



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Campus de Ilha Solteira

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**“Influência do excesso de chumbo na estabilidade da fase  
ferroelétrica em cerâmicas e filmes finos”**

**ATAIR CARVALHO DA SILVA**

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

**Coorientador:** Prof. Dr. Elton Carvalho de Lima

ILHA SOLTEIRA - SP  
Agosto/ 2017



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
Campus de Ilha Solteira

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**“Influência do excesso de chumbo na estabilidade da fase  
ferroelétrica em cerâmicas e filmes finos”**

**ATAIR CARVALHO DA SILVA**

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

**Coorientador:** Prof. Dr. Elton Carvalho de Lima

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Faculdade de Engenharia – UNESP - Campus de Ilha Solteira, como parte das exigências para a obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área do conhecimento: Física da Matéria Condensada.

ILHA SOLTEIRA - SP  
Agosto/ 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação


- S586i Silva, Atair Carvalho da.  
Influência do excesso de chumbo na estabilidade da fase ferroelétrica em cerâmicas e filmes finos / Atair Carvalho da Silva. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2017  
130 f. : il.
- Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia.  
Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2017
- Orientador: José de Los Santos Guerra  
Co-orientador: Elton Carvalho de Lima  
Inclui bibliografia
1. Síntese. 2. Plzt. 3. Cerâmicas. 4. Filmes finos. 5. Pbo.


**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA TESE: Influência do excesso de Chumbo na estabilidade da fase ferroelétrica em cerâmicas e filmes finos

**AUTOR: ATAIR CARVALHO DA SILVA**  
**ORIENTADOR: JOSE DE LOS SANTOS GUERRA**  
**COORIENTADOR: ELTON CARVALHO DE LIMA**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:

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

  
Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

  
Prof. Dr. NOELIO OLIVEIRA DANTAS  
Departamento de Física / Universidade Federal de Uberlândia

  
Prof. Dr. EDSON NOSSOL  
Instituto de Química / Universidade Federal de Uberlândia

  
Profa. Dra. SILVANA GUILARDI  
Instituto de Química / Universidade Federal de Uberlândia

Ilha Solteira, 16 de agosto de 2017



Á minha família.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. José de los Santos Guerra, pelo apoio ao longo deste trabalho, não medindo esforços em contribuir para o desenvolvimento do trabalho, por seus ensinamentos e predisposição permanentes.

Ao Professor Dr. Elton Carvalho de Lima, da Universidade Federal do Tocantins, pelas discussões e auxílio na preparação dos filmes finos.

Aos Professores Dr. João Manuel Marques Cordeiro e Dr. João Carlos Silos Moraes, que ao longo desses quatro anos foram coordenadores do Programa de Pós-graduação, pela dedicação, empenho e compreensão durante todo esse período.

Aos colegas do Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFEMM), por todas as discussões para enriquecimento desse trabalho. À professora colaboradora Dra. Áime Barranco e sua orientanda Yanela.

Aos técnicos de laboratório da Universidade Federal de Uberlândia, Guilherme pelas medidas Raman e AFM, ao Flaysner Magayver pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Energia Dispersiva de raios X.

A todos os funcionários da seção de pós-graduação pelo auxílio durante o trabalho acadêmico.

Agradeço aos meus pais, Araci de Carvalho e Sebastião Luiz, minhas irmãs Aparecida e Anderléia, as minhas sobrinhas Beatriz e Mariana, aos meus cunhados Merlei e Paulo.

Agradeço a minha psicóloga Domitila Prado, por ter caminhado junto a mim durante todo esse processo, por ter e estar me auxiliando a compreender os dilemas e o comportamento humano. Todos os conflitos até aqui superados é uma vitória em conjunto. Obrigado por todo empenho e dedicação.

À agência de fomento de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Uberlândia - UFU, ao Instituto de Física e ao Instituto de Química, aos professores e servidores pelo acolhimento.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho. A todos, muito obrigado.

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo investigar a influência do excesso de PbO na estabilização da fase ferroelétrica do sistema titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio, o  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT), bem como, a influência nas propriedades estruturais e suas correlações com as propriedades microestruturais, dielétricas e ferroelétricas. Cerâmicas e filmes finos de PLZT foram obtidos considerando diferentes composições com simetrias romboédrica e tetragonal, com grupo espacial (R3m) e (P4mm), respectivamente. As composições nominais  $\text{Pb}_{(0,94)}\text{La}_{(0,06)}(\text{Zr}_{0,6895}\text{Ti}_{0,2955})\text{O}_3$  e  $\text{Pb}_{(0,94)}\text{La}_{(0,06)}(\text{Zr}_{0,52205}\text{Ti}_{0,46295})\text{O}_3$ , foram obtidas sem excesso de PbO e com os excessos 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 em mols. Os pós-precursos foram preparados por mistura convencional de óxidos, e utilizados para conformação das cerâmicas e para obter a resina precursora utilizada na síntese dos filmes finos. Para o estudo das propriedades estruturais e microestruturais, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDX). As propriedades ferroelétricas e dielétricas foram investigadas a partir da dependência da polarização com o campo elétrico e resposta dielétrica com temperatura, respectivamente. Os refinamentos da estrutura foram obtidos pelo método Rietveld e auxiliaram na obtenção dos parâmetros de estruturais e na determinação da quantidade percentual de cada fase presente no composto em função do excesso de PbO. As propriedades dielétricas e ferroelétricas dos corpos cerâmicos foram alteradas para os diferentes excessos de PbO. Os filmes finos foram preparados através de um método químico. O estudo da temperatura de pirólise foi realizado, com os diferentes pós-obtidos, os resultados revelaram que a temperatura de 300°C e com 20% de PbO contribuí para formação de filmes monofásicos. Os resultados obtidos foram discutidos e comparados de acordo com as teorias descritas na literatura atual.

**Palavras chaves:** Síntese. PLZT. Cerâmicas. Filmes finos. PbO.

## ABSTRACT

The objective of the present work is to investigate the influence of excess PbO on the stabilization of the ferroelectric phase of the lanthanum-modified lead zirconate titanate system,  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT), as well as the influence on the structural properties and its correlations with microstructural, dielectric and ferroelectric properties. PLZT ceramics and thin films were obtained considering different compositions with rhombohedral and tetragonal structures, with spatial group (R3m) and (P4mm), respectively. The nominal compositions  $\text{Pb}_{(0,94)}\text{La}_{(0,06)}(\text{Zr}_{0,6895}\text{Ti}_{0,2955})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}_{(0,94)}\text{La}_{(0,06)}(\text{Zr}_{0,52205}\text{Ti}_{0,46295})\text{O}_3$ , were obtained with no excess of PbO and with excesses in mols 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,2. The precursor powders were prepared by conventional mixing of oxides, and used for conformation of the ceramics and to obtain the precursor resin used in the synthesis of the thin films. For the study of the structural and microstructural properties, X-ray diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersion Spectroscopy (EDS) were used. The ferroelectric and dielectric properties were investigated from the dependence of the polarization with the electric field and dielectric response with temperature, respectively. The structure refinements were obtained by the Rietveld method and the structural parameters and used to evaluate the percentage amount of each phase present in the compound as a function of excess PbO. The dielectric and ferroelectric properties of the ceramic bodies were altered for the different PbO excesses. The thin films were prepared by a chemical method. The study of the pyrolysis temperature was performed, with the different powders obtained, the results revealed that the temperature of 300°C and with 20% of PbO contribute to the formation of monophasic films. The obtained results have been discussed and compared according to the theories described in the current literature.

**Keywords:** Synthesis. PLZT. Ceramics. Thin Films. PbO.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Ilustração esquemática de alguns domínios ferroelétricos. (a) domínios antiparalelos com paredes de 180°; (b) domínios com paredes de 180° e 90°. ..... 25
- Figura 2:** Curva característica de sistemas ferroelétricos, descrevendo a relação não linear entre o campo elétrico externo aplicado (E) e a polarização (P). Os pontos  $E_C$ ,  $P_R$  e  $P_s$  correspondem ao campo coercitivo, polarização remanescente e polarização de saturação, respectivamente. .... 26
- Figura 3:** Representação de uma estrutura perovskita  $ABO_3$  de simetria cúbica. As esferas em azul representam os cátions A, em esfera amarela os cátions B, e as esferas vermelhas representa os ânions de oxigênio formando um octaedro. .... 27
- Figura 4:** Comportamento da permissividade dielétrica com a temperatura para um ferroelétrico “normal” do sistema PMN-PT. .... 29
- Figura 5:** Dependência da parte real e imaginária da permissividade dielétrica com a temperatura, medida em diferentes frequências, para o material ferroelétrico *relaxor*  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  – PMN. .... 30
- Figura 6:** Diagrama de fases do sistema PLZT, representando as diversas aplicações dependendo da composição. .... 32
- Figura 7:** Difratoograma de raios X experimental para simetria romboédrica com grupo espacial  $R3m$  para o sistema PLZT (ICSD 54894). .... 34
- Figura 8:** Difratoograma de raios X experimental para simetria tetragonal com grupo espacial  $P4mm$  para o sistema PLZT (ICSD 90699). .... 34
- Figura 9:** Esquema do movimento característico de um moinho de bolas. .... 37
- Figura 10:** Representação esquemática da reação dos precursores por estado sólido; (a) óxidos precursores AO e  $BO_2$ , (b) estágio intermediário da reação e (c) reação total. .... 38
- Figura 11:** Estágios do processo de sinterização. .... 41
- Figura 12:** Etapas empregadas na prensagem uniaxial: (a) antes de aplicar a pressão, (b) pressão aplicada ao material e (c) obtenção da "amostra verde". .... 42
- Figura 13:** Esquema referente a uma prensagem isostática. .... 42
- Figura 14:** Fluxograma para a produção de pós-precursores de PLZT a partir do método de reação do estado sólido. .... 48
- Figura 15:** Fluxograma para a produção de “corpos cerâmicos” de PLZT a partir dos pós-precursores obtidos pelo método de reação do estado sólido. .... 49

- Figura 16:** Fluxograma para a produção de filmes finos do sistema PLZT a partir dos pós-precursores obtidos pelo método de reação do estado sólido..... 52
- Figura 17:** Difratoograma de Raios X dos reagentes químicos comparados com os obtidos na base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). a) comparação entre os difratogramas de PbO, reagente (III) PbO e PbO com (I) estrutura “massicote”<sup>75</sup> e (II) estrutura “Litargio”<sup>76</sup>. b) Comparação entre o Reagente ZrO<sub>2</sub>(V) e o experimental reportado na literatura (IV)<sup>78</sup>. c) comparação entre TiO<sub>2</sub> com estrutura Anatase<sup>77</sup> e o reagente (VII). d) Comparação entre o reagente La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IX) e difratograma experimental (VIII). ..... 60
- Figura 18:** a) Difração de raios X do reagente La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado no preparo dos pós-precursores de PLZT comparado ao padrão de difração experimental do La(OH)<sub>3</sub> reportado do ICSD. b) Padrão de difração do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICSD) comparado ao difratograma de raios X do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após tratamento térmico a 950°C/2,5 horas. .... 61
- Figura 19:** Pós-percussores calcinados a 850°C/3,5 horas após 12 horas de moagem. As amostras de PLZT 6/70/30 sem excesso de PbO e com os excessos de 2%, 5%, 10%, 15% e 20% de PbO foram comparadas ao padrão de difração do PLZT com simetria romboédrica. O símbolo “\*” refere-se ao PbO e o “Δ” refere-se ao PbTiO<sub>3</sub>. ..... 63
- Figura 20:** Pós-percussores calcinados a 850°C/3,5 horas após moagem de 12 horas. As amostras de PLZT 6/53/47 sem excesso de PbO e com os excessos de 2%, 5%, 10%, 15% e 20% de PbO foram comparadas ao padrão de difração do PLZT com simetria tetragonal. O símbolo “\*” refere-se ao PbO e o “Δ” refere-se ao PbTiO<sub>3</sub>. 64
- Figura 21:** Difratoograma de raios X dos pós-precursores após 2<sup>a</sup> calcinação a 1100°C/3,5 horas. As amostras de PLZT 6/70/30 sem excesso de PbO e com os excessos 2%, 5%, 10%, 15% e 20% de PbO foram comparadas ao padrão de difração do PLZT com simetria tetragonal. O símbolo “\*” refere-se ao PbO com estrutura massicote. .... 66
- Figura 22:** Ampliação da região  $2\theta=28^\circ$  a  $32^\circ$  com objetivo de analisar a evolução do excesso de PbO após a 2<sup>o</sup> calcinação nas composições 6/70/30 sendo (a) 0%, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 15% e (f) 20%. O símbolo  $\alpha$  e  $\beta$  refere-se ao PbO com estrutura massicote e litargio, respectivamente. .... 66
- Figura 23:** Difratoograma dos pós-precursores após 2<sup>a</sup> calcinação a 1100°C/3,5 horas. As amostras de PLZT 6/53/47 sem excesso de PbO e com os excessos 2%, 5%, 10%, 15% e 20% de PbO foram comparadas ao padrão de difração do PLZT com simetria tetragonal. O símbolo “\*” refere-se ao PbO com fase massicote..... 67

<b>Figura 24:</b> Ampliação da região $2\theta=28^\circ$ a $32^\circ$ com objetivo de analisar a evolução do excesso de PbO após a 2ª calcinação nas composições 6/53/47 sendo (a) 0%, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 15% e (f) 20%. O símbolo $\alpha$ e $\beta$ refere-se ao PbO com estrutura massicote e litargio, respectivamente .	68
<b>Figura 25:</b> Padrão de difração em pó dos corpos cerâmicos, anteriormente submetidos à moagem, após sinterização a $1250^\circ\text{C}/2$ horas. As amostras de PLZT 6/70/30 sem excesso de PbO e com os excessos 2%, 5%, 10%, 15% e 20%.	69
<b>Figura 26:</b> Ampliação da região $2\theta=26^\circ$ a $32^\circ$ com objetivo de analisar a evolução do excesso de PbO após o processo de sinterização nas composições 6/70/30 e seus respectivos excessos de Pb. O símbolo “ $\circ$ ” refere-se à fase $\text{Pb}_2\text{O}_3$ .	71
<b>Figura 27:</b> (a) Espectros Raman dos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 em função do excesso de PbO. (b) comparação do deslocamento dos modos Raman em relação ao excesso de PbO.	74
<b>Figura 28:</b> Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15000x (a) 6/70/30_0; (b) 6/70/30_2; (c) 6/70/30_5; (d) 6/70/30_10; (e) 6/70/30_15 e (f) 6/70/30_20.	76
<b>Figura 29:</b> Distribuição de tamanho de partículas para as amostras obtidas pelo método de reação por estado sólido (RES) feito pelo método dos interceptos lineares para as amostras com simetria romboédrica.	77
<b>Figura 30:</b> Dependência do tamanho médio do grão ( $\phi$ ) em função do excesso de PbO nas amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/70/30.	78
<b>Figura 31:</b> Comparação entre o número de mols teórico e o calculado através dos dados obtidos por EDX para os íons presente na solução sólida do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excesso de PbO.	81
<b>Figura 32:</b> Componente real da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função do excesso de PbO para as amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/70/30. (a) 6/70/30_0, (b) 6/70/30_2, (c) 6/70/30_5, (d) 6/70/30_10, (e) 6/70/30_15 e (f) 6/70/30_20.	82
<b>Figura 33:</b> a) Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e b) imaginária ( $\epsilon''$ ), para a frequência de 100 kHz para as amostras obtidas em “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excessos de PbO.	83
<b>Figura 34:</b> Ciclo de histerese ferroelétrica dos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excessos de PbO.	85

<b>Figura 35:</b> Evolução da polarização remanescente em função do excesso de PbO em mol % para as amostras na forma de “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30. ....	86
<b>Figura 36:</b> Padrão de difração em pó dos corpos cerâmicos, anteriormente submetido à moagem, após sinterização a 1250°C/2 horas. As amostras de PLZT 6/53/47 sem excesso de PbO e com os excessos 2%, 5%, 10%, 15% e 20%. ....	87
<b>Figura 37:</b> Ampliação da região $2\theta=26^\circ$ a $32^\circ$ com objetivo de analisar a evolução do excesso de PbO após o processo de sinterização nas composições 6/53/47 e seus respectivos excessos de Pb. O símbolo “°” refere-se à fase $Pb_2O_3$ . ....	89
<b>Figura 38:</b> Fator de tetragonalidade (c/a) para as amostras 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO. ....	91
<b>Figura 39:</b> (a) Espectros Raman dos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47 em função do excesso de PbO. (b) comparação do deslocamento dos modos Raman em relação ao excesso de PbO. ....	93
<b>Figura 40:</b> Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15000x (a) 6/53/47_0; (b) 6/53/47_2; (c) 6/53/47_5; (d) 6/53/47_10; (e) 6/53/47_15 e (f) 6/53/47_20. ....	95
<b>Figura 41:</b> Distribuição de tamanho de partículas para as amostras obtidas pelo método de reação por estado sólido (RES) feito pelo método dos interceptos lineares para as amostras com simetria tetragonal. ....	96
<b>Figura 42:</b> Dependência do tamanho médio do grão ( $\phi$ ) em função do excesso de PbO nas amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/53/47. ....	97
<b>Figura 43:</b> Comparação entre o número de mols teórico e o calculado através dos dados obtidos por EDX para os íons presentes na solução sólida do sistema PLZT 6/53/47 e seus respectivos excesso de PbO. ....	100
<b>Figura 44:</b> Componente real a permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função do excesso de PbO para as amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/53/47. (a) 6/53/47_0, (b) 6/53/47_2, (c) 6/53/47_5, (d) 6/53/47_10, (e) 6/53/47_15 e (f) 6/53/47_20. ....	101
<b>Figura 45:</b> a) Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e b) imaginária ( $\epsilon''$ ), para a frequência de 100 kHz para as amostras obtidas em “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO. ....	102
<b>Figura 46:</b> Ciclo de histerese ferroelétrica das amostras na forma de “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO. ....	104



<b>Figura 47:</b> Evolução da polarização remanescente em função do excesso de PbO em mol % para as amostras na forma de “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47. ....	104
<b>Figura 48:</b> Solução final do material de PLZT a ser depositado pela técnica de <i>spin-coating</i> , usando o equipamento implementado. ....	106
<b>Figura 49:</b> Padrões de difração de raios X para o sistema 6/70/30 com excesso de 10 % e 20 % PbO. ....	107
<b>Figura 50:</b> Padrão de Difração de raios X do filme fino de PLZT6/70/30_20 obtido para temperatura de pirólise de 300 °C. ....	108
<b>Figura 51:</b> Espectros Raman do filme fino para o sistema 6/70/30 com 20 % de excesso de PbO, obtido para temperatura de pirólise de 300 °C. ....	109
<b>Figura 52:</b> Imagens obtida por AFM, em duas perspectivas, para o filme de PLZT6/70/30, obtido para temperatura de pirólise de 300 °C. ....	110
<b>Figura 53:</b> Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30_0, na forma de “corpo cerâmico”. ....	124
<b>Figura 54:</b> Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30_2, na forma de “corpo cerâmico”. ....	125
<b>Figura 55:</b> Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30_5, na forma de “corpo cerâmico”. ....	125
<b>Figura 56:</b> Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30_10, na forma de “corpo cerâmico”. ....	126
<b>Figura 57:</b> Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30_15, na forma de “corpo cerâmico”. ....	126
<b>Figura 58:</b> Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30_20, na forma de “corpo cerâmico”. ....	127
<b>Figura 59:</b> Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47_0, na forma de “corpo cerâmico”. ....	127
<b>Figura 60:</b> Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47_2, na forma de “corpo cerâmico”. ....	128
<b>Figura 61:</b> Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47_5, na forma de “corpo cerâmico”. ....	128
<b>Figura 62:</b> Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47_10, na forma de “corpo cerâmico”. ....	129
<b>Figura 63:</b> Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47_15, na forma de “corpo cerâmico”. ....	129

**Figura 64:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47\_20, na forma de “corpo cerâmico”..... 130

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Denominações das composições das amostras sintetizadas e suas respectivas nomenclaturas. ....	46
<b>Tabela 2:</b> Informações referentes aos reagentes utilizados na síntese dos pós-precursores para cerâmicas e filmes finos do sistema PLZT, pelo método de reação do estado sólido (RES). ....	46
<b>Tabela 3:</b> Resultados obtidos pelo refinamento estrutural pelo método Rietveld para as amostras de simetria romboédrica do sistema PLZT. ....	71
<b>Tabela 4:</b> Valores em porcentagem referentes à fase presente do sistema PLZT e da fase secundária $Pb_2O_3$ obtido pelo método de refinamento estrutural Rietveld. ....	72
<b>Tabela 5:</b> Valores das densidades aparentes ( $\rho_{ap.}$ ), densidade teórica ( $\rho_{teórica}$ ) e densidade relativa ( $\rho_r$ ) das amostras com simetria romboédrica. ....	73
<b>Tabela 6:</b> Valores referentes ao tamanho médio dos grãos para cada composição das amostras com simetria romboédrica. ....	78
<b>Tabela 7:</b> Valor da quantidade em mol de cada íon presente em cada composição do sistema PLZT 6/70/30 para as amostras em forma de “corpos cerâmicos”. Valores calculados baseado nos dados de “% em massa” obtido pela técnica de EDX. ....	80
<b>Tabela 8:</b> Valor da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'_m$ ) e da temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ) para amostras na forma de “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excesso de PbO. ....	84
<b>Tabela 9:</b> Parâmetros ferroelétricos obtidos a partir dos ciclos de histerese na frequência de 1 Hz para as amostras em forma de “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excessos de PbO. ....	86
<b>Tabela 10:</b> Resultados obtidos pelo refinamento estrutural pelo método Rietveld para as amostras de simetria tetragonal do sistema PLZT 6/53/47. ....	90
<b>Tabela 11:</b> Valores em porcentagem referentes à fase presente do sistema PLZT 6/53/47 e da fase secundária $Pb_2O_3$ obtido pelo método de refinamento estrutural Rietveld. ....	90
<b>Tabela 12:</b> Valores das densidades aparentes ( $\rho_{ap.}$ ), densidade teórica ( $t_{eórica}$ ) e densidade relativa ( $\rho_r$ ) das amostras com simetria tetragonal. ....	92
<b>Tabela 13:</b> Valores referentes ao tamanho médio dos grãos para cada composição das amostras com simetria tetragonal. ....	97

<b>Tabela 14:</b> Valor da quantidade em mol de cada íon presente em cada composição do sistema PLZT 6/53/47 para as amostras em forma de “corpos cerâmicos”. Valores calculados baseado nos dados de % em massa obtido pela técnica de EDX.....	99
<b>Tabela 15:</b> Valor da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'_m$ ) e da temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ) para amostras na forma de “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excesso de PbO. ....	103
<b>Tabela 16:</b> Parâmetros ferroelétricos obtidos a partir dos ciclos de histerese na frequência de 1 Hz para as amostras em forma de "corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO. ....	105

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- PZT – Titanato Zirconato de Chumbo  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$
- PZ – Zirconato de Chumbo ( $\text{PbZrO}_3$ )
- PT – Titanato de Chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ )
- PLZT – Titanato Zirconato de Chumbo modificado com Lantânio  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$
- RES – Reação do Estado Sólido
- CIF – *Crystallographic Information Framework*
- ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*
- DRX – Difração de Raios X
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDX – Energia Dispersiva de raios X
- MPP – Método dos Precursores Poliméricos
- MFA – Microscopia de Força Atômica
- KDP –  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Fosfato di-hidrogênio de potássio)
- PMN-PT –  $_{(1-x)}[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{1-x}[\text{PbTiO}_3]$
- TFD – Transição de Fases Difusa
- PMN –  $\text{Pb}(\text{Mg}_1\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
- NRPs – Nano regiões Polares
- $\text{PE}_{\text{Cubic}}$  – Fase paraelétrica de simetria cúbica
- $\text{FE}_{\text{Tet}}$  – Fase ferroelétrica com estrutura de simetria tetragonal
- $\text{FE}_{\text{Rh}}$  – Fase ferroelétrica com estrutura de simetria romboédrica
- $\text{FE}_{\text{RH(HT)}}$  – Fase ferroelétrica com estrutura de simetria romboédrica de alta temperatura
- $\text{FE}_{\text{RH(LT)}}$  – Fase ferroelétrica com estrutura de simetria romboédrica de baixa temperatura
- $\text{AFE}_{\text{ortho}}$  – Fase anti-ferroelétricas com estrutura de simetria ortorrômbica
- SFE – Fase *relaxor*
- AFE – Fase anti-ferroelétricas
- CVD – *Chemical Vapour Deposition*
- GFeMM – Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais
- LCR – Indutância Capacitância Resistência
- TG – Termogravimétrica
- DTA – Análise Térmica Diferencial
- PZ+Z – Titanato Zirconato de Chumbo com excesso de óxido de zircônio.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	18
1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DOS MATERIAIS FERROELÉTRICOS .....	23
1.1 Contexto Histórico .....	23
1.2 Fenômenos da ferroeletricidade e suas principais características .....	24
1.3 Estrutura Perovskita .....	26
1.4 Transição de fases em materiais ferroelétricos e temperatura de Curie ( $T_C$ ) .....	28
1.5 Sistema Ferroelétrico PLZT .....	31
2. MÉTODOS DE SÍNTESE DE “CORPOS CERÂMICOS” E FILMES FINOS .....	36
2.1 Método de reação do estado sólido (RES) .....	36
2.2 Método dos Precursores Poliméricos .....	39
2.3 Obtenção de “corpos cerâmicos” .....	40
2.4 Deposição de filmes finos .....	43
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	45
3.1 Síntese dos materiais .....	45
3.2 Produção dos pós-precursores do sistema PLZT .....	46
3.3 Produção dos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT .....	48
3.4 Preparação dos filmes finos do sistema PLZT .....	50
3.5 Descrição das técnicas de caracterização .....	52
3.5.1 Difração de raios X (DRX) .....	53
3.5.2 Cálculos das densidades dos corpos cerâmicos.....	54
3.5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	55
3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	56
3.5.5 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) .....	56
3.5.6 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	57
3.5.7 Caracterização Dielétrica .....	57
3.5.8 Caracterização Ferroelétrica.....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	59
4.1 Parte I – Análise dos reagentes precursores pela técnica de DRX .....	59
4.1.1 Óxidos precursores .....	59
4.1.2 Análise dos pós-precursores do sistema PLZT .....	62
4.2.1 Propriedades estruturais .....	68
4.2.2 Propriedades microestruturais .....	75
4.2.3 Propriedades dielétricas.....	81
4.2.4 Propriedades ferroelétricas .....	84
4.2 Parte III – Propriedades físicas das cerâmicas do sistema PLZT 6/53/47.....	87

4.3.1	Propriedades estruturais .....	87
4.3.2	Propriedades microestruturais .....	93
4.3.3	Propriedades dielétricas.....	100
4.3.4	Propriedades ferroelétricas.....	103
4.3	Propriedades físicas dos filmes finos ferroelétricos .....	106
4.4.1	Propriedades estruturais .....	106
4.4.2	Propriedades microestruturais .....	109
5.	CONCLUSÕES.....	111
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	114
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	115
	APÊNDICE A – MÉTODO RIETVELD.....	124

## INTRODUÇÃO

O fenômeno da ferroeletricidade tem sido amplamente estudado pela comunidade científica tanto do ponto de vista fundamental quanto tecnológico<sup>1,2</sup>, devido ao fato dos materiais possuírem propriedades que possibilitam sua aplicação em uma ampla variedade de dispositivos eletrônicos. Dentre elas, se destacam, por exemplo, propriedades importantes tais como alto coeficiente de acoplamento eletromecânico, elevada polarização em resposta ao campo elétrico aplicado, alto valor de permissividade dielétrica entre outras<sup>3</sup>. Em termos de aplicação, os materiais ferroelétricos foram na sua grande maioria primeiramente utilizados em sonares<sup>1</sup>, na primeira metade do século XX. No entanto, devido ao avanço tecnológico, foram se desenvolvendo diversos outros materiais ferroelétricos que, posteriormente, foram inseridos em novas tecnologias de uso cotidiano, tais como dispositivos de memória não volátil<sup>4</sup>, dispositivos eletro-ópticos<sup>5</sup>, capacitores dielétricos, sensores piroelétricos, transdutores piezoelétricos e muitas outras aplicações<sup>6</sup>, tornando os materiais ferroelétricos em uma das classes de materiais isolantes mais importantes na indústria eletroeletrônica. Dentre os materiais ferroelétricos mais estudados e aplicados na indústria da microeletrônica se encontram aqueles que possuem uma estrutura perovskita, com fórmula química  $ABO_3$ , e contém chumbo em sua composição nominal, destacando-se, por exemplo, o sistema titanato-zirconato de chumbo, de fórmula estrutural  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (PZT). O sistema PZT representa um sistema pseudobinário formado pela solução sólida dos sistemas zirconato de chumbo ( $PbZrO_3$ ) e titanato de chumbo ( $PbTiO_3$ ), com simetria romboédrica e tetragonal, respectivamente<sup>7</sup>.

No intuito de melhorar algumas propriedades para aplicações práticas específicas, o sistema PZT pode ser modificado por dopagem (ou substituição) com adição de diferentes íons. Tem se reportado na literatura, por exemplo, que a substituição do íon  $Pb^{2+}$  (localizado no sítio A da estrutura perovskita) por íons de  $La^{3+}$  na estrutura do PZT tem melhorado algumas propriedades físicas em relação ao sistema puro, tornando o PZT modificado com lantânio (PLZT) um sistema promissor para aplicações práticas<sup>8</sup>. Dentre as propriedades mais aprimoradas se encontram: *i*- diminuição do campo coercitivo ( $E_c$ ), *ii*- aumento da permissividade dielétrica, *iii*- comportamento difuso de transição de fase e *iv*-aumento da transparência ótica<sup>8</sup>. Nota-se que a melhora nessas características depende da quantidade de lantânio adicionado<sup>9</sup> e das características microestruturais do material, a qual depende de vários fatores, principalmente das condições e método de síntese.



O sistema PLZT tem sido amplamente estudado na forma de “corpos cerâmicos” e filmes finos. Em ambos os casos, a síntese do sistema PLZT depende das características físico-químicas dos reagentes precursores. Os “corpos cerâmicos” têm sido extensivamente obtidos pelo método de síntese de reação do estado sólido (RES) que utiliza geralmente reagentes precursores na forma de óxidos (ou carbonatos) como fonte dos íons que compõem o sistema a ser formado; por exemplo, o PbO é o composto fonte dos íons de  $\text{Pb}^{2+}$ . No entanto, é conhecido na literatura que este método promove a reação em temperaturas elevadas (1000–1300°C)<sup>10</sup>. Os íons constituintes dos compostos precursores influenciam diretamente nos coeficientes de difusão do material, alterando assim a cinética da formação da solução sólida, o comportamento durante a sinterização e o crescimento dos grãos. Neste sentido, os íons de  $\text{Pb}^{2+}$  têm um papel essencial no mecanismo de sinterização, uma vez que uma fase ‘líquida’ rica em chumbo é formada para temperaturas abaixo da temperatura utilizada no processo de síntese em sistemas ferroelétricos importantes como o  $\text{PbTiO}_3$ , PZT e PLZT, que é geralmente entre 1100°C e 1300°C<sup>11</sup>. A volatilização de PbO nessa faixa de temperaturas, durante o processo de sinterização, é inevitável e torna-se um problema real na síntese do material, pois influencia no mecanismo de sinterização e tem como consequência direta a dificuldade em obter amostras com a composição estequiométrica desejada<sup>12</sup>. Outros fatores, tais como desvio nos valores de densidade do material e alteração nas propriedades eletromecânicas são encontrados, o que limita a reprodutibilidade dos materiais a serem sintetizados.

Para contornar a perda de massa de PbO, são reportados na literatura dois principais métodos empregados na síntese de materiais ferroelétricos em forma de “corpos cerâmicos” que possuem estrutura do tipo perovskita: *i*- adição de PbO em excesso<sup>13</sup> durante o processamento do pós-precursores e/ou *ii*- utilizar uma mistura de  $\text{PbZrO}_3 + \text{ZrO}_2$  (PZ+Z) no controle da atmosfera durante o processo de sinterização<sup>11</sup>. Já para materiais ferroelétricos em forma de filmes finos, que contém o íon  $\text{Pb}^{2+}$  na estrutura, a volatilização tem influência direta na formação e estabilidade da fase ferroelétrica. Durante o processo de cristalização do filme, a volatilização de PbO pode causar, por exemplo, pequenos desvios da estequiometria nominal e a formação de fases secundárias não desejadas chamadas de fase pirocloro e fase fluorita, que são fases não ferroelétricas. Tanto em “corpos cerâmicos”, quanto em filmes finos, o excesso de PbO pode ser uma metodologia efetiva usado para compensar a volatilização de chumbo, mas tem se observado na literatura uma carência de estudos que quantifiquem a influência desse excesso de chumbo nos parâmetros estruturais, principalmente para sistemas ferroelétricos com simetrias romboédrica e tetragonal. A

cinética de reação na formação da fase ferroelétrica em “corpos cerâmicos” e em filmes finos é completamente diferente<sup>14</sup>, influenciando na alteração dos parâmetros estruturais e podendo alterar o diagrama de fases do sistema PLZT. Li e colaboradores, estudando filmes finos do sistema PZT<sup>15</sup>, propuseram que as influências de tensões existentes nos filmes alteraram o diagrama de fases do sistema PZT, quando se compara ao comportamento obtido em “corpos cerâmicos”, por exemplo.

Diante dos fatos mencionados, portanto, neste trabalho pretendem-se estudar a influência do excesso de chumbo nas propriedades físicas e químicas do sistema PLZT, fundamentalmente as propriedades estruturais. Por sua vez, a carência de arquivos CIF (*Crystallographic Information Framework*) de refinamento estrutural do sistema PLZT para as simetrias romboédricas e tetragonais na base de dados *Inorganic Crystal Structure Database* – (ICSD), tornou-se uma das motivações desse trabalho. Neste sentido, composições de PLZT com razão de Zr/Ti igual a 53/47 e 70/30 foram adotadas por serem composições que se encontram no contorno de fases morfotrópico, onde estes sistemas apresentam suas propriedades físicas otimizadas, e no limite de concentrações para aplicações piezoelétricas. A quantidade em mol de íons  $\text{La}^{3+}$  foi fixada em 0,06, por pertencer às composições cuja temperatura de transição de fases não é relativamente alta ( $< 400^\circ\text{C}$ ) e que não compreendem os ferroelétricos chamados de ‘*relaxores*’, cuja configuração microestrutural pode afetar as propriedades físicas a serem investigadas.

### **Objetivo geral do trabalho**

O objetivo geral deste trabalho é investigar a influência do excesso de PbO na estabilização da fase ferroelétrica, bem como, a influência nas propriedades físicas, enfatizando nas características estruturais, e compará-las em relação às cerâmicas e filme finos do sistema PLZT. Em particular, serão investigadas composições que, segundo o diagrama de fases desse sistema, geralmente reportado para cerâmicas, possui estrutura cristalina com simetria romboédrica e tetragonal, com grupo espacial ( $R3m$ ) e ( $P4mm$ ), respectivamente. As composições nominais são descritas pelas fórmulas  $\text{Pb}_{(0,94)}\text{La}_{(0,06)}(\text{Zr}_{0,6895}\text{Ti}_{0,2955})\text{O}_3$  e  $\text{Pb}_{(0,94)}\text{La}_{(0,06)}(\text{Zr}_{0,52205}\text{Ti}_{0,46295})\text{O}_3$ , sendo amostras sem excesso de PbO e com os excessos de 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 em mols.

### **Objetivos específicos do trabalho**

Dentre os objetivos específicos, podem-se destacar os seguintes:

- Sintetizar os pós-precursores de corpos cerâmicos e filmes finos com os excessos de PbO pelo método de reação do estado sólido (RES);
- Sintetizar os corpos cerâmicos e filmes finos por reação do estado sólido (RES) e métodos dos precursores óxidos, respectivamente;
- Caracterizar os “corpos cerâmicos” obtidos pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, medidas de densidades pelo método de Arquimedes, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), microanálise por energia Dispersiva de raios X (EDX), resposta dielétrica e medidas ferroelétricas;
- Investigar e quantificar a influência do excesso de PbO nos parâmetros estruturais por método Rietveld.

A presente tese foi organizada de forma a apresentar o projeto desenvolvido da seguinte maneira:

O capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica referente aos materiais ferroelétricos, compreendendo o contexto histórico da ferroeletricidade, suas propriedades e características e os fenômenos apresentados por essa classe de materiais. A estrutura perovskita, característica do sistema estudado, bem como as alterações que nela ocorrem com a influência da temperatura será também abordada neste capítulo. Por último, uma síntese das características e propriedades fundamentais do sistema titanato e zirconato de chumbo modificado com lantânio também é abordada.

Os métodos de síntese mais usados para obtenção de cerâmicas ferroelétricas e filmes finos são apresentados no Capítulo 2, enfatizando na fundamentação e contextualização dos dois métodos que serão usados neste trabalho, sendo estes: *i*- método reação do estado sólido (RES) e *ii*- método dos precursores poliméricos (MPP) modificado, também conhecido por método de *Pechini*. Os processos que envolvem a conformação dos corpos cerâmicos, sinterização e as etapas envolvidas na produção dos filmes foram abordados neste capítulo.

