura 11 - Representação da Lei de Bragg



Fonte: Adaptada de Relatório Experimental²

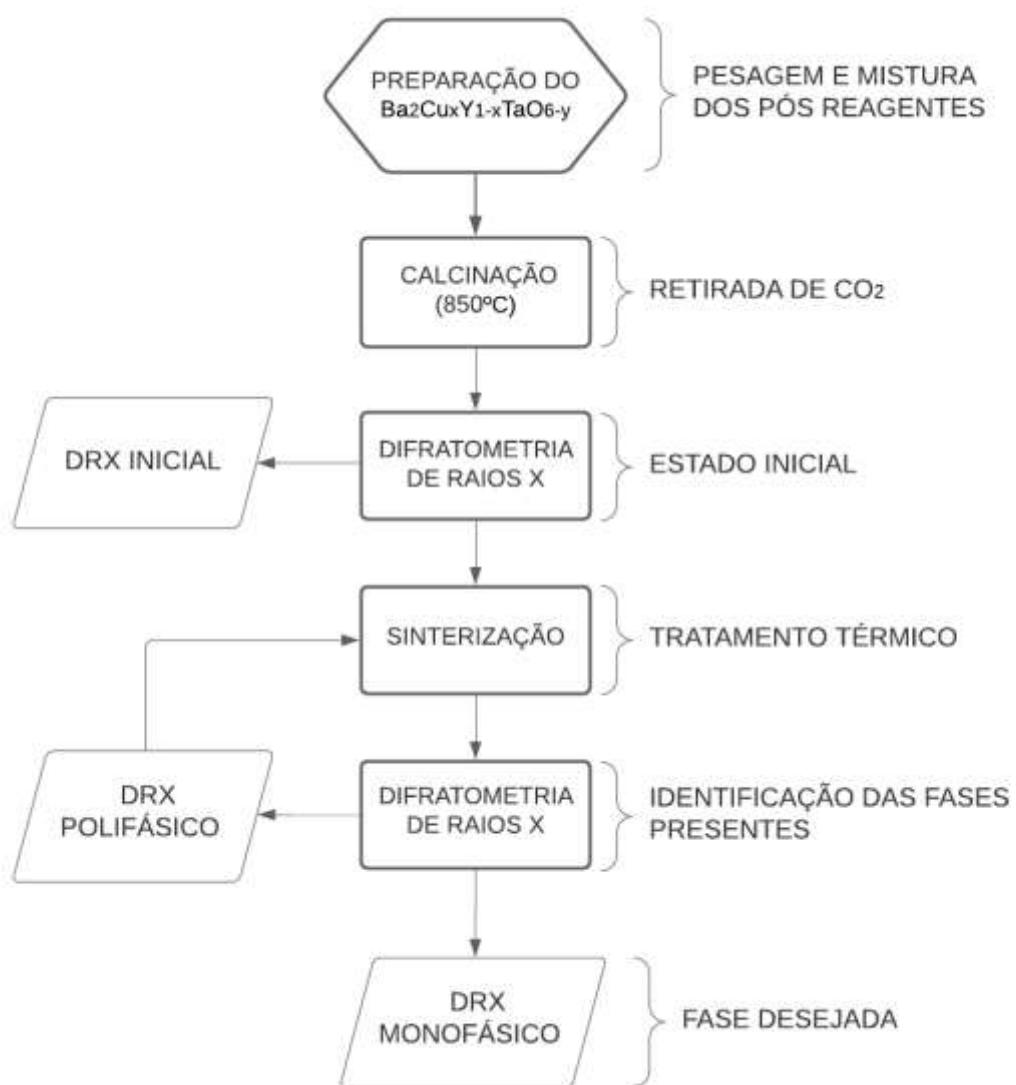
¹Disponível em: <https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/>

²Disponível em: http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/images/BDApastilas/ApRaio-X/Manual_RX_v2.pdf

3.3 Fluxograma metodológico

Os processos experimentais executados durante a formulação desse trabalho podem ser resumidos, destacando-se as principais etapas, no Diagrama 1.

Diagrama 1 - Fluxograma das principais etapas experimentais



Fonte: elaborado pelo autor

Conforme apresentado no Diagrama 1, após o processo de preparação e mistura dos pós reagentes, o pó resultante é levado para a etapa de calcinação à 850°C ao ar, que tem como principal objetivo fazer com que o gás carbônico (CO₂) e outros compostos presentes sejam retirados para que então permaneçam apenas os essenciais à formação exclusiva da fase desejada. Após a calcinação é feita a difratometria de raios X do material, afim de que seu estado inicial seja identificado e que assim todo o processo seja mapeado, desde o primeiro tratamento realizado.

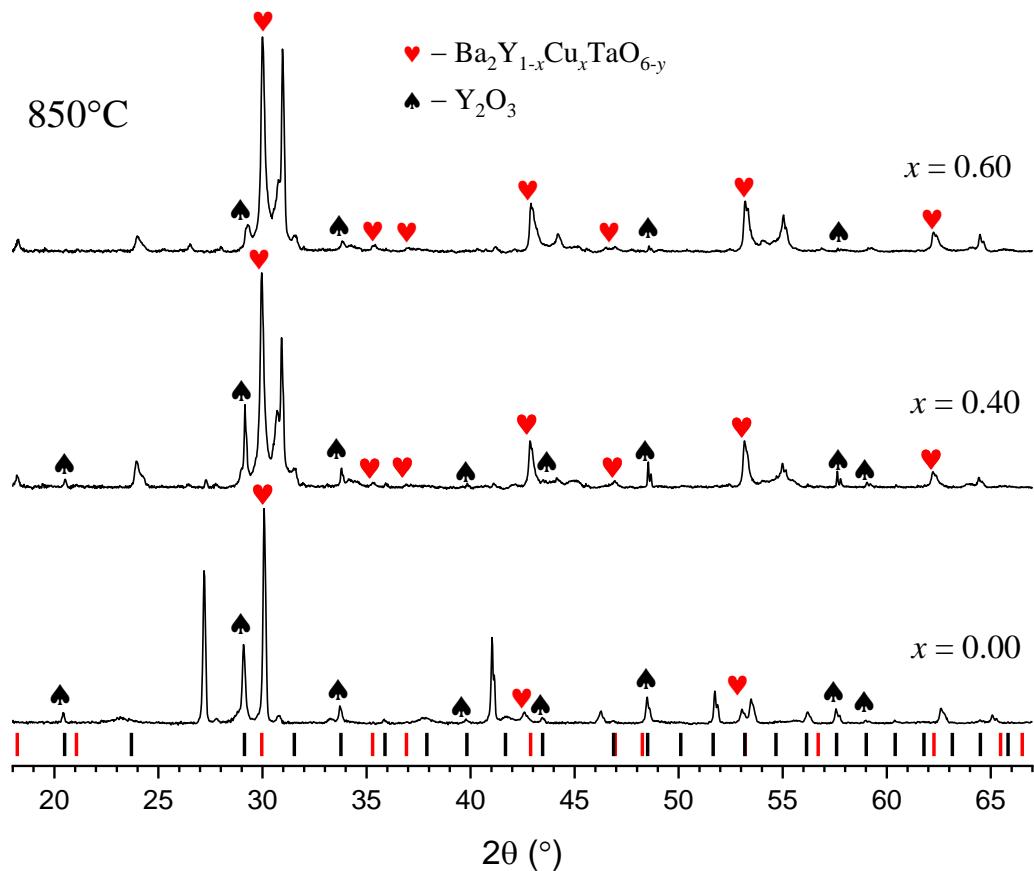
Seguindo-se para a etapa de sinterização, a amostra é submetida a um tratamento com temperatura mais elevada, entre 1100°C e 1400°C ao ar, o que permite o avanço mais significativo da mudança estrutural. Feita a primeira etapa de sinterização, para que o estado resultante seja analisado, outra vez o material é submetido à análise de difratometria, e caso seja identificado um estado polifásico, o material retorna à etapa de sinterização para que continue sob tratamento térmico, e de períodos em períodos é analisado novamente, permitindo que seja construída uma linha do tempo da evolução estrutural. Esse ciclo entre sinterização e difratometria segue até que finalmente sejam obtidos dados que comprovem que a estrutura monofásica buscada desde o início foi alcançada.