No capítulo 3 são descritos detalhadamente os procedimentos experimentais utilizados para obter as cerâmicas, compreendendo as etapas de síntese dos pós, prensagem e sinterização, e dos filmes finos estudados. Apresentam-se também neste capítulo, breve descrição das técnicas experimentais e parâmetros utilizados no projeto para realizar as caracterizações necessárias, tais como, difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman,

medidas de densidade pelo método de Arquimedes, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), microanálise por Energia Dispersiva de raios X (EDX), Microscopia de Força Atômica (MFA), medidas dielétricas e ferroelétricas.

Os resultados obtidos e as discussões decorrentes serão apresentados no capítulo 4, abordando os eventos térmicos e as propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas e ferroelétricas. A discussão dos resultados está baseada nas teorias correntes abordadas na literatura. O capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho. As perspectivas futuras para continuidade do trabalho são apresentadas no capítulo 6 e, após esse capítulo são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho. Por fim, os resultados do refinamento Rietveld estão no apêndice A.

# 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DOS MATERIAIS FERROELÉTRICOS

## 1.1 Contexto Histórico

Em 1921, Joseph Valasek publicou o trabalho intitulado “*Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt*”<sup>16</sup>, no qual relatava que a polarização espontânea podia ser invertida com a aplicação de um campo elétrico externo. Esse estudo foi realizado nos cristais do sal de Rochelle, o qual foi sintetizado em meados do século XVII pelo farmacêutico Elie Seignette, na cidade francesa de La Rochelle. Devido a esse fato, o tartarato de sódio e potássio tetrahidratado ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), um composto monocristalino que possui um sistema cristalino de simetria ortorrômbica ficou conhecido como “sal de Rochelle”<sup>17</sup>. Estudos posteriores deram origem ao termo ferroelétrico devido à semelhança com as propriedades dos materiais ferromagnéticos, tais como, curva característica de histerese e tensão mecânica associada, diferenciando-se em seus mecanismos fundamentais bem como em suas aplicações<sup>17</sup>.

Anteriormente à descoberta da ferroeletricidade, o fenômeno da piroeletricidade havia sido observado pela primeira vez em um cristal de turmalina em 314 a.C, mas somente em 1824<sup>17</sup> o termo de piroeletricidade foi adjudicado à variação da polarização elétrica espontânea com a temperatura nesses sistemas. Os irmãos Jacques e Pierre Curie realizaram em 1880 um estudo sobre o efeito da pressão em alguns materiais (sal de Rochelle, quartzo e turmalina)<sup>18</sup>, constatando assim a formação de cargas elétricas quando uma pressão era aplicada nesses cristais<sup>19</sup>. Com os avanços desses estudos, também perceberam que a recíproca dessa teoria era verdadeira. Em 1881 esse fenômeno foi denominado de “piezoeletricidade”.

O sal de Rochelle apresentou algumas limitações no que diz respeito à reprodutibilidade em sua síntese e por exibir a ferroeletricidade em um estreito intervalo de temperaturas, o que fez com que inviabilizasse sua aplicação prática. Novos cristais ferroelétricos somente foram sintetizados entre os anos 1935 e 1938<sup>19</sup>, destacando-se os fosfatos e os arseniados, principalmente o dihidrogenofosfato de sódio, com fórmula química  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e conhecido como KDP, sendo este amplamente utilizado como transdutor eletromecânico naquele período. Estimuladas pela Segunda Guerra Mundial, pesquisas foram desenvolvidas devido à necessidade de utilizar capacitores com maior permissividade dielétrica, quando comparados com os capacitores existentes na época (por exemplo:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgTiO}_3$  e  $\text{CaTiO}_3$ , com valores de permissividade dielétrica menores ou iguais a 100). Outras

pesquisas também foram realizadas paralelamente e levaram à descoberta do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ )<sup>18,19</sup>, com permissividade dielétrica superior a 1100. O  $\text{BaTiO}_3$  foi o primeiro material ferroelétrico policristalino descoberto que apresenta estrutura perovskita. Essa estrutura, que será abordada com mais detalhes na seção 1.2.3, ajudou a compreender o fenômeno da ferroeletricidade e despertou o interesse dos pesquisadores em descobrir novos materiais ferroelétricos com estruturas similares para aplicações práticas, tais como o niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ) e o tantalato de lítio ( $\text{LiTaO}_3$ ) em 1949. Por outro lado, em 1950 o  $\text{PbTiO}_3$  foi descoberto como material ferroelétrico e em 1952 foi reportado pela primeira vez um sistema composto por uma solução sólida de  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{PbZrO}_3$ <sup>20</sup>, denominado de titanato e zirconato de chumbo (PZT), sendo proposto um diagrama de fases para este sistema. Mais tarde, devido à incessante procura por materiais ferroelétricos para diversos tipos de aplicações, o sistema titanato e zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) foi descoberto e tem sido amplamente estudado até os dias atuais<sup>8,18,21</sup>.

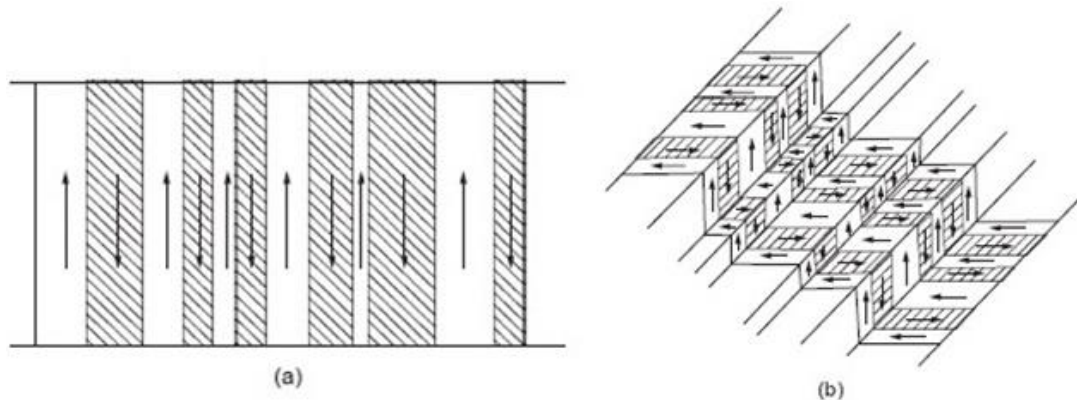
## 1.2 Fenômenos da ferroeletricidade e suas principais características

Os materiais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea reversível, ou seja, a polarização tem valor diferente de zero na ausência do campo elétrico aplicado, cuja direção do vetor de polarização pode ser alterada pela aplicação de um campo elétrico externo na direção oposta<sup>17</sup>. Os ferroelétricos são um subgrupo dos materiais piroelétricos, que por sua vez, são um subgrupo dos materiais piezoelétricos.

Um cristal ferroelétrico apresenta polarização espontânea para temperaturas abaixo de uma temperatura característica, denominada de temperatura de Curie ( $T_C$ ). Quando todos os dipolos que participam da polarização estão em uma única direção, a energia eletrostática do sistema é extremamente grande e o sistema torna-se muito instável. Naturalmente, o sistema sempre tende a minimizar a sua energia potencial através da formação de domínios que são as regiões do cristal com um grande número de dipolos todos orientados na mesma direção<sup>17</sup>. Os domínios são separados por contornos chamados de paredes de domínios. Cada dipolo da célula unitária é influenciado pelo vizinho de modo que um grande número de células unitárias na mesma direção interage mutuamente<sup>17</sup>. Para materiais cerâmicos policristalinos, um único domínio não pode ser alcançado porque os eixos do cristal dos grãos (cristalitos) no material são dispostos de forma aleatória e não pode ser alterado pelo campo elétrico. Quando uma transformação de fase se inicia, os domínios serão nucleados em diversos locais dentro do cristal e os núcleos de domínios crescerão ao longo dos eixos ferroelétricos até que a

transformação da nova fase em todo o volume é completada. Em ferroelétricos uniaxiais, os domínios podem ter apenas duas direções possíveis de orientação do dipolo. Portanto, a polarização será orientada em sentidos opostos para domínios adjacentes. Neste caso, as paredes de domínio são denominadas de  $180^\circ$ , como mostrado na Figura 1(a). Para a simetria tetragonal, os domínios adjacentes formam entre si ângulos de  $90^\circ$  e  $180^\circ$  (Figura 1b). Para a fase ferroelétrica com a cela unitária de simetria romboédrica, a polarização está orientada ao longo da diagonal da célula. Os ângulos entre os domínios adjacentes são de  $70,5^\circ$  e  $110^\circ$ , de modo que as paredes dos domínios são denominadas de  $70,5^\circ$  e  $110^\circ$ , respectivamente<sup>17</sup>.

**Figura 1:** Ilustração esquemática de alguns domínios ferroelétricos. (a) domínios antiparalelos com paredes de  $180^\circ$ ; (b) domínios com paredes de  $180^\circ$  e  $90^\circ$ .

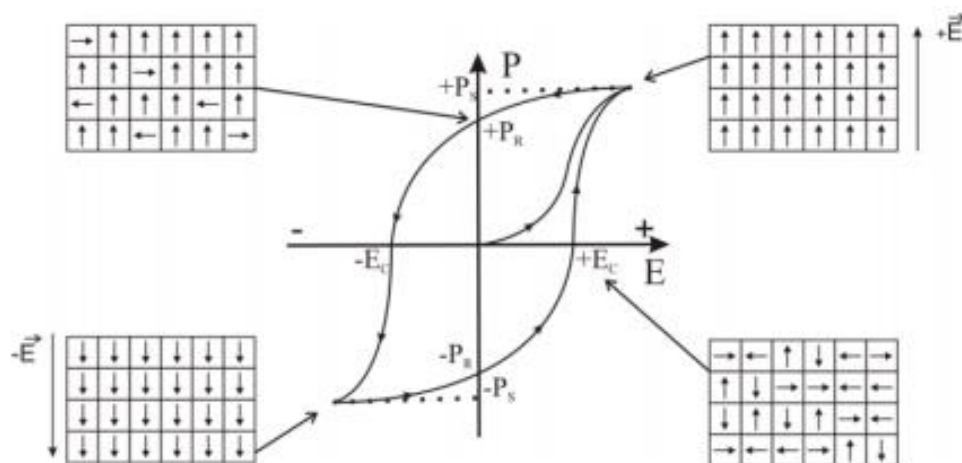


Fonte: Adaptado de KAO<sup>17</sup>.

Os materiais ferroelétricos são caracterizados por possuírem uma dependência não linear entre o vetor polarização e o campo elétrico. Este comportamento descreve uma dependência  $P$  vs.  $E$  conhecida como curva de histerese<sup>22</sup>, conforme mostrado na Figura 2. Inicialmente o cristal apresenta domínios ferroelétricos orientados aleatoriamente. Quando o campo elétrico externo ( $\vec{E}$ ) aplicado é pequeno, a polarização aumenta linearmente com a aplicação de  $\vec{E}$ . Isto ocorre principalmente devido ao campo de polarização induzida, uma vez que o campo não é suficiente para fazer a orientação de todos os domínios. Com aumento do campo aplicado, a polarização aumenta não linearmente porque todos os domínios começam a orientar-se no sentido do campo elétrico. Para altos valores de  $\vec{E}$ , a polarização atingirá um estado de saturação em que a maioria dos domínios está alinhada na direção do campo elétrico aplicado. Quando o campo é gradualmente reduzido para zero a polarização diminui. Extrapolando o segmento linear para o eixo de polarização em  $E$  pode se obter a polarização espontânea ( $P_s$ ). A polarização remanescente do material é representada por ( $P_r$ ). A  $P_r$  é

menor do que a  $P_s$  porque quando o campo é reduzido a zero alguns domínios podem retornar às suas posições originais, devido às condições de tensão, reduzindo assim a contribuição destes domínios para a polarização. O campo elétrico necessário para que a polarização se anule é chamado de campo coercitivo  $E_C$ . Quando o campo elétrico diminui no sentido oposto, a polarização é invertida, indicando que os domínios já foram formados antes da polarização e que o movimento das paredes dos domínios resulta na mudança de direção da polarização. A histerese surge a partir da energia necessária para inverter os dipolos metaestáveis durante cada ciclo do campo aplicado<sup>17</sup>.

**Figura 2:** Curva característica de sistemas ferroelétricos, descrevendo a relação não linear entre o campo elétrico externo aplicado ( $E$ ) e a polarização ( $P$ ). Os pontos  $E_C$ ,  $P_R$  e  $P_s$  correspondem ao campo coercitivo, polarização remanescente e polarização de saturação, respectivamente.



Fonte: Adaptado de MILTON<sup>23</sup>

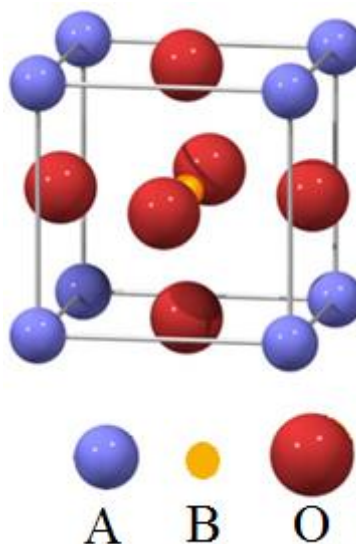
### 1.3 Estrutura Perovskita

Os materiais ferroelétricos mais importantes nas aplicações tecnológicas apresentam fórmula química geral  $ABO_3$ , o qual é amplamente conhecido como estrutura perovskita, cujo nome originou-se do mineral titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ ) que ficou conhecido como mineral perovskita, por ter sido descoberto pelo mineralogista *Count Lev Aleksevich von Perovski*. Nessa estrutura, os sítios A e B representam cátions metálicos e os íons de oxigênio são representados por O. O sítio A é localizado nos vértices da estrutura e os cátions que ocupam esse sítio apresenta raio iônico maior quando comparado com os cátions metálicos do sítio B,



os quais se localizam no centro da cela. Os íons de oxigênio estão localizados no centro das faces do cubo formando uma estrutura na forma de octaedro com os átomos do sítio B em seu centro ( $\text{BO}_6$ ). A Figura 3 ilustra uma representação da estrutura perovskita de simetria cúbica, os cátions A (cor azul) estão localizados no vértice da cela unitária, enquanto os cátions B (cor amarela) estão localizados no centro do cubo e os ânions de oxigênio estão representados nas faces do cubo (cor vermelha).

**Figura 3:** Representação de uma estrutura perovskita  $\text{ABO}_3$  de simetria cúbica. As esferas em azul representam os cátions A, em esfera amarela os cátions B, e as esferas vermelhas representa os ânions de oxigênio formando um octaedro.



Fonte: Adaptado de Levy 2005<sup>24</sup>.

A origem da ferroeletricidade nos materiais com estrutura perovskita depende do deslocamento do cátion B do centro do octaedro. Devido a isso, o material que apresenta simetria cúbica é centrossimétrico, portanto encontra-se no estado paraelétrico. Quando há esse deslocamento, a estrutura deixa de ser centrossimétrica. A polarização espontânea resulta como consequência das interações entre os dipolos permanentes adjacentes, os quais estão alinhados todos na mesma direção. A ferroeletricidade só é exibida para temperaturas abaixo da  $T_C$ , na qual, à cela unitária apresenta comportamento não centrossimétrico com simetria diferente da cúbica. Neste caso, pode apresentar diferentes simetrias, tais como ortorrômbica ( $a \neq b \neq c$ , e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), romboédrica ( $a = b = c$ , e  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ), monoclinica ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq 90^\circ$  e  $\beta = \gamma = 90^\circ$ ) e tetragonal ( $a = b \neq c$ , e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ).

A estrutura perovskita tem uma variedade de cátions com diferentes raios iônicos que podem ocupar os sítios A e B. A valência dos cátions no sítio A podem variar de 1+ a 3+ (exemplo:  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{La}^{3+}$ ) e no sítio de B pode variar de 2+ a 6+ (exemplo:  $\text{Zr}^{4+}$ ), Goldschmidt definiu um fator de tolerância ( $t$ ) para prever a estabilidade da estrutura<sup>8</sup> baseado nos raios iônicos dos íons presentes no composto, o qual é descrito pela equação (1).

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1)$$

Os parâmetros  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  são os raios iônicos dos íons A, B e O, respectivamente. Quando  $t = 1$ , o empacotamento é dito ser ideal, correspondendo ao ponto em que cátions e ânions estão em contato entre si e todas as distâncias A-O são iguais a  $\sqrt{2}$  das distâncias B-O. Quando  $t > 1$ , os íons podem se mover dentro do octaedro. Em geral, para que a estrutura perovskita seja estável, o intervalo para o valor de  $t$  é de  $0,9 < t < 1,1$ .

#### 1.4 Transição de fases em materiais ferroelétricos e temperatura de Curie ( $T_C$ )

Os materiais ferroelétricos estão sujeitos a transições de fases estruturais, as quais estão relacionadas com fatores externos tais como temperatura, campo elétrico e tensão mecânica. Esta transição de fases estrutural está relacionada com a mudança de simetria da cela unitária. As propriedades dos materiais ferroelétricos são afetadas por essa mudança estrutural, principalmente os valores da permissividade dielétrica e pode ser utilizada para observar tal alteração que se apresenta através de uma anomalia dielétrica para temperaturas onde ocorre essa transição estrutural.

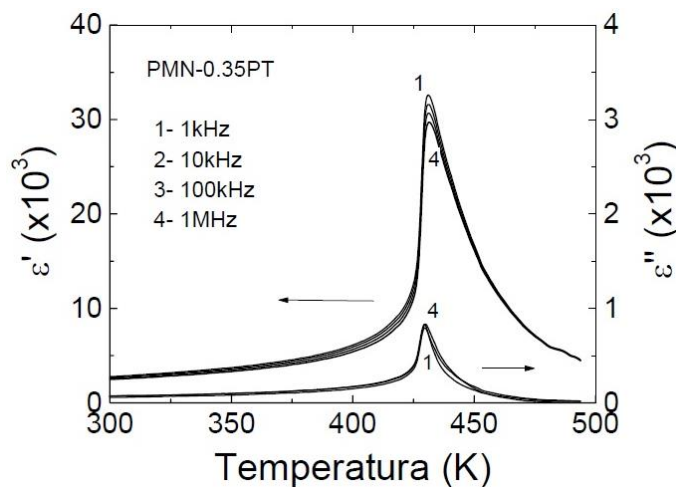
Conforme citado na seção anterior, o fenômeno da ferroeletricidade é somente observado para estruturas que não possuem estrutura centrossimétrica. Essa alteração da estrutura centrossimétrica (paraelétrica) para estrutura não centrossimétrica (ferroelétrica) pode ser observado por medidas da permissividade dielétrica em função da temperatura para o material estudado. A temperatura na qual essa alteração acontece é denominada de ponto de Curie ou temperatura de Curie ( $T_C$ ). Portanto, os materiais ferroelétricos denominados de “normais”, apresentam valores da permissividade dielétrica máxima no ponto de Curie e acima da  $T_C$ , o material apresenta comportamento paraelétrico, não exibindo ferroeletricidade. A permissividade dielétrica obedece à lei de Curie-Weiss, como expresso pela equação (2).

$$\epsilon_r = \frac{C}{T-T_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2)$$

Sendo o parâmetro  $C$  conhecido como constante de Curie,  $T$  a temperatura,  $T_0$  a temperatura de Curie-Weiss,  $\epsilon_r$  é a permissividade dielétrica reativa (ou constante dielétrica) e  $\epsilon_0$  a permissividade dielétrica do vácuo.

Os materiais ferroelétricos podem ser subdivididos de acordo com o tipo de transição de fases em ferroelétricos “normais” e “*relaxores*”. Para os ferroelétricos “normais”, a transição de fases ferroelétrica-paraelétrica é bem definida, em uma temperatura característica dada pela temperatura de Curie ( $T_C$ ). Com o aumento da temperatura, da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, a curva da permissividade dielétrica em função da temperatura apresenta uma anomalia em  $T_C$ , com um pico muito bem definido, enquanto a curva da polarização espontânea em função da temperatura decai a zero abruptamente. Assim, esse comportamento é típico de transição de fase de 1ª ordem. A temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ), que para os ferroelétricos “normais” coincide com  $T_C$ , não apresenta uma dependência com a frequência do campo elétrico aplicado. Deste modo, para temperaturas entorno da máxima permissividade dielétrica não se observa dispersão com a frequência. Este comportamento pode ser observado na Figura 4 para o composto niobato de chumbo e magnésio - titanato de chumbo com fórmula química  $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_x[\text{PbTiO}_3]$ , conhecido por PMN-PT.

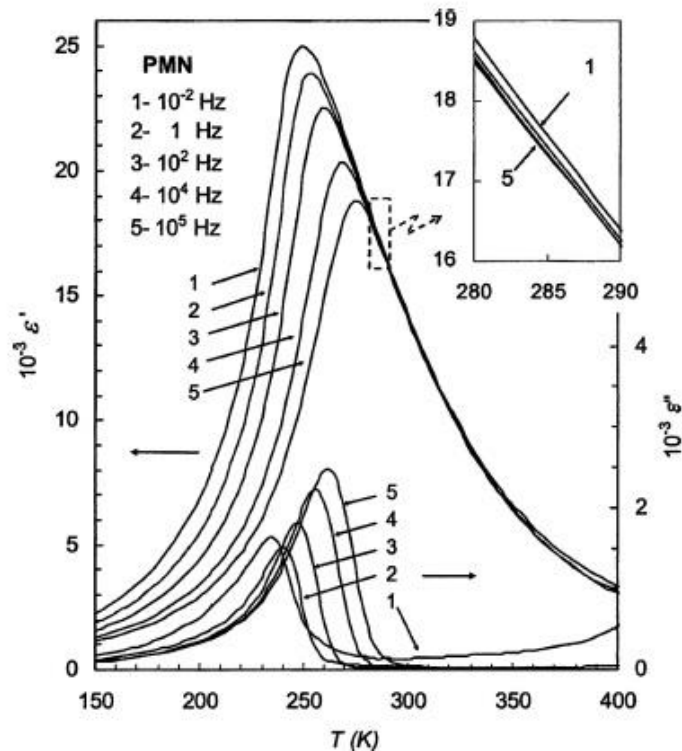
**Figura 4:** Comportamento da permissividade dielétrica com a temperatura para um ferroelétrico “normal” do sistema PMN-PT.



Fonte: Adaptado de LENTE<sup>25</sup>.

Por outro lado, ferroelétricos “*relaxores*” apresentam algumas características peculiares que os distinguem fortemente dos ferroelétricos “normais”<sup>26</sup>. Uma característica interessante nestes materiais é que a curva de permissividade dielétrica com temperatura exibe uma forte dependência com a frequência do campo elétrico aplicado para temperaturas abaixo de  $T_m$ , com um forte deslocamento da mesma para temperaturas mais altas com o aumento da frequência. Outra característica destes materiais é a presença da chamada transição de fase difusa (TFD), a qual representa uma transição que se estende em um amplo intervalo de temperaturas distribuído em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ). Devido a isso, pode-se observar um pico largo no máximo da permissividade dielétrica (conforme ilustrado na Figura 5), que se desloca com o aumento da frequência aplicada. Dessa forma, pode-se dizer que os ferroelétricos “*relaxores*” apresentam um intervalo de transição de fases e não uma temperatura específica de transição, sendo  $T_C \neq T_m$ .

**Figura 5:** Dependência da parte real e imaginária da permissividade dielétrica com a temperatura, medida em diferentes frequências, para o material ferroelétrico *relaxor*  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  – PMN.



Fonte: BOKOV<sup>27</sup>.

Tentativas em explicar tal fenômeno surgiram nos últimos anos, embora ainda não seja bem compreendido. Uma das teorias mais aceitas são as existências de Nano Regiões Polares

(NRPs), as quais possuem diferentes volumes<sup>28</sup> e orientações da polarização<sup>29</sup>. As NRPs aparecem em temperaturas elevadas (denominadas de temperatura de Burns) no estado paraelétrico, devido às interações de curto alcance que estabelecem uma polarização local termicamente equivalente oscilando entre estados polares<sup>30</sup>.

### 1.5 Sistema Ferroelétrico PLZT

O sistema titanato zirconato de chumbo modificado por lantânio (PLZT) foi primeiramente estudado por Haertling e Land no final da década de 60, do século passado. Os primeiros trabalhos publicados no início da década de 70 propuseram um diagrama de fases desse sistema e, reportando ainda, a primeira cerâmica ferroelétrica transparente. O sistema PLZT pertence à classe dos materiais ferroelétricos com estrutura perovskita, sendo baseado na solução sólida formada pelo sistema pseudo-binário de  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ , designado como titanato zirconato de chumbo, o PZT.

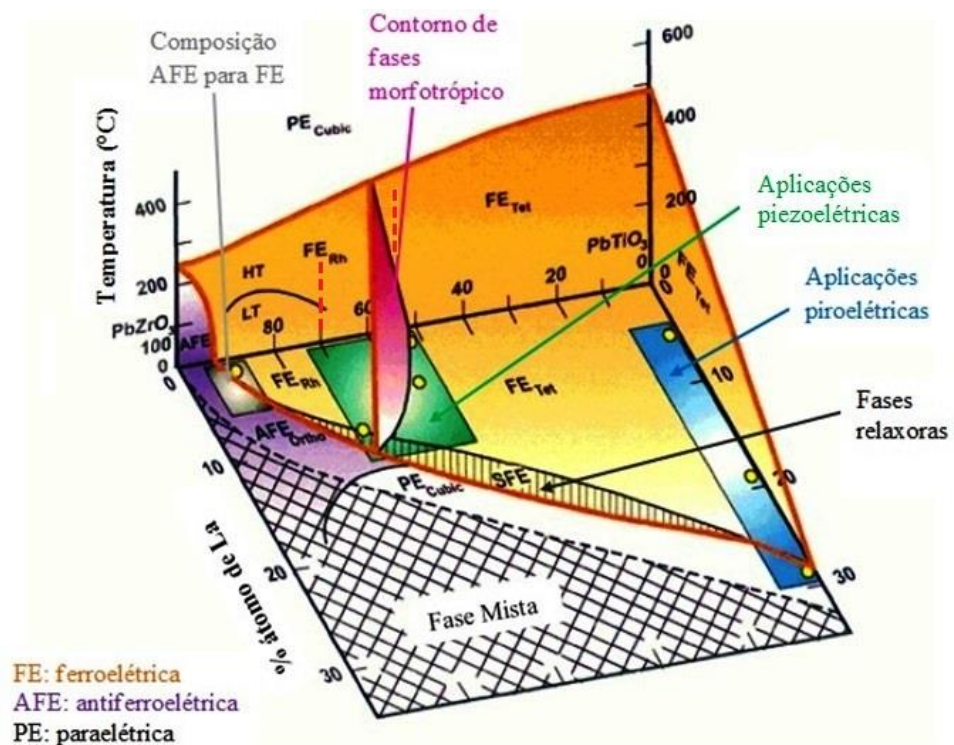
Por pertencer à classe dos materiais com estrutura perovskita ( $ABO_3$ ), os cátions de  $La^{3+}$  adicionados na estrutura do PZT, substituem os cátions de  $Pb^{2+}$  no sítio A, devido aos raios iônicos serem similares, e o sítio B são ocupados pelos cátions  $Ti^{4+}$  e  $Zr^{4+}$ . Os cátions  $Pb^{2+}$  e  $La^{3+}$  possuem valências diferentes e, devido a isso, quando é realizada a substituição de chumbo por lantânio acarreta na perda da neutralidade de cargas do sistema. Deste modo, para que a neutralidade das cargas seja mantida, vacâncias (sítios vazios) são criadas na rede cristalina. Essencialmente, tais vacâncias podem ser formadas no sítio A ( $V^A$ ) ou no sítio B ( $V^B$ ) da estrutura perovskita. Dessa forma, interfere na estequiometria final do composto e são representados pelas fórmulas  $Pb_{1-(3x/2)}La_xV_{(x/2)}^A(Zr_yTi_{1-y})O_3$  e  $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-(x/4)}V_{(x/4)}^B O_3$ , considerando vacâncias no sítios A e B, respectivamente<sup>5,31</sup>.

Ao observamos as fórmulas acima, a cada dois íons de  $La^{3+}$  inseridos na estrutura é criada uma vacância no sítio A ( $V^A$ ) e quando consideramos vacâncias no sítio B ( $V^B$ ), a cada quatro íons de  $La^{3+}$  é criada uma vacância no sítio B. Alguns estudos mostram a coexistência de vacâncias nos sítios A e B, onde a maioria de vacâncias é criada no sítio A para uma maior concentração de zirconato de chumbo e a maioria de vacâncias é no sítio B para composições com maior concentração de titanato de chumbo<sup>32</sup>. Conforme comentado anteriormente, o  $PbO$  é volátil nas temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos. Devido a esse fato, a distribuição de vacâncias entre os sítios A e B pode ser afetada também pela pressão parcial

exercitada pelo  $\text{PbO}^{31,32,33}$ , ou seja, para compensar a deficiência de  $\text{PbO}$  no sistema PLZT, o mecanismo de reação é influenciado pela baixa pressão parcial do  $\text{PbO}$ , que age de tal maneira a compensar a formação de vacâncias no sítio A. Ao adicionar excesso de  $\text{PbO}$  a estequiometria do composto favorece um aumento da pressão parcial de  $\text{PbO}$  e por consequência diminui o número de vacâncias no sítio A, favorecendo a predominância de vacâncias no sítio B da estrutura perovskita<sup>34</sup>. Portanto, o número de vacâncias formadas na estrutura devido à substituição dos íons de  $\text{Pb}^{2+}$  por íons de  $\text{La}^{3+}$  depende de vários fatores, sendo o excesso de  $\text{PbO}$  adicionado a composição um deles<sup>35</sup>.

O sistema PLZT pode ser obtido em forma de cerâmicas, filmes finos (com espessura  $< 5 \mu\text{m}$ ) ou filmes espessos (com espessura  $5\text{-}50 \mu\text{m}$ ). A Figura 6 ilustra o diagrama de fases do sistema PLZT, apresentando as diferentes aplicações que possui o sistema PLZT dependendo da composição analisada. Como pode ser observada nessa figura, a solubilidade do lantânio depende da razão  $\text{Zr}/\text{Ti}$ . A área de cor laranja representa as fases ferroelétricas com estrutura de simetria tetragonal ( $\text{FE}_{\text{Tet}}$ ) e romboédrica ( $\text{FE}_{\text{Rh}}$ ).

**Figura 6:** Diagrama de fases do sistema PLZT, representando as diversas aplicações dependendo da composição.



Fonte: Adaptado de HAERTLING<sup>18</sup>.

A simetria tetragonal ( $FE_{Tet}$ ) com grupo espacial  $P4mm$  ( $C_{4v}^1$ ), possui os eixos  $a=b \neq c$  e  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  com quatro eixos de rotação e um plano de reflexão, totalizando oito elementos de simetria<sup>36</sup>.

A área relacionada à estrutura de simetria romboédrica ( $FE_{Rh}$ ) possui uma subdivisão, uma fase ferroelétrica de alta temperatura ( $FE_{Rh(HT)}$ ) e uma fase romboédrica de baixa temperatura ( $FE_{Rh(LT)}$ ), as quais são acompanhadas por deformações pequenas na rede cristalina. O grupo espacial é alterado, sendo  $R3c$  ( $C_{3v}^6$ ), pertencente a fase de baixa temperatura e  $R3m$  ( $C_{3v}^5$ ), de alta temperatura. O grupo espacial  $R3m$  apresenta seis elementos de simetria e parâmetros  $a=b=c$  e  $\alpha=\beta=\gamma < 60^\circ \neq 90^\circ$ . Em relação ao grupo espacial  $R3c$ , a cela unitária primitiva é dupla quando comparado com grupo  $R3m$ . A duplicidade da cela unitária é devido à rotação do octaedro de oxigênio com relação aos três eixos. Dessa forma, o octaedro adjacente é inclinado com respeito ao seu vizinho ao longo do eixo hexagonal  $c$ <sup>37</sup>.

A fase paraelétrica de simetria cubica e grupo espacial  $Pm3m$  pode ser observada para temperaturas acima da linha que separa a coloração alaranjada da cor branca, ou seja, a estrutura apresenta simetria para altas temperaturas e também é influenciado pela adição de lantânio a estrutura. O grupo espacial  $Pm3m$  ( $O_h^1$ ) apresenta  $a=b=c$  e  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ .

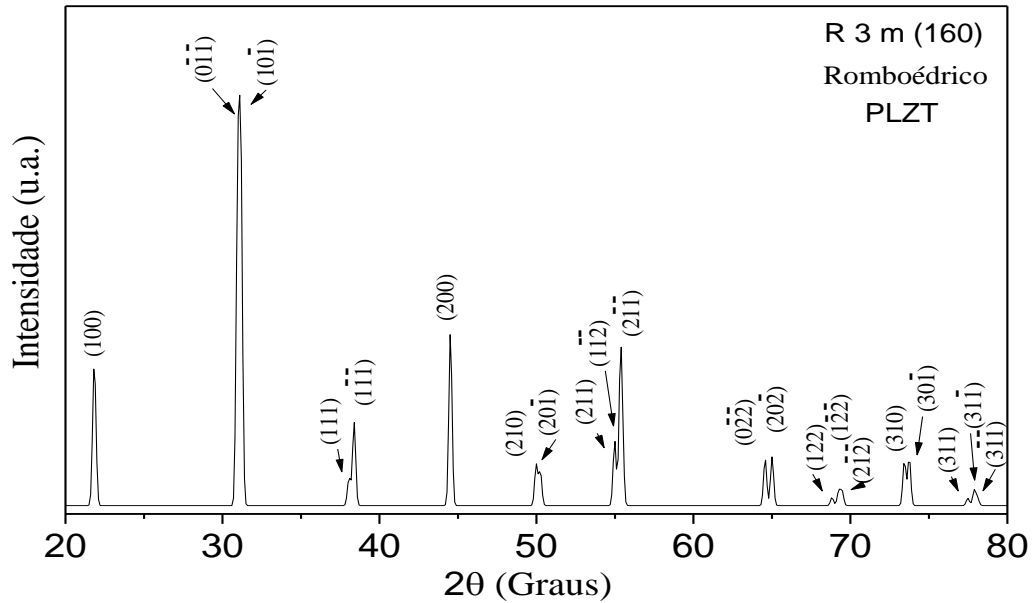
Em roxo é apresentada a fase anti-ferroelétrica de estrutura cristalina de simetria ortorrômbica ( $AFE_{Ortho}$ ) e a área na cor branca representa a fase paraelétrica de simetria cúbica ( $PE_{cubic}$ ). O contorno de fases morfotrópico é representado pela cor rosa, seguindo uma linha vertical.

Já composições com maiores concentrações de titanato de chumbo  $PbTiO_3$ , e representadas pela cor azul, são utilizadas para aplicações piroelétricas, no uso de sensores de radiação. A região representada pela cor verde engloba composições com ótimo potencial para aplicações em transdutores ultrassônicos. Materiais com composições na área representada com linhas paralelas (SFE) exibem um comportamento *relaxor*. A região cinza refere-se à área composicional com características anti-ferroelétricas (AFE). Por último, o excesso de concentração de lantânio em uma determinada composição de  $Zr/Ti$  resulta na formação de fases mistas, geralmente  $La_2Zr_2O_7$  e  $La_2Ti_2O_7$ , região demarcada por linhas cruzadas no diagrama de fases. As linhas tracejadas verticalmente (em vermelho), para a razão  $Zr/Ti=53/47$  e  $70/30$ , representam as composições a serem estudadas neste trabalho.

O aumento da concentração de lantânio conduz a uma diminuição da estabilidade da fase ferroelétrica, representando uma diminuição da temperatura de Curie ( $T_C$ ) do material.

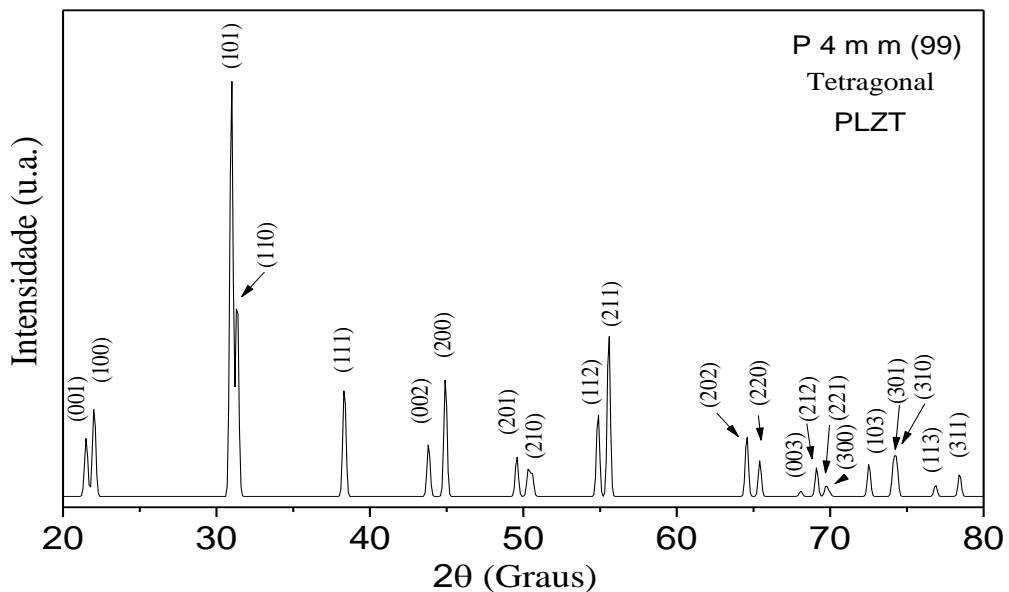
As figuras 7 e 8 ilustram o padrão de difração dos grupos espaciais  $R3m$  e  $P4mm$  do sistema PLZT, que são objetivos de estudos desse trabalho.