4. Resultados e discussão

4.1 Estado inicial pós calcinação

A Figura 12 mostra os difratogramas da calcinação das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,00$, $x = 0,40$ e $x = 0,60$. As misturas pesadas seguindo as devidas proporções estequiométricas foram calcinadas a 850°C ao ar durante períodos de até 96 horas. A perda de massa na forma de CO_2 foi verificada e comparada com a previsão teórica.

Figura 12 - Difratogramas iniciais das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,00$, $x = 0,40$ e $x = 0,60$ tratadas à 850°C ao ar



Fonte: elaborada pelo autor

Pode-se notar na Figura 12 que alguns picos de difração foram indexados como sendo picos provenientes das fases Ba_2YTaO_6 e Y_2O_3 . A identificação destas fases foi feita com o auxílio do software “HighScore Plus”, que basicamente faz uma análise comparativa e identifica as possíveis fases presentes no difratograma experimental, tomando como referência

fases que possuem Ba, Y, Ta, Cu e O. Entretanto, as fases de alguns dos picos não puderam ser identificadas pelo software.

A Tabela 3 mostra a lista dos picos da fase Ba_2YTaO_6 por ordem de intensidade relativa, enquanto a Tabela 4 mostra a lista dos picos da fase Y_2O_3 . Verificou-se então, se os picos mais intensos observados experimentalmente correspondem aos picos da fase em sua representação ideal, os quais são mostrados nestas tabelas.

No caso da amostra com $x = 0,00$, observa-se que os picos de Y_2O_3 são mais intensos do que alguns picos de Ba_2YTaO_6 , sendo assim, pode-se inferir que a dissolução do Y é a etapa lenta do processo de formação da fase Ba_2YTaO_6 .

Tabela 3 - Picos de difração da fase Ba_2YTaO_6 por ordem de intensidade relativa

2θ (°)	(hkl)	d (Å)	Int. Relativa (%)
29,964	022	2,97975	100,0
53,200	224	1,72036	39,4
42,888	004	2,10700	27,6
86,307	246	1,12624	15,8
62,266	044	1,48987	15,1
70,627	026	1,33258	15,1
18,217	111	4,86591	6,4
78,576	444	1,21648	4,5
35,292	113	2,54114	2,9
36,916	222	2,43295	1,5
46,956	133	1,93352	1,0
56,708	115	1,62197	1,0
21,065	002	4,21400	0,9
65,465	135	1,42459	0,8
48,252	024	1,88456	0,4
81,493	117	1,18016	0,4
89,182	137	1,09723	0,3
73,645	335	1,28526	0,2
74,640	226	1,27057	0,2
66,513	006	1,40467	0,1
82,459	046	1,16875	0,1

Fonte: ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)

Tabela 4 - Picos de difração da fase Y_2O_3 por ordem de intensidade relativa

2θ (°)	(hkl)	d (Å)	Int. Relativa (%)
29,172	222	3,05880	100
48,565	044	1,87313	40,5
57,661	226	1,59741	27,5
33,810	004	2,64900	24,2
20,515	112	4,32580	10,7
43,516	134	2,07805	7,9
59,083	136	1,56230	5,9
39,873	233	2,25907	5,4
53,248	116	1,71890	4,7
60,485	444	1,52940	4,7
35,929	114	2,49750	4,6
56,216	145	1,63500	3,7
46,929	125	1,93456	2,5
50,161	334	1,81720	2
54,746	026	1,67537	1
37,945	024	2,36934	0,9
41,727	224	2,16290	0,8
31,568	123	2,83190	0,4
51,721	006	1,76600	0,4
16,720	002	5,29800	0,2
23,731	022	3,74625	0,1

Fonte: ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)

Comparando-se os difratogramas das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com composições $x = 0,00$, $x = 0,40$ e $x = 0,60$ inicialmente calcinadas à 850°C, conforme Figura 12, percebe-se, de maneira geral, que ocorre uma diminuição gradativa na intensidade dos picos relacionados à fase Y_2O_3 , algo que é esperado levando-se em consideração a provável substituição de Y por Cu na estequiometria das amostras dopadas. Além disto, percebe-se um aumento na quantidade de picos indexados como Ba_2YTaO_6 conforme o teor de cobre das amostras aumenta, o que é um indicativo de que a substituição de Y por Cu favorece de fato a formação da estrutura cristalina de protótipo dupla perovskita cúbica mesmo nos tratamentos térmicos iniciais de calcinação.