**Figura 7:** Difratoograma de raios X experimental para simetria romboédrica com grupo espacial  $R3m$  para o sistema PLZT (ICSD 54894).



Fonte: Adaptado do difratograma experimental reportado por ICSD<sup>38</sup>.

**Figura 8:** Difratoograma de raios X experimental para simetria tetragonal com grupo espacial  $P4mm$  para o sistema PLZT (ICSD 90699).



Fonte: Adaptado do difratograma experimental ICSD<sup>39</sup>.

### Características dos íons pertencentes ao sistema PLZT



O elemento lantânio (La) pertence ao grupo dos lantanídeos, classe que compreende números atômicos ( $N_A$ ) com valores entre 57 e 71. A valência do La é 3+ ( $\text{La}^{3+}$ ). A distribuição eletrônica do  $\text{La}^{3+}$  é [Xe], na representação cerne. Quando o  $\text{La}^{3+}$  possui número de coordenação ( $N_C$ ) igual a 12 o raio iônico ( $R_I$ ) é 1,17 Å. Já quando  $N_C=6$ , o raio iônico do lantânio é de 1,03 Å<sup>40</sup>. O íon  $\text{Pb}^{2+}$  possui configuração eletrônica [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup> e raio iônico 1,19 Å, próximo ao raio iônico do  $\text{La}^{3+}$ . Por isso o lantânio tem tendência de ocupar o sítio A da estrutura perovskita, substituindo o íon  $\text{Pb}^{2+}$ . O elemento titânio (Ti) pode possuir número de oxidação 2+, 3+ e 4+. O íon  $\text{Ti}^{4+}$ , utilizado neste trabalho, tem um raio iônico de 0,745 Å de acordo com trabalhos reportados na literatura<sup>41,42</sup> e uma configuração eletrônica [Ar]. Para o íon  $\text{Zr}^{4+}$  o raio iônico é 0,86 Å, e devido a esse fato, conforme discutido acima, por terem valores dos raios iônicos próximos, o Zr substituí o Ti no sítio B da estrutura perovskita. A configuração eletrônica do  $\text{Zr}^{4+}$  é [Kr].

## 2. MÉTODOS DE SÍNTESE DE “CORPOS CERÂMICOS” E FILMES FINOS

Esse capítulo tem como objeto fazer uma revisão bibliográfica nos métodos de síntese usados na produção de materiais ferroelétricos reportados na literatura, enfatizando aqueles utilizados nesse trabalho. Primeiramente será abordado o método de reação do estado sólido para a produção de pós-calcinados que são utilizados na conformação de “corpos cerâmicos”. As etapas de calcinação, prensagem e sinterização para os “corpos cerâmicos”, também serão abordados. O método dos precursores poliméricos (MPP) e algumas modificações propostas na literatura para obtenção de filmes finos, bem como, o processo de deposição, pirólise e cristalização também recebem destaque.

### 2.1 Método de reação do estado sólido (RES)

Recentemente o crescimento na demanda de cerâmicas ferroelétricas com melhores funcionalidades e desempenho tem acelerado o desenvolvimento de métodos de síntese para a produção de pós-cerâmicos. As características importantes dos pós para produção de cerâmicas eletrônicas são o tamanho das partículas, a distribuição do tamanho dessas partículas, a geometria da partícula, o estado de aglomeração, composição química, pureza dos reagentes, composição das fases formadas, estrutura e a estequiometria química<sup>43</sup>.

O método de reação do estado sólido (RES), também conhecido como método cerâmico convencional, ou mistura de óxidos, provavelmente é o método de síntese mais empregado para obtenção de pós-cerâmicos utilizado na conformação das cerâmicas em aplicações tecnológicas. Também está sendo utilizados em trabalhos que utilizam os pós-calcinados pelo método de RES como pós-precursores de soluções, tendo como objetivo a produção de filmes por métodos de via úmida, como o método dos precursores óxidos (MPO). O processo pode ser dividido em duas etapas, sendo a primeira a moagem e a segunda o tratamento térmico.

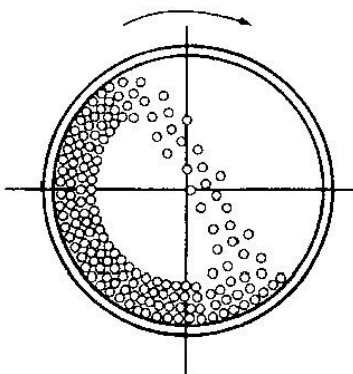
#### **1ª Etapa: Moagem**

Após a seleção e pesagem dos reagentes, a primeira etapa do método consiste no processo de moagem, o qual tem como objetivo a mistura e homogeneização dos pós-precursores e diminuição do tamanho das partículas. A etapa de moagem pode ser realizada manualmente, com auxílio de um almofariz e pistilo, ou mecanicamente, com o uso de um

moinho. Existem vários tipos de moinhos que podem ser empregados nesta etapa, tais como moinho vibratório<sup>44</sup>, moinho atritor<sup>44</sup>, moinho planetário<sup>45</sup> e entre outros. Mas, o moinho mais utilizado é o de “bolas” ilustrado na Figura 9.

Neste tipo de moinho, as bolas são geralmente de alumina ou de zircônio e agem como agente de moagem, ou seja, as bolas são responsáveis pelo atrito com os pós dos reagentes no intuito da diminuição do tamanho das partículas. Dessa forma, o moinho de bolas geralmente é constituído de um objeto cilíndrico girando na direção horizontal o qual facilita o atrito das bolas com pós dos reagentes. O processo de moagem pode ser a seco ou úmido<sup>46</sup>, por exemplo, geralmente, utiliza-se um líquido não solúvel aos reagentes, tais como, álcool isopropílico, acetona ou água destilada.

**Figura 9:** Esquema do movimento característico de um moinho de bolas.



Fonte: Adaptado de RAHAMAN<sup>47</sup>.

A eficiência do processo de moagem, assim como o método de reação do estado sólido, depende de vários fatores:

(i) características do reagente: dimensões das partículas, dureza, estrutura homogênea ou heterogênea e tendência a aglomeração<sup>46</sup>.

(ii) carga do vaso de moagem: para ocorrer à transferência de energia ao pó na moagem, o recipiente dever ter um espaço sem ocupação permitindo a movimentação das bolas e do pó<sup>44</sup>. A quantidade de bolas necessárias para uma moagem em condições a estabelecer esse “grau de liberdade” é de 50-55% da capacidade líquida do moinho. No entanto, essa ocupação de volume não é efetiva, dado os espaços vazios entre as bolas, portando o volume ideal é de aproximadamente 60% do volume do “vaso de moagem”<sup>46</sup>.

(iii) Velocidade de rotação ou frequência de vibração: altas velocidades podem levar a altas temperaturas causando contaminação. O tamanho médio do cristal aumenta em

moagens mais energéticas devido à recristalização, fases diferentes podem ser formadas, as quais dependem da velocidade de moagem<sup>44</sup>.

*(iv) proporção entre a massa das bolas e a massa dos precursores:* ao utilizar carga de bolas muito baixa, a transferência de energia é pequena e, conseqüentemente, o tempo de moagem necessariamente será maior, mas se a carga de bolas for alta, a razão de transferência de energia é alta, podendo ocorrer aquecimento e contaminação. Geralmente utiliza-se razão de 10:1 (massa de bolas: massa de precursores).

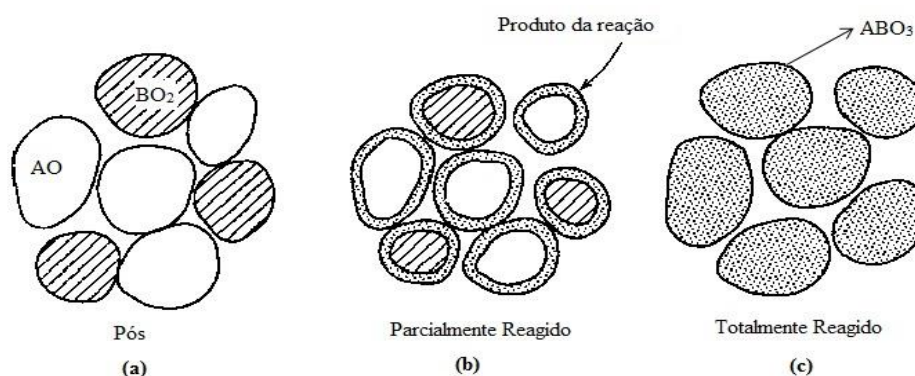
*(v) tempo de moagem:* função dos outros parâmetros, quando estes são conhecidos, pode determinar o tempo necessário de moagem para cada composto.

*(vi) atmosfera de moagem:* dependendo do composto a ser formado, a presença de ar atmosférico pode acarretar reações químicas não desejadas (oxidação). Os gases inertes como o argônio e o hélio, geralmente são utilizados.

### 2ª Etapa: Tratamento Térmico

Após o processo de moagem, deve ser realizada a secagem da mistura dos precursores para volatilizar o agente úmido utilizado. Posteriormente, o pó resultante da mistura dos pós-precursores é submetido a um tratamento térmico a temperaturas elevadas, chamado de calcinação. A Figura 10 ilustra uma representação esquemática que tenta explicar as etapas envolvidas na formação do produto desejado. A reação ocorre inicialmente entre os óxidos AO e BO<sub>2</sub> em contato (Figura 10a) e continua sucessivamente por interdifusão dos íons (Figura 10b) até a completa reação dos pós-precursores (Figura 10c), podendo ser representada pela equação química  $AO + BO_2 \rightarrow ABO_3$ .

**Figura 10:** Representação esquemática da reação dos precursores por estado sólido; (a) óxidos precursores AO e BO<sub>2</sub>, (b) estágio intermediário da reação e (c) reação total.



Fonte: Adaptado de RAHAMAM<sup>47</sup>.

## 2.2 Método dos Precursores Poliméricos

Em 1967, M. P. Pechini<sup>48</sup> desenvolveu o método dos precursores poliméricos (MPP), conhecido como método Pechini, o qual tinha inicialmente como objetivo a síntese de titanatos, zirconatos, niobatos e alcalinos terrosos para serem utilizados em capacitores. Esse método tem sido muito utilizado nos dias atuais para sintetizar uma grande variedade de compostos (supercondutores, semicondutores, ferroelétricos, magnéticos e outros) formados por óxidos para a produção de filmes ou pastilhas cerâmicas. No método de Pechini, quelatos polibásicos são formados a partir da reação entre ácidos  $\alpha$ -hidroxicarboxílicos, compostos que contém pelo menos um grupo hidroxila, tais como o ácido láctico, ácido glicólico ( $C_2H_4O_3$ ) e o ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), sendo esse último, amplamente utilizado no processo de síntese pelo MPP<sup>49</sup>. Os reagentes de partidas geralmente utilizados como fonte de íons metálicos são os nitratos, carbonatos e alcóxidos metálicos<sup>47</sup>. A etapa inicial consiste em misturar um mol do íon metálico com 2 a 8 mols do ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico, com o objetivo de manter a estabilidade da resina. Nesta primeira etapa, os quelatos são formados. Em seguida, os quelatos sofrem uma reação de esterificação quando é adicionado álcool polihidroxílico, por exemplo, o etileno-glicol ( $HOCH_2CH_2OH$ ). O produto dímero resultante do éster contém um grupo hidroxila (HO-) na extremidade esquerda da cadeia e um grupo ácido carboxílico (-COOH) na extremidade direita. Dessa forma, pode reagir com outro ácido di-carboxílico e com outro di-álcool e formar um tetrâmero. Esse tipo de reação ocorre na sequência, levando a formação de um polímero<sup>50</sup>, através de reações de poliesterificação quando a mistura é aquecida aproximadamente a 120°C.

O ácido cítrico e o etileno-glicol são amplamente utilizados nesse processo, devido a três aspectos fundamentais: (i) muitos cátions metálicos, exceto os monovalentes, formam estruturas estáveis em quelatos com o ácido cítrico; (ii) o complexo metal-ácido pode ser estabilizado em etileno-glicol, já que possui dois grupos hidroxilas com grande afinidade de complexar com íons metálicos; (iii) reações sucessivas de éster entre o ácido cítrico e o etileno-glicol podem ocorrer para formar a resina poliéster, uma vez que o ácido cítrico contém três grupos ácidos carboxílicos (-COOH) e um grupo alcoólico (-OH) em uma molécula e o etileno-glicol contém dois grupos hidroxilas (-OH) em uma molécula, favorecendo assim a formação da resina polimérica<sup>50</sup>.

Ao ser utilizado para a síntese de filmes finos, a viscosidade da resina polimérica é controlada e depositada em substratos. Para obter os óxidos na forma de pó, a pirólise do material orgânico e a eliminação de água tornam-se necessárias. A resina polimérica é

aquecida aproximadamente à temperatura de 400°C durante um intervalo de tempo, removendo assim os materiais orgânicos. O pó obtido tem dimensões na escala nanométrica (nm), possuindo poucas partículas aglomeradas e facilitando a reação para formar o produto desejado, quando submetido ao processo de calcinação. Assim, a quebra das ligações do polímero ocorre em dois estágios distintos: um primeiro estágio ocorre a baixas temperaturas, onde as ligações do tipo éster são destruídas, e um segundo estágio ocorre quando se realiza a etapa de calcinação do pó, onde ocorre a destruição dos sítios nos quais os cátions estão coordenados. As vantagens do método Pechini quando comparado com o método de reação de estado sólido são a facilidade em preparar composições de óxidos e boa homogeneidade referente ao tamanho das partículas<sup>49</sup>.

### **2.3 Obtenção de “corpos cerâmicos”**

A sinterização consiste no processo em que pós-compactados, denominados de “corpos verdes”, cristalinos ou não, são tratados termicamente para formar um único sólido que apresente resistência mecânica, denso e homogêneo. Durante a sinterização, o “corpo verde” é aquecido a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão da cerâmica, fazendo algumas mudanças, tais como: alteração no tamanho do grão e na forma geométrica, mudança no tamanho dos poros e na sua forma. A eliminação ou diminuição da porosidade leva ao aumento na densidade das cerâmicas, referindo como densificação ou sinterização do corpo cerâmico.

A eficiência da sinterização depende do tipo do material cerâmico e sua aplicação, pois, diferentes objetivos durante o processo de sinterização são esperados de acordo com aplicação. Por exemplo, cerâmicas que necessitam de melhores propriedades elétricas, melhores condutividade térmica e translucidez, necessitam eliminar a maior quantidade de poros possível, mas para cerâmicas com aplicações em filtros, a sinterização deve ocorrer de maneira a não diminuir a permeabilidade dos gases<sup>51</sup>. A eficiência do processo também depende de variáveis importantes, tais como: a temperatura do processo, o tempo utilizado em cada processo, o tamanho e distribuição de partículas do pó cerâmico conforme já discutido em seção anterior, a composição do sistema incluindo aditivos e a atmosfera de sinterização. A redução da energia livre superficial do sistema é considerada a principal força motriz para o processo de sinterização. Isso é devido à redução da área superficial e das interfaces do compacto, e/ou pela substituição das interfaces do sólido com gás pela interface de menor

energia, ou seja, sólido com sólido. Dessa forma, devido à combinação do crescimento de grão e densificação tem variações microestruturais que resultam da sinterização.

O comportamento dos corpos cerâmicos durante o processo de sinterização pode ser dividido em três estágios (Figura 11): inicial, intermediário e final<sup>51</sup>. No estágio inicial ocorre a formação dos contornos de partícula, pescoços e também o arredondamento dos poros abertos interconectados. Já no estágio intermediário, ocorre um grande fechamento de poros acompanhado de uma alta taxa de densificação. No estágio final, ocorre um acentuado crescimento do tamanho de grão e fechamento de poros residuais com pequena taxa final de densificação<sup>52</sup>.

**Figura 11:** Estágios do processo de sinterização.



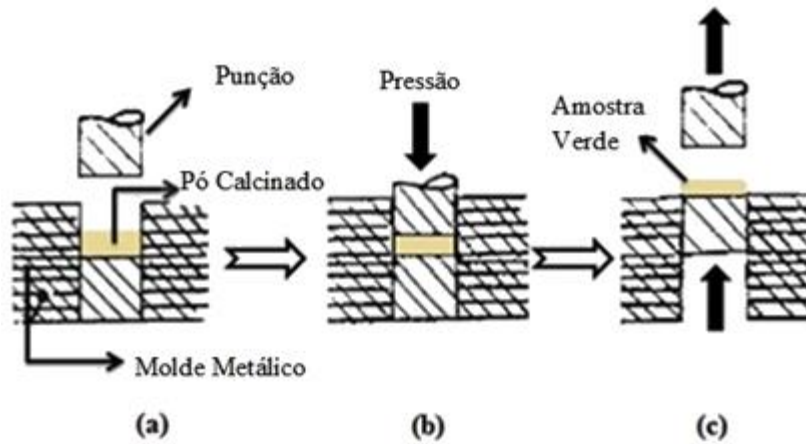
Fonte: Adaptado de RING<sup>51</sup>.

### Conformação dos corpos cerâmicos

A prensagem isostática e/ou uniaxial são dois procedimentos básicos que podem ser utilizados na conformação dos pós-calcinados em pastilhas cerâmicas, tendo como objetivo promover uma aglomeração uniforme das partículas e favorecer a sinterização, assim podendo se obter amostras com maiores densidades.

Na prensagem uniaxial, os pós são misturados com uma pequena quantidade de aglutinante com o objetivo de facilitar a compactação ou dependendo da proposta do trabalho, poder ser feito sem o uso do mesmo. O pó com aglutinante é colocado em um molde metálico (Figura 12a). Nesta técnica, a pressão é aplicada somente na direção vertical (Figura 12b), a determinada pressão por um período de tempo. A pressão é retirada, obtendo uma amostra de forma geométrica de acordo com o molde (Figura 12c) a qual denominamos de amostra verde ou “corpo cerâmico verde”. Essa técnica é simples e considerada de baixo custo em comparação com a prensagem a quente e a prensagem isostática<sup>53</sup>.

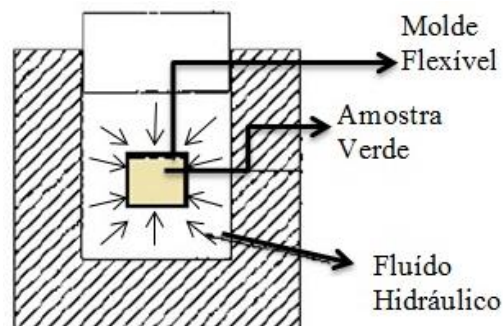
**Figura 12:** Etapas empregadas na prensagem uniaxial: (a) antes de aplicar a pressão, (b) pressão aplicada ao material e (c) obtenção da "amostra verde".



Fonte: Adaptado de CAMARGO<sup>54</sup>.

Na prensagem isostática, o método consiste na conformação onde o material é colocado em um molde flexível de látex, e por sua vez é inserido em um recipiente contendo um fluido viscoso submetido a uma determinada pressão<sup>54</sup>. A pressão aplicada sob um fluido confinado em um recipiente é transmitida igualmente pelo fluido em todas as direções e atua sobre todas as partes internas do recipiente, de modo que o material submetido a esse processo é prensado uniformemente em todas as direções, de acordo com o princípio de Pascal<sup>55</sup>. O esquema referente a uma prensagem isostática é ilustrado na Figura 13.

**Figura 13:** Esquema referente a uma prensagem isostática.



Fonte: Adaptado de RAHAMAN<sup>47</sup>.



## 2.4 Deposição de filmes finos

A obtenção de materiais na forma de filmes finos corresponde ao desafio científico e tecnologicamente importante, uma vez que, filmes possuem uma infinidade de aplicações nos mais diferenciados dispositivos<sup>56</sup>. Recentemente, as técnicas de *spin-coating* (rotação) e *dip-coating* (molhamento), têm sido utilizadas em várias pesquisas no meio científico para a síntese de filmes-finos ou espessos<sup>57</sup>. Ambas utilizam uma solução contendo as espécies iônicas desejadas, ou seja, utilizam os precursores em uma fase líquida. A deposição de uma solução permite melhor controle estequiométrico dos óxidos comparado com outras técnicas físicas, tais como deposição por *RF sputtering* e *laser ablation*<sup>58</sup> ou deposição de vapor químico (CVD)<sup>59</sup>. O princípio geral para a deposição, para o *spin-coating* e *dip-coating*, é preparar uma solução homogênea contendo as espécies iônicas desejadas, assim, posteriormente, ser aplicada sobre um substrato. A síntese de filmes por essa abordagem envolve quatro etapas fundamentais: (i) a síntese da solução precursora, (ii) deposição, (iii) tratamento térmico a baixa temperatura, tendo como finalidade a secagem, pirólise do material orgânico (300°C – 400°C) e a formação de um filme amorfo, (iv) tratamento térmico a alta temperatura (600°C – 1100 °C), a qual irá depender do material a ser cristalizado) para ocorrer o processo de densificação e cristalização da fase desejada<sup>60</sup>. Dependendo da rota empregada para a síntese da solução, diferentes condições de tratamento térmico e de deposição podem ser empregados para o controle da densificação do filme e cristalização, assim obtendo materiais com propriedades otimizadas<sup>60</sup>.

### Técnica “*spin-coating*”

O *spin-coating* é uma das técnicas utilizadas para a produção de filmes finos a partir de precursores em fase líquida, geralmente o produto da síntese dos métodos sol-gel, precursores poliméricos e outros métodos. O termo resina será utilizado para a solução obtida nesses métodos após realizar o controle de viscosidade, quando se referir ao material a ser depositado. Resumidamente, a técnica consiste em gotejar a resina sobre o substrato, seguido por processo de espalhamento por rotação em alta velocidade.

Na técnica *spin-coating*, o substrato é fixado no *spin-coating* por meio de bomba de vácuo. A primeira etapa consiste em gotejar a resina sobre o substrato com ajuda de uma pipeta e por tensão superficial, a resina é esparramada pela superfície do substrato. Alguns

cuidados devem ser tomados para obter êxito na deposição, tais como: ao gotejar a resina no substrato, a pipeta tem que estar próxima à superfície do substrato, mas não pode tocar a superfície para não riscar o filme<sup>61</sup>.

Na etapa seguinte, o substrato, uma vez preso o vácuo ao suporte do *spinner* é rotacionado a velocidade necessária para esparramar uniformemente a resina por toda a superfície do substrato<sup>61</sup>. A velocidade e o tempo são fatores que precisam ser controlados. Assim, obtem-se uma fina camada sobre o substrato.

Após obter a deposição do filme, torna-se necessário realizar tratamento térmico na amostra, o qual tem como objetivo: (i) remoção da água presente na resina (~ 200°C), (ii) remoção do material orgânico (aproximadamente de 250 – 400°C), (iii) a etapa de cristalização dos filmes<sup>61</sup>.

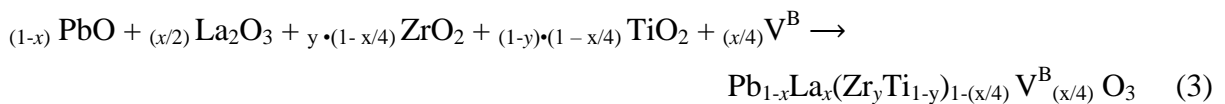
### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão apresentados os procedimentos experimentais para a preparação dos pós-precursores, das cerâmicas e dos filmes finos do sistema  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-(x/4)}\text{O}_3$  (abreviado como PLZT ao longo do texto) bem como a descrição das técnicas utilizadas para a caracterização da estrutura, microestrutura, propriedades ferroelétricas e dielétricas, dos “corpos cerâmicos” e filmes finos.

#### 3.1 Síntese dos materiais

Conforme descrito nos capítulos anteriores, o presente trabalho tem como parte dos objetivos, sintetizar “corpos cerâmicos” e filmes finos do sistema PLZT. Para que tal objetivo seja atingido há necessidade de produção de “pós-precursores”. Adotaremos a nomenclatura de “pós-precursores” para os pós-obtidos após as etapas de calcinações. A partir da produção desses pós, os mesmos serão submetidos ao processo de conformação dos “corpos cerâmicos” e/ou na preparação da solução estoque para posteriormente submetê-la a formação da resina polimérica através do método dos precursores óxidos.

Para as composições estudadas no presente trabalho foram consideradas a formação de vacâncias no sítio B da estrutura perovskita, conforme a reação estequiométrica geral para amostra sem excesso de PbO, que está representada na equação abaixo.



Podemos constatar que na Tabela 1, a nomenclatura para cada amostra referente ao excesso de PbO utilizado está apresentado para identificar as composições ao longo da tese. A nomenclatura segue o seguinte critério, por exemplo, 6/53/47\_5 na qual o 6 representa a quantidade de 0,06 mol de  $\text{La}^{3+}$ , 53 e 47 referentes a quantidade de 0,53 mol de  $\text{Zr}^{4+}$  e 0,47 mol de  $\text{Ti}^{4+}$  sem considerar as vacâncias e por último, o 5 representa o excesso de 0,05 mol de PbO.

Tabela 1: Denominações das composições das amostras sintetizadas e suas respectivas nomenclaturas.

Composição	Excesso de PbO (mol)	Nomenclatura
<b>Pb<sub>(0,94)</sub>La<sub>(0,06)</sub>(Zr<sub>0,6895</sub>Ti<sub>0,2955</sub>)O<sub>3</sub></b>	0,00	6/70/30_0
	0,02	6/70/30_2
	0,05	6/70/30_5
	0,10	6/70/30_10
	0,15	6/70/30_15
	0,20	6/70/30_20
	<b>Pb<sub>(0,94)</sub>La<sub>(0,06)</sub>(Zr<sub>0,52205</sub>Ti<sub>0,46295</sub>)O<sub>3</sub></b>	0,00
0,02		6/53/47_2
0,05		6/53/47_5
0,10		6/53/47_10
0,15		6/53/47_15
0,20		6/53/47_20

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 3.2 Produção dos pós-precursos do sistema PLZT

A produção de corpos cerâmicos e filmes finos dependem dos pós-precursos do sistema PLZT. Os reagentes químicos utilizados na síntese dos pós-precursos pelo método de reação do estado sólido (RES) estão relacionados na Tabela 2, a qual informa as respectivas massas molares, fornecedor e pureza dos mesmos.

Tabela 2: Informações referentes aos reagentes utilizados na síntese dos pós-precursos para cerâmicas e filmes finos do sistema PLZT, pelo método de reação do estado sólido (RES).

Reagentes	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Fornecedor	Pureza(%)
Óxido de Chumbo	PbO	223,1994	<i>Vetec</i>	99
Óxido de Zircônio (IV)	ZrO <sub>2</sub>	123,2228	<i>Aldrich</i>	99
Óxido de Titânio (IV)	TiO <sub>2</sub>	79,8658	<i>Vetec</i>	98
Óxido de Lantânio (III)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325,8092	<i>J. T. Baker</i>	99,9

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Com objetivo de definir as etapas e os valores de alguns parâmetros envolvendo a produção dos pós-precursores, uma revisão bibliográfica para defini-los foi necessária. Partiu-se do princípio de utilizar os mesmo pós-precursores para a síntese das cerâmicas e dos filmes finos. As características dos “pós-precursores” necessárias para obter boas amostras de “corpos cerâmicos” foram discutidas anteriormente. Portanto, as características para obter uma boa dissolução ácida são relatadas por Freire<sup>61</sup>, o qual afirma que para obter uma boa solução é ideal obter pós-precursores livres de fases secundárias e foi estabelecida a formação da fase do PLZT em duas etapas de calcinação. Alinhado a esse fato, alguns trabalhos tem relatado duas etapas de sinterização para “corpos cerâmicos”, geralmente quando utiliza-se prensagem a quente<sup>62,63,64</sup> com a finalidade de eliminar o excesso de PbO do contorno dos grãos. Conforme os fatos mencionados serão utilizados os mesmos pós-precursores para “corpos cerâmicos” e filmes finos. Nos “corpos cerâmicos”, além dos objetivos definidos para o presente trabalho, a influência das duas calcinações na microestrutura e as propriedades desses materiais foi estudada.

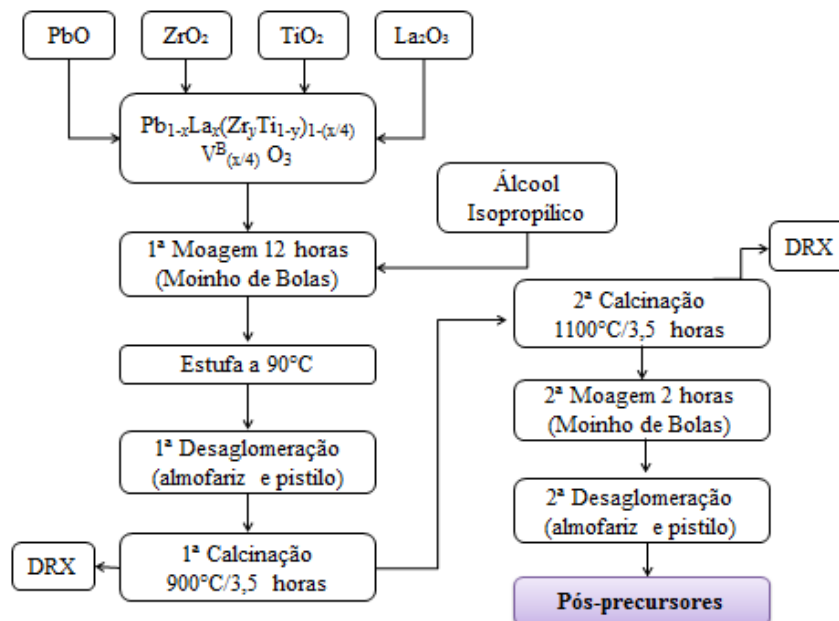
Como descrito anteriormente, o método RES consiste na mistura de reagentes em estado sólido e tendo como etapas básicas a moagem e calcinação. Para obtenção dos pós-precursores foram adotados as seguintes etapas.

- **1ª Etapa:** Cálculos estequiométricos para obter o valor da massa de cada reagente para as determinadas composições. Considerou-se a pureza dos mesmos.
- **2ª Etapa:** Difração de raios X dos reagentes químicos, no intuito de verificar as fases presentes, bem como, identificar possíveis reagentes higroscópicos. Tratamento térmico para o  $\text{La}_2\text{O}_3$  a  $950^\circ\text{C}/2$  horas.
- **3ª Etapa:** Aferição da massa dos reagentes químicos em uma balança analítica (*SHUMADZU*, modelo AY220), com precisão de  $\pm 0,2$  mg.
- **4ª Etapa:** Moagem mecânica em moinho de bolas de fabricação do GFeMM. Utilizou-se como agente de moagem bolas de alumina com 8 mm de diâmetro, em proporção de 20g:1g (massa das bolas: massa dos reagentes). Em um frasco de polietileno, os reagentes juntamente com as bolas e álcool isopropílico, utilizado na moagem por via úmida, foram submetidos ao processo de moagem por 12 horas, tendo como objetivo a homogeneização e a diminuição do tamanho das partículas dos reagentes.
- **5ª Etapa:** Mistura foi seca a aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  por 24 horas em uma estufa (*FANEM*, modelo 311 CG).

- **6ª Etapa:** Desaglomeração das partículas em almofariz e pistilo de ágata por 5 minutos.
- **7ª Etapa:** 1ª Calcinação dos pós, os quais foram colocados em um cadinho de alumina com tampa e levados ao forno, seguindo uma rampa de aquecimento com taxa de 5°C/min e uma temperatura de 850°C por 3,5 horas. Após o termino da calcinação, os pós foram desaglomerados em almofariz e pistilo de ágata por 5 minutos e uma pequena amostragem foi submetida à técnica de DRX.
- **8ª Etapa:** 2ª Calcinação, a qual foi realizada a 1100°C por 3,5 horas e as outras condições e procedimentos foram mantidos conforme a 1ª Calcinação.
- **9ª Etapa:** 2º Moagem em moinho de bolas por 2 horas, com objetivo de diminuição do tamanho das partículas e obtenção de melhor homogeneização. Secagem em 100°C por 24 horas.
- **10ª Etapa:** Desaglomeração das partículas por almofariz e pistilo de ágata por 5 minutos.

Todas as etapas envolvidas no processo e síntese dos pós-precursores do sistema PLZT estão ilustradas na Figura 14.

**Figura 14:** Fluxograma para a produção de pós-precursores de PLZT a partir do método de reação do estado sólido.

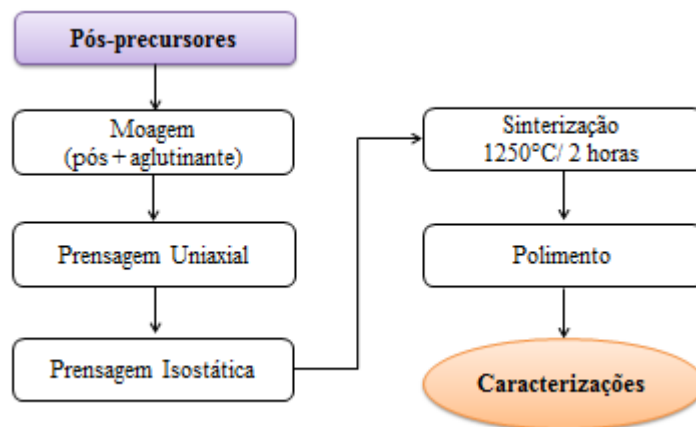


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 3.3 Produção dos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT

Obtidos os pós-precursores dos “corpos cerâmicos”, a conformação em pastilhas cerâmicas de forma cilíndrica foi realizada para promover uma aglomeração uniforme das partículas e favorecer a sinterização, assim podendo-se obter amostras com maiores densidades. O processo de conformação dos corpos cerâmicos envolvem duas etapas de prensagem sendo a prensagem uniaxial e a prensagem isostática, seguida pelo processo de sinterização. As etapas envolvidas nesse processo estão descritas abaixo e ilustradas na Figura 15.

**Figura 15:** Fluxograma para a produção de “corpos cerâmicos” de PLZT a partir dos pós-precursores obtidos pelo método de reação do estado sólido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

- **1ª Etapa:** Moagem de 0,7 g de pós-precursores com aglutinante em almofariz de ágata, com objetivo de facilitar a compactação.
- **2ª Etapa:** A mistura obtida na etapa anterior foi colocada em um molde metálico de aço inoxidável, de forma cilíndrica com diâmetro de 10 milímetros e submetida à prensagem uniaxial a 13 MPa por 5 minutos.
- **3ª Etapa:** A prensagem isostática foi realizada aplicando uma pressão de 350 MPa por 7 minutos.
- **4ª Etapa:** Para sinterização, as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina durante todo o processo com atmosfera rica em PbO. A temperatura do processo de sinterização foi de 1250 °C com duração de 2 horas para todas as composições seguindo uma rampa de aquecimento de 5°C/min. O resfriamento foi realizado com uma taxa de 10°C/min, embora essa etapa dependa da inércia do forno a partir de uma determinada temperatura.

- **5ª Etapa:** Após obter as amostras sintetizadas, as mesmas foram caracterizadas estruturalmente mediante a técnica de DRX. Para tanto, foi necessário polir as amostras com pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para eliminação de resíduos e/ou impurezas nas superfícies das mesmas. Os difratogramas de DRX foram obtidos em amostras na forma de pó, sendo assim, os “corpos cerâmicos” foram triturados em almofariz e ágata.

### 3.4 Preparação dos filmes finos do sistema PLZT

A resina polimérica utilizada no processo de deposição dos filmes foi obtida pelo método dos precursores óxidos (MPO), o qual consiste em uma modificação na rota inicial do MPP. O MPO foi proposto por Araújo e Eiras<sup>57,65</sup>, e tem sido aperfeiçoado para obter filmes finos sem formação de fases secundárias para os compostos com chumbo em sua estrutura<sup>66,67,68</sup>.

A **primeira etapa** consiste na dissolução dos pós-precursores em meio ácido, uma vez que, óxidos são solúveis em ácidos fortes. Com objetivo de observar o mecanismos de dissolução dos pós-precursores, optou-se por iniciar os estudos nos pós-precursores do sistema PLZT 6/70/30 de simetria romboédrica com 0%, 10% e 20% de PbO. A composição de 20% de PbO foi utilizada primeiramente para teste de dissolução em diferentes concentrações da solução ácida, cujas concentrações obedeceram uma proporção  $\text{HNO}_3$  (%) / água destilada (%) de 10/90, 20/80 e 30/70 em volume. Uma massa de 500 mg foi adicionada para cada solução com volume de 200 ml em um béquer e mantida a 80°C, sob constante agitação durante 4 horas até atingir um volume de 80 ml. A agitação e temperatura foram desligadas. Nos três casos constatou uma solução transparente, embora durante a dissolução a alteração da cor da solução foi diferente, mas ao deixar a solução em repouso por um período de 10 horas, as duas primeiras soluções apresentaram-se precipitados, provavelmente pós-precursores que não foram dissolvidos. Este mesmo processo foi repetido com uma velocidade de rotação e chapa de aquecimento diferente e obtiveram precipitados em todas as soluções. Por tanto, a dissolução dos pós-precursores foram mantidas em uma solução de  $\text{HNO}_3$  30% e utilizando as mesmas condições de velocidade de rotação e chapa do primeiro teste, uma vez que, depois do repouso da solução, a mesma é límpida e transparente. Esse processo foi replicado para as composições com 0% e 10%. No caso da solução com os íons da composição 6/70/30\_0, não foi obtido uma solução límpida e transparente; houve tentativas de alteração na velocidade de rotação e outros parâmetros, mas sem sucesso. Devido a isso, não foram realizadas as etapas posteriores para a obtenção das resinas



poliméricas para essa composição. Os volumes das soluções estoques foram ajustados para 6,25 g/L de pó de PLZT por solução.