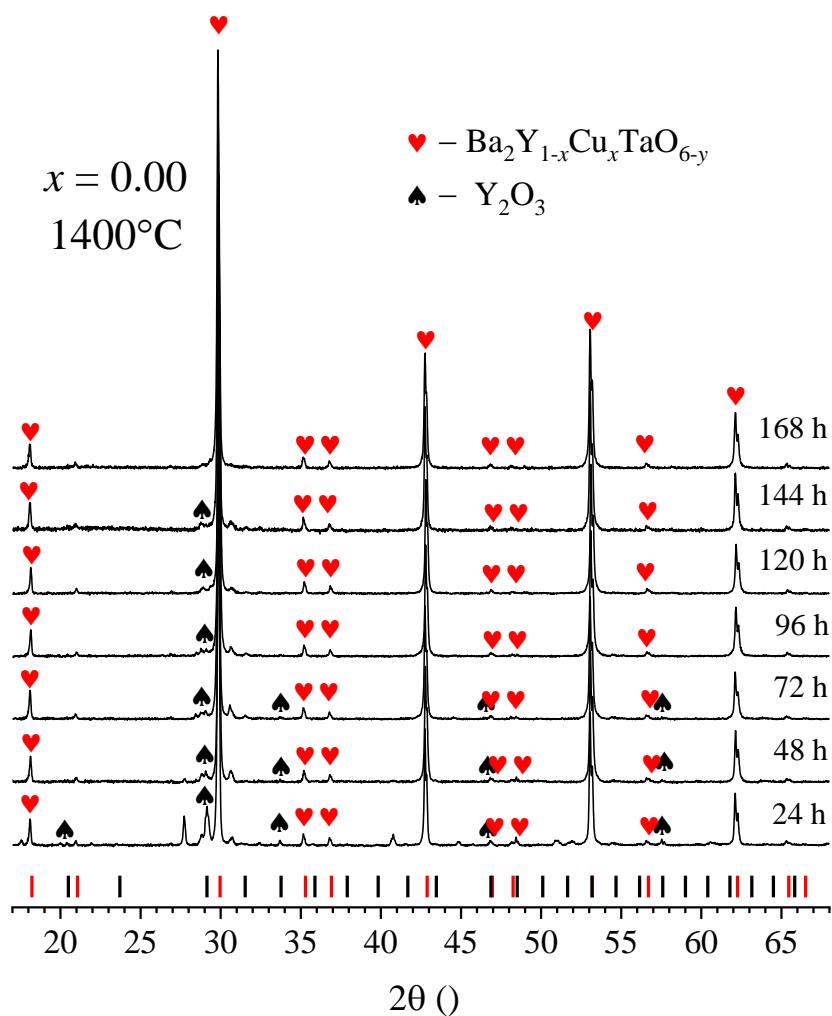
Por outro lado, observa-se que o acréscimo de Y por Cu na estequiometria inicial das amostras preparadas também induz o surgimento de novos picos que são estranhos a amostra sem cobre ($x = 0,00$). Percebe-se também que a intensidade destes picos aumenta conforme o teor de cobre das amostras calcinadas, o que pode ser visualizado a partir da comparação entre os picos não indexados dos difratogramas das amostras com $x = 0,40$ e $x = 0,60$. Sendo assim,

há fortes indícios de que estes picos não identificados estão relacionados a possíveis fases desconhecidas que são ricas em cobre em sua composição.

4.2 Evolução da estrutura cristalina do Ba_2YTaO_6 ($x = 0,00$)

A Figura 13 mostra a evolução da formação da estrutura cristalina da fase Ba_2YTaO_6 com $x = 0.00$. Tomando-se como referência resultados anteriores, o estudo da cinética de formação da fase foi conduzido à 1400°C ao ar, e dividido em intervalos de tempo de 24 horas para medidas de difratometria de raios X, conforme esquematizado no fluxograma do Diagrama 1, até a obtenção de uma amostra monofásica, que por sua vez, apresenta apenas picos da fase desejada.

Figura 13 - Difratogramas das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,00$ tratadas à 1400°C ao ar



Fonte: elaborada pelo autor

Observa-se na Figura 13 uma diminuição gradativa na intensidade dos picos indexados como Y_2O_3 conforme o tratamento térmico evolui. Isto é interpretado como uma consequência da dissolução gradual do Y para a formação de uma estrutura cristalina monofásica e ordenada de Ba_2YTaO_6 . Nos experimentos conduzidos neste trabalho foram necessários 7 tratamentos térmicos de 24 horas à 1400°C para esta amostra monofásica fosse obtida.

Os dados experimentais mostrados na Figura 13 foram tratados utilizando-se o método de Rietveld, levando-se em conta a presença das fases Ba_2YTaO_6 e Y_2O_3 .

A Tabela 5 apresenta os índices de concordância obtidos e a evolução da fração volumétrica de Y_2O_3 calculada pelo refinamento.

Tabela 5 - Parâmetros do refinamento Rietveld das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,00$ tratadas à 1400°C ao ar

Tempo (h)	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
24 h	8,55	11,92	5,04	5,6
48 h	6,76	8,89	5,37	2,74
72 h	5,95	8,02	5,23	2,33
96 h	6,12	7,94	5,33	2,22
120 h	6,09	7,8	5,27	2,18
144 h	5,23	6,7	5,09	1,73
168 h	5,93	6,82	5,67	1,45

Fonte: elaborada pelo autor

O parâmetro R_p representa a diferença relativa entre os dados experimentais e os dados teóricos calculados pelo refinamento, enquanto que o parâmetro R_{wp} representa a diferença ponderada entre o dado teórico e o dado experimental, pois está relacionado a um termo de ponderação dependente da intensidade relativa dos picos das fases presentes.

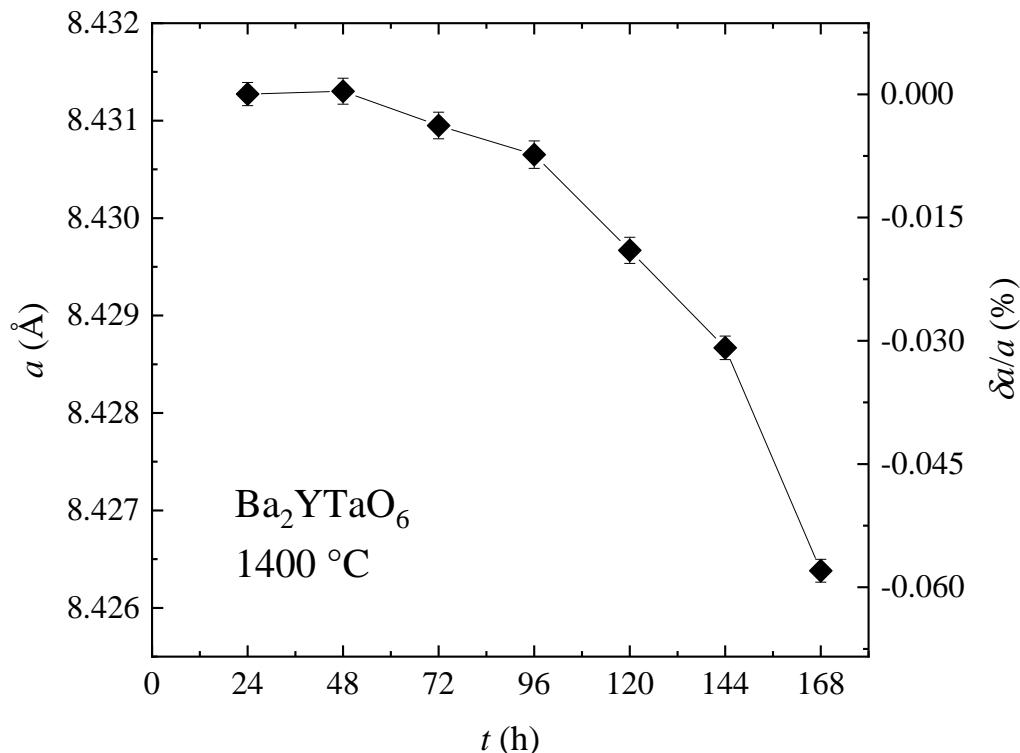
É desejável que R_{wp} seja comparável a R_{exp} , que por sua vez, representa o menor erro relativo possível de ser obtido no refinamento. Neste sentido, é desejável que o parâmetro χ^2 , que é medido a partir do quadrado da razão entre R_{wp} e R_{exp} , seja próximo da unidade (MCCUSKER et al., 1999).