**A segunda etapa** consiste na obtenção da resina polimérica. Visando a preparação da resina polimérica para deposição dos filmes, 40 ml da solução estoque com 20% de PbO foi adicionada em um béquer. A este volume, adicionou-se uma razão de ácido cítrico e etilenoglicol na proporção de 49/51 mol%. Primeiramente adicionou-se ácido cítrico na solução, aquecendo-se a 90°C para promover a quelação dos íons. Após a evaporação da solução e atingindo um volume de 10 ml, um processo para remoção do HNO<sub>3</sub> foi adotado. Em seguida, adicionou-se o etilenoglicol e realizou-se um controle da transparência da solução com água destilada. O momento de adição do etileno glicol é considerado uma etapa crítica, pois se precisa observar as condições da solução de íons após a remoção do ácido nítrico. Quando o etilenoglicol é adicionado em momento errado, a precipitação da resina irá acontecer. Após adição de etilenoglicol, o aquecimento foi suspenso. Ao atingir a temperatura ambiente a resina apresentou uma leve cloração amarelada e transparência. Outra razão 60/40 da proporção de ácido cítrico/ etilenoglicol foi testada. Embora, para obter a estabilidade da resina seja facilitada, a formação de fases secundárias, ou seja, fase pirocloro foi mais intensa.

Dessa forma, a formação de filmes finos sem fase secundária também depende dessa razão. O controle da viscosidade da resina foi realizado com água destilada. O mesmo procedimento para síntese das resinas foi repetido para os outros excessos.

**A terceira etapa** consiste na limpeza do substrato. A remoção de sujeira e gorduras é fator crucial para a aderência do filme ao substrato. Substratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si foram utilizados para deposição. Os substratos de dimensões de 1cm<sup>2</sup> são fervidos em água com detergente durante 30 minutos e, em seguida, são enxaguados com água destilada até observar a não existência de gorduras na superfície dos substratos.

**A quarta etapa** corresponde à deposição do filme. Essa etapa foi realizada, em sistema *spin-coating* construído no próprio laboratório, do qual foi solicitado um depósito de patente, cujo processo encontra-se em andamento. Devido a isso, não será abordado a descrição do equipamento, mas o mesmo influencia no processo de deposição do filme, bem como a microestrutura e eventuais defeitos nos filmes. Após o substrato ser fixado no suporte do *spin coating*, álcool isopropílico é utilizado para secar e eliminar resíduo de impureza, processo realizado em rotação. A resina é gotejada com auxílio de uma pipeta *pasteur* sobre o substrato. Ao certificar do espalhamento de toda a resina sobre o substrato, o mesmo é submetido a uma rotação de 1500 rpm por 10 segundos, e, em seguida outra rotação de 7000

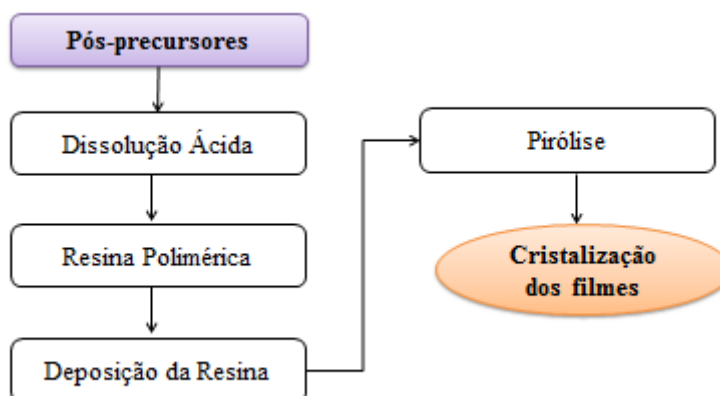
rpm por 40 segundos. Essa velocidade de rotação foi utilizada após alguns testes para verificar aderência em relação à velocidade.

A **Quinta etapa** é a pirólise da resina. Após a deposição, a resina existente sobre o substrato é submetida a um processo de secagem em estufa a 150°C por 30 minutos. Em seguida é colocada em um forno elétrico por 30 minutos para tratamento térmico. Um estudo de pirólise foi realizado na faixa de temperatura de 300, 350 e 400°C. Após esse estudo definiu-se a temperatura de 300°C. No presente trabalho, as resinas foram realizadas com 6 deposições, ou seja, após a pirólise do material orgânico, as etapas de deposição dos filmes e tratamentos térmicos foram repetidos.

A última etapa consistiu na cristalização do filme. Essa etapa foi realizada em forno elétrico ao término do último tratamento térmico de pirólise. O filme foi submetido a temperatura de cristalização de 700°C/1 hora.

A Figura 16 ilustra o fluxograma para preparação dos filmes finos. As caracterizações dos filmes foram somente estruturais, por ainda estar sendo desenvolvido no laboratório do GFeMM mecanismos para realizar a caracterização de outras propriedades.

**Figura 16:** Fluxograma para a produção de filmes finos do sistema PLZT a partir dos pós-precursores obtidos pelo método de reação do estado sólido.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 3.5 Descrição das técnicas de caracterização

Durante o desenvolvimento do trabalho, várias técnicas de caracterização foram empregadas nas cerâmicas e filmes finos, sendo estas: Difração de raios X (DRX) para a determinação e identificação das fases cristalinas, além da determinação dos parâmetros

estruturais utilizando o método de Rietveld, Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX), medidas dielétricas e medidas ferroelétricas. A medida de densidade também foi empregada, mas restrita somente as amostras cerâmicas e a Microscopia de Força Atômica (MFA), somente aos filmes. Nas próximas seções deste capítulo, será abordada uma breve revisão das técnicas utilizadas e os processos experimentais adotados para a compreensão dos resultados.

### 3.5.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização utilizada para o estudo da estrutura dos materiais cristalinos. Através dos difratogramas, algumas informações podem ser extraídas, sendo a principal delas a identificação das fases do material analisado. Mediante alguns métodos auxiliares, outras informações podem ser obtidas, tais como os parâmetros de rede da cela unitária, grau de cristalinidade, tamanho e orientação preferencial dos cristalitos, tensão residual, quantificação das fases formadas quando existir mais de uma fase presente no material, e outras informações. As medidas de difração podem ser realizadas em temperatura ambiente ou em função da temperatura, com o uso de dispositivos que controlam a mesma.

Neste trabalho, as caracterizações por DRX foram necessárias em três etapas, sendo elas: difratograma dos pós-percussores, dos “corpos cerâmicos” e filme finos. Em ambas as etapas, os dados foram obtidos em temperatura ambiente em um difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-6000, usando radiação  $\text{CuK}\alpha 1$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com tensão 40 Kv e 30 mA e diferenciando no intervalo de medida e modo de operação  $\theta=2\theta$ . O intervalo de medida para os pós-precussores foram de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  no modo  $\theta=2\theta$ , varredura contínua “cps”, com passo  $0,02^\circ$  e  $2^\circ/\text{minuto}$ . Os difratogramas das amostras dos “corpos cerâmicos” foram realizados no modo pó. Assim, anteriormente a medida, os corpos cerâmicos foram triturados em almofariz e pistilo de ágata. Esse procedimento teve como objetivo evitar o deslocamento dos padrões de raios X por interferência da altura da amostra, bem como, evitar orientação preferencial. Com objetivo de realizar análise pelo método Rietveld, o intervalo de aquisição para os pós das amostras cerâmicas foram entre  $10^\circ$  e  $130^\circ$  no modo  $\theta=2\theta$ , com passo de  $0,02^\circ$  e com acumulação de 3s/ponto. Para os filmes, os difratogramas foram obtidos por incidência rasante. Na difração de raios X por incidência rasante o ângulo  $\theta$  é mantido fixo, enquanto  $2\theta$  varia entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ .

Os difratogramas de raios X obtidos para “corpos cerâmicos” e filmes foram utilizados para fundamentar o refinamento de estruturas cristalinas com base no refinamento pelo método Rietveld<sup>69,70</sup>.

O método Rietveld consiste em um ajuste de um modelo estrutural com o padrão de difração experimental por meio do método dos mínimos quadrados entre os dados das intensidades dos difratogramas observados e as intensidades teóricas calculadas para cada ponto do padrão de difração. O trabalho de refinamento de cada amostra pode ser considerado satisfatório quando a linha de diferença entre o valor calculado e o valor observado é o mais próximo possível de uma reta<sup>71</sup>.

Alguns parâmetros representam a qualidade para o refinamento.

O fator de confiança  $R_{wp}$  pode ser considerado bom quando este se reduz a cada passo, ou seja, indicador que o refinamento está convergindo.

O parâmetro  $R_{Bragg}$  indica a qualidade do modelo em termos cristalográficos da cela unitária, veracidade do grupo espacial, parâmetros de rede, posições dos átomos na cela unitária e o número de ocupação nos sítios correspondentes.

O parâmetro  $\chi^2$ , define a qualidade do refinamento relacionando o parâmetro  $R_{wp}$  com o parâmetro que indica o valor estatisticamente esperado  $R_{exp}$ .

Os perfis dos picos de difração foram refinados considerando uma função *pseudo-Voigt* enquanto para o refinamento do “background” uma função polinomial de sexta ordem foi utilizada. Também foram ajustados os parâmetros estruturais das fases contidas na amostra, tais como posições atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos (isotrópico e anisotrópico) e fator de ocupação do átomo. O valor de  $\chi^2$  deve ser próximo de 1 no final do refinamento, indicando assim uma boa qualidade do refinamento.

Os difratogramas das amostras obtidos nesse trabalho foram comparados e analisados com base nas referências obtidos da base de dados *Inorganic Crystal Structure Database - ICSD*. Para os refinamentos foram utilizados como dados iniciais os Arquivos CIF referente a cada estrutura e simetria. As medidas foram realizadas no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.5.2 Cálculos das densidades dos corpos cerâmicos

A densidade de corpos cerâmicos do sistema PLZT é influenciada não somente pela temperatura e a atmosfera utilizadas durante o processo de sinterização, mas também pelo

excesso de PbO presente nos pós-precursores. Com o objetivo de quantificar a densidade dos corpos cerâmicos neste trabalho utilizou-se o método de Arquimedes, regido pelo seu princípio<sup>72</sup>, o qual consiste em medir a massa das amostras a seco e molhada em uma balança analítica de precisão com os devidos aparatos necessários. Nessa técnica, a densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) é calculada mediante os valores aferidos da massa da amostra seca ( $m_s$ ), massa da amostra imersa ( $m_i$ ) em um líquido de densidade ( $\rho_l$ ) conhecida na temperatura ambiente. Esses valores são relacionados na equação (4).

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{(m_s - m_i)} \times \rho_l \quad (4)$$

As medidas dos dados necessários para calcular a densidade das amostras foram realizadas em uma balança analítica da marca *Shimatzu AYU220*, acoplada com os acessórios necessários e utilizando água destilada como líquido padrão. Antes das aferições das massas, as amostras foram submetidas a polimento, com o objetivo de retirar qualquer influência presente na superfície das amostras que pode estar relacionada com a atmosfera do forno que, por sua vez, poderiam influenciar no valor dos dados coletados. Após o polimento, o processo de limpeza foi realizado em ultrassom por 15 minutos e levadas a secagem na estufa por 2 horas. Os valores obtidos da densidade aparente das amostras foram comparados com a densidade teórica ( $\rho_t$ ), previamente calculada através dos resultados obtidos dos parâmetros de rede pelo método Rietveld, com o objetivo de obter a densidade relativa ( $\rho_r$ ) através da equação (5).

$$\rho_r = \frac{\rho_{ap}}{\rho_t} \times 100\% \quad (5)$$

### 3.5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva que nos fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação de um composto a ser estudado, que por sua vez, dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes. Devido a isso, o espectro vibracional de um dado material será significativamente modificado quando há alterações composicionais e estruturais. A presente técnica foi empregada, combinada com a técnica de difração de raios

X, no estudo da estrutura dos corpos cerâmicos e filmes finos com objetivo de observar a influencia do excesso de PbO nos modos vibracionais e as bandas características do sistema PLZT de simetria tetragonal e romboédrica.

O equipamento utilizado nesse trabalho foi um espectrômetro de espalhamento Raman do fabricante HORIBA *Scientific*, modelo *Labram HR Evolution*, alocado no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS), do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. As medidas foram feitas com o laser de argônio  $\lambda=532$  nm, em uma faixa de varredura de 70 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)<sup>73</sup> é amplamente utilizada para a caracterização da microestrutura em diversos materiais. A presente técnica foi usada neste trabalho com o objetivo de observar as propriedades microestruturais, principalmente o tamanho e a morfologia dos grãos, presença de poros e fases secundárias. As medidas foram realizadas no laboratório Multiusuários do Instituto de Química (IQ), da Universidade Federal de Uberlândia, em um microscópio marca *Tescan Performance in Nanospace*, modelo Vega 3, com filamento de tungstênio, operando com feixe de elétrons secundários 5 kV. As amostras foram previamente cobertas com uma camada de ouro, depositada por *Sputtering*, as quais foram previamente fixadas em suporte de amostras utilizando tinta prata. A tamanho médio do grão foi obtido por meio das imagens de microscopia eletrônica utilizando o programa *ImageJ*.

### 3.5.5 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A microanálise eletrônica dispersiva de raios X (EDX)<sup>74</sup> é utilizada para determinar qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes em determinada região na amostra analisada. Os equipamentos mais modernos de MEV tem acoplado um detector de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX). Para a realização das medidas, foi utilizado o mesmo microscópio eletrônico de varredura usado para o MEV. As medidas foram realizadas ao término das medidas de MEV, na mesma área de análise.

### 3.5.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de Força Atômica funciona a partir de uma “agulha” (ponta) muito fina que escaneia a superfície da amostra, podendo ser deslocada nos três eixos ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) através de um scanner de alta resolução. Um laser é direcionado à extremidade da sonda e refletido para um sistema de fotodetectores que enviam a informação para um computador, onde a imagem topográfica é formada. A técnica AFM foi utilizada nesse trabalho para estudar a morfologia dos filmes em modo contato usando um equipamento SPM – 9600, alocado no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. As análises das imagens de MFA foram realizadas usando o software livre *Gwyddion*.

### 3.5.7 Caracterização Dielétrica

O comportamento da parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência do campo aplicado é obtido através de um impedancímetro ou uma ponte LCR. O estudo da permissividade dielétrica em função da temperatura é realizado usando um forno acoplado a um controlador de temperaturas. As amostras utilizadas para essas medidas são conformadas em formato de capacitores com faces plano-paralelas, colocando eletrodos metálicos nas faces opostas para aplicação de um estímulo elétrico e observação da resposta resultante. Geralmente é aplicada uma tensão elétrica e a partir dela obtém-se as características elétricas e dielétricas da amostra mediante coleta de parâmetros como capacitância, impedância, admitância, resistência, entre outros. As medidas dielétricas utilizadas neste trabalho têm como objetivo identificar as características da transição de fases, bem como a temperatura de Curie do material. Para obter essas características foi utilizado um controle de temperatura *Flyever FE50-RP*, uma ponte LCR marca *Hioki*, modelo 3532-50, e um computador para realizar a coleta dos dados, variando a frequência no intervalo de 100 Hz a 1 MHz. Utilizou-se tinta prata como elétrodos, sendo aplicado sobre as faces das amostras, e submetido a tratamento térmico de 590°C por 10 minutos para fixar a prata na superfície das amostras. As medidas dielétricas foram realizadas somente nas amostras de corpos cerâmicos, uma vez que, as amostras de filmes precisam de um circuito diferente ao mencionado, o qual se encontra em desenvolvimento.

### 3.5.8 Caracterização Ferroelétrica

Para determinar as propriedades ferroelétricas das cerâmicas através da obtenção do ciclo de histerese ferroelétrica, foi utilizado um circuito Sawyer-Tower modificado, o qual é acoplado a um sistema experimental. A medida da tensão no circuito foi realizada utilizando um osciloscópio de quatro canais *Agilent DSOX2004A*, o sinal medido no osciloscópio é registrado em um computador. O gerador de sinais *Agilent 33220A* é utilizado como fonte de excitação e o amplificador de alta tensão *TREK 610E* amplifica o sinal do gerador. Devido à alta tensão aplicada na amostra, a mesma fica imersa em óleo mineral que serve como meio isolante para evitar algum acidente. Neste trabalho a curva de histerese foi aplicada com o objetivo de estudar as propriedades ferroelétricas relacionadas a influência do excesso de PbO. As medidas ferroelétricas foram realizadas somente nas amostras de corpos cerâmicos, uma vez que, as amostras de filmes precisam de um circuito diferente ao mencionado, o qual se encontra em desenvolvimento.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho serão apresentados em três partes. Na primeira parte, os resultados e discussões referentes aos pós-precursores obtidos pelo método de reação do estado sólido (RES). A segunda parte será composta pelos resultados das amostras com composições de estrutura cristalina romboédrica (6/70/30). A última parte, resultados e discussões referentes às composições de estrutura cristalina tetragonal (6/53/47).

### 4.1 Parte I – Análise dos reagentes precursores pela técnica de DRX

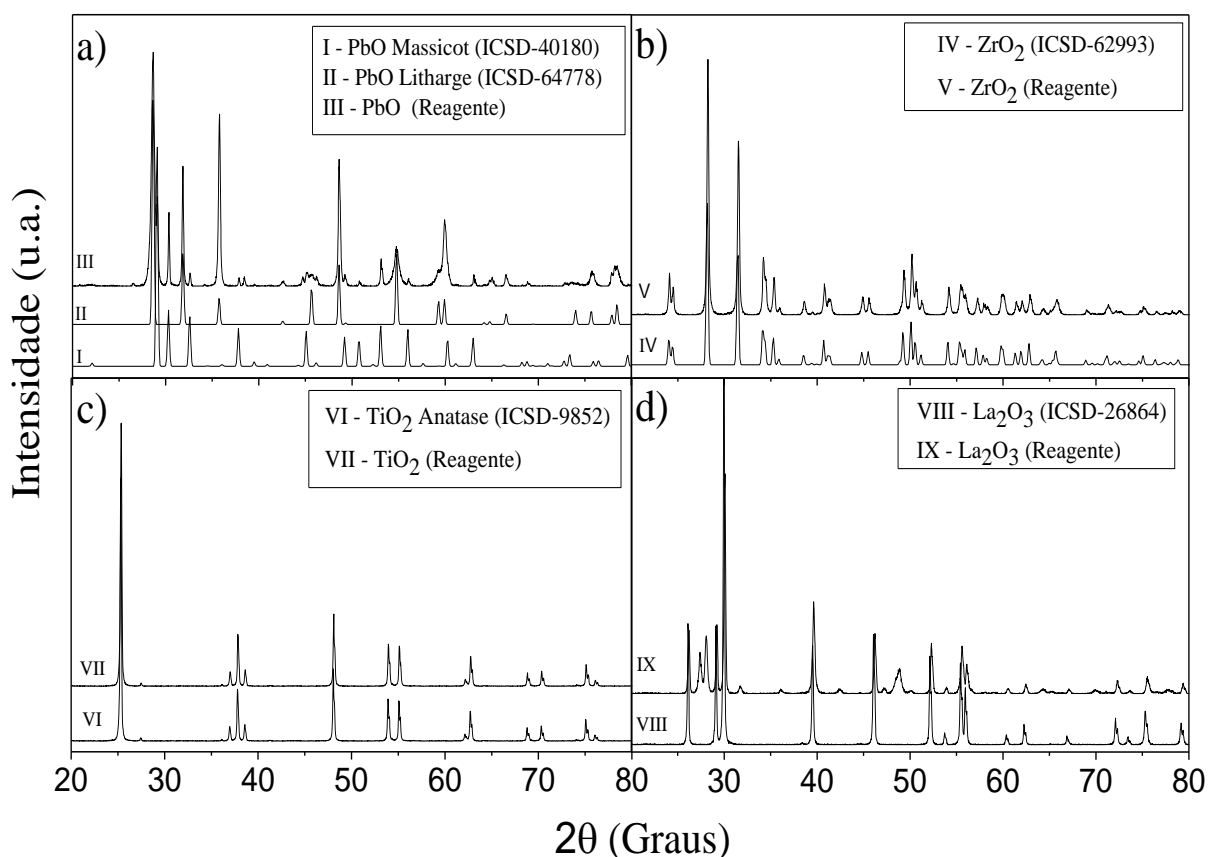
#### 4.1.1 Óxidos precursores

A composição e estrutura dos reagentes utilizados para obter os pós-precursores do sistema PLZT desejados podem sofrer alterações, seja de natureza estrutural ou modificação química, que podem ser atribuídos à alteração de temperatura e/ou meio em que são armazenados, ou, um determinado reagente pode conter fases estruturais diferentes. Com o objetivo de identificar as características desses reagentes, a técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada. A Figura 17 ilustra a comparação entre os difratogramas dos reagentes PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> e os padrões de DRX publicados e disponíveis no banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*.

A difração do reagente óxido de chumbo (PbO) foi comparado aos padrões de difrações teóricos das fichas cristalográficas, os quais estão ilustrados na Figura 17a. Através dessas comparações, constatou-se a presença dos dois polimorfos do PbO no reagente utilizado, sendo um com estrutura cristalina de simetria ortorrômbica e grupo espacial Pbcm(57) conhecido como massicote (ICSD- 40180)<sup>75</sup>, e outro, com estrutura tetragonal e grupo espacial P4/nmm, o litargio (ICSD- 64778)<sup>76</sup>. A estrutura massicote pode ser identificada pelos picos referentes aos ângulos ( $2\theta$ ) 29,08°; 30,32°; 32,59°; 49,23°; 50,77°; 53,11°; 56,04° e 63,06° pertencentes aos planos cristalinos hkl (111), (200), (020), (221), (022), (311), (131) e (113), respectivamente. A estrutura litargio apresenta no difratograma de raios X os picos referentes aos ângulos ( $2\theta$ ) 28,68°; 31,82°; 35,74°; 42,52°; 45,53°; 48,59°; 54,86° e 59,26°; 59,91°; 64,81° e 66,50°, pertencentes aos planos cristalinos (101), (110), (002), (102), (200), (112), (003), (202), (103), (113) (220), respectivamente. A comparação entre o padrão de difração teórico do TiO<sub>2</sub> (ICSD- 9852)<sup>77</sup> e a difração do reagente utilizado está ilustrada na Figura 17c, a qual confirmou a presença do TiO<sub>2</sub> com simetria tetragonal,

conhecido como a fase anatase do  $\text{TiO}_2$  e sem a existência de fases secundárias. A Figura 17b ilustra a comparação entre o difratograma do reagente óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) com o padrão de difração da literatura (ICSD- 62993)<sup>78</sup> de estrutura cristalina com simetria monoclinica. Não foi observado a presença de fases secundárias no  $\text{ZrO}_2$ .

**Figura 17:** Difratograma de Raios X dos reagentes químicos comparados com os obtidos na base de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). a) comparação entre os difratogramas de  $\text{PbO}$ , reagente (III)  $\text{PbO}$  e  $\text{PbO}$  com (I) estrutura “massicot”<sup>75</sup> e (II) estrutura “Litargio”<sup>76</sup>. b) Comparação entre o Reagente  $\text{ZrO}_2$ (V) e o experimental reportado na literatura (IV)<sup>78</sup>. c) comparação entre  $\text{TiO}_2$  com estrutura Anatase<sup>77</sup> e o reagente (VII). d) Comparação entre o reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$  (IX) e difratograma experimental (VIII).

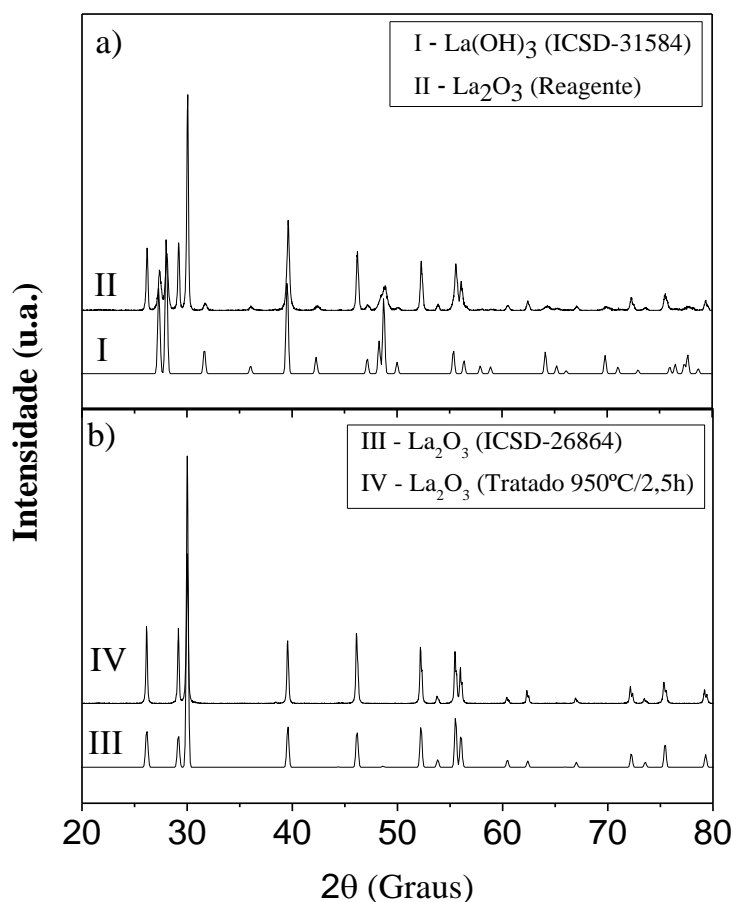


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

O óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) é instável em condições ambientes de temperatura e pressão<sup>79</sup>. Dessa forma, pode vir a torna-se o hidróxido de lantânio  $\text{La}(\text{OH})_3$ . A técnica de DRX foi empregada no reagente do  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Ao obter o difratograma de raios X desse reagente, uma comparação com o padrão de difração teórico (ICSD-26864) pode-se constatar que os picos referentes aos ângulos ( $2\theta$ )  $27,37^\circ$  e  $28,04^\circ$ , os picos com maior intensidade, não são

pertencentes ao  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A Figura 17d ilustra a comparação entre o padrão do  $\text{La}_2\text{O}_3$ <sup>80</sup> e o reagente utilizado. Ao analisar esses picos que não estão de acordo com a difração de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , constatou-se a presença de  $\text{La}(\text{OH})_3$ , os quais estão de acordo com seu padrão de difração da literatura (ICSD-31584)<sup>81</sup>. Ou seja, o pó-precursor de  $\text{La}_2\text{O}_3$  possui em sua composição o  $\text{La}(\text{OH})_3$  conforme ilustrado na Figura 18a.

**Figura 18:** a) Difração de raios X do reagente  $\text{La}_2\text{O}_3$  utilizado no preparo dos pós-precusores de PLZT comparado ao padrão de difração experimental do  $\text{La}(\text{OH})_3$  reportado do ICSD. b) Padrão de difração do  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ICSD) comparado ao difratograma de raios X do  $\text{La}_2\text{O}_3$  após tratamento térmico a  $950^\circ\text{C}/2,5$  horas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para obter a fase pura de  $\text{La}_2\text{O}_3$  há necessidade de realizar tratamento térmico do reagente<sup>79</sup>. Hussain e colaboradores<sup>82</sup> e Moura, J. S. e colaboradores<sup>83</sup>, realizaram estudos de TG/DTA do composto  $\text{La}(\text{OH})_3$  e constataram que processos de desidratação ocorrem em algumas etapas. A primeira etapa é atribuída a formação de  $\text{La}(\text{OH})_3$  em  $\text{LaOOH}$ . A segunda, a desidratação de  $\text{LaOOH}$  em  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , seguido pela formação de  $\text{La}_2\text{O}_3$  a temperaturas

superiores a 830°C. Devido a esses dados e para compensar alguns fatores externos, o tratamento do  $\text{La}_2\text{O}_3$  foi realizado a 950°C/2,5 horas. Após o término do tratamento térmico, utilizou-se a técnica de difração de raios X, a qual constatou a completa formação de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ilustrado na Figura 18b. O processo de tratamento térmico desse reagente foi repetido sempre que foi constatado a formação de  $\text{La}(\text{OH})_3$ , pois nos diferentes momentos necessários de aferir a massa do reagente, anteriormente foi realizado a DRX.

#### 4.1.2 Análise dos pós-precursos do sistema PLZT

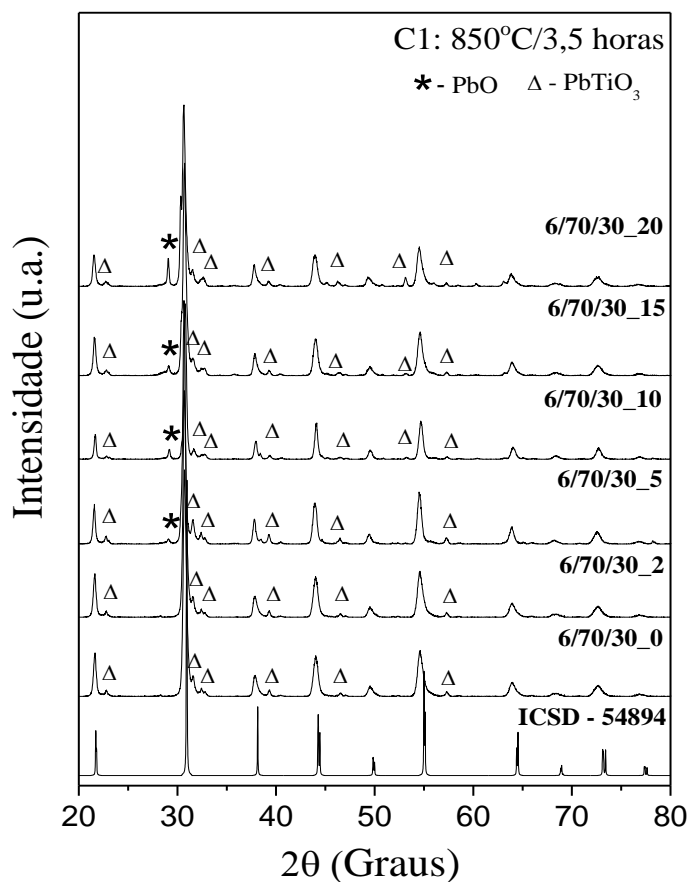
Após os processos de moagem, a mistura dos reagentes foi submetida a tratamentos térmicos. Os resultados obtidos para os dois primeiros tratamentos térmicos estão dissertados nessa seção.

##### 1ª Calcinação 850°C/3,5 horas

Os difratogramas dos pós-precursos calcinados a 850°C/3,5 horas para as amostras 6/70/30 e seus excessos de PbO estão ilustrados na Figura 19. Pode-se verificar a existência de fases secundárias através de picos indesejáveis, uma vez que, a energia térmica utilizada não foi suficiente para formar a fase completa do PLZT. Com o aumento da concentração de íons  $\text{La}^{3+}$  na estrutura perovskita, a quantidade de energia térmica necessária para a completa dissolução desses íons na solução sólida é maior em relação à energia necessária para a formação do PZT. Considerando essa hipótese, esses picos indesejáveis podem ser referentes a óxidos precursores que não foram completamente reagidos ou à presença de fases intermediárias durante as reações envolvidas na formação total do PLZT. Após comparações entre padrões de difração teóricos, o pico em 29,05° representado por “\*”, pode ser atribuído ao PbO. Para as amostras 6/70/30\_0 e 6/70/30\_2, não foram observados picos referentes ao PbO. Para as outras amostras, o pico referente ao PbO foi observado. A ausência do pico referente ao PbO nas duas primeiras amostras é explicado após analisar as etapas envolvidas nas reações para a formação de fase do sistema PZT sugerido por Sasaki e Matsuo<sup>84</sup>. Esses autores realizaram um estudo qualitativo e quantitativo para os compostos presentes durante o processo de tratamento térmico para o PZT com razão de Zr/Ti de 53/47. Foi constatado que a formação do composto ocorre em quatro etapas, a qual a primeira etapa ocorre à temperatura inferior a 350° e não há reação propriamente dita. A segunda etapa é relacionada à reação

entre o PbO e o TiO<sub>2</sub> para a produção de PbTiO<sub>3</sub> a qual acontece a partir de 350°C e se estende a temperaturas superiores a 900°C. A terceira etapa envolve a reação entre PbTiO<sub>3</sub>, PbO e o ZrO<sub>2</sub> para formação do PZT a qual ocorre na faixa de temperatura de ≈ 630° a 800°C. Para valores acima de 800°C ocorre a reação entre PZT formado e PbTiO<sub>3</sub> completando a última etapa. Como o estudo foi realizado em composições sem excesso de PbO, a ausência dos picos de difração para o PbO nas amostras 6/70/30\_0 e 6/70/30\_2 está relacionada a essas reações que envolvem o PbO, uma vez que, a temperatura utilizada na primeira calcinação foi 850°C e ausência do PbO é notado após 800°C segundo a literatura<sup>84</sup>. Assim, o excesso de PbO interfere no processo de reação e quantidade que não participou da reação pode ser notada nas amostras 6/70/30\_5, 6/70/30\_10, 6/70/30\_15 e 6/70/30.

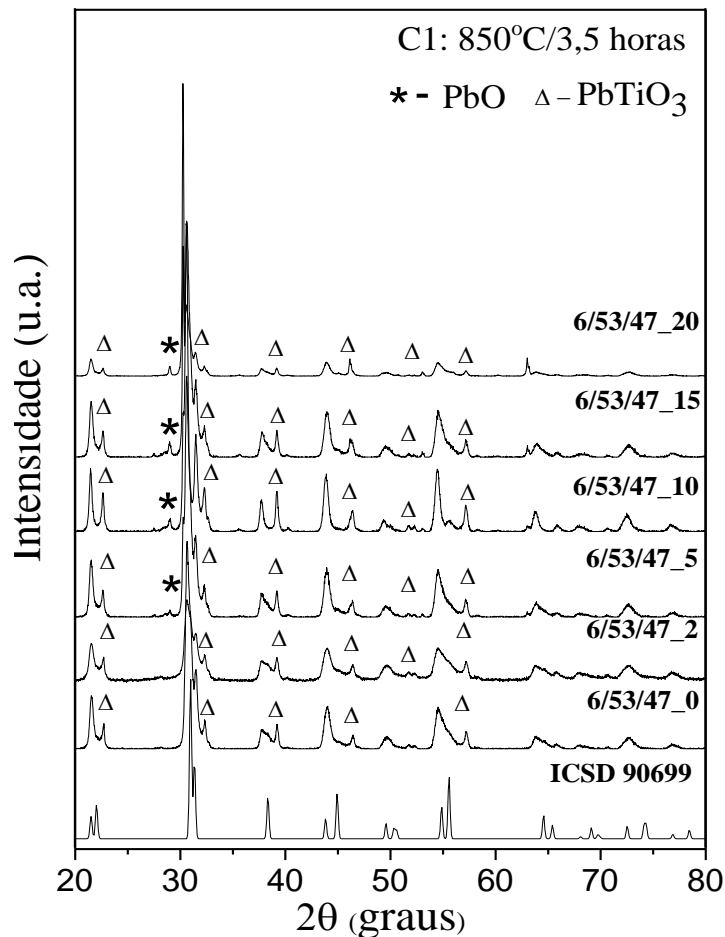
**Figura 19:** Pós-percussores calcinados a 850°C/3,5 horas após 12 horas de moagem. As amostras de PLZT 6/70/30 sem excesso de PbO e com os excessos de 2%, 5%, 10%, 15% e 20% de PbO foram comparadas ao padrão de difração do PLZT com simetria romboédrica. O símbolo “\*” refere-se ao PbO e o “Δ” refere-se ao PbTiO<sub>3</sub>.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Mediante a explanação acima, a sequencia das reações também justifica a presença de  $\text{PbTiO}_3$  nos pós-calcinados a  $850^\circ\text{C}/3$  horas e são identificados através do símbolo “ $\Delta$ ”. Dessa forma, os picos referentes aos ângulos ( $2\theta$ )  $22,71^\circ$  ;  $31,53^\circ$  ;  $32,37^\circ$  ;  $39,25^\circ$  ;  $49,75^\circ$  ;  $51,82^\circ$  e  $55,36^\circ$  (mais relevantes) e com os planos cristalográficos (100), (101), (110), (111), (102), (201) e (112), respectivamente.