Pode-se notar a partir da Tabela 5, que o valor de χ^2 diminui ao longo do tempo de tratamento das amostras de Ba_2YTaO_6 ($x = 0,00$), o que demonstra que o difratograma experimental se aproxima da simulação computacional. Este parâmetro permite compreender o impacto do tratamento térmico na evolução estrutural a amostra.

Tratando-se do parâmetro de rede destas amostras de Ba_2YTaO_6 com $x = 0,00$ à 1400°C ao ar, sua evolução ao longo do tempo de tratamento térmico pode ser vista na Figura 14. É

então, possível comprovar a diminuição deste parâmetro de rede, cuja a variação com o tempo ocorre na terceira casa decimal, e são, portanto, diminuições com variações ínfimas de até 0,06%.

Figura 14 - Evolução do parâmetro de rede em função do tempo de tratamento térmico da amostra de Ba_2YTaO_6 ($x = 0,00$) à 1400°C ao ar



Fonte: elaborada pelo autor

Por mais que sejam variações pequenas, pode-se detectar dois regimes diferentes de variação do tamanho da aresta da célula unitária cúbica do Ba_2YTaO_6 . O primeiro regime, que se estende até 96 horas, apresenta uma taxa de variação bem menor do que a do segundo regime, que se dá a partir de 96 horas.

Esta observação sugere a possibilidade de dois mecanismos para descrever-se a evolução da formação da fase de Ba_2YTaO_6 . O primeiro mecanismo está relacionado à dissolução do Y_2O_3 e das outras fases não indexadas, enquanto que o segundo mecanismo está associado ao ordenamento na distribuição aleatória do Y nas ocupações dos sítios de Ta 4a (0, 0, 0) e dos sítios de Y 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$).

A redução do parâmetro de rede passa a ser mais intensa à medida que o Y dissolvido em solução sólida passa a se alocar estrutura cristalina do Ba_2YTaO_6 . Sendo assim, a variação

do tamanho da aresta do cubo da célula unitária parece estar associada à evolução do grau de organização da estrutura cristalina. A correlação entre o tamanho do parâmetro de rede e o grau de ordenamento dos cátions ao longo dos sítios $4a$ e $4b$ já foi apresentada em estudos similares (WOODWARD; HOFFMANN; SLEIGHT, 1994).

Em perovskitas duplas altamente ordenadas, os picos onde os Índices de Miller (hkl) são todos números ímpares, estes picos tendem a ser mais intensos (WOODWARD; HOFFMANN; SLEIGHT, 1994; ZURMÜHLEN et al., 1994). Para fins de medição de grau de ordenamento, a razão entre a intensidade do pico (111) e a intensidade do pico mais intenso (022) tem sido utilizada como parâmetro quantitativo para avaliar a organização da estrutura cristalina de perovskitas duplas (LIU et al., 2003; OLIVEIRA et al., 2019).

A Tabela 6 mostra a evolução da razão entre a intensidade do pico (111) e a intensidade do pico (022), e o tempo de tratamento térmico da amostra pura de Ba_2YTaO_6 ($x = 0,00$).

Tabela 6 - Evolução da intensidade relativa do pico (111) comparada à intensidade do pico (022) em função do tempo de tratamento térmico da amostra pura de Ba_2YTaO_6 ($x = 0,00$) tratada à 1400°C ao ar

Tempo (h)	$I(111) / I(022)$
24 h	5,87 %
48 h	5,83 %
72 h	6,14 %
96 h	6,05 %
120 h	5,83 %
144 h	5,77 %
168 h	5,92 %

Fonte: elaborada pelo autor

Com base nos dados da Tabela 3, o resultado teórico ideal para a razão $I(111) / I(022)$ é 6,4% e, portanto, os dados da Tabela 6 sugerem que as amostras tratadas à 1400°C apresentam um elevado grau de organização, uma vez que os resultados apresentados são próximos do valor teórico.

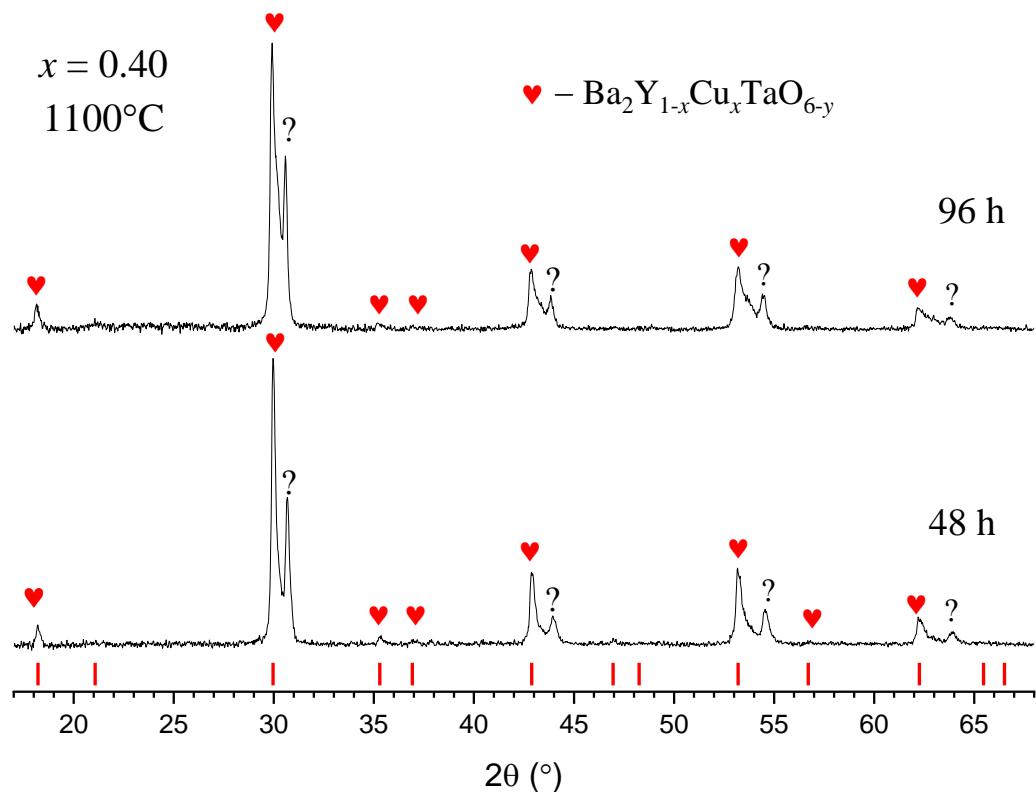
A Tabela 6 também permite perceber que a intensidade relativa do pico de reflexão relacionado ao contorno de domínio de fase aumenta de 5,87% para 6,05% nas primeiras 96 horas de tratamento térmico. Isto sugere um desenvolvimento no grau de organização da fase BYT com o tempo. É importante ressaltar que os difratogramas de raios X mostrados na Figura 13 indicam que consumo de Y_2O_3 não dissolvido e das outras fases secundárias (não indexadas) para a formação do BYT monofásico também ocorre nos instantes iniciais do processo.