**Figura 20:** Pós-percussores calcinados a  $850^\circ\text{C}/3,5$  horas após moagem de 12 horas. As amostras de PLZT 6/53/47 sem excesso de PbO e com os excessos de 2%, 5%, 10%, 15% e 20% de PbO foram comparadas ao padrão de difração do PLZT com simetria tetragonal. O símbolo “\*” refere-se ao PbO e o “ $\Delta$ ” refere-se ao  $\text{PbTiO}_3$ .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

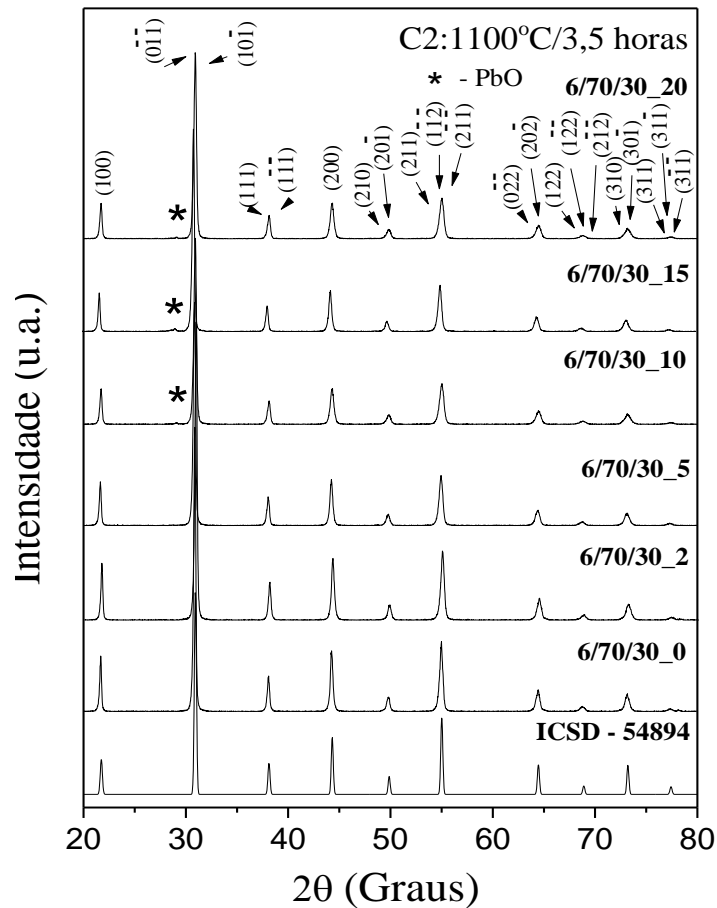
A Figura 20 ilustra os difratogramas da composição 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO para o processo de calcinação a  $850^\circ\text{C}/3,5$  horas em comparação com o padrão teórico do PLZT com simetria tetragonal (ICSD 90699). A presença dos picos de difração referentes ao PbO e ao  $\text{PbTiO}_3$  são constatados, sendo o PbO observado para as

composições a partir de 5% de excesso de PbO, conforme também observado para as amostras de simetria romboédrica. Referentes às reflexões dos planos cristalinos pertencentes ao  $\text{PbTiO}_3$ , ao comparar as intensidades dos picos do  $\text{PbTiO}_3$  em relação a intensidade dos picos do composto PLZT com simetria tetragonal já formado, e , ao comparar a participação proporcionalmente do  $\text{PbTiO}_3$  nas amostras 6/70/30. Pode-se afirmar que na formação do sistema PLZT com simetria tetragonal, a presença de  $\text{PbTiO}_3$  após a primeira calcinação, está presente em maior quantidade proporcionalmente quando se compara a quantidade proporcional de  $\text{PbTiO}_3$  presente nas amostras 6/70/30. Devido a isso, as velocidades das reações para formação do sistema PLZT são retardadas com o aumento da quantidade de  $\text{Ti}^{4+}$  no sítio B da estrutura perovskita.

#### 2ª Calcinação 1100°C/3,5 horas

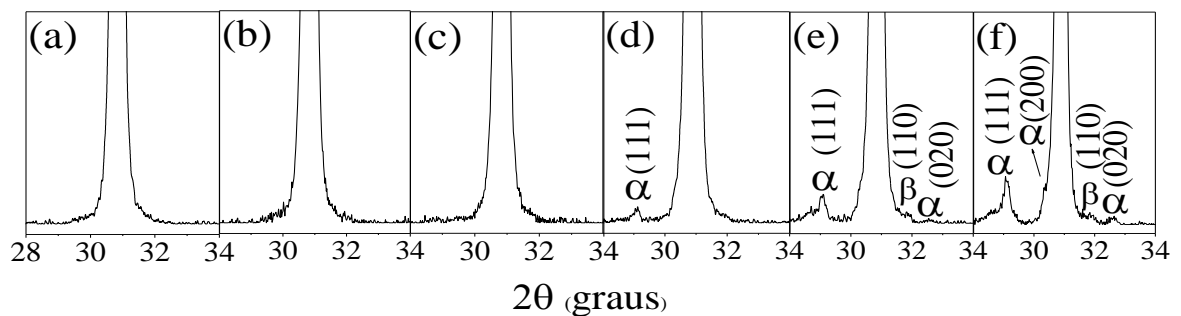
O processo de segunda calcinação ocorreu a 1100°C/3,5 horas e os difratogramas de DRX dos pós-obtidos para a composição 6/70/30 e seus respectivos excessos estão ilustrados na Figura 21 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, os quais foram indexados com os planos cristalógrafos pertencentes à simetria romboédrica e grupo espacial  $R3m$  (ICSD-54894)<sup>38</sup>. Para as amostras 6/70/30\_0, 6/70/30\_2 e 6/70/30\_5, não houve a presença de fases secundárias, ou seja, o excesso de PbO identificado na amostra 6/70/30\_5 na primeira calcinação foi totalmente consumido e/ou volatizado durante as reações que ocorreram na segunda calcinação. Para as amostras 6/70/30\_10, 6/70/30\_15 e 6/70/30\_20 foi observado a presença de um pico  $2\theta = 29,05^\circ$  que é associado ao PbO e identificado pelo símbolo “\*”. Com o objetivo de investigar com mais precisão a evolução da influencia do excesso de PbO nessas composições, uma ampliação da região  $2\theta = 28^\circ$  a  $32^\circ$  foi realizada e está ilustrado na Figura 22, a qual em (a), (b) e (c) estão ilustrados as amostras de 0% a 5%, confirmando a ausência do excesso de PbO. Na Figura 22(d), o pico  $2\theta=29,05^\circ$  no difratograma pode-se associar ao plano cristalográfico (111) pertencente ao PbO massicote, o qual está identificado pelo símbolo “ $\alpha$ ”. Para a amostra 6/70/30\_15, ilustrada na Figura 22(e), a fase de PbO massicote é constatado pelos picos de difração  $2\theta = 29,05^\circ$  (111) e  $32,59^\circ$  (020), mas por análise comparativa dos picos, também há presença de PbO litargio no  $2\theta = 31,86^\circ$  (110), identificado pelo símbolo “ $\beta$ ”. A amostra 6/70/30\_20, ilustrada na Figura 22(f), possui além dos mesmos picos referentes aos excessos de PbO presentes na amostra 6/70/30\_15, outro pico referente ao PbO massicote,  $2\theta = 30,31^\circ$  (200).

**Figura 21:** Difratoograma de raios X dos pós-precursos após 2ª calcinação a 1100°C/3,5 horas. As amostras de PLZT 6/70/30 sem excesso de PbO e com os excessos 2%, 5%, 10%, 15% e 20% de PbO foram comparadas ao padrão de difração do PLZT com simetria tetragonal. O símbolo “\*” refere-se ao PbO com estrutura massicote.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 22:** Ampliação da região  $2\theta=28^\circ$  a  $32^\circ$  com objetivo de analisar a evolução do excesso de PbO após a 2ª calcinação nas composições 6/70/30 sendo (a) 0%, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 15% e (f) 20%. O símbolo  $\alpha$  e  $\beta$  refere-se ao PbO com estrutura massicote e litargio, respectivamente.

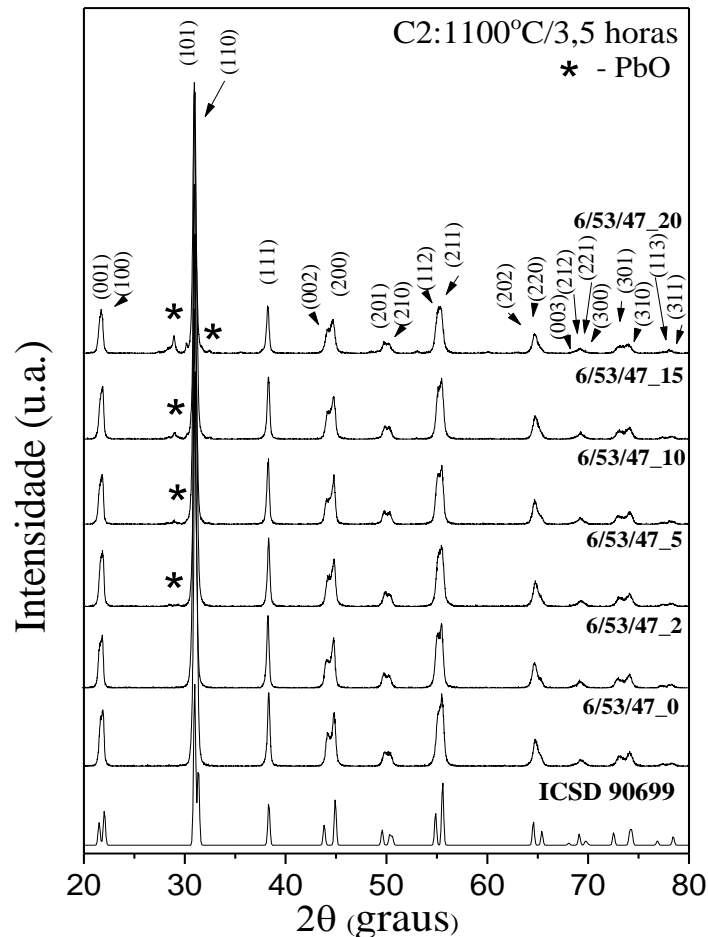


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



Os difratogramas para as composições de fase tetragonal 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO após a 2ª calcinação estão ilustrados na Figura 23. Para o sistema PLZT, a fase tetragonal (grupo espacial P4mm) é caracterizada por reflexões duplas para (001) e (100), (002) e (200), e (202) e (220), conforme pode ser observado para todas as amostras, com e sem excesso de PbO. Principalmente as reflexões duplas de (002) e (200) asseguram a fase tetragonal contida nessas composições.

**Figura 23:** Difratograma dos pós-precursores após 2ª calcinação a 1100°C/3,5 horas. As amostras de PLZT 6/53/47 sem excesso de PbO e com os excessos 2%, 5%, 10%, 15% e 20% de PbO foram comparadas ao padrão de difração do PLZT com simetria tetragonal. O símbolo “\*” refere-se ao PbO com fase massicote.

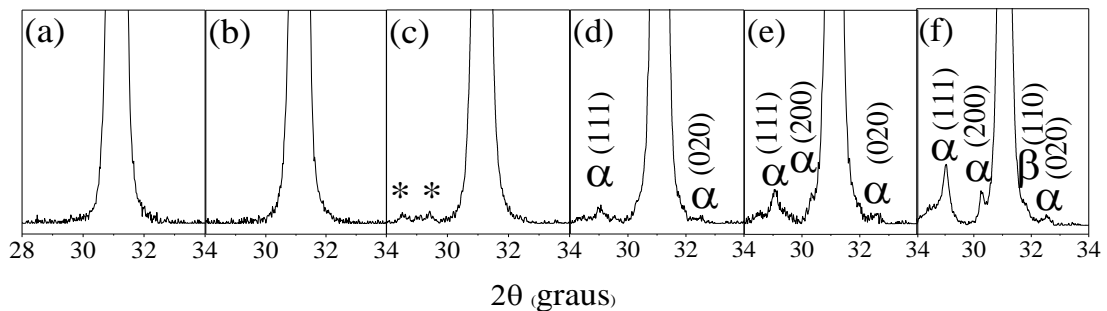


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 24 ilustra a ampliação na região de  $2\theta = 28^\circ$  a  $32^\circ$  para melhor visualização de possíveis fases secundárias presentes para as composições 6/53/47. Em relação ao excesso

de PbO, as amostras 6/53/47\_0 (Figura 24(a)) e 6/53/47\_2 (Figura 24(b)) não apresentaram picos relacionados a fase secundária. A amostra 6/53/47\_5 (Figura 24(c)) apresenta três picos no difratograma em  $2\theta = 28,51^\circ$ ,  $29,04^\circ$  e  $29,44^\circ$ , os quais não estão associados a fase PbO, mas após varias comparações de possíveis compostos, um possível candidato seria o óxido de lantânio e chumbo ( $\text{La}_5\text{Pb}_3\text{O}$ )<sup>85</sup>. O  $\text{La}_5\text{Pb}_3\text{O}$  possui as reflexões (114), (220) e (213), respectivamente, nesses  $2\theta$ . Na amostra 6/70/30\_10 (Figura 24(d)), as reflexões (111) e (020) pertence ao PbO massicote, o qual também estão presente na amostras 6/70/30\_15 (Figura 24(e)), mas acrescentando a reflexão (200) também pertencente ao PbO massicote. Além das reflexões pertencentes ao PbO massicote, a 6/53/47\_20 (Figura 24(f)) apresenta a reflexão (110) pertencente ao PbO litargio.

**Figura 24:** Ampliação da região  $2\theta=28^\circ$  a  $32^\circ$  com objetivo de analisar a evolução do excesso de PbO após a 2ª calcinação nas composições 6/53/47 sendo (a) 0%, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 15% e (f) 20%. O símbolo  $\alpha$  e  $\beta$  refere-se ao PbO com estrutura massicote e litargio, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

## Parte II – Propriedades físicas das cerâmicas do sistema PLZT 6/70/30

Os resultados e discussões referentes às propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas e ferroelétricas das amostras na forma “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30, com simetria romboédrica, compõe esta seção (Parte II).

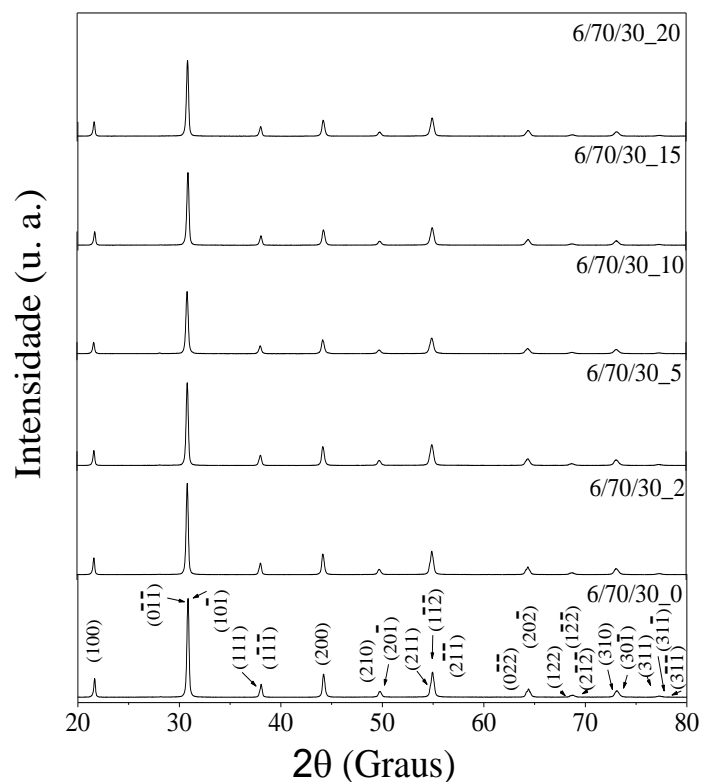
### 4.2.1 Propriedades estruturais

Nesta seção serão abordadas as propriedades estruturais, investigadas pela técnica de difração de raios X (DRX), refinamento estrutural pelo método Rietveld e espectroscopia Raman.

Difração de raios X – DRX e Refinamento estrutural (Análise de Rietveld).

Após o processo de sinterização, as amostras em forma de “corpos cerâmicos” foram submetidas ao processo de polimento e posteriormente a trituração em almofariz de ágata com objetivo de realizar as medidas DRX na forma de pó. A Figura 25 ilustra os padrões de DRX para as amostras sinterizadas do sistema PLZT 6/70/30. Os padrões de difração foram indexados com os planos cristalinos referentes ao grupo espacial  $R3m$ . Os resultados revelam a formação da fase desejada, confirmando a veracidade da presença de simetria romboédrica com a presença de uma única reflexão correspondente ao plano (202) no pico  $2\theta = 44,24$ .

**Figura 25:** Padrão de difração em pó dos corpos cerâmicos, anteriormente submetidos à moagem, após sinterização a  $1250^{\circ}\text{C}/2$  horas. As amostras de PLZT 6/70/30 sem excesso de PbO e com os excessos 2%, 5%, 10%, 15% e 20%.



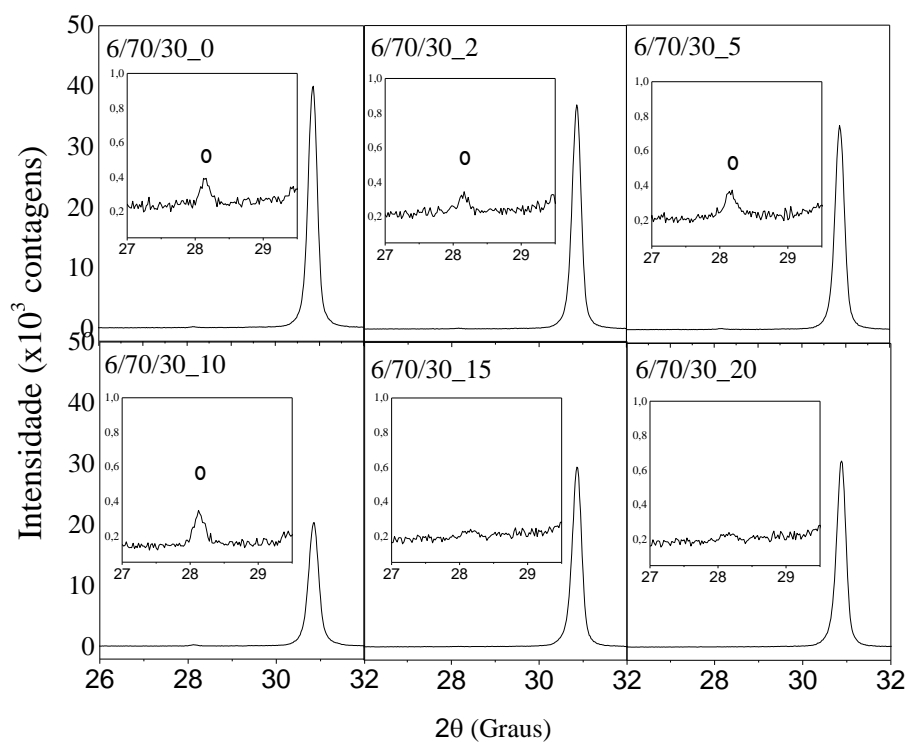
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Figura 26 ilustra a ampliação da região  $2\theta=26^\circ$  a  $32^\circ$  dos difratogramas das amostras sinterizadas. Para as composições 6/70/30\_0, 6/70/30\_2, 6/70/30\_5 e 6/70/30\_10 foram observados a presença de um pico no ângulo  $2\theta = 28,12^\circ$  que não pertencente ao PLZT romboédrico ( $R3m$ ). Após comparar vários compostos que poderia estar associado a essas reflexões, o mais provável está relacionado ao  $Pb_2O_3$  (ICSD – 36275)<sup>86</sup>. A presença do  $Pb_2O_3$ , identificado pelo símbolo “○”, pode estar associada à oxidação do PbO litargio<sup>87</sup>, o qual sofre influencia sobre a atmosfera utilizada durante o processo de sinterização, ocasionando a oxidação do PbO litargio em  $Pb_3O_4$ <sup>88</sup>. O composto  $Pb_3O_4$  ao ser submetido a altas temperaturas, pode se tornar instável e formar o composto  $Pb_2O_3$ . O forno utilizado durante a sinterização possuiu resfriamento rápido, o qual pode interferir nesse processo de deposição do  $Pb_2O_3$ . Outro fato que pode ter contribuído para a presença de fases secundárias é o pó-de-controle (PZ+Z). A deposição do PbO do pó-de-controle durante a etapa de resfriamento, após a sua volatilização, pode estar contribuindo para a formação do  $Pb_2O_3$ . Neste caso, pode estar associado a fases presentes na superfície das amostras, uma vez que, ao realizar a técnica de DRX diretamente nas amostras sem polimento, a fase PLZT não é identificada e reflexões pertencentes a fases secundárias são obtidas. Portanto, o polimento realizado de maneira efetiva pode contribuir para a não influencia de fases secundárias relacionadas à superfície do material.

Devido à presença da fase secundária, optou-se por realizar o refinamento pelo método Rietveld considerando a análise quantitativa de fases. Dessa forma, os parâmetros de rede ( $a=b=c$ ), o volume da cela unitária (V), e porcentagem referente a cada fase foram obtidos. A Tabela 3 apresenta os dados referentes aos refinamentos. O processo de refinamento realizado pode ser considerado de boa qualidade por obter valores do  $\chi^2$  abaixo ou próximo a 3, bem como valores considerados baixos para os outros parâmetros, comprovando um bom refinamento. Os resultados do refinamento pelo método Rietveld estão ilustrados no Apêndice A.

Conforme descrito anteriormente, as simetrias romboédricas possuem valores iguais para os parâmetros de rede ( $a=b=c$ ), bem como para os ângulos ( $\alpha = \beta = \gamma, \neq 90^\circ$ ). A amostra 6/70/30\_0 obteve o maior valor para o parâmetro de rede ( $a$ ) e volume. A amostra 6/70/30\_15 possui valores de parâmetros de rede e volume menores entre as amostras 6/70/30 e seus respectivos excessos.

**Figura 26:** Ampliação da região  $2\theta=26^\circ$  a  $32^\circ$  com objetivo de analisar a evolução do excesso de PbO após o processo de sinterização nas composições 6/70/30 e seus respectivos excessos de Pb. O símbolo “o” refere-se à fase  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Tabela 3:** Resultados obtidos pelo refinamento estrutural pelo método Rietveld para as amostras de simetria romboédrica do sistema PLZT.

Amostras	Parâmetros estruturais			Parâmetros dos refinamentos			
	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma$	Volume ( $\text{\AA}^3$ )	$R_{wp}$ (%)	$R_p$ (%)	$R_{bragg}$ (%)	$\chi^2$
6/70/30_0	4,09033(4)	89,84(2)	68,43(4)	7,83	6,46	14,65	1,98
6/70/30_2	4,08875(6)	89,83(2)	68,35(5)	8,76	7,32	12,50	2,17
6/70/30_5	4,08909(1)	89,90(3)	68,37(2)	11,10	8,40	14,04	3,27
6/70/30_10	4,08893(2)	89,93(3)	68,36(4)	7,77	6,57	7,37	2,94
6/70/30_15	4,08798(8)	89,88(7)	68,31(7)	8,44	6,76	6,63	1,69
6/70/30_20	4,08821(9)	89,88(7)	68,32(8)	8,20	6,74	6,75	1,66

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A Tabela 4 mostra a porcentagem das fases PLZT e  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  obtidas a partir do refinamento dos padrões de DRX considerando análise quantitativa de fase. As porcentagens da fase de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  se correspondem com as reflexões ilustrada na Figura 26 e identificadas com

o símbolo “ ° ”. Observa-se que conforme aumenta a porcentagem de  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , a intensidade da reflexão referente ao  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  aumenta. Os parâmetros obtidos do refinamento, que foram apresentados na Tabela 3 mostra a qualidade do processo de refinamento, confirmando a veracidade da quantidade de fase formada.

**Tabela 4:** Valores em porcentagem referentes à fase presente do sistema PLZT e da fase secundária  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  obtido pelo método de refinamento estrutural Rietveld.

Amostras	Fração da Fase PLZT (%)	Fração da Fase em excesso (%)
6/70/30_0	99,40	0,60
6/70/30_2	99,60	0,40
6/70/30_5	99,56	0,44
6/70/30_10	98,70	1,30

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

De acordo com os valores obtidos dos parâmetros de refinamento, a densidade teórica foi calculada. Para as amostras 6/70/30\_0, 6/70/30\_2, 6/70/30\_5 e 6/70/30\_10 a fração de fase secundária foi considerada no cálculo. Ao comparar a densidade teórica ( $\rho_{\text{teórica}}$ ) com a calculada pelo método de Arquimedes ( $\rho_{\text{ap}}$ ), obtivemos a densidade relativa ( $\rho_r$ ) para cada composição. Os valores estão mostrados na Tabela 5. Para todas as amostras, as densidades relativas foram acima de 94% o que mostra os altos valores de densidade obtidos, mesmo com adição de  $\text{PbO}$ , quando comparado com os valores reportados na literatura de amostras cerâmicas obtidas por RES<sup>89,90</sup>. Um resultado interessante a se destacar é o fato de que se percebe que a densidade tende a aumentar com o aumento do conteúdo de  $\text{PbO}$ , que pode ser devido à cinética de reação com o excesso de  $\text{PbO}$ . O  $\text{PbO}$  em altas temperaturas tende a entrar em fase líquida, fazendo com que a difusão aconteça a temperaturas menores com o aumento de  $\text{PbO}$ <sup>11</sup>. Este processo faz com que os poros sejam preenchidos com esta fase líquida proveniente do  $\text{PbO}$ , que aumenta com o incremento de excesso de  $\text{PbO}$ .

**Tabela 5:** Valores das densidades aparentes ( $\rho_{ap.}$ ), densidade teórica ( $\rho_{teórica}$ ) e densidade relativa ( $\rho_r$ ) das amostras com simetria romboédrica.

Composição	$\rho_{ap.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{teórica}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_r$ (%)
6/70/30_0	7,5472	7,9708	94,7
6/70/30_2	7,6532	7,9771	95,9
6/70/30_5	7,5372	7,9757	94,5
6/70/30_10	7,5737	7,9886	94,8
6/70/30_15	7,7303	7,9760	96,9
6/70/30_20	7,5762	7,9747	95,0

**Fonte:** Elaborado pelo próprio autor.

### Espectroscopia Raman

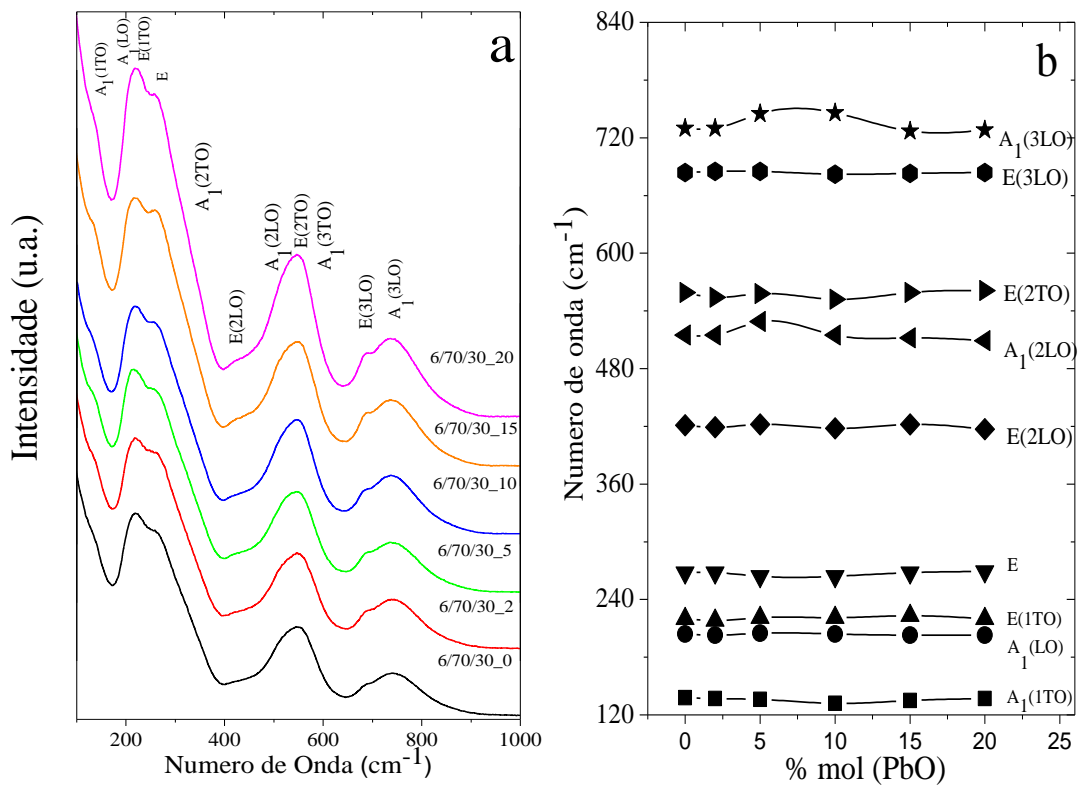
Outra técnica utilizada no auxílio da análise das propriedades estruturais foi a espectroscopia Raman. A técnica de espectroscopia Raman foi realizada à temperatura ambiente nos “corpos cerâmicos”, com o intuito de identificar os modos vibracionais correspondentes, verificando seu ordenamento à curta distância e assim avaliar a homogeneidade química em nível microscópico e relacionar possível alteração estrutural com o incremento do excesso de PbO.

As amostras do sistema PLZT 6/70/30, conforme já discutido, possuem simetria romboédrica e pertencem ao grupo espacial  $R3m$ . Os modos óticos de vibração pertencentes ao grupo espacial  $R3m$  são representados como  $3(A_1+E) + (E + A_2)$  para o sistema PZT próximo do contorno de fase morfotrópico<sup>91</sup>. Devido às forças eletrostáticas de longo alcance ambos os modos polares  $A_1$  e  $E$  apresentam componentes em fônons óticos longitudinais (LO) e em fônons óticos transversais (TO) com frequências diferentes<sup>92</sup>. Os modos Raman observados experimentalmente, para o sistema PZT, com aumento do número de onda para o grupo espacial  $R3m$  são  $E(1LO)$ ,  $A_1(1TO)$ ,  $A_1(LO)$ ,  $E(1TO)$ ,  $E$ ,  $A_1(2TO)$ ,  $E(2LO)$ ,  $A_1(2LO)$ ,  $E(2TO)$ ,  $A_1(3TO)$ ,  $E(3LO)$  e  $A_1(3LO)$ . Desta forma, os modos observados para o PLZT devem ser similares ao PZT romboédrico.

A Figura 27 (a) ilustra os modos presentes para as amostras com simetria romboédrica e grupo espacial  $R3m$ . Pode-se observar que todos os modos reportados na literatura foram identificados. A Figura 27 (b) ilustra a análise da evolução dos espectros Raman e dos modos vibracionais. A obtenção do valor do número de onda de cada modo ativo foi realizada através de artifício matemático descrito por Buixadeiras, E. e colaboradores<sup>93</sup>. No entanto,

pode-se destacar que a frequência correspondente ao modo  $A_1(1TO)$  e localizado em  $132\text{ cm}^{-1}$  para a amostra 6/70/30\_10 apresentou deslocamento significativo em relação à composição 6/70/30\_0 que está localizado em  $138\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionado com o sítio A da estrutura perovskita, o qual é composto pelos íons de  $Pb^{2+}$  e  $La^{3+}$ . O deslocamento do modo em reação ao comprimento de onda está associado à massa dos íons presentes. Dessa forma, uma das hipóteses é a formação de vacâncias que está predominante para as composições diferentes de 10% de excesso. As evidências podem ser confirmadas mediante os modos referentes ao octaedro de oxigênio e as ligações com oxigênio. Outra hipótese pode estar relacionada com a fase secundária que foi constatada através do refinamento Rietveld. As outras bandas, de maiores frequências, correspondem a diferentes modos de vibração devido ao movimento relativo entre os íons de oxigênio e os sítios B da estrutura, neste caso, os íons de  $Zr^{4+}$  e  $Ti^{4+}$ , não houve o deslocamento das posições dos modos identificados.

**Figura 27:** (a) Espectros Raman dos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 em função do excesso de PbO. (b) comparação do deslocamento dos modos Raman em relação ao excesso de PbO.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



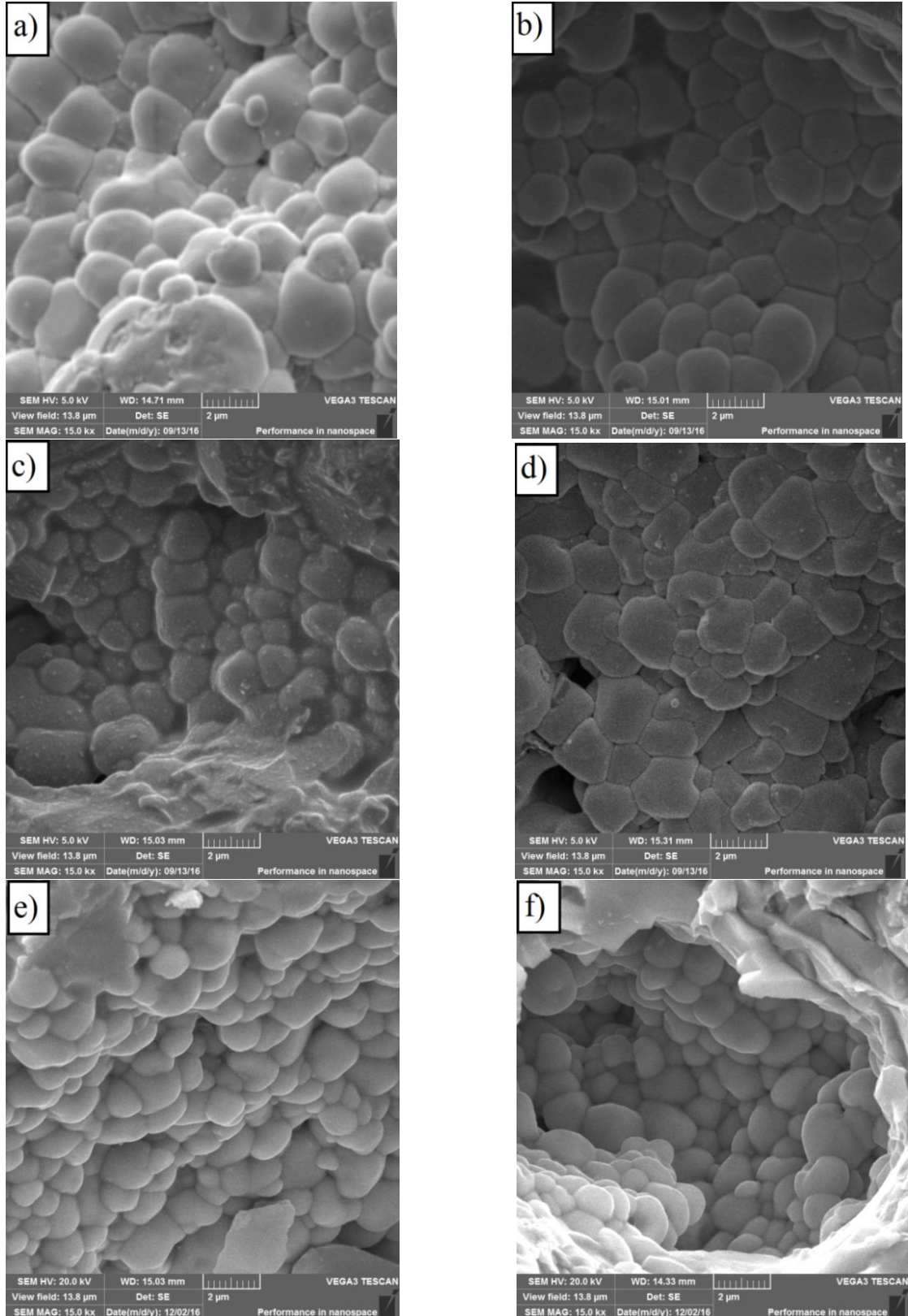
## **4.2.2 Propriedades microestruturais**

### 4.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras em forma de “corpos cerâmicos” do sistema 6/70/30 e seus respectivos excessos de PbO foram utilizadas para investigar a morfologia, o tamanho médio dos grãos e a presença de fase líquidas. Uma vez que o estudo relaciona a influência de excesso de PbO na microestrutura, o polimento ótico não foi realizado nessas amostras, devido à perda de chumbo durante o ataque térmico para revelar o contorno dos grãos que é em torno de 1100°C. Uma vez que esse tratamento iria influenciar nas concordâncias de resultados do EDX e em outras propriedades, o mesmo não foi realizado neste trabalho.