Observa-se que o parâmetro indicador de organização da estrutura cristalina decai para 5,77% entre as 96 e 144 horas de tratamento térmico. Esta redução inesperada no nível de organização da estrutura cristalina da perovskita cúbica pode ser atribuída à aleatoriedade na distribuição do Y fornecido pelas fases nas posições octaédricas $4a$ e $4b$ da estrutura cristalina do Ba_2YTaO_6 . Sendo assim, os diferentes regimes observados para a variação do parâmetro de rede mostrados na Figura 14 podem ser explicados em termos da competição entre o consumo de Y a partir de outras fases e a evolução grau de organização da estrutura cristalina, que por sua vez, afetam o grau de ordenamento e consequentemente, o valor do parâmetro de rede (LIU et al., 2003).

4.3 Efeito do cobre na cinética de formação da fase perovskita

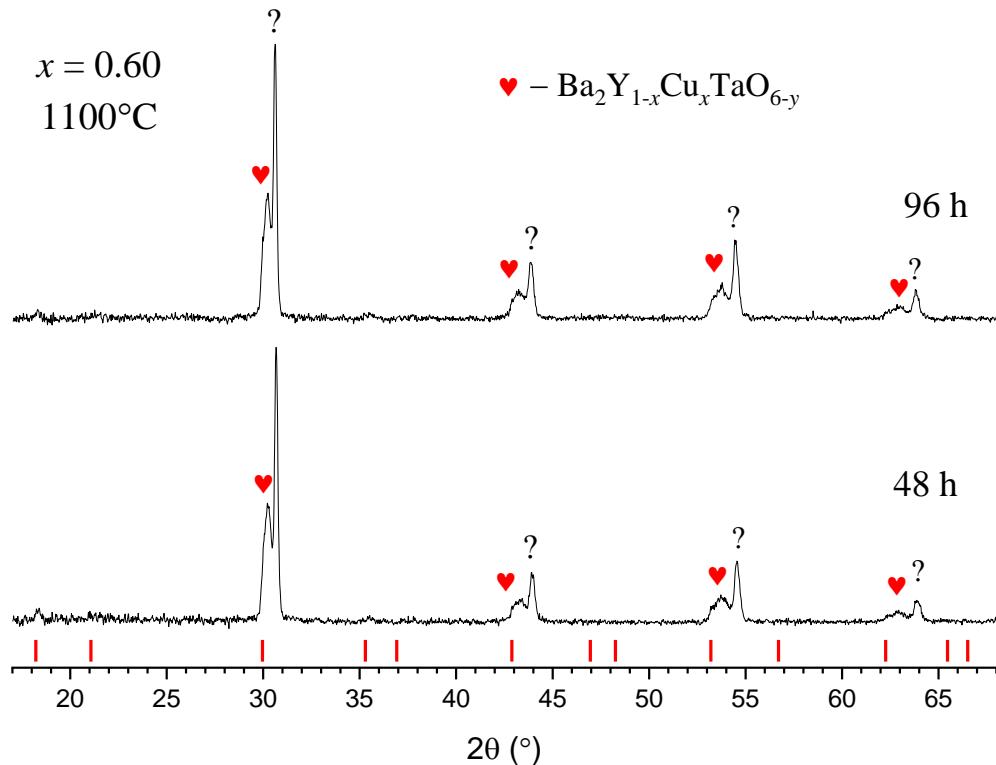
Para a devida análise do impacto da dopagem com cobre na cinética de formação da fase BYT, amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,40$ e $x = 0,60$ inicialmente calcinadas à 850°C, conforme Figura 12, foram submetidas à sinterização sob a temperatura de 1100°C ao ar por períodos de 48 horas e 96 horas. Os resultados obtidos são mostrados nos difratogramas apresentados nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Difratogramas das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,40$ tratadas à 1100°C ao ar



Fonte: elaborada pelo autor

Figura 16 - Difratogramas das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,60$ tratadas à 1100°C ao ar



Fonte: elaborada pelo autor

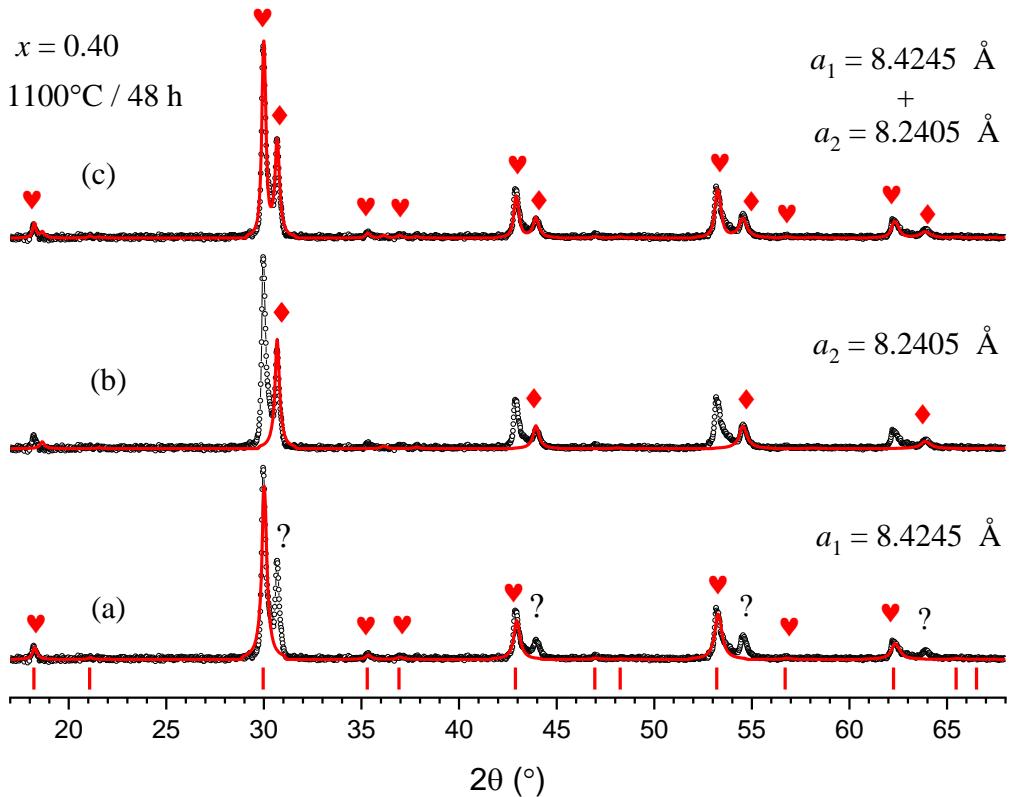
Neste caso, não há indícios de picos referentes às fases de outros reagentes, como por exemplo o Y_2O_3 , anteriormente detectado nestas mesmas amostras após o tratamento inicial de calcinação à 850°C . Entretanto, percebe-se também, que na Figura 15 e Figura 16 os picos da fase BYT dopada com cobre aparecem duplicados, com a diferença de que para a amostra com $x = 0,40$ os picos mais intensos estão à esquerda e para a amostra com $x = 0,60$ eles estão à direita, o que se deve à diferença de concentrações de cobre.

Uma vez que os picos não indexados parecem apresentar a mesma periodicidade dos picos indexados como BYT, e que a distância de deslocamento entre estes picos duplicados descarta a possibilidade de efeito da radiação $k\text{-alpha}2$, as análises dos difratogramas foram conduzidas através de dois métodos.

No método I considera-se apenas uma única simulação da fase BYT para o refinamento do difratograma da estrutura, enquanto que no método II, consideram-se duas simulações da mesma estrutura cristalina, pois os picos podem estar deslocados devido à diferença do parâmetro de rede de estruturas cristalinas de protótipos idênticos.

Para devida interpretação dos picos duplicados, a Figura 17 mostra o refinamento do difratograma da amostra com composição $x = 0,40$ tratada à 1100°C ao ar durante 48h, tomando-se como referência a fase BYT ideal.

Figura 17 - Refinamento do difratograma da amostra de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,40$ tratada à 1100°C ao ar por 48 horas



Fonte: elaborada pelo autor

A Figura 17 (a) mostra o refinamento (linha vermelha) dos picos mais intensos obtidos experimentalmente. A Figura 17 (b) se refere ao refinamento exclusivo dos picos menos intensos, “repetidos” e deslocados à direta. Por fim, a Figura 17 (c) apresenta a união destes refinamentos para o difratograma único, e que conforme pode ser visto, se encaixam adequadamente, demonstrando o sucesso do método II para o refinamento dos dados experimentais. Isto comprova que estes picos duplicados e deslocados para a direita estão relacionados ao mesmo protótipo estrutural da fase BYT, porém com parâmetros de rede diferentes, o que sugere que a distribuição de cobre nas amostras preparadas sob estas condições não é homogênea.

Vale ressaltar que o raio iônico do cobre é menor que o raio iônico do ítrio, o que implica que a dissolução do cobre e posterior substituição do ítrio causa diminuição do parâmetro de rede. Os parâmetros do refinamento de Rietveld para as amostras com $x = 0,40$ e $x = 0,60$ são apresentados a seguir na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros do refinamento Rietveld das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,40$ e $x = 0,60$ tratadas à 1100°C ao ar

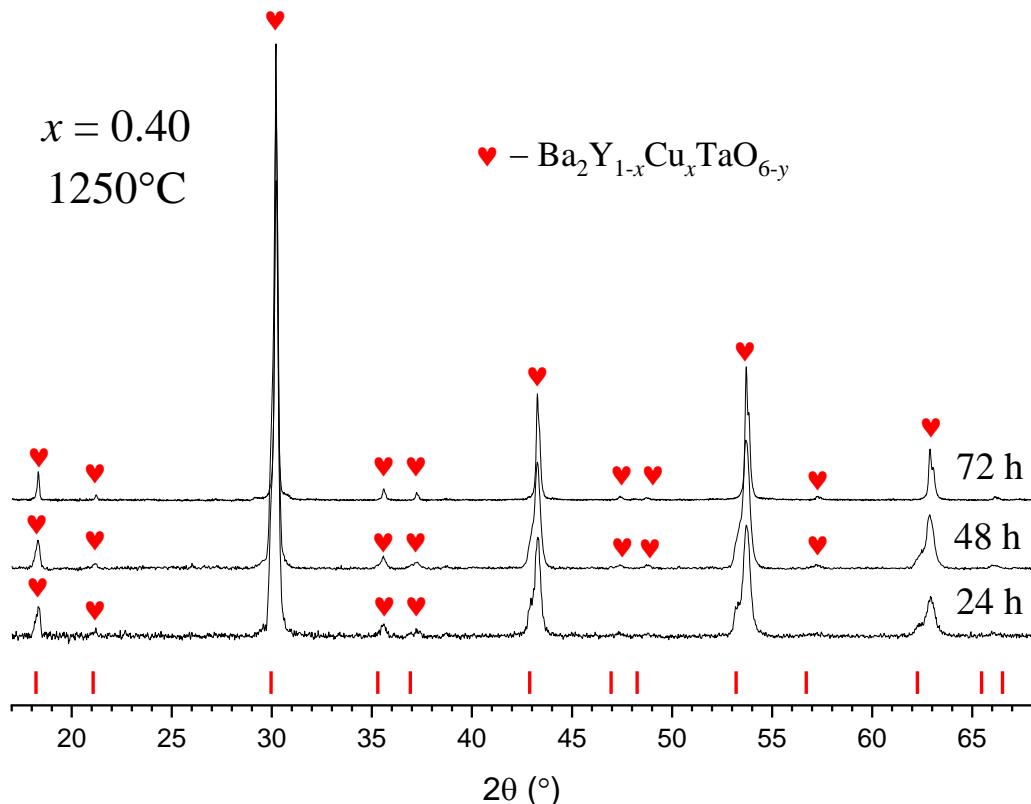
x	Método	Tempo (h)	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2	a_1 (Å)	a_2 (Å)
0,40	I	48 h	14,76	22,04	6,09	13,1	8,42475	-
		96 h	13,41	20,5	5,83	12,35	8,42412	-
	II	48 h	7,96	10,18	6,13	2,76	8,42453	8,24055
		96 h	7,34	9,27	5,78	2,57	8,40544	8,25424
0,60	I	48 h	13,88	19,96	6,45	9,57	-	8,23756
		96 h	14,54	20,83	6,33	10,81	-	8,26620
	II	48 h	5,52	7,16	6,45	1,23	8,35824	8,23547
		96 h	6,79	8,85	6,24	2,01	8,37400	8,25363

Fonte: elaborada pelo autor

A Tabela 7 permite observar que para ambos os métodos utilizados houve uma redução do parâmetro χ^2 com o passar do tempo de tratamento térmico, o que indica concordância entre os dados teóricos de refinamento e os dados experimentais. Para o método I são observados χ^2 altos, pois não são considerados os picos duplicados, e que quando considerados, causam uma redução expressiva deste parâmetro. Além disto, também é possível analisar a variação dos parâmetros de rede, que são menores para as amostras com maior concentração de cobre. Para o método II a variação do parâmetro de rede está ligada à migração do cobre de uma região para outra, até que se-atinga uma condição de equilíbrio.

Sendo assim, faz-se necessário estudar a evolução estrutural das amostras em uma próxima etapa de sinterização, sob temperaturas maiores. Para isto, amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,40$ e $x = 0,60$ inicialmente calcinadas à 850°C ao ar foram tratadas à 1250°C ao ar, produzindo-se os difratogramas apresentados nas Figuras 18 e 19.