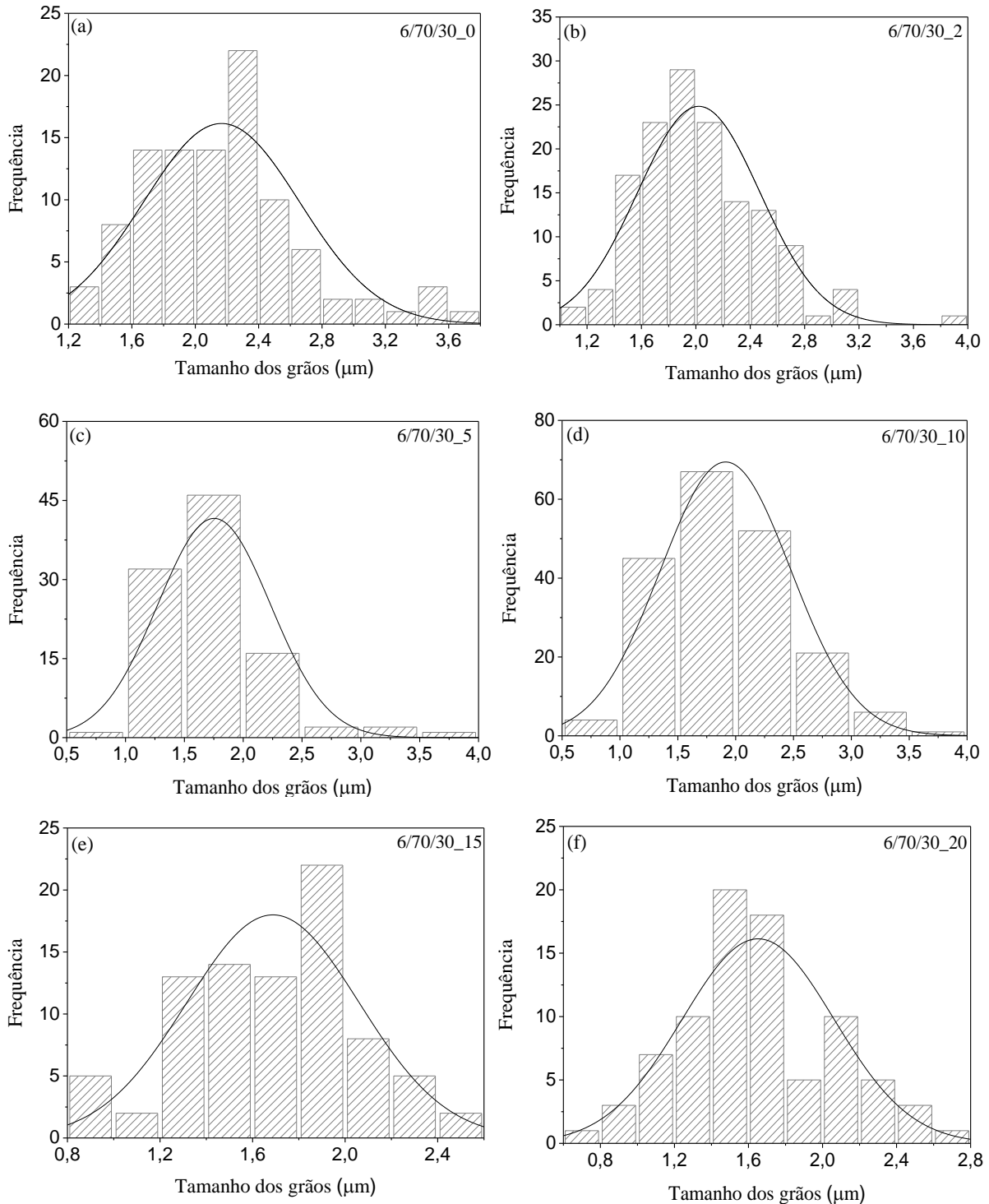
As imagens foram obtidas pelo modo de elétrons secundários com aumento de 15000 vezes, as quais estão ilustradas na Figura 28.

**Figura 28:** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura com aumento de 15000x (a) 6/70/30\_0; (b) 6/70/30\_2; (c) 6/70/30\_5; (d) 6/70/30\_10; (e) 6/70/30\_15 e (f) 6/70/30\_20.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 29:** Distribuição de tamanho de partículas para as amostras obtidas pelo método de reação por estado sólido (RES) feito pelo método dos interceptos lineares para as amostras com simetria romboédrica.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

As imagens revelam micrografias homogêneas com grãos uniformes, para todos os casos. O tamanho médio do grão foi calculado pelo método dos interceptos, cuja distribuição

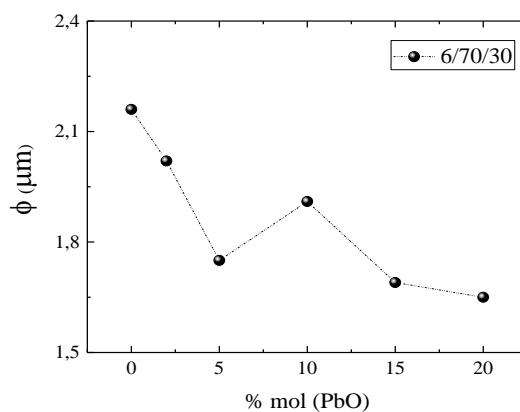
é mostrada na Figura 29. Os tamanhos de grãos médios ( $\phi$ ) são reportados na Tabela 6 e mostrados na Figura 30, em função da concentração de PbO. Como pode ser observado, houve uma tendência de diminuição de  $\phi$ , com o aumento da concentração de PbO. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que com a formação da fase líquida durante o processo de sinterização, com o excesso de PbO o crescimento do grão é inibido pela volatilização do chumbo contido nos contornos de grão, como fase em excesso. No entanto, observa-se uma anomalia para a composição 6/70/30\_10, resultado que não podemos justificar no momento. No entanto, observa-se dos resultados de DRX que foi justamente essa composição que apresentou maior fase secundária rica em chumbo, que pode ter tido um excesso de fase líquida e, portanto, um ligeiro aumento no tamanho do grão, como evidencia de que parte desse chumbo em excesso não tenha sido evaporada.

**Tabela 6:** Valores referentes ao tamanho médio dos grãos para cada composição das amostras com simetria romboédrica.

Composição	$\Phi$ ( $\mu\text{m}$ )
6/70/30_0	$2,16 \pm 0,24$
6/70/30_2	$2,02 \pm 0,20$
6/70/30_5	$1,75 \pm 0,23$
6/70/30_10	$1,91 \pm 0,32$
6/70/30_15	$1,69 \pm 0,14$
6/70/30_20	$1,65 \pm 0,17$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 30:** Dependência do tamanho médio do grão ( $\phi$ ) em função do excesso de PbO nas amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/70/30.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.2.2.2 Microanálise por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A caracterização por microanálise por EDX foi utilizada neste trabalho para quantificar e qualificar os elementos presentes nas amostras. A caracterização foi realizada em aumento de 2000x, na mesma região das micrografias dos grãos obtidos por MEV e selecionando três espectros. Os dados coletados em “% massa” foram utilizados para a realização de cálculos estequiométricos, com objetivo de comparar a quantidade obtida por EDX e a quantidade nominal (teórico). Devido à quantidade de excesso de PbO variar de 0% a 20% mol, e, considerando que esse excesso é volátil, houve a necessidade de realizar os cálculos dos valores da quantidade de cada íon utilizando como massa molar referente a composição sem excesso de PbO.

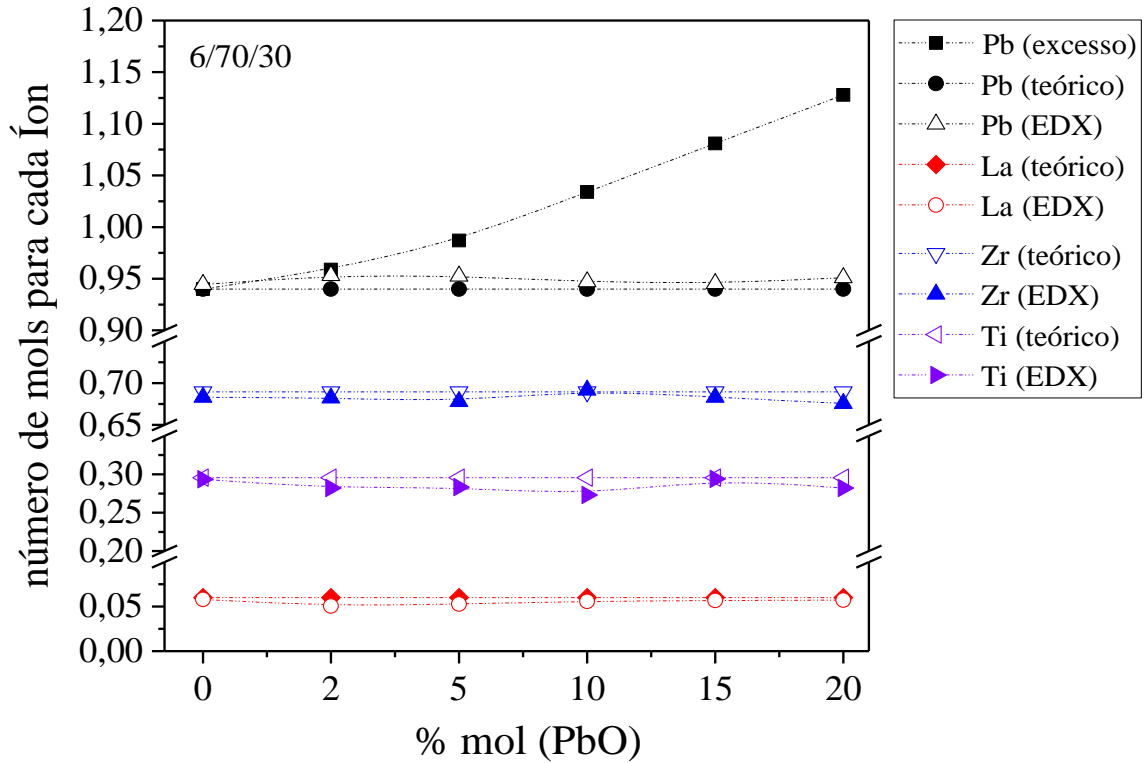
Os dados obtidos através dos cálculos para as amostras 6/70/30 e seus respectivos excessos de PbO estão apresentados na Tabela 7. A fórmula estequiométrica teórica é  $\text{Pb}_{(0,94)}\text{La}_{(0,06)}(\text{Zr}_{0,6895}\text{Ti}_{0,2955})\text{O}_3$ . Os resultados para a amostra 6/70/30\_0 indicam a fórmula estequiométrica  $\text{Pb}_{(0,9445)}\text{La}_{(0,0581)}(\text{Zr}_{0,6832}\text{Ti}_{0,2935})\text{O}_z$ . Os elementos Zr e Ti possuem número de mols de 0,6832 e 0,2935, respectivamente, o que indica que estão próximos dos valores esperados que teoricamente seriam 0,6895 e 0,2955 mol. O valor calculado para o número de mols do La (0,0581) está próximo do valor teórico (0,06). Ao analisar o Pb, o valor calculado (0,9445) está acima do valor teórico (0,94), uma vez que seria esperado um valor por EDX inferior ao teórico devido a volatilização de PbO durante os processos de tratamento térmico. A amostra 6/70/30\_2 apresenta uma estequiometria de  $\text{Pb}_{(0,9531)}\text{La}_{(0,0506)}(\text{Zr}_{0,6822}\text{Ti}_{0,2821})\text{O}_z$ , tendo um comportamento similar para o Zr e Ti. O íon La apresenta uma quantidade bem inferior em quantidade de mols, o qual pode ter sido influenciado pela quantidade calculada superior para o Pb. O total em mols adicionado inicialmente para o Pb foi de 0,9588 mol e o calculado através dos dados de EDX foi de 0,9531 mol, mas vale ressaltar que o valor teórico é 0,94 mol. Para as amostras 6/70/30\_5, 6/70/30\_10, 6/70/30\_15 e 6/70/30\_20, foram calculadas uma estequiometria de  $\text{Pb}_{(0,9526)}\text{La}_{(0,0529)}(\text{Zr}_{0,6781}\text{Ti}_{0,2832})\text{O}_z$ ,  $\text{Pb}_{(0,9470)}\text{La}_{(0,0559)}(\text{Zr}_{0,6917}\text{Ti}_{0,2731})\text{O}_z$ ,  $\text{Pb}_{(0,9453)}\text{La}_{(0,0568)}(\text{Zr}_{0,6832}\text{Ti}_{0,2939})\text{O}_z$  e  $\text{Pb}_{(0,9510)}\text{La}_{(0,0573)}(\text{Zr}_{0,6757}\text{Ti}_{0,2822})\text{O}_z$ , respectivamente. Para o La, todas as quantidades calculadas por EDX ficaram abaixo do valor teórico (0,06), embora haja uma boa concordância entre os valores de mol de La obtidos. O elemento Zr também está próximo do valor esperado. Para melhor visualização dos valores calculados para cada íon, a Figura 31 mostra a dependência da quantidade obtida de cada elemento, em função da concentração de chumbo.

**Tabela 7:** Valor da quantidade em mol de cada íon presente em cada composição do sistema PLZT 6/70/30 para as amostras em forma de “corpos cerâmicos”. Valores calculados baseado nos dados de “% em massa” obtido pela técnica de EDX.

Amostras	Região	Elementos					
		Pb			La	Zr	Ti
		*Excesso	Teórico	EDX	EDX	EDX	EDX
6/70/30_0	1 <sup>a</sup>	0,9400	0,9400	0,9345	0,0614	0,6871	0,3197
	2 <sup>a</sup>			0,9480	0,0561	0,6851	0,2804
	3 <sup>a</sup>			0,9510	0,0566	0,6775	0,2804
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9445</b>	<b>0,0581</b>	<b>0,6832</b>	<b>0,2935</b>
6/70/30_2	1 <sup>a</sup>	0,9588	0,9400	0,9553	0,0482	0,6821	0,2775
	2 <sup>a</sup>			0,9518	0,0536	0,6811	0,2789
	3 <sup>a</sup>			0,9522	0,0478	0,6835	0,2897
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9531</b>	<b>0,0506</b>	<b>0,6822</b>	<b>0,2821</b>
6/70/30_5	1 <sup>a</sup>	0,9870	0,9400	0,9471	0,0565	0,6826	0,2884
	2 <sup>a</sup>			0,9589	0,0495	0,6681	0,2849
	3 <sup>a</sup>			0,9517	0,0529	0,6837	0,2763
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9526</b>	<b>0,0529</b>	<b>0,6781</b>	<b>0,2832</b>
6/70/30_10	1 <sup>a</sup>	1,0340	0,9400	0,9454	0,0559	0,6945	0,2744
	2 <sup>a</sup>			0,9491	0,0541	0,6868	0,2786
	3 <sup>a</sup>			0,9464	0,0576	0,6939	0,2662
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9470</b>	<b>0,0559</b>	<b>0,6917</b>	<b>0,2731</b>
6/70/30_15	1 <sup>a</sup>	1,0810	0,9400	0,9507	0,0519	0,6823	0,2863
	2 <sup>a</sup>			0,9404	0,0616	0,6838	0,3002
	3 <sup>a</sup>			0,9448	0,0568	0,6836	0,2953
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9453</b>	<b>0,0568</b>	<b>0,6832</b>	<b>0,2939</b>
6/70/30_20	1 <sup>a</sup>	1,1280	0,9400	0,9505	0,0565	0,6753	0,2873
	2 <sup>a</sup>			0,9550	0,0554	0,6717	0,2779
	3 <sup>a</sup>			0,9475	0,0600	0,6800	0,2812
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9510</b>	<b>0,0573</b>	<b>0,6757</b>	<b>0,2822</b>

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 31:** Comparação entre o número de mols teórico e o calculado através dos dados obtidos por EDX para os íons presente na solução sólida do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excesso de PbO.

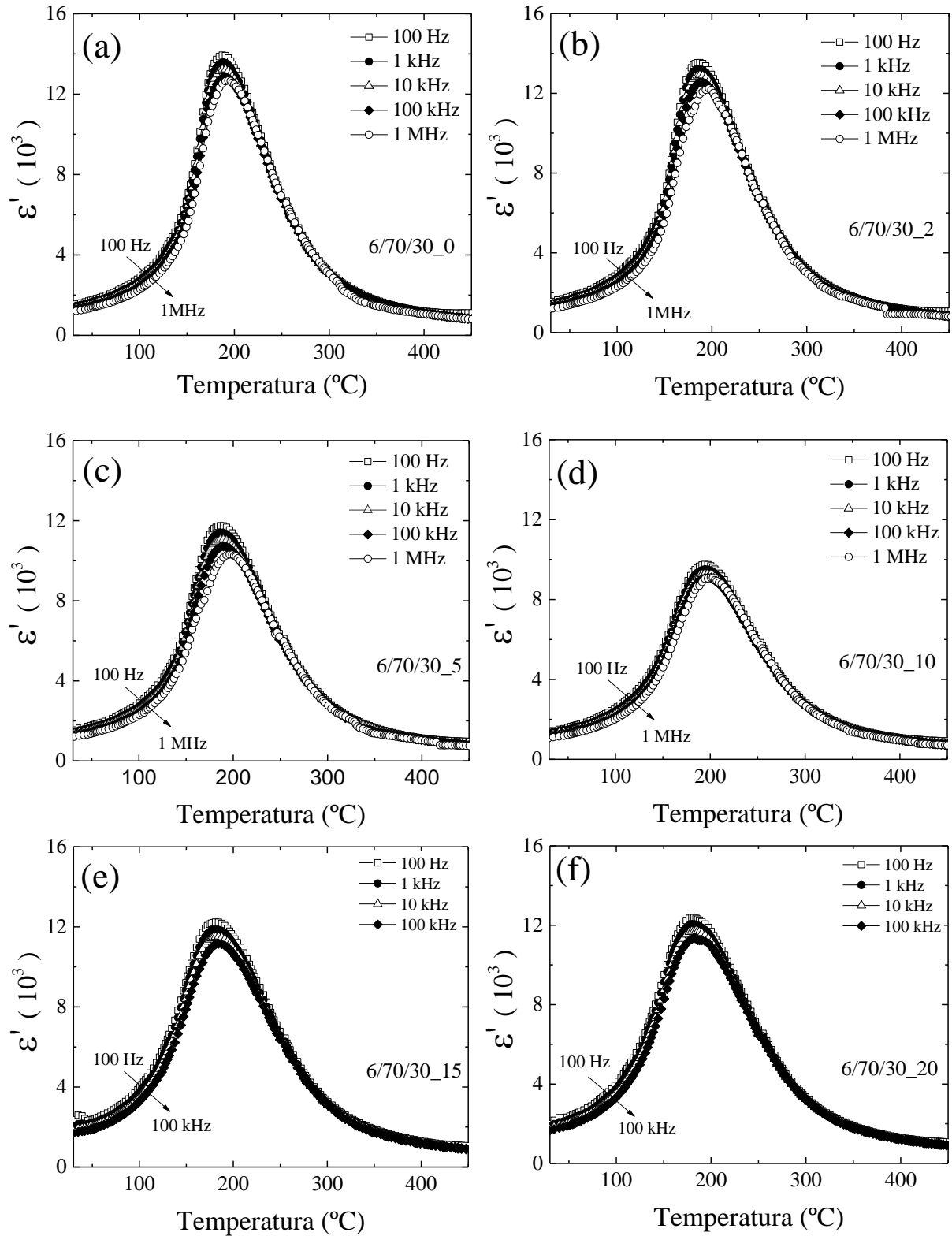


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.2.3 Propriedades dielétricas

A Figura 32 mostra os resultados obtidos da resposta dielétrica, com a dependência da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) em função da temperatura, para várias frequências. É importante salientar que as propriedades dielétricas foram realizadas no intuito de confirmar a resposta característica de um material ferroelétrico, bem como a influência do conteúdo de chumbo, sem entrar no mérito das características de transição de fases. Como pode ser observado, mesmo com a presença do excesso de chumbo, todas as amostras revelaram picos característicos de materiais ferroelétricos, com a fase ferroelétrica para temperaturas abaixo da temperatura do pico de máxima permissividade dielétrica, caracterizada como  $T_m$ . Acima desta temperatura, o material se encontra na fase paraelétrica, perdendo as propriedades ferroelétricas e suas potencialidades para as aplicações de interesse.

**Figura 32:** Componente real da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função do excesso de PbO para as amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/70/30. (a) 6/70/30\_0, (b) 6/70/30\_2, (c) 6/70/30\_5, (d) 6/70/30\_10, (e) 6/70/30\_15 e (f) 6/70/30\_20.

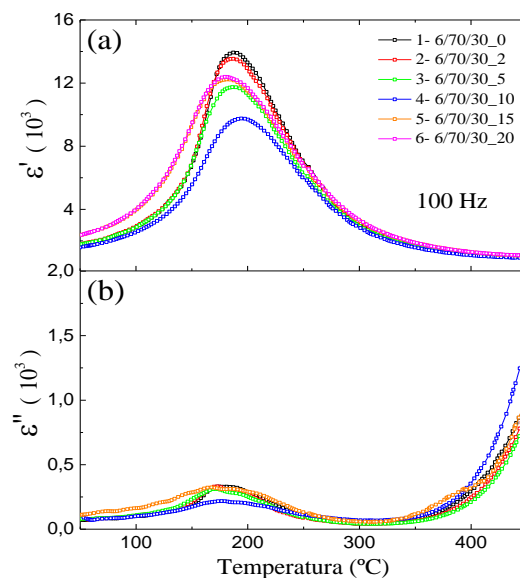


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



Nota-se, no entanto, pouca variação da  $T_m$  com o aumento do conteúdo de PbO, mostrando uma diferença de 7,5 graus entre as amostras de menor conteúdo de chumbo (6/70/30\_0) e a de maior conteúdo de chumbo (6/70/30\_20). Os valores de  $T_m$  e máxima permissividade dielétrica ( $\epsilon'_m$ ) são mostrados na Tabela 8 e a Figura 33 ilustra a dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real e imaginária para a frequência de 100 kHz. Por outro lado, uma discrepância marcante no valor da permissividade máxima, que mostrou uma tendência de diminuição com o aumento do conteúdo de PbO até a composição 6/70/30\_10. Neste contexto, a amostra 6/70/30\_10 apresentou um menor valor de 9759, fato que pode ser relacionado com o excesso de fase secundária revelado nas propriedades estruturais por DRX, e está, portanto, em concordância com os resultados obtidos das propriedades microestruturais (MEV). Um efeito anômalo similar para esta composição foi constatado pelas medidas Raman, com um aumento da intensidade para o modo  $A_1(2LO)$ . O excesso desta fase secundária pode alterar a interação de longo alcance, característica dos ferroelétricos, afetando diretamente a polarização do material e influenciando a permissividade dielétrica do material. Já para as composições com maiores concentrações de chumbo a permissividade máxima tende novamente a aumentar, como resultado da ausência da fase secundária (não ferroelétrica), conforme confirmado pelo DRX, acarretando no aumento da correlação de longo alcance.

**Figura 33:** a) Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e b) imaginária ( $\epsilon''$ ), para a frequência de 100 kHz para as amostras obtidas em “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excessos de PbO.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Tabela 8:** Valor da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'_m$ ) e da temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ) para amostras na forma de “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excesso de PbO.

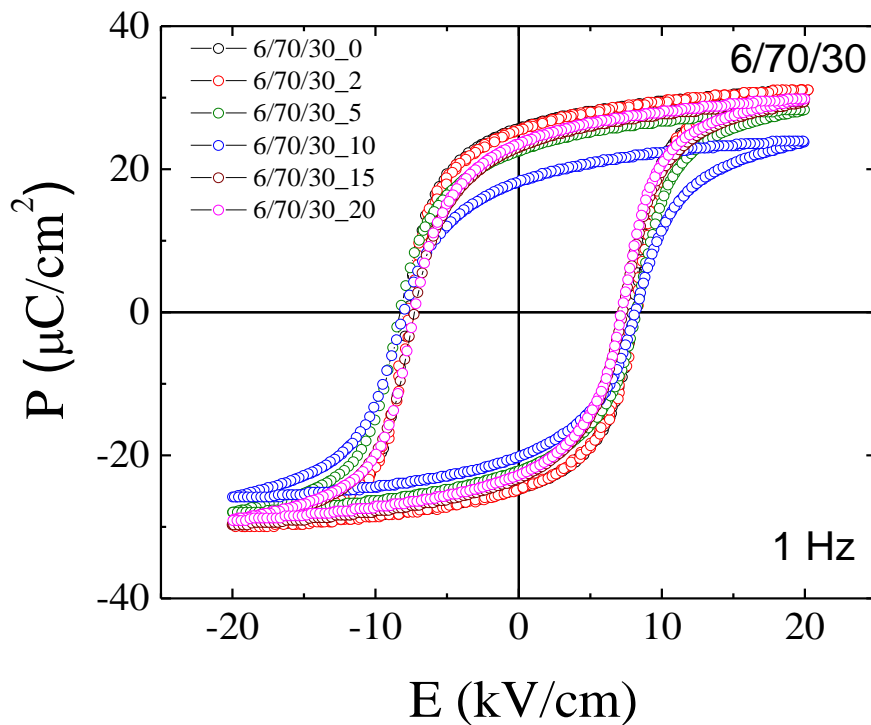
<i>f = 100 Hz</i>			
<b>Amostras</b>	$T_m$	$\epsilon'_m$	$\epsilon'(T_{amb.})$
6/70/30_0	187,2	13937	1436
6/70/30_2	187,2	13537	1482
6/70/30_5	186,4	11746	1430
6/70/30_10	194,3	9759	1294
6/70/30_15	181,1	12232	2069
6/70/30_20	179,7	12392	1946

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.2.4 Propriedades ferroelétricas

Outra característica marcante dos materiais ferroelétricos é a resposta ferroelétrica, que é caracterizada pela dependência da polarização em função do campo elétrico aplicado, conhecida como curva de histerese. Neste contexto, com o objetivo de confirmar a qualidade da resposta ferroelétrica das amostras estudadas, bem como a influência do excesso de PbO utilizado no início do processo de síntese nas propriedades ferroelétricas, as medidas para obter as curvas de histerese ferroelétricas dos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excessos foram realizadas a temperatura ambiente e reportadas neste trabalho para a frequência de 1 Hz. A Figura 34 ilustra essas curvas de histerese, das quais se pode extrair os parâmetros de polarização saturada  $P_s$  (polarização para campo máximo aplicado), a polarização remanescente  $P_r$  (polarização do campo aplicado igual a zero) e o campo coercitivo  $E_c$  (campo para polarização zero). Podemos observar a partir desses gráficos como a polarização é afetada pelos excessos de PbO adicionados. As amostras com composição na região da fase ferroelétrica com simetria romboédrica do diagrama de fase do sistema PLZT apresentam uma curva de histerese com baixo campo coercitivo quando comparado às composições com simetria tetragonal.

**Figura 34:** Ciclo de histerese ferroelétrica dos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excessos de PbO.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

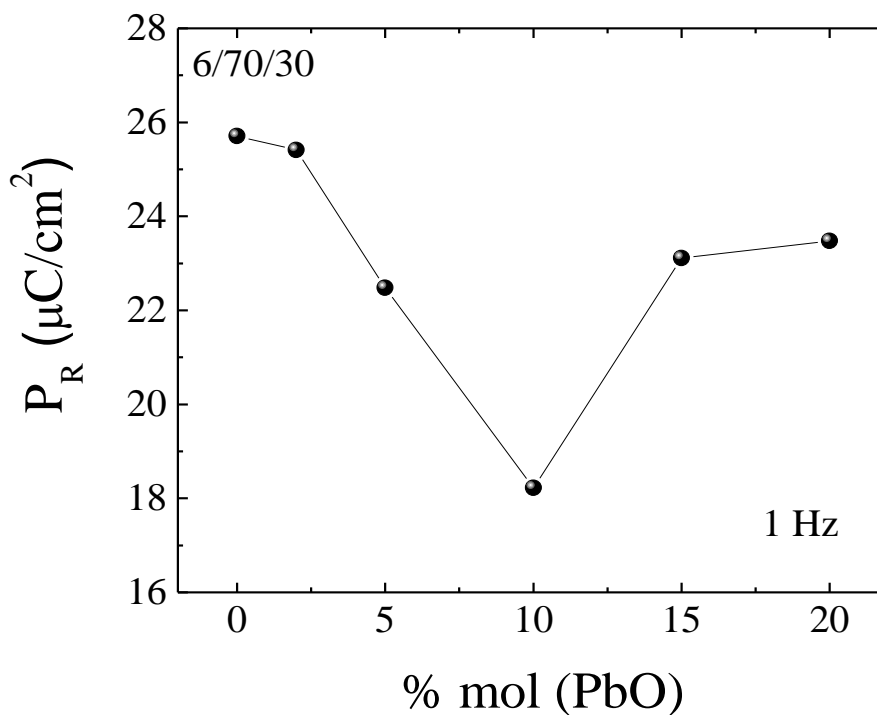
A partir dos resultados obtidos dos ciclos de histerese da Figura 34, foram extraídos os parâmetros antes mencionados e reportados na Tabela 9. Para melhor entender os resultados obtidos, na Figura 35 é apresentada a dependência de  $P_R$  com a concentração de chumbo. Observa-se claramente como, novamente, a composição 6/70/30\_10 apresentou uma anomalia, mostrando o menor valor de polarização remanescente no material. Este resultado pode ser acarretado à presença da fase secundária, conforme revelado pela DRX e confirmado pelos comportamentos anômalos observados nas propriedades microestruturais (MEV) e dielétricas. Observa-se da Tabela 9, que foi justamente a composição 6/70/30\_10 que apresentou menor valor da razão  $P_r/P_s$ , mostrando que a resposta ferroelétrica está mais longe da saturação e revelando, portanto, que a dinâmica de orientação dos domínios ferroelétricos está sendo afetada por algum outro mecanismo que pode estar relacionado, neste caso, à outra fase presente não ferroelétrica.

**Tabela 9:** Parâmetros ferroelétricos obtidos a partir dos ciclos de histerese na frequência de 1 Hz para as amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excessos de PbO.

Composições	$P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ ( $\text{kV}/\text{cm}$ )	$P_r/P_s$
6/70/30_0	30,86	25,71	7,69	0,83
6/70/30_2	31,04	25,41	7,69	0,82
6/70/30_5	28,29	22,48	8,21	0,79
6/70/30_10	23,89	18,22	7,79	0,76
6/70/30_15	29,40	23,11	7,35	0,78
6/70/30_20	29,80	23,48	7,35	0,79

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 35:** Evolução da polarização remanescente em função do excesso de PbO em mol % para as amostras na forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/70/30.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

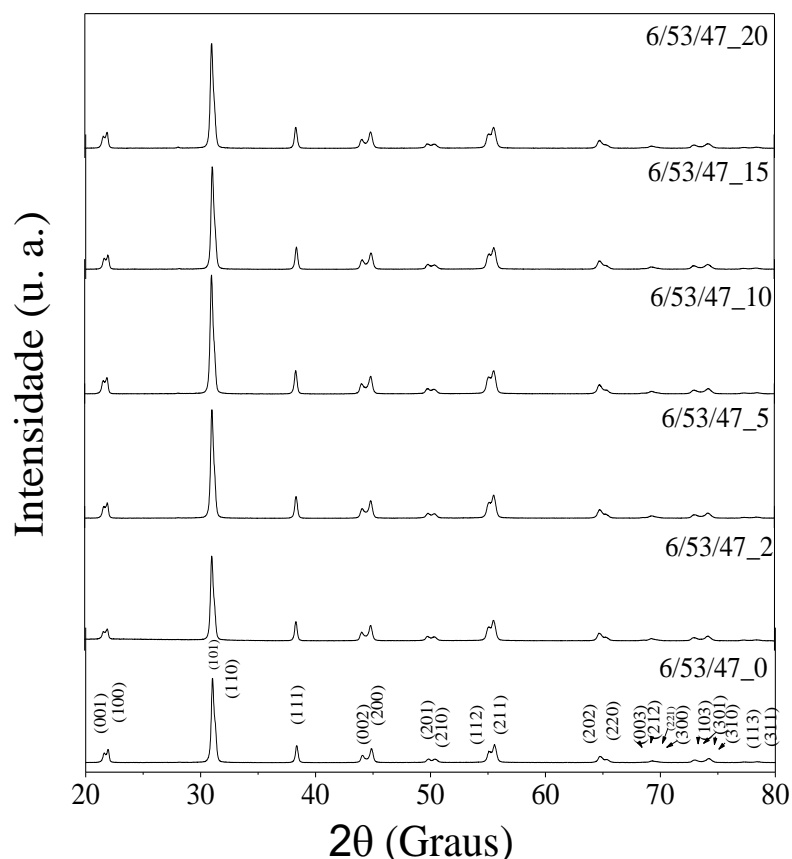
## 4.2 Parte III – Propriedades físicas das cerâmicas do sistema PLZT 6/53/47

### 4.3.1 Propriedades estruturais

#### Difração de raios X (DRX) e Refinamento estrutural (Análise de Rietveld)

A Figura 36 ilustra os padrões de DRX para as amostras do sistema 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO.

**Figura 36:** Padrão de difração em pó dos corpos cerâmicos, anteriormente submetido à moagem, após sinterização a 1250°C/2 horas. As amostras de PLZT 6/53/47 sem excesso de PbO e com os excessos 2%, 5%, 10%, 15% e 20%.



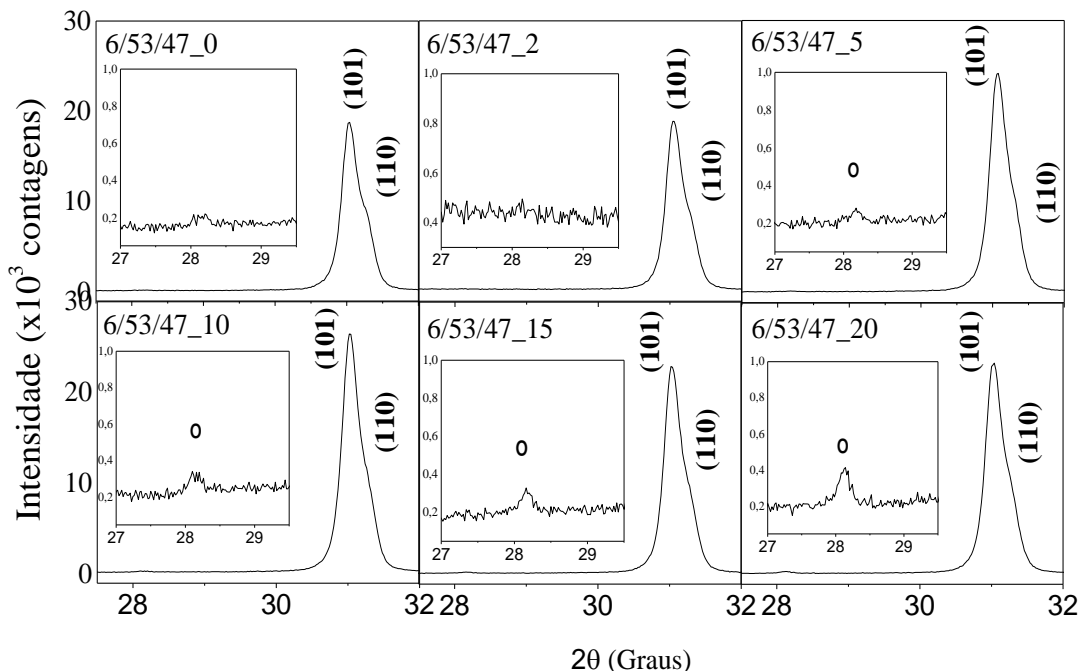
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Os padrões de DRX foram indexados com os planos cristalinos pertencentes ao grupo espacial  $P4mm$  (ICSD-90699), com simetria tetragonal. A fase ferroelétrica tetragonal ( $P4mm$ ) é caracterizada por reflexões duplas principalmente para os planos (001) e (100), (002) e (200), e (202) e (220), as quais são constatadas em todas as composições analisadas,

confirmando a veracidade da fase tetragonal presente no sistema estudado. Vale ressaltar que os DRX foram realizados nas amostras na forma de pós-cerâmicos.

Para melhor discussão dos resultados, uma ampliação da região de  $2\theta=26^\circ$  a  $32^\circ$  dos padrões de DRX da Figura 36 estão ilustrada na Figura 37. Para as composições 6/53/47\_0 e 6/53/47\_2 não foram observados picos referentes à fase secundárias. No entanto, para a amostra 6/53/47\_5, foi observado um pico em torno de  $2\theta = 28,13^\circ$  de pequena intensidade, enquanto para as outras amostras com excessos de PbO superiores a 5%, a intensidade referente a essa reflexão tende a aumentar. Conforme discutido na parte II, esse pico de fase espúria também foi encontrado em algumas composições do sistema PLZT 6/70/30, o qual foi associado à fase secundária de  $Pb_2O_3$ , uma vez que, novas comparações foram necessárias para poder identificar o composto referente à essa reflexão. Entre essas comparações, as primeiras hipóteses foram relacionadas a possíveis fases de pirocloro presentes em compostos envolvendo os íons presentes. O  $Pb_2O_3$  foi utilizado em ambas as simetrias por mais se assemelhar aos picos referentes das reflexões da fase secundária e por estar associado a reações de oxidação envolvendo o PbO, conforme já mencionado. É importante salientar que a presença da fase secundária, neste caso, teve um comportamento diferente em relação às amostras de composição 6/70/30. Para o sistema 6/53/47, as menores composições não mostraram a presença de pirocloro, enquanto composições mais elevadas de excesso de PbO revelaram a presença da fase secundária. Tal fato poderia estar associado à presença de excesso de impurezas na superfície das amostras, quando retiradas do forno, evidenciando a importância do polimento efetivo. No entanto, é importante salientar que esse polimento pode ser limitado devido à espessura das amostras. Para o pico mais intenso da fase do PLZT, onde estão presentes as reflexões (101) e (110), pode-se observar o aumento da intensidade desse pico com o aumento de PbO na faixa de 0% a 10%, sendo a intensidade de 18782 “contagens por segundos (c.p.s.)” e 26446 (c.p.s.), respectivamente. Entretanto, para os excessos de PbO de 15% e 20%, observa-se uma diminuição na intensidade.

**Figura 37:** Ampliação da região  $2\theta=26^\circ$  a  $32^\circ$  com objetivo de analisar a evolução do excesso de PbO após o processo de sinterização nas composições 6/53/47 e seus respectivos excessos de Pb. O símbolo “o” refere-se à fase  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Após a obtenção de um padrão de difração de qualidade, os mesmos foram submetidos a ajuste teórico, ou seja, ao refinamento estrutural mediante o método de Rietveld. Para as amostras de 6/70/30\_0 e 6/70/30\_2 houve somente a inserção dos parâmetros iniciais referentes à fase tetragonal de grupo espacial  $P4mm$ , uma vez que não foi observada presença de fase secundária. Na fase tetragonal de grupo espacial  $P4mm$ , os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{La}^{3+}$  ocupam o sítio (000), os íons  $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{O}_I$  ocupam sítios a  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z)$  e o  $\text{O}_{II}$  o sítios  $(\frac{1}{2}, 0, z)$ . Para a amostra 6/53/47\_5, embora haja uma pequena reflexão relacionada à fase secundária, após realizar o refinamento, a porcentagem relacionada a essa fase não estava de acordo com a intensidade do pico. Portanto, para a amostra 6/53/47\_5, foi considerada somente a fase tetragonal do sistema PLZT. A análise quantitativa de fase foi utilizada nos refinamentos referentes às amostras 6/53/47\_10, 6/53/47\_15 e 6/53/47\_20.