Figura 18 - Difratogramas das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,40$ tratadas à 1250°C ao ar



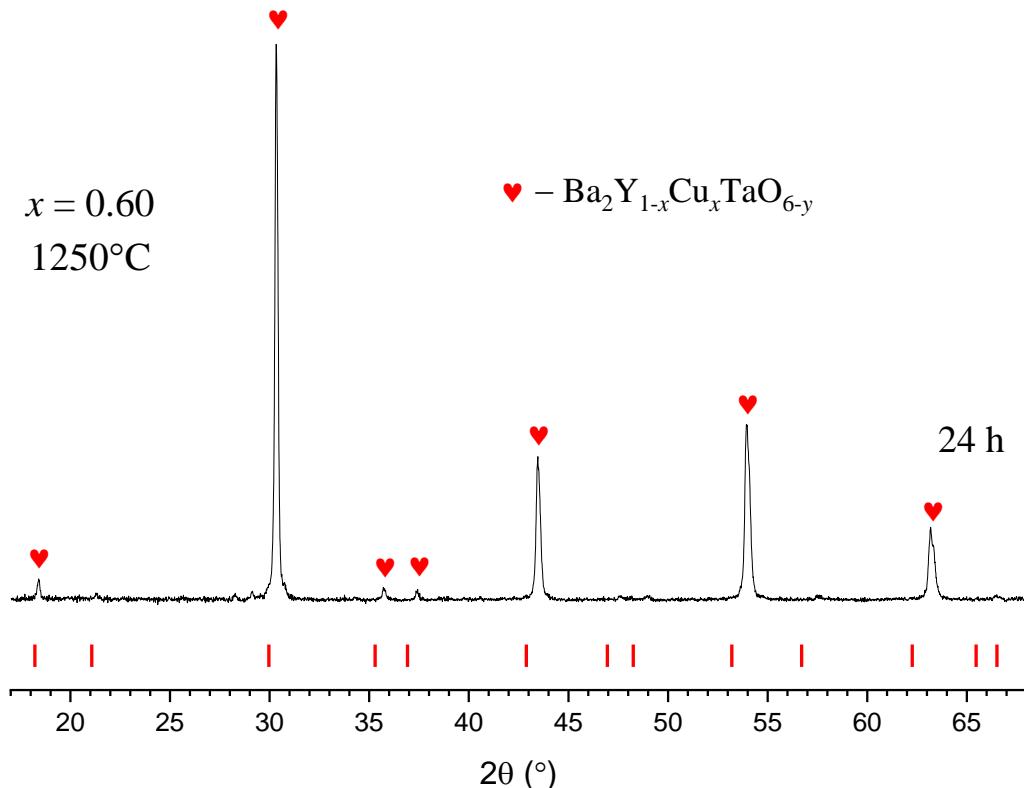
Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 8 - Parâmetros do refinamento Rietveld das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,40$ tratadas à 1250°C ao ar

Tempo (h)	a (Å)	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
24 h	8,35194	8,59	11,65	6,61	3,11
48 h	8,34991	8,40	11,45	6,61	2,98
72 h	8,34596	5,52	6,90	4,71	2,18

Fonte: elaborada pelo autor

Figura 19 - Difratogramas das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,60$ tratadas à 1250°C ao ar



Fonte: elaborada pelo autor

Tabela 9 - Parâmetros do refinamento Rietveld das amostras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Y}_{1-x}\text{TaO}_{6-y}$ com $x = 0,60$ tratadas à 1250°C ao ar

Tempo (h)	a (Å)	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
24 h	8,30951	9,37	12,22	5,87	4,32

Fonte: elaborada pelo autor

As Figuras 18 e 19 e as Tabelas 8 e 9 comprovam a evolução estrutural das amostras e sugerem total dissolução dos reagentes na forma de uma amostra monofásica de BYT em temperaturas e tempos de sinterização inferiores ao da amostra pura ($x = 0,00$), discutida no item 4.2. Para a amostra com $x = 0,40$ a estrutura monofásica foi alcançada após 72 horas de tratamento, enquanto que para a amostra com $x = 0,60$, foi alcançada após 24 horas, conforme sinalizado nas próprias figuras.

5. Conclusão

O estudo das propriedades dielétricas do Ba_2YTaO_6 (BYT) e de suas possíveis aplicações no desenvolvimento e otimização de tecnologias tem como barreira o processo de síntese deste material, que exige altas temperaturas e longos períodos de tratamento.

Sob a perspectiva de que o cobre ao ser inserido na estrutura cristalina do BYT substitui o ítrio em suas posições e promove alterações estruturais que favorecem este processo de síntese, este estudo foi desenvolvido para que o devido impacto da solubilidade do cobre fosse mapeado.

Os resultados obtidos permitem concluir que a adição de cobre durante a preparação de amostras monofásicas de BYT favorece a cinética e permite que a estrutura cristalina monofásica seja alcançada em temperaturas e períodos menores de tratamento térmico, quando comparado à amostra pura (sem cobre) ou às amostras com menor teor de cobre em sua composição. Também foi possível visualizar a evolução do parâmetro de rede destas estruturas, que diminui com o aumento da dopagem uma vez que o cobre tem raio iônico menor que o do ítrio.

6. Sugestões de trabalhos futuros

Entre as sugestões de trabalhos futuros, pode-se citar:

- Análise das microestruturas com MEV e EDS
- Estudo das propriedades dielétricas do BYT dopado com cobre quando sinterizado sob baixas e altas temperaturas
- Estudo do efeito da dopagem com cobre na transição de fase estrutural cúbico-tetragonal do BYT com medidas de permissividade dielétrica e calor específico em função da temperatura
- Estudo da solubilidade do cobre substituindo o tântalo na fase BYT

Referências

- BORTOLOZO, A. D.; FERREIRA, B.; DOS SANTOS, C. A. M.; NEVES, M. A.; MACHADO, A. J. S. **Influence of the Ta doping on the peritectic transformation of YBaCuO superconductor.** *Physica C: Superconductivity and its Applications* 2004. ISSN: 09214534. DOI: 10.1016/j.physc.2004.03.228.
- BRANÍCIO, Paulo S. Introdução à supercondutividade, suas aplicações e a mini-revolução provocada pela redescoberta do MGB2: uma abordagem didática. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S. l.], v. 23, n. 4, 2001. ISSN: 1806-9126. DOI: 10.1590/s0102-47442001000400004.
- CORDEIRO, S. **Estudo da Técnica de Difração de Raios X.** 2006. [S. l.], 2006.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction.** [s.l: s.n.]. v. 29 ISSN: 0031-9112. ISBN: 0201011743. DOI: 10.1088/0031-9112/29/12/034.
- FRADKIN, Eduardo; KIVELSON, Steven A. High-temperature superconductivity: Ineluctable complexity. **Nature Physics**, [S. l.], v. 8, n. 12, p. 864–866, 2012. ISSN: 17452481. DOI: 10.1038/nphys2498.
- GALASSO, F. S.; LAYDEN, G. K.; FLINCHBAUGH, D. E. Ba(B0.5Ta0.5)O3 Ordered Perovskite-type compounds, possible new laser host materials. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 44, n. 7, p. 2703–2707, 1966. ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.1727115.
- GANESHRAJ, C.; SANTHOSH, P. N. First-principles study of structural, electronic, vibrational, dielectric and elastic properties of tetragonal Ba2YTaO6. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 116, n. 14, 2014. ISSN: 10897550. DOI: 10.1063/1.4897452.
- KAUR, Shobhneek; KUMAR, Ashok; SHARMA, Amit L.; SINGH, Dwijendra P. Dielectric and energy storage behavior of CaCu₃Ti₄O₁₂ nanoparticles for capacitor application. **Ceramics International**, [S. l.], v. 45, n. 6, p. 7743–7747, 2019. ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.01.077. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.077>.