A Tabela 10 mostra os resultados referentes ao refinamento pelo método de Rietveld para as amostras na forma de pós-cerâmicos de simetria tetragonal. Os valores de  $\chi^2$ , parâmetro que atesta a qualidade de um bom refinamento, estão entre 3,40 e 4,85. Os valores referentes às fases de PLZT e  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , obtidos pelo refinamento, estão apresentados na Tabela

11. As porcentagens da fase  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  estão de acordo com a intensidade dos picos, conforme ilustrado na Figura 43 e identificados com o símbolo “○”.

**Tabela 10:** Resultados obtidos pelo refinamento estrutural pelo método Rietveld para as amostras de simetria tetragonal do sistema PLZT 6/53/47.

Amostras	Parâmetros estruturais			Parâmetros dos refinamentos			
	a = b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>p</sub> (%)	R <sub>bragg</sub> (%)	χ <sup>2</sup>
6/53/47_0	4,03593(8)	4,09831(4)	66,75(7)	10,65	8,54	7,98	4,07
6/53/47_2	4,03819(8)	4,09919(6)	66,84(6)	14,40	11,19	12,19	4,85
6/53/47_5	4,03781(8)	4,09652(5)	66,79(0)	11,74	9,31	16,07	3,80
6/53/47_10	4,03607(0)	4,09712(2)	66,74(2)	12,81	10,17	12,21	4,65
6/53/47_15	4,03609(9)	4,09749(9)	66,74(9)	12,40	10,07	11,60	4,01
6/53/47_20	4,03700(9)	4,09879(9)	66,88(0)	12,02	9,54	12,71	3,40

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Ao comparar a evolução dos parâmetros de rede reportados na Tabela 10, observa-se que não houve uma tendência linear de aumento (ou diminuição) relacionada com os parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , mas para o cálculo da tetragonalidade dado por  $c/a$  houve uma diminuição no valor para a faixa de 0% e 5% com valores de 1,01546 Å e 1,01454 Å, respectivamente. O valor da tetragonalidade (Figura 38) da amostra 6/53/47\_10 aumenta em relação à 6/53/47\_5 e para concentrações acima de 10% o aumento da tetragonalidade é linear. O valor do volume também não seguiu uma tendência linear, mas variou entre 0,20% comparando o maior volume em relação ao menor volume obtido.

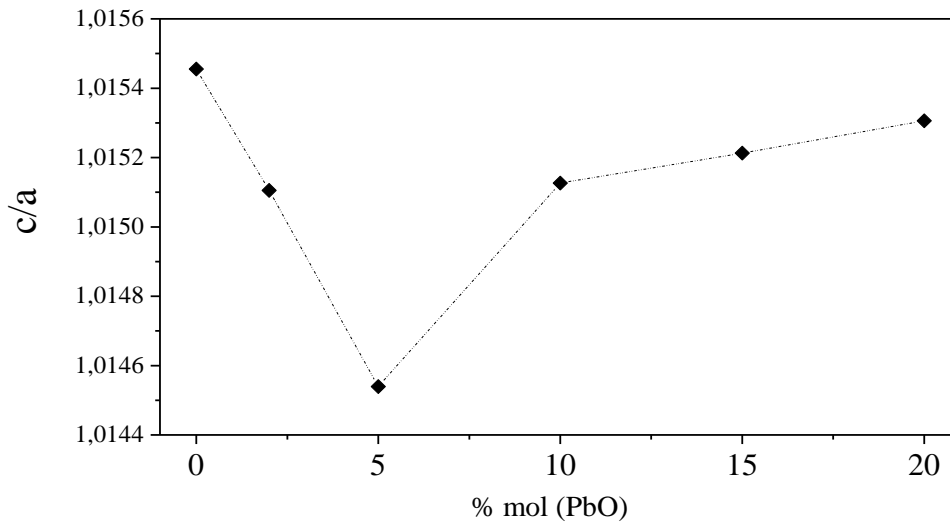
**Tabela 11:** Valores em porcentagem referentes à fase presente do sistema PLZT 6/53/47 e da fase secundária  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  obtido pelo método de refinamento estrutural Rietveld.

Amostras	Fração da Fase PLZT (%)	Fração da Fase em excesso (%)
6/70/30_10	98,79	1,21
6/70/30_15	99,17	0,83
6/53/47_20	97,43	2,56

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



**Figura 38:** Fator de tetragonalidade ( $c/a$ ) para as amostras 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Dentre as características principais para que as propriedades dielétricas e óticas do sistema PLZT sejam otimizadas, está a densidade dos “corpos cerâmicos”. Após os parâmetros estruturais obtidos, a densidade teórica para todas as composições foram calculadas e comparadas com a densidade obtida pelo método de Arquimedes. A Tabela 12 apresenta os dados das densidades teórica ( $\rho_{teórica}$ ), aparente ( $\rho_{ap.}$ ) e densidade relativa ( $\rho_r$ ) para o sistema PLZT 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO. Para todas as amostras a densidade relativa foi superior a 92%, que confirma altos valores de densidade considerando o método de RES. Em relação a adição do excesso de PbO, no caso da simetria tetragonal, o aumento do excesso de PbO acarretou em uma diminuição da densidade relativa. Este comportamento é contrário ao observado para as amostras com simetria romboédrica (6/70/30) e pode estar relacionado com a fase secundária obtida nas amostras. Alguns trabalhos têm reportado valores de densidades relativas menores com a adição de excesso de PbO, os quais observaram um aumento na quantidade de fase líquida rica em PbO, que influencia diretamente no aumento da taxa de densificação durante os estágios iniciais e intermediário do processo de sinterização. No entanto, ao aumentar a velocidade da difusão dos íons, a densidade final obtida pode ter valores inferiores no final do processo<sup>94</sup>.

**Tabela 12:** Valores das densidades aparentes ( $\rho_{ap.}$ ), densidade teórica ( $\rho_{teórica}$ ) e densidade relativa ( $\rho_r$ ) das amostras com simetria tetragonal.

Composição	$\rho_{ap.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{teórica}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_r$ (%)
6/53/47 – 0	7,4414	7,9818	93,2
6/53/47 – 2	7,7134	7,9712	96,8
6/53/47 – 5	7,5577	7,9778	94,7
6/53/47 – 10	7,5882	8,0003	94,8
6/53/47 – 15	7,4126	7,9942	92,7
6/53/47 – 20	7,3919	7,9932	92,5

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

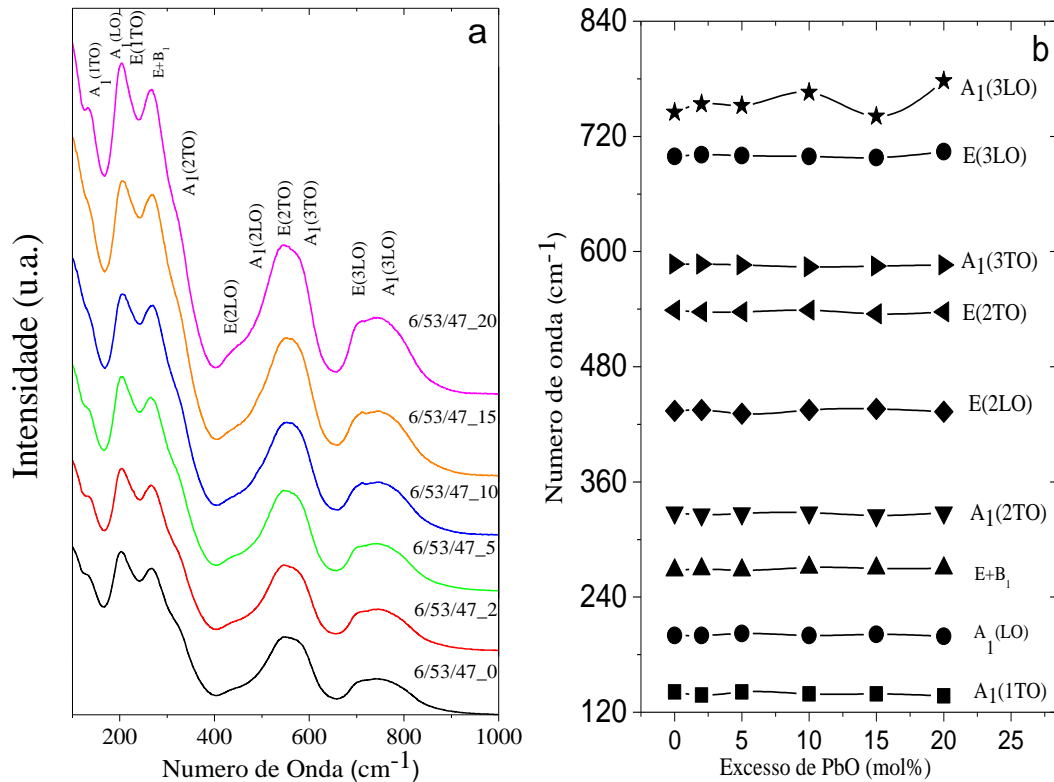
### Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi novamente realizada à temperatura ambiente para o sistema 6/53/47, no intuito de identificar as bandas e modos vibracionais, verificando seu ordenamento a curta distância e assim avaliar a homogeneidade química em nível microscópico. As amostras do sistema PLZT 6/53/47, conforme já discutido, possuem simetria tetragonal, com grupo espacial  $P4mm$ . Os modos óticos de vibração pertencentes ao grupo espacial  $P4mm$  são representados como  $3(A_1+E) + (E + B_1)$  para o sistema PZT próximo ao contorno de fase morfotrópico<sup>91,95</sup>. Os modos Raman observados experimentalmente, para o PZT, com aumento do número de onda para o grupo espacial  $P4mm$  são  $E(1LO)$ ,  $A_1(1TO)$ ,  $A_1(LO)$ ,  $E(1TO)$ ,  $E + B_1$ ,  $A_1(2TO)$ ,  $E(2LO)$ ,  $A_1(2LO)$ ,  $E(2TO)$ ,  $A_1(3TO)$ ,  $E(3LO)$  e  $A_1(3LO)$ .

A Figura 39 ilustra os resultados obtidos das medidas de Raman para as amostras do sistema 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO. Para todas as amostras de “corpos cerâmicos” observam-se espectros típicos da estrutura perovskita, caracterizadas pela presença de bandas na região entre  $70\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ .

Para todas as amostras observa-se a presença dos modos relacionados à estrutura perovskita de simetria tetragonal e grupo espacial  $P4mm$ . Os modos de vibração abaixo de  $150\text{ cm}^{-1}$  correspondem, em cerâmicas do tipo perovskita de PZT, aos movimentos relativos aos íons  $Pb^{2+}$  em relação ao octaedro de oxigênio<sup>96,97</sup>. Os resultados estão, portanto, de acordo com o esperado pela literatura.

**Figura 39:** (a) Espectros Raman dos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47 em função do excesso de PbO. (b) comparação do deslocamento dos modos Raman em relação ao excesso de PbO.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

No entanto, para a amostra 6/53/47\_10, o modo  $A_1(1TO)$  apresentou uma diminuição da intensidade ao ser comparado com as demais amostras. Isso pode estar relacionado com a quantidade de íons  $Pb^{2+}$  e  $La^{3+}$  presentes no sítio A da estrutura perovskita. As outras bandas, de maiores frequências, correspondem a diferentes modos de vibração devido ao movimento relativo entre os íons de oxigênio e os sítios B da estrutura, neste caso, os íons de  $Zr^{4+}$  e  $Ti^{4+}$ . Ao comparar as frequências onde os modos estão presentes entre o sistema PZT e PLZT, observa-se que ao incorporar íons diferentes no mesmo sítio cristalográfico, observa-se um deslocamento nas posições dos modos de vibrações. Uma rápida inspeção dos espectros Raman apresentados permite-se antecipar que também há uma alteração da intensidade mais acentuada no modo  $E(3LO)$ . Em relação à simetria romboédrica, a simetria tetragonal possui a frequência relacionada ao modo E com maior intensidade, fato que está associado a contribuição do modo  $B_1$ .

#### 4.3.2 Propriedades microestruturais

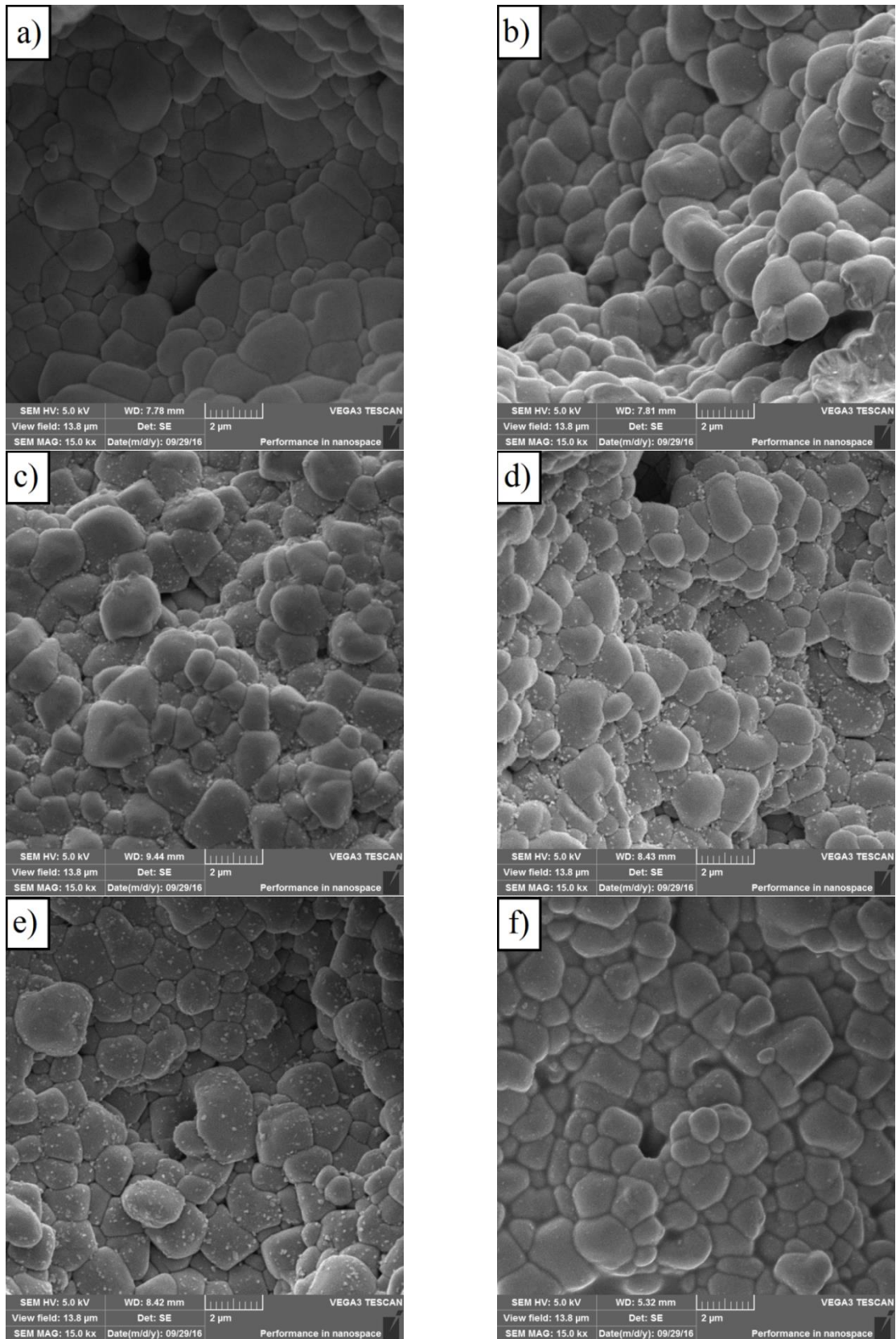
#### 4.3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas dos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47 foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens referentes às amostras obtidas foram ilustradas na Figura 40, com resolução de 15000 vezes.

A partir das micrografias obtidas, pode-se confirmar a alta densidade relativa obtida nas medidas de densidades (Tabela 12). Embora, para todas as micrografias podemos observar a presença de poros, estando estes relacionados com os valores das densidades obtidas. Com relação à homogeneidade do tamanho dos grãos, a Figura 41 ilustra a distribuição do tamanho de grãos obtidos através das micrografias da Figura 40, a partir da qual se verificou uma diminuição na variação do tamanho dos grãos com o aumento do excesso de PbO, ou seja, a amostra 6/53/47\_15 possui uma distribuição do tamanho dos grãos mais homogênea em relação às amostras com excessos inferiores de PbO. No caso da amostra 6/53/47\_0 observou-se a maior variação no tamanho dos grãos e esta variação tende a diminuir com o aumento do excesso de PbO até a composição 6/53/47\_15. O tamanho do grão ( $\phi$ ) foi calculado pelo método dos interceptos utilizando o programa *ImageJ*. Houve uma tendência de diminuição de  $\phi$  com o aumento do excesso de PbO (Tabela 13), o qual variou de  $1,74 \pm 0,30$  a  $1,41 \pm 0,13$ , apresentando um mesmo comportamento em relação à distribuição do tamanho de grãos. Uma anomalia na tendência do aumento da homogeneidade é observada para a amostra 6/70/30\_20, a qual possuiu uma diminuição na homogeneidade quando comparada com a composição 6/53/47\_15. No entanto, foi à composição 6/70/30\_20 que apresentou o menor valor para o tamanho de grão médio ( $\phi$ ) e, ao analisar-se a micrografia (Figura 40(e)), percebe-se que o contorno de grãos tem aparência mais espessa, quando comparado com as outras amostras. Esse fato pode estar relacionado com uma pequena presença de fase líquida rica em chumbo, a qual pode então estar associada ao pico de  $Pb_2O_3$  observado.

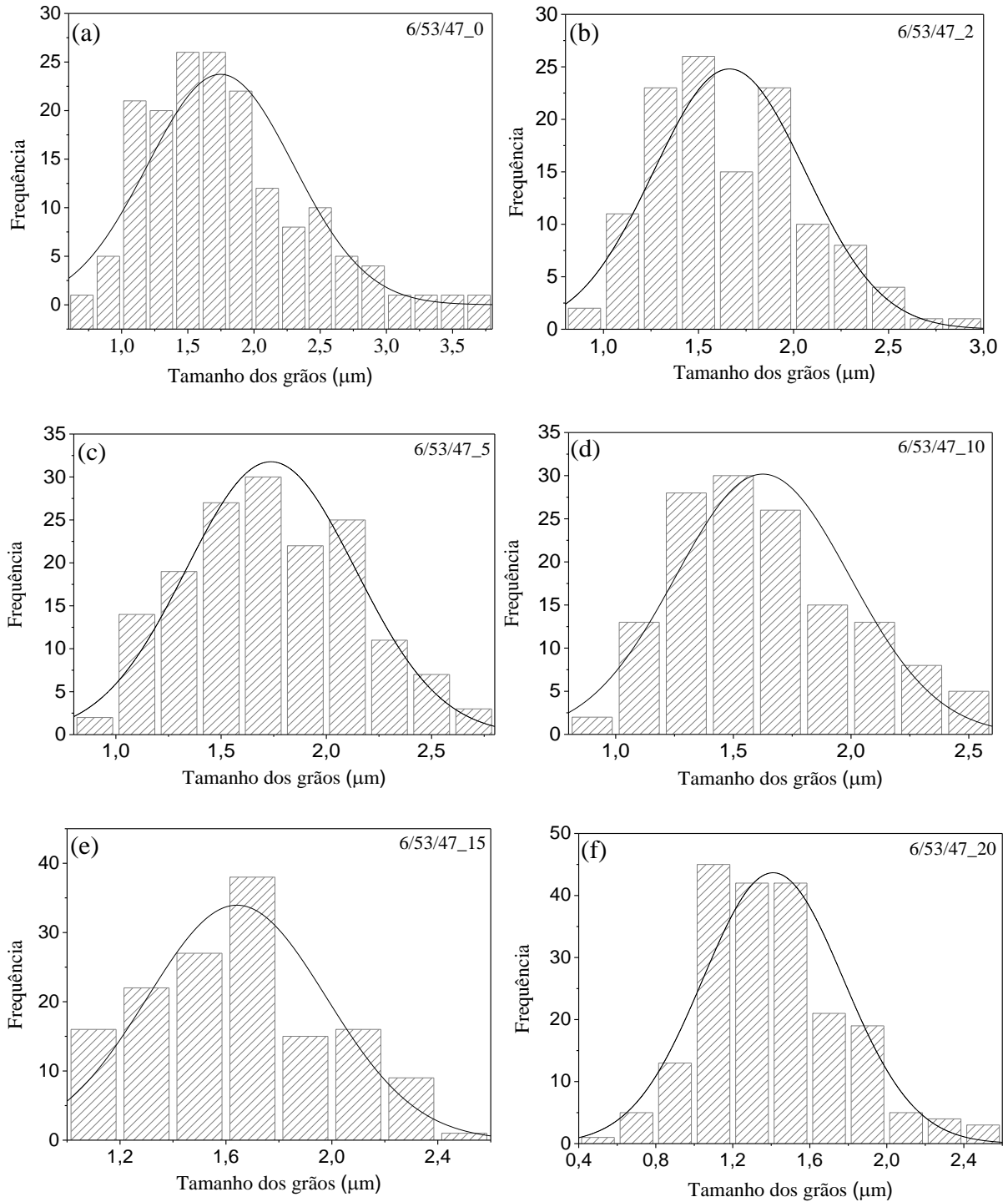
A partir das micrografias obtidas, pode-se confirmar a alta densidade relativa obtida nas medidas de densidades (Tabela 12). Para melhor visualização, a Figura 42 ilustra a dependência do tamanho médio dos grãos em função do excesso de PbO nas amostras do sistema 6/53/47, revelando uma tendência de diminuição de  $\phi$ , com o aumento do conteúdo de PbO.

**Figura 40:** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, aumento de 15000x (a) 6/53/47\_0; (b) 6/53/47\_2; (c) 6/53/47\_5; (d) 6/53/47\_10; (e) 6/53/47\_15 e (f) 6/53/47\_20.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Figura 41: Distribuição de tamanho de partículas para as amostras obtidas pelo método de reação por estado sólido (RES) feito pelo método dos interceptos lineares para as amostras com simetria tetragonal.



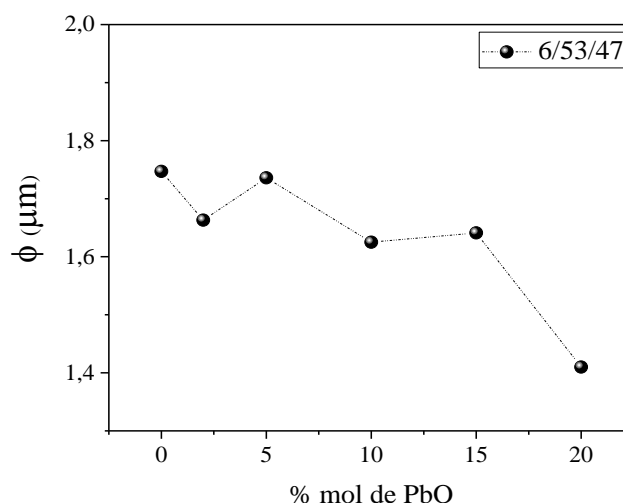
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Tabela 13:** Valores referentes ao tamanho médio dos grãos para cada composição das amostras com simetria tetragonal.

Composição	$\phi$ ( $\mu\text{m}$ )
6/53/47_0	$1,75 \pm 0,30$
6/53/47_2	$1,66 \pm 0,16$
6/53/47_5	$1,74 \pm 0,16$
6/53/47_10	$1,62 \pm 0,14$
6/53/47_15	$1,64 \pm 0,11$
6/53/47_20	$1,41 \pm 0,13$

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 42:** Dependência do tamanho médio do grão ( $\phi$ ) em função do excesso de PbO nas amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/53/47.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.3.2.2 Microanálise por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os elementos presentes nos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47 foram qualificados e quantificados mediante a técnica de EDX. A caracterização foi realizada com aumento de 2000x, na mesma região das micrografias dos grãos obtidos por MEV para três espectros de EDX. Os cálculos estequiométricos foram realizados a partir dos dados coletados em “% massa”. A Tabela 14 apresenta o valor da quantidade de cada íon para cada amostra do sistema PLZT 6/53/47 com fórmula estequiométrica teórica  $\text{Pb}_{(0,94)}\text{La}_{(0,06)}(\text{Zr}_{0,52205}\text{Ti}_{0,46295})\text{O}_3$  (a qual compara-se valores teóricos e os valores calculados por EDX).

As fórmulas estequiométricas para as composições são:  $\text{Pb}_{(0,9502)}\text{La}_{(0,0545)}(\text{Zr}_{0,5097}\text{Ti}_{0,4584})\text{O}_z$  (6/53/47\_0),  $\text{Pb}_{(0,9517)}\text{La}_{(0,0532)}(\text{Zr}_{0,5206}\text{Ti}_{0,4348})\text{O}_z$  (6/53/47\_2),  $\text{Pb}_{(0,9538)}\text{La}_{(0,0517)}(\text{Zr}_{0,5193}\text{Ti}_{0,4322})\text{O}_z$  (6/53/47\_5),  $\text{Pb}_{(0,9475)}\text{La}_{(0,0564)}(\text{Zr}_{0,5094}\text{Ti}_{0,4652})\text{O}_z$  (6/53/47\_10),  $\text{Pb}_{(0,9508)}\text{La}_{(0,0526)}(\text{Zr}_{0,5203}\text{Ti}_{0,4411})\text{O}_z$  (6/53/47\_15) e  $\text{Pb}_{(0,9434)}\text{La}_{(0,0565)}(\text{Zr}_{0,5281}\text{Ti}_{0,4469})\text{O}_z$  (6/53/47\_20). Os valores estequiométricos do Pb para todas as amostras estão acima do valor teórico, mas abaixo do valor adicionado em excesso. Para a amostra 6/53/47\_0 seria esperado um valor inferior ao valor teórico de 0,94 mols, uma vez que o PbO é volátil, conforme já discutido. A amostra 6/53/47\_10 possui o valor de Pb mais próximo ao valor teórico. A comparação entre os valores teóricos, obtidos por EDX, e o adicionado em excesso para o Pb, podem ser verificada na Figura 43, bem como para todos os elementos metálicos presentes. Embora para todas as amostras o La possua valores ligeiramente abaixo do esperado, a estequiométrica obtida por EDX para as amostras 6/53/47\_10 e 6/53/47\_20 estão próximas do valor teórico. O elemento Zr apresentou valores EDX de 0,5206; 0,5203 e 0,5281 para as amostras 6/53/47\_2, 6/53/47\_15 e 6/53/47\_20, respectivamente, os quais estão próximos ao valor teórico de 0,52205. O elemento Ti apresentou os valores EDX com maior discrepância em relação ao valor teórico, exceto para a composição 6/53/47\_10 a qual foi de 0,4652. A amostra 6/53/47\_10 apresentou a composição com os valores mais próximos a composição teórica.

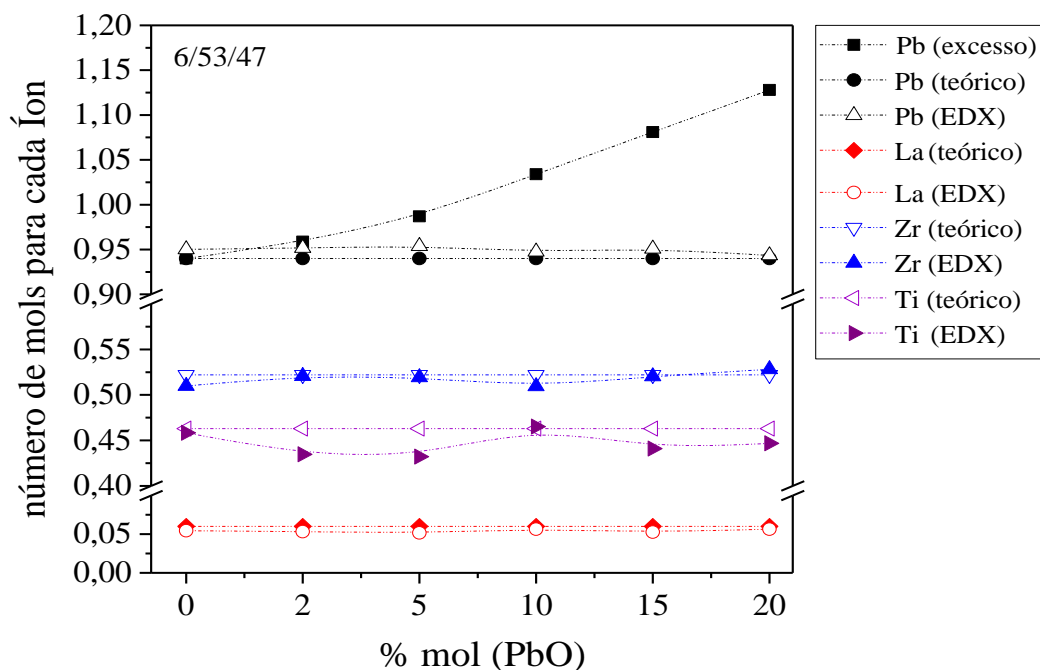


**Tabela 14:** Valor da quantidade em mol de cada íon presente em cada composição do sistema PLZT 6/53/47 para as amostras em forma de “corpos cerâmicos”. Valores calculados baseado nos dados de % em massa obtido pela técnica de EDX.

Amostras	Região	Elementos					
		Pb			La	Zr	Ti
		*Excesso	Teórico	EDX	EDX	EDX	EDX
6/53/47_0	1 <sup>a</sup>	0,94	0,94	0,9552	0,0526	0,5126	0,4368
	2 <sup>a</sup>			0,9440	0,0568	0,5095	0,4789
	3 <sup>a</sup>			0,9514	0,0541	0,5069	0,4595
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9502</b>	<b>0,0545</b>	<b>0,5097</b>	<b>0,4584</b>
6/53/47_2	1 <sup>a</sup>	0,9588	0,94	0,9577	0,0506	0,5199	0,4175
	2 <sup>a</sup>			0,9485	0,0541	0,5232	0,4412
	3 <sup>a</sup>			0,9490	0,0547	0,5187	0,4457
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9517</b>	<b>0,0532</b>	<b>0,5206</b>	<b>0,4348</b>
6/53/47_5	1 <sup>a</sup>	0,987	0,94	0,9437	0,0535	0,5249	0,4606
	2 <sup>a</sup>			0,9593	0,0507	0,5175	0,4149
	3 <sup>a</sup>			0,9585	0,0510	0,5157	0,4213
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9538</b>	<b>0,0517</b>	<b>0,5193</b>	<b>0,4322</b>
6/53/47_10	1 <sup>a</sup>	1,034	0,94	0,9499	0,0551	0,4997	0,4769
	2 <sup>a</sup>			0,9409	0,0616	0,5124	0,4729
	3 <sup>a</sup>			0,9517	0,0524	0,5160	0,4457
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9475</b>	<b>0,0564</b>	<b>0,5094</b>	<b>0,4652</b>
6/53/47_15	1 <sup>a</sup>	1,081	0,94	0,9531	0,0513	0,5196	0,4364
	2 <sup>a</sup>			0,9498	0,0530	0,5216	0,4415
	3 <sup>a</sup>			0,9495	0,0535	0,5196	0,4455
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9508</b>	<b>0,0526</b>	<b>0,5203</b>	<b>0,4411</b>
6/53/47_20	1 <sup>a</sup>	1,128	0,94	0,9461	0,0499	0,5571	0,3993
	2 <sup>a</sup>			0,9426	0,0605	0,5150	0,4636
	3 <sup>a</sup>			0,9415	0,0591	0,5122	0,4778
	<b>Média</b>	-----	-----	<b>0,9434</b>	<b>0,0565</b>	<b>0,5281</b>	<b>0,4469</b>

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 43:** Comparação entre o número de mols teórico e o calculado através dos dados obtidos por EDX para os íons presentes na solução sólida do sistema PLZT 6/53/47 e seus respectivos excesso de PbO.

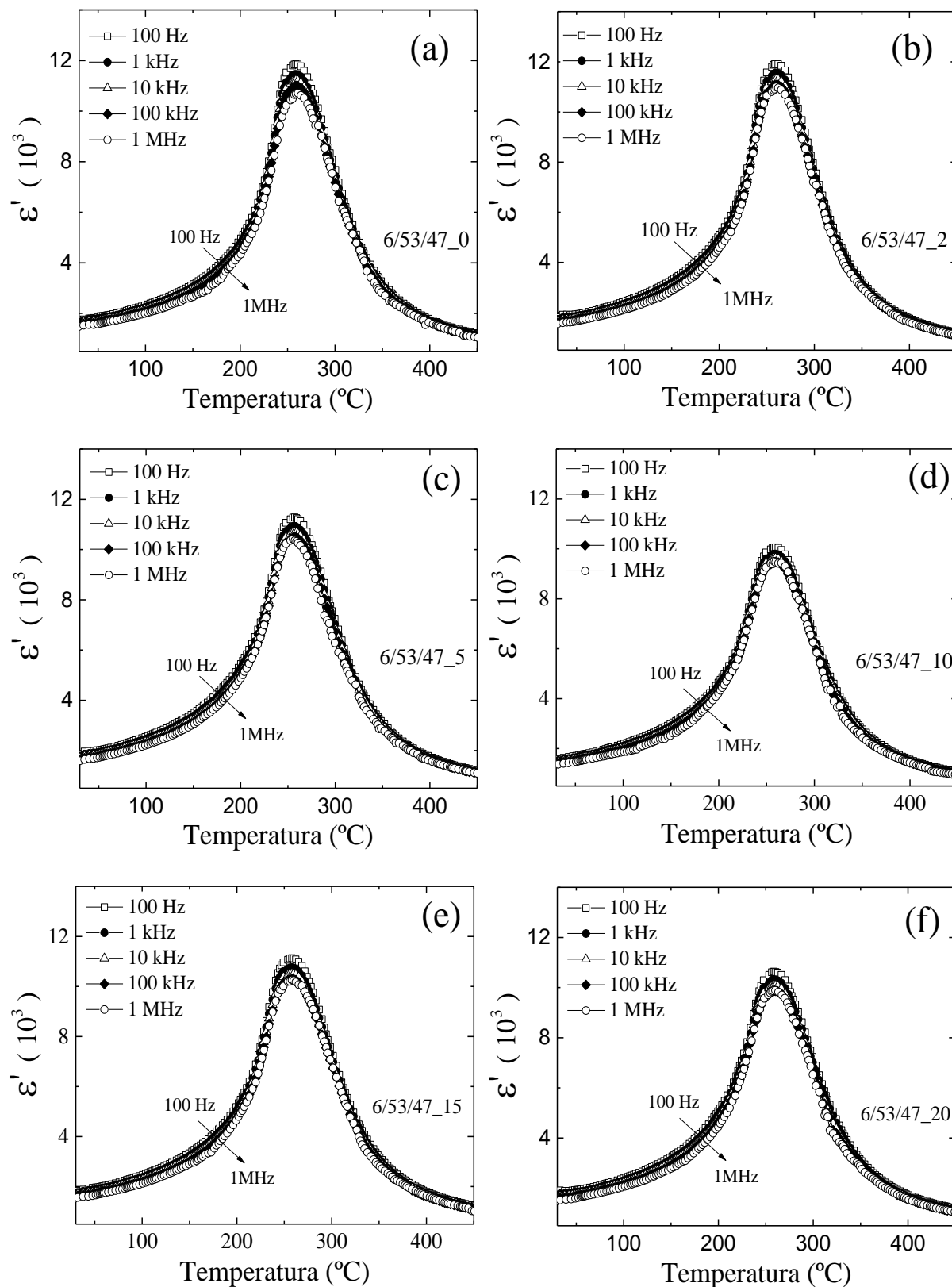


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### 4.3.3 Propriedades dielétricas

Após investigar as propriedades estruturais e microestruturais das amostras do sistema PLZT 6/53/47 por meio das técnicas de caracterizações utilizadas nas seções anteriores, as propriedades dielétricas foram investigadas a partir da dependência da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência. Conforme descrito nas propriedades do sistema PLZT 6/70/30, as medidas foram realizadas somente com objetivo de confirmar a resposta característica de um material ferroelétrico e a influência do excesso de chumbo na permissividade. A Figura 44 ilustra a dependência da permissividade dielétrica com a temperatura para as frequências 100Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz e 1MHz. Pode-se observar que as composições do sistema PLZT com simetria tetragonal revelaram valores de  $T_m$  superiores aos obtidos para o PLZT com simetria romboédrica, fato que pode estar associado a que este sistema possui valores da razão de  $PbTiO_3$  maiores, em relação à romboédrica. Como pode ser observado, mesmo com o aumento do excesso de PbO, todas as amostras apresentam comportamento ferroelétrico, o qual é evidenciado por um pico característico na  $T_m$  em relação as frequências utilizadas.

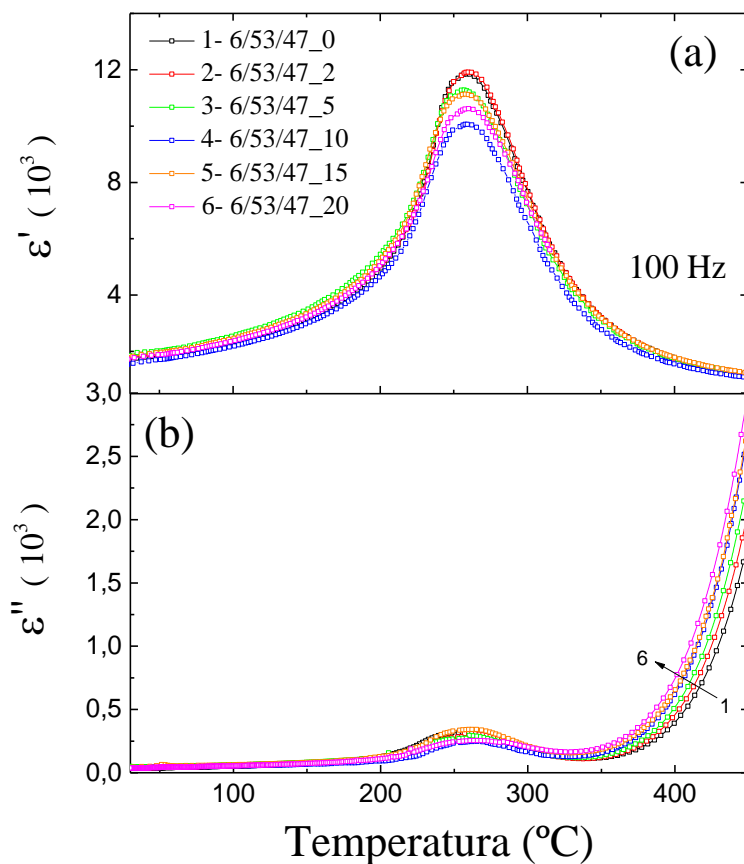
**Figura 44:** Componente real a permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) em função do excesso de PbO para as amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/53/47. (a) 6/53/47\_0, (b) 6/53/47\_2, (c) 6/53/47\_5, (d) 6/53/47\_10, (e) 6/53/47\_15 e (f) 6/53/47\_20.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Considerando o excesso de PbO, nota-se, uma variação de 2,6 graus da  $T_m$  entre as amostras com maior valor de  $T_m$  (6/53/47\_2) e menor valor de  $T_m$  (6/53/47\_5), ou seja, pode-se considerar que essa discrepância está dentro do erro operacional e que o PbO não influencia no valor da  $T_m$  para o sistema PLZT 6/53/47. Os valores de  $T_m$  e máxima permissividade dielétrica ( $\epsilon'_m$ ) são mostrados na Tabela 15. Por outro lado, uma discrepância nos valores da  $\epsilon'_m$  em relação ao excesso de PbO foi constatada. Houve um pequeno aumento na  $\epsilon'_m$ , ao comparar as amostras 6/53/47\_0 ( $\epsilon'_m=11854$ ) e 6/53/47\_2 ( $\epsilon'_m=11912$ ). Para melhor visualizar o efeito do conteúdo de chumbo nas amostras analisadas, foi plotado na Figura 45 a dependência da permissividade dielétrica real (a) e imaginária (b), para as diferentes concentrações de PbO, confirmando que a inclusão de PbO afetou somente o valor da permissividade máxima de uma amostra para outra, pouco afetando o valor de  $T_m$ .

**Figura 45:** a) Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'$ ) e b) imaginária ( $\epsilon''$ ), para a frequência de 100 kHz para as amostras obtidas em “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Tabela 15:** Valor da permissividade dielétrica real ( $\epsilon'_m$ ) e da temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ) para amostras na forma de “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excesso de PbO.

<i>f = 100 Hz</i>			
<b>Amostras</b>	$T_m$	$\epsilon'_m$	$\epsilon'(T_{amb.})$
6/53/47_0	258,7	11854	1679
6/53/47_2	259,8	11912	1735
6/53/47_5	257,2	11280	1777
6/53/47_10	259,3	10063	1512
6/53/47_15	258	11132	1747
6/53/47_20	258,1	10636	1732

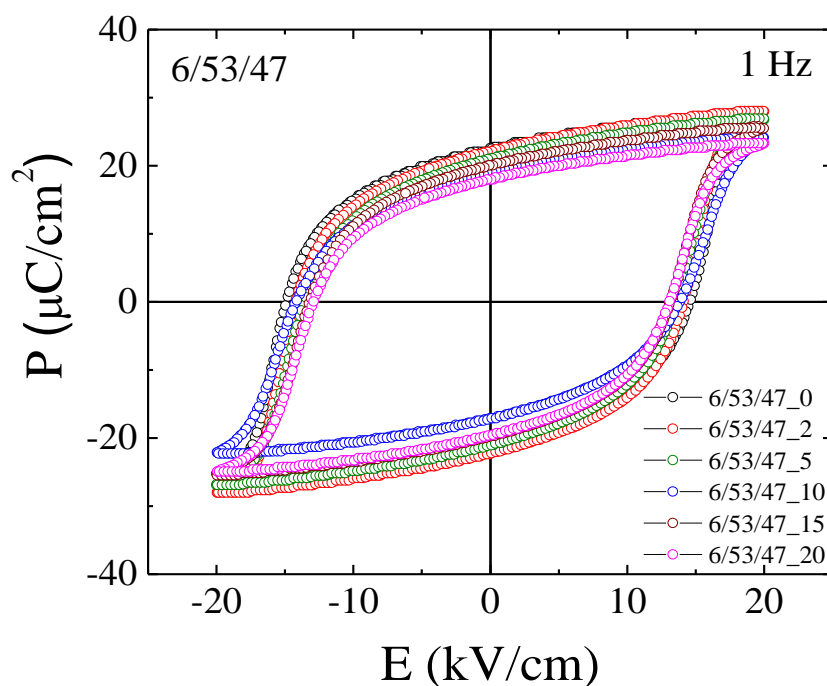
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.3.4 Propriedades ferroelétricas

Conforme apontado anteriormente, outra característica relevante dos materiais ferroelétricos é a resposta ferroelétrica, caracterizada pela dependência da polarização com o campo elétrico. A Figura 46 ilustra as curvas de histerese para o sistema 6/53/47, a partir das quais foram extraídos os parâmetros de polarização saturada ( $P_s$ ), a polarização remanescente ( $P_r$ ) e o campo coercitivo ( $E_c$ ). Todas as amostras revelaram as características ferroelétricas esperadas, confirmando a qualidade das mesmas, apesar da influência do excesso de PbO da diminuição de  $P_r$ . A Figura 46 mostra a evolução da polarização remanescente em função do excesso de PbO em mol % para as amostras na forma de “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47.

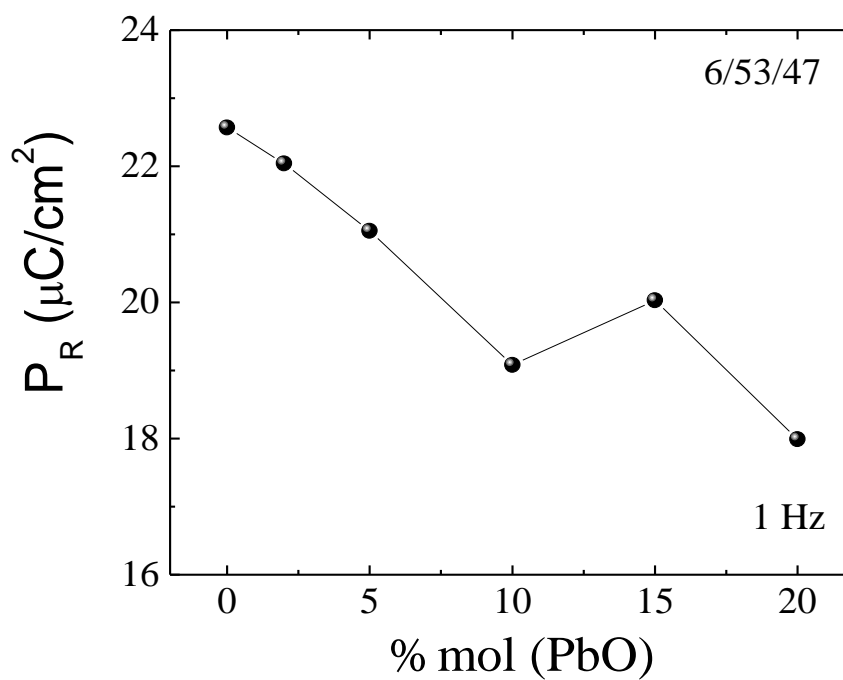
Como pode ser observado, houve uma tendência de diminuição de  $P_r$  com o aumento do conteúdo de chumbo, com valores de campo coercitivo superiores (em todos os casos) aos obtidos para as amostras de 6/70/30, apresentando, no entanto, uma anomalia para a composição 6/53/47\_10. Este comportamento poderia estar associado, não somente com a presença da fase espúria, mas também atrelado com a variação da permissividade, uma vez que foi esta composição a que apresentou menor valor de permissividade dielétrica, mostrando evidências da influência da fase espúria. A Tabela 16 mostra os valores dos parâmetros obtidos da caracterização ferroelétrica, extraídos da Figura 46. Novamente, pode se inferir que a dinâmica de orientação dos domínios ferroelétricos está sendo afetada pela inclusão do excesso de chumbo na estrutura.

**Figura 46:** Ciclo de histerese ferroelétrica das amostras na forma de “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 47:** Evolução da polarização remanescente em função do excesso de PbO em mol % para as amostras na forma de “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/53/47.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Tabela 16:** Parâmetros ferroelétricos obtidos a partir dos ciclos de histerese na frequência de 1 Hz para as amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO.

<b>Composições</b>	<b><math>P_s</math> (<math>\mu\text{C}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>P_r</math> (<math>\mu\text{C}/\text{cm}^2</math>)</b>	<b><math>E_c</math> (<math>\text{kV}/\text{cm}</math>)</b>	<b><math>P_r/P_s</math></b>
<b>6/53/47_0</b>	26,98	22,57	14,90	0,84
<b>6/53/47_2</b>	27,99	22,05	14,22	0,79
<b>6/53/47_5</b>	26,92	21,05	13,55	0,78
<b>6/53/47_10</b>	24,22	19,08	14,12	0,79
<b>6/53/47_15</b>	25,80	20,03	13,13	0,78
<b>6/53/47_20</b>	23,28	17,99	12,92	0,77

Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

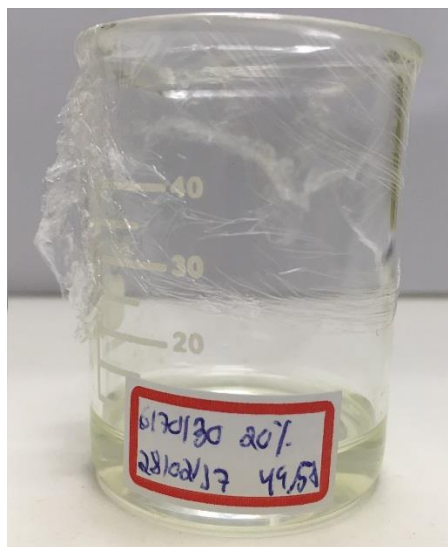
### 4.3 Propriedades físicas dos filmes finos ferroelétricos

#### 4.4.1 Propriedades estruturais

##### Difração de raios X (DRX) e Refinamento estrutural (Análise de Rietveld)

Vários testes foram realizados com o equipamento antes de iniciar com a deposição de um material de interesse, no intuito de verificar e controlar os parâmetros de deposição. É importante salientar que na preparação dos filmes finos, foi considerada somente uma composição de PLZT (sistema 6/70/30), a fim de encontrar a melhor condição de preparação. Portanto, para confirmar a otimização do método de preparação utilizado para os filmes finos, bem como a qualidade do equipamento implementado pela técnica de *spin-coating*, e avaliar o sucesso do processo de deposição, foram preparadas várias amostras com diferentes temperaturas de pirólises, com pós-precursores (calcinados) de 10 % e 20 % de PbO em excesso. A Figura 48 mostra, a modos de exemplo, uma imagem da resina precursora obtida para o sistema 6/70/30 com 20 % de excesso, mostrando a estabilidade da solução.

**Figura 48:** Solução final do material de PLZT a ser depositado pela técnica de *spin-coating*, usando o equipamento implementado.

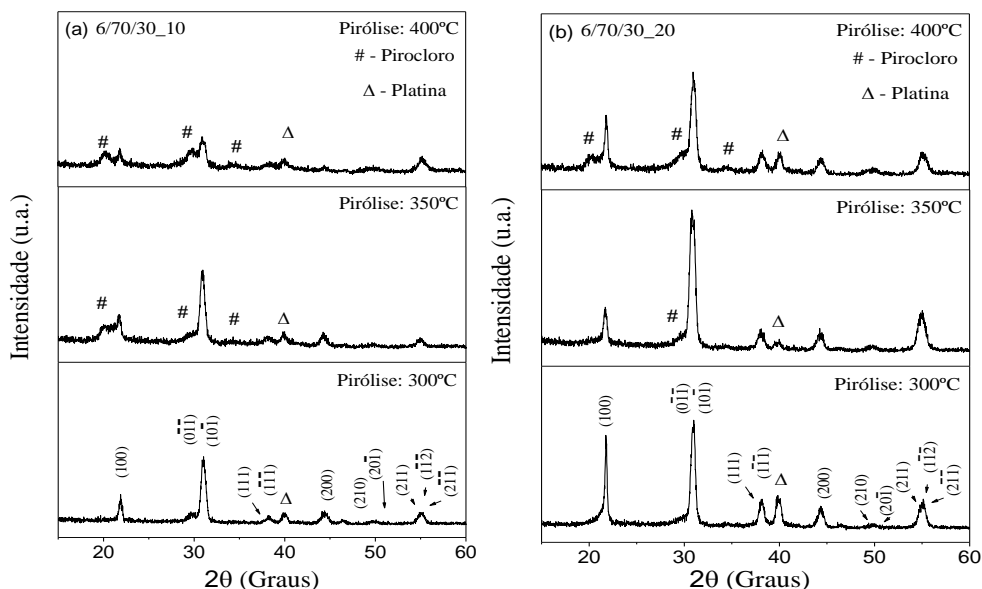


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.



Para os testes de pirólise, foram utilizadas as mesmas condições para todas as amostras, de modo que tanto a temperatura de cristalização ( $700^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ ) quanto o número de deposições (6) foram fixados. Os resultados de DRX para essas amostras são mostrados na Figura 49.

**Figura 49:** Padrões de DRX para o sistema 6/70/30 com excesso de 10% e 20% PbO.

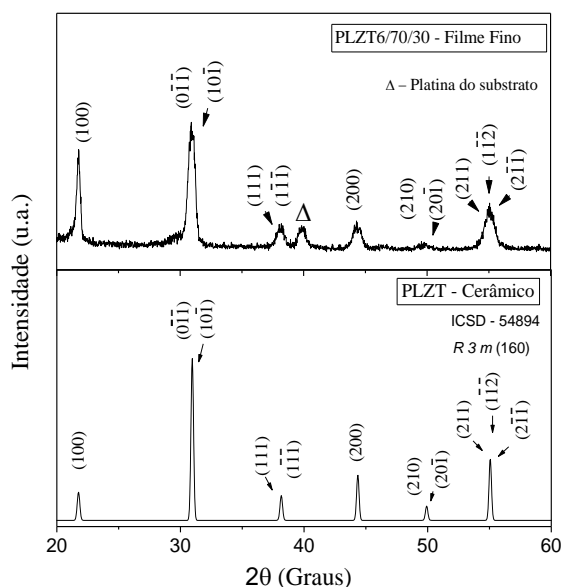


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Todos os casos apresentaram a formação de fase cristalina, sendo a fase ferroelétrica correspondente com a simetria romboédrica, quando comparada com o padrão teórico, conforme apresentado para as amostras cerâmicas. Observa-se na Figura 49(a) como com o aumento da temperatura de pirólise, o pico em torno de  $29^{\circ}$  apresenta um aumento de intensidade o que indica um incremento da fase de pirocloro. Este resultado revela que ao aumentar a temperatura para queima do material orgânico, perdem-se as propriedades ferroelétricas devido à volatilização de chumbo que se torna mais relevante para temperaturas elevadas, alterando a estequiometria do material. Nessas condições, observa-se que as reflexões (003) e (202) apresentam um pequeno desvio em relação ao padrão de menor temperatura de pirólise, o que sugere um possível desvio composicional da razão Zr/Ti, que podem ter promovido a formação da fase secundária. Este comportamento está em consonância com resultados reportados na literatura. Os resultados revelam, portanto, que o sistema 6/70/30\_10, com 10 % de excesso de PbO, não é monofásico. Por outro lado, a Figura 49(b), mostra que para o sistema 6/70/30\_20 na temperatura de pirólise a  $300^{\circ}\text{C}$  a fase secundária foi praticamente eliminada. Resultado que revela características monofásicas, com a formação da fase ferroelétrica pura. Já para maiores temperaturas de pirólise houve aparição

e incremento da fase secundária. O padrão de raios X para o sistema 6/70/30\_20 tratado a 300 °C é mostrado na Figura 50 e comparado com o padrão de DRX teórico, confirmando a qualidade do método utilizado e otimização das condições para os parâmetros aqui discutidos. A presença de uma pequena contribuição associada à platina do substrato foi observada para ângulos em torno de 40°, o que está relacionado com o ângulo de incidência ( $\theta$ ) utilizado para a caracterização.

**Figura 50:** Padrão de Difração de raios X do filme fino de PLZT6/70/30\_20 obtido para temperatura de pirólise de 300 °C.

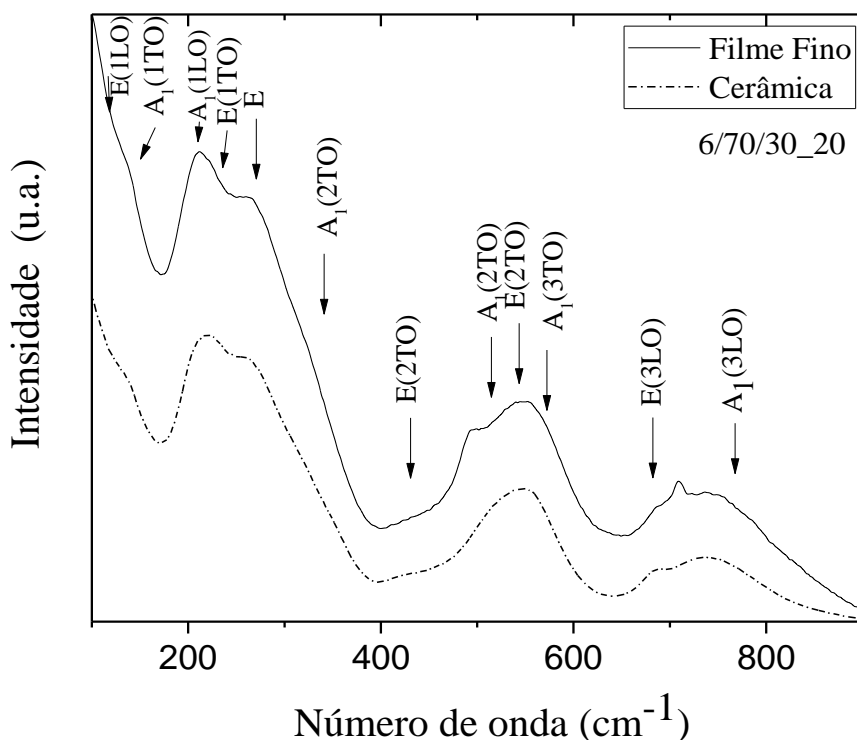


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

### Espectroscopia Raman

O resultado de espectroscopia Raman para o sistema 6/70/30\_20, que foi o que apresentou melhores características estruturais com fase ferroelétrica pura, é apresentado na Figura 51. Observa-se que todos os modos correspondentes com a fase ferroelétrica de simetria romboédrica ( $R3m$ ) foram confirmados, mostrando a qualidade do filme. Quando comparado, no entanto, com o resultado do mesmo sistema 6/70/30\_20, porém cerâmico, também mostrado na Figura 51, observa-se uma similaridade entre os dois espectros, porém com duas pequenas anomalias em torno de 500  $\text{cm}^{-1}$  e 700  $\text{cm}^{-1}$ . Estes pequenos picos adicionais, não correspondem à fase ferroelétrica e já foram previamente reportados na literatura para amostras cerâmicas<sup>98</sup>, porém a explicação para a presença desses modos não está clara na literatura.

**Figura 51:** Espectros Raman do filme fino para o sistema 6/70/30 com 20 % de excesso de PbO, obtido para temperatura de pirólise de 300 °C.

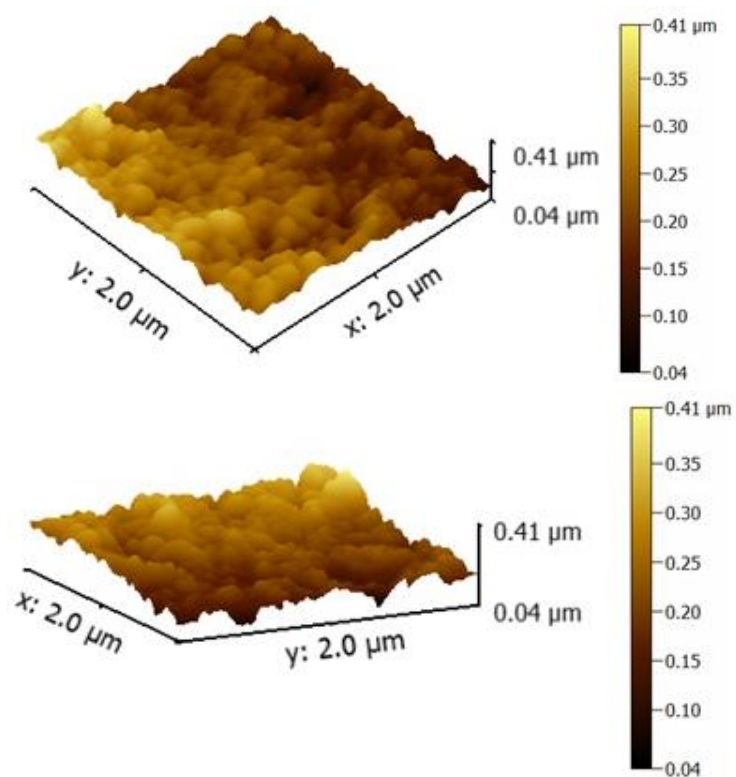


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

#### 4.4.2 Propriedades microestruturais

No intuito de corroborar as características nanoestruturais do material obtido, o filme (6/70/30\_20) com temperatura de pirólise de 300 °C, foi submetido à caracterização pela técnica de AFM, cujo resultado é apresentado na Figura 51 em duas perspectivas. Observa-se uma estrutura de grãos bem definida, homogênea e baixa porosidade, indicando a elevada densificação do filme obtido. Outro resultado importante é o fato de o filme ser livre de trincas, que tendem surgir devido às tensões superficiais, como consequência dos tratamentos térmicos e do substrato. O resultado de microscopia de força atômica revelou um tamanho de grão médio em torno de 180 nm, confirmando assim o caráter nanoestrutural do sistema sintetizado e depositado usando o equipamento implementado.

**Figura 52:** Imagens obtida por AFM, em duas perspectivas, para o filme de PLZT6/70/30, obtido para temperatura de pirólise de 300 °C.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal investigar a influência do excesso de PbO na estabilização da fase ferroelétrica, bem como, a influência nas propriedades físicas e enfatizando na características estruturais em composições que possui estrutura cristalina com simetria romboédrica e tetragonal, com grupo espacial (R3m) e (P4mm). As composições escolhidas foram investigadas com os excessos de 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 em mols e amostras sem excesso de PbO. Várias técnicas foram empregadas para a caracterização dos materiais. As conclusões, portanto, podem ser inferidas conforme apresentado a seguir:

- Os pós-precursores para as amostras na forma de “corpos cerâmicos” e para a resina polimérica foram obtidos por duas etapas de calcinações. Através dos padrões de DRX para a primeira calcinação, pode-se observar a consistência da fase PLZT e  $\text{PbTiO}_3$ , bem como a presença de PbO para as composições de 10% a 20% em mol. Os padrões de DRX para a segunda calcinação apresenta a completa formação do sistema PLZT e com excessos de PbO massicote e/ou litargio para as composições entre 10% e 20% de PbO.
- As medidas de DRX do sistema 6/70/30 e 6/53/47 foram realizadas nas amostras em condições de pós. Amostras bifásicas foram obtidas para algumas composições devido a presença de uma reflexão em torno de  $2\theta = 28,13^\circ$  e está associado as reflexões da literatura pertence a  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , que podem estar relacionadas com a oxidação de PbO. A análise pelo método Rietveld permitindo calcular os parâmetros estruturais. Não houve uma tendência de aumento ou diminuição dos parâmetros de rede e volume para o sistema PLZT 6/70/30. O fator tetragonalidade para o sistema 6/53/47 apresentou uma diminuição desses parâmetros entre os excessos de 0% e 5%, mas apresentou um aumento entre 5% e 20%.
- As medidas de densidades possibilitaram os cálculos referentes à densidade relativa, uma vez que foram considerados os valores dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld e a quantidade de fase secundária presente. Os valores de densidade relativa referentes às amostras apresentaram densidades superiores a 92%, devido a formação de fase líquida de PbO durante os processos de tratamento térmico.
- As medidas de Raman completaram as análises estrutural por DRX, revelando bandas características dos materiais com estrutura perovskita, bem como, para os grupos espaciais correspondentes. O modo  $A_1(1\text{TO})$  apresentou uma diminuição de intensidade para o

sistema 6/53/47\_10, o qual está relacionado com os íons presentes no sítio A da estrutura perovskita.

- A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) possibilitou confirmar as altas densidades obtidas. Os tamanhos médios dos grãos obtidos pelo método de reação do estado sólido estão na escala micrométrica ( $\mu\text{m}$ ). Embora haja anomalias nos tamanhos de grão médios para algumas composições, o excesso de PbO favorece a diminuição do tamanho médio dos grãos, sendo que, os tamanhos dos grãos sofreram influência da fase líquida formada durante o mecanismo de sinterização.
- A microanálise por EDX revelou uma estequiometria próxima dos valores teóricos esperados para todas as composições, mas uma discrepância relacionada à quantidade obtida para o Pb nas amostras sem excesso de PbO. Para as demais composições houve a diminuição dos valores de Pb em relação a quantidade em excesso, confirmando a volatilização de PbO.
- Os resultados das medidas dielétricas revelaram para todas as amostras picos característicos de materiais ferroelétricos, com as fases ferroelétricas para temperaturas abaixo da temperatura do pico de máxima permissividade dielétrica, caracterizada como  $T_m$ . O sistema 6/70/30 apresentou uma variação de  $T_m$  entre a amostra de menor e maior excesso de PbO em 7 graus. A variação no sistema 6/53/47 foi de apenas 2,6 graus, ou seja, a diferença está dentro da margem de erro do equipamento. As amostras com 10% em excesso apresentam um degradação das propriedades dielétricas.
- As medidas de histerese ferroelétricas obtidas revelaram uma tendência de diminuição de  $P_r$  com o aumento do conteúdo de excesso de PbO, com valores de campo coercitivo superiores (em todos os casos) aos obtidos para as amostras de 6/70/30, apresentando, no entanto, uma anomalia para a composição 6/53/47\_10. Este comportamento poderia estar associado, não somente com a presença da fase espúria, mas também atrelado com a variação da permissividade, uma vez que foi esta composição a que apresentou menor valor de permissividade dielétrica, mostrando evidências da influência da fase espúria.
- Os filmes finos foram preparados através de método químico. O estudo de pirólise foi realizado, com os pós-precursores com 10% e 20% de PbO. Os resultados revelaram que a temperatura e 300°C e com excesso de 20% de PbO contribuí para formação de filmes monofásicos. A técnica de AFM possibilitou confirmar um tamanho de grão médio em torno de 180 nm.

Por fim, firma-se como conclusão importante, a influência do excesso de PbO nas cerâmicas e filmes finos. O melhor filme foi obtido para a maior concentração de excesso de PbO; no entanto, para as cerâmicas houve um comportamento diferente. As composições do sistema cerâmico 6/70/30 de menor concentração de PbO apresentaram fases secundárias, que podem afetar as propriedades físicas, enquanto no sistema 6/53/47 a fase secundária apareceu para altas concentrações de PbO em excesso. Este resultado mostra o papel do excesso de chumbo nas cerâmicas mostrou-se fortemente dependente da composição.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como continuidade do trabalho desenvolvido, podem-se citar algumas caracterizações futuras que podem oferecer novas informações para uma melhor interpretação de alguns comportamentos obtidos.

Em relação às cerâmicas, propõe-se como trabalhos futuros, o estudo das propriedades físicas mediante análise com técnicas complementares tais como: difração de raios X com temperatura, influência do excesso de chumbo nas características da transição de fases ferroelétrico-paraelétrica, a partir das medidas dielétricas aqui apresentadas. Resposta piezoelétrica, no intuito avaliar a potencialidade para aplicações práticas.

Como sugestão principal do trabalho para os filmes finos, propõe-se replicar as condições aqui utilizadas para a preparação do filme fino, com outras composições.

Explorar ainda as caracterizações e análise dielétrica e ferroelétrica dos filmes, confrontando os resultados com o sistema cerâmico.

Uma vez comprovada a qualidade dos filmes, podem ser realizados trabalhos futuros buscando promover uma orientação preferencial dos filmes de PLZT, que pode ser induzida através dos tratamentos térmicos, e do próprio substrato.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 1 LALLART, M., ed. *Ferroelectrics - Applications*. INTECH, Croatia, 2011.
- 2 Topolov, V. Y. and BOWEN, C. R. *Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics*. Springer, London, 2009.
- 3 BARRANCO, A. P., LOPEZ-NODA, R., and CALDERÓN-PINAR, F. AC behavior in lanthanum modified PZT ferroelectric ceramics. *Physics State Solid*, 2 (2005), 3669-3672.
- 4 SHIGA, H., TAKASHIMA, D., SHIRATAKE, S. et al. A 1.6 GB/s DDR2 128 Mb Chain FeRAM With Scalable Octal Bitline and Sensing Schemes. *Journal of solid-state circuits*, 45 (2010), 142-152.
- 5 HAERTLING, G. H. and LAND, C. E. Hot-pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ferroelectric Ceramic for Electrooptic Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 54 (1971), 1-11.
- 6 BARRANCO, A. P., MENDOZA, M. E., CALDERON-PINAR, F., ZALDIVAR, O. G., NODA, L. R., GUERRA, J. S. , and EIRAS, J. A. Features of phase transitions in lanthanum-modified lead zirconate titanate ferroelectric ceramics. *Solid State Communications*, 144 (2007), 425-428.
- 7 GUERRA, J. D. S., PELAIZ-BARRANCO, A., CALDERON, F., GARCIA, D., and EIRAS, J. A. Substitution of Pb for the La in the crystalline lattice of the PZT ferroelectric system (53/47): Influence on the structural, micro-structural and electric properties. *Cerâmica*, 51 (2005), 19-23.
- 8 XU, Y. *Ferroelectric materials and their applications*. Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, 1991.
- 9 CERQUEIRA, M., NASAR, R. S., LEITE, E. R., LONGO , E., and VARELA, J. A. Synthesis and characterization of PLZT (9/65/35) by the pechini method and partial oxalate. *Materials Letters* , 35 (1998), 166-171.
- 10 GOEL, P., SHARMA, S., YADAV, K. L., and JAMES, A. R. Structural and dielectric properties of phosphorous-doped PLZT ceramics. *Journal of physics*, XX (2005), 1-7.

- 11 ZHOU, L., ZIMMERMANN, A., ZENG, Y. P., and ALDINGER, F. Effects of PbO content on the sintering behavior, microstructure, and properties of La-doped PZST antiferroelectric ceramics. *Journal of Materials Science*, 15 (2004), 145-151.
- 12 SHACKELFORD, J. F. and HOLMAN, R. L. Nonstoichiometry in ABO<sub>3</sub> compounds similar to PbTiO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, 46 (April 1975), 1429-1434.
- 13 KUSCER, D., KORZEKWA, J., KOSEC, M., and SKULSKI, R. A- and B- compensated PLZT x/90/10: Sintering and microstructural analysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007), 4499-4507.
- 14 DAUSCH, D. E. and HAERTLLING, G. H. Bulk vs. thin film PLZT ferroelectrics. *IEEE International Symposium on Applicationsof ferroelectric* (1992), 297-300.
- 15 LI, Y. L., CHOUDHURY, S., LIU, Z. K. , and CHEN, L. Q. Effect of external mechanical constraints on the phase diagram of epitaxial PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> thin films - thermodynamic calculations and phase-field simulations. *Applied physics letters*, 83 (2003), 1608-1610.
- 16 VALASEK, J. Piezo-Electric and allied phenomena in rochelle salt. *Physical Review*, 17 (1921), 475-481.
- 17 KAO, Kwan Chi. *Dielectric Phenomena in Solids*. Elsevier Academic Press, London, 2004.
- 18 HAERTLING, Gene H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J. An. Ceram. Soc.*, 82 (1999), 797-818.
- 19 LINES, M. E. and GLASS, A. M. *Principles and applications of ferroelectric and related materials*. Clarendon Press - Oxford, 1977.
- 20 SHIRANE , Gen, SUZUKI, Kazuo, and TAKEDA, Akitsu. Phase Transitions in Solid Solutions of PbZrO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> (II) X-ray Study. *Journal of the physical society of Japan*, 7 (1952), 12-18.
- 21 HAERTLING, Gene H. Recent developments in bulk and thin film PLZT materials and devices. *Ferroelectrics*, 131 (1992), 1-12.
- 22 JAFFE, B., COOK, W. R., and JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, 1971.

- 23 MILTON, F. P. *Caracterização ótica não-linear em cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT's) de PLZT:TR (TR =nd, Ho, Er, Tm e Yb)*. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- 24 LEVY, M. R. *Crystal structure and defect property predictions in ceramic materials*. University of London, London, 2005.
- 25 LENTE, M. H., ZANIN, A., ANDREETA, E.R. M., SANTOS, I. A., GARCIA, D., and EIRAS, J. A. *Applied Physics. Letters*, 85 (2004), 982.
- 26 DAI, X., DIGIOVANNI, A., and VIEHLAND, D. Dielectric properties of tetragonal lanthanum modified lead zirconate titanate ceramics. *J. Appl. Phys*, 74 (1993), 3399-3405.
- 27 BOKOV, A. A. and YE, Z. G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *Journal of materials science*, 41 (2006), 31-52.
- 28 XU, Guangyong, GEHRING, P. M., and SHIRANE, G. Coexistence and competition of local- and long-range polar orders in a ferroelectric relaxor. *Physical Review B*, 74 (2006).
- 29 ISUPOV, V. A. Nature of Physical Phenomena in Ferroelectric Relaxors. *Physics of the Solid State*, 45 (2003), 1107-1111.
- 30 GARCÍA-ZALDÍVAR, O., PELÁIZ-BARRANCO, A., GUERRA, J. D. S., MENDOZA, M. E., CALDERÓN-PIÑAR, F., and HALL, D. A. Influencia of the A and B vacancies on the dielectric and structural properties of the PLZT 8/60/40 ferroelectric ceramic system. *Physica B*, 406 (2011), 1622-1626.
- 31 HARDTL, K. H. and HENNINGS, D. Distribution of A-site and B-site Vacancies in (Pb,La)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 55 (November 1971), 230-231.
- 32 HENNINGS, D. and HARDTL, K.H. The distribution of vacancies in lanthana-doped lead titanate. *Physics state solid*, 3 (1970), 465-474.
- 33 HARDTL, K. H. and RAU, H. PbO vapour pressure in the Pb(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> system. *Solid State Commun*, 7 (1969), 41-45.
- 34 HENNINGS, D. The range of existence of perovskite phases in the system PbO - TiO<sub>2</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*, 6 (1971), 329-339.

- 35 KOSEC, M., HOLC, J., MALIC, B., and BOBNAR, V. Processing of high performance lead lanthanum zirconate titanate thick films. *Journal of the European Ceramic Society*, 19 (1999), 949-954.
- 36 FAZZIO, A. and WATARI, K. *Introdução a teoria de grupos*. UFSM, Santa Maria, 1998.
- 37 GUARANY, C. A. *Estudo de transições de fases estruturais nos sistemas PZT e PMN-PT por espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de impedância*. Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.
- 38 EFIMOV, V. V. , KHASANOV, S. S., MAVRIN, B. N. et al. Structure and lattice dynamics in PLZT 8/65/35 ceramics irradiated by high-current pulsed electron beam. *Ferroelectrics*, 302 (2004), 327-333.
- 39 JOSEPH, J., VIMALA, T. M., SIVASUBRAMANIAN, V., and MURTHY, V. R. K. Structural investigations on  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  solid solutions using the X-ray Rietveld method. *Journal of Materials Science*, 35 (2000), 1571-1575.
- 40 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica* , A32 (1976), 751-767.
- 41 DIXIT, A., AGRAWAL, D. C., MOHAPATRA, Y. N., MAJUMDER, S. B., and KATIYAR, R. S. Studies on the dielectric and relaxor behavior of sol-gel derived barium strontium zirconate titanate thin films. *Materials Letters* , 61 (2007), 3685-3688.
- 42 MOURA, F., SIMÕES, A. Z., STOJANOVIC, B. D., ZAGHETE, M. A., LONGO, E., and VARELA, J. A. Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method. *Journal