KING, Graham; WOODWARD, Patrick M. Cation ordering in perovskites. **Journal of Materials Chemistry**, [S. l.], v. 20, n. 28, p. 5785–5796, 2010. ISSN: 09599428. DOI: 10.1039/b926757c.

LAYDEN, G. K.; DARBY, W. L. Fase equilibria and crystal growth in the system BaO-YTaO₄-B₂O₃. In: [s.l: s.n.]. v. 1p. 235–246.

LIU, G. Y.; RAO, G. H.; FENG, X. M.; YANG, H. F.; OUYANG, Z. W.; LIU, W. F.; LIANG, J. K. Atomic ordering and magnetic properties of non-stoichiometric double-perovskite Sr₂FexMo_{2-x}O₆. **Journal of Physics Condensed Matter**, [S. l.], v. 15, n. 12, p. 2053–2060, 2003. ISSN: 09538984. DOI: 10.1088/0953-8984/15/12/322.

LUFASO, Michael W.; MACQUART, René B.; LEE, Yongjae; VOGT, Thomas; ZUR LOYE, Hans Conrad. Pressure induced octahedral tilting distortion in Ba₂YTaO₆. **Chemical Communications**, [S. l.], n. 2, p. 168–170, 2006. ISSN: 13597345. DOI: 10.1039/b512861g.

LUNKENHEIMER, P.; FICHTL, R.; EBBINGHAUS, S. G.; LOIDL, A. Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in CaCu₃Ti₄O₁₂. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, [S. l.], v. 70, n. 17, p. 1–4, 2004. ISSN: 01631829. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.172102.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, [S. l.], v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999. ISSN: 00218898. DOI: 10.1107/S0021889898009856.

MOREIRA, M.; BORTOLOZO, A. D.; MARQUES, Ana Carolina M.; C. Y. SHIGUE, A. J. S. Machado. Alta constante dielétrica numa nova fase peroviskita de estequiometria. **XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, [S. l.], 2007.

O'NEILL, D.; BOWMAN, R. M.; GREGG, J. M. Dielectric enhancement and Maxwell-Wagner effects in ferroelectric superlattice structures. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 77, n. 10, p. 1520–1522, 2000. ISSN: 00036951. DOI: 10.1063/1.1290691.

OLIVEIRA, C. J. V.; BORTOLOZO, A. D.; FERREIRA, B.; DOS SANTOS, C. A. M.; MACHADO, A. J. S. Effect of Ta₂O₅ addition on the texture of the Y123 superconductor. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, [S. l.], v. 422, n. 3–4, p. 83–87, 2005. ISSN: 09214534. DOI: 10.1016/j.physc.2005.03.010.

OLIVEIRA, Célio Jorge Vasques De. **ESTUDO DA ADIÇÃO DE TÂNTALO NO COMPOSTO Y123**. 2005. [S. l.], 2005.

OLIVEIRA, F. S.; DOS SANTOS, C. A. M.; MACHADO, A. J. S.; BANERJEE, P.; FRANCO, A. Structure and dielectric properties of Ba₂Cu_xY_{1-x}TaO_{6-y} double perovskite. **SN Applied Sciences**, [S. l.], v. 1, n. 11, p. 1–8, 2019. ISSN: 25233971. ISBN: 0123456789. DOI: 10.1007/s42452-019-1479-z. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1479-z>.

RAI, Hari Mohan; SAXENA, Shailendra K.; LATE, Ravikiran; MISHRA, Vikash; RAJPUT, Parasmani; SAGDEO, Archna; KUMAR, Rajesh; SAGDEO, P. R. Observation of large dielectric permittivity and dielectric relaxation phenomenon in Mn-doped lanthanum gallate. **RSC Advances**, [S. l.], v. 6, n. 32, p. 26621–26629, 2016. ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/c5ra28074e. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA28074E>.

REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S. Parâmetros de rede em condutores de íons oxigênio com estrutura fluorita: estudo da solução sólida céria-ítria. **Cerâmica**, [S. l.], v. 48, n. 307, p. 157–162, 2002. ISSN: 0366-6913. DOI: 10.1590/s0366-69132002000300009.

SANTOS, C. Dos; PINTO, G.; FERREIRA, B.; MACHADO, A. Infuence Of Pr Content On The Kinetics Of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} Phase Formation. **Physica C**, [S. l.], v. 354, p. 388–390, 2001. ISSN: 1098-0121. ISBN: 9789057761829.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Central Research and Development Department, Experimental Station, E. I. Du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware 19898, U. S. A.**, [S. l.], p. 751, 1976. ISSN: 1573904X. DOI: 10.1023/A:1018927109487.

SILVA, Mariana Franco Da. Estudo do processo de Texturização em amostras do Supercondutor YBa₂Cu₃O_{7-δ} Dopadas com o Compósito (YTa)_{0,5}BaO₃. [S. l.], p. 27, 2014.

SOARES, Beatriz Maria Curtio; SARON, Elisabete Segantini. Microanálise Elementar De Materiais: Aplicações Do Sistema Mev-Edx. **Boletim De Tecnologia E Desenvolvimento De Embalagens** , [S. l.], v. 22, n. 1, p. 1–4, 2010.

WOODWARD, P. M.; HOFFMANN, R. D.; SLEIGHT, A. W. Order-disorder in A2M 3+ M 5+ O6 perovskites. **Journal of Materials Research**, [S. l.], v. 9, n. January, p. 2118–2127, 1994.

ZHOU, Qingdi; KENNEDY, Brendan J.; KIMPTON, Justin A. The effect of disorder in Ba2YTaO6 on the tetragonal to cubic phase transition. **Journal of Solid State Chemistry**, [S. l.], v. 184, n. 4, p. 729–734, 2011. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2010.12.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2010.12.011>.

ZURMÜHLEN, R.; COLLA, E.; DUBE, D. C.; PETZELT, J.; REANEY, I.; BELL, A.; SETTER, N. Structure of Ba(Y+31/2Ta+51/2)O3 and its dielectric properties in the range 10 2-1014 Hz, 20-600 K. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 76, n. 10, p. 5864–5873, 1994. ISSN: 00218979. DOI: 10.1063/1.358401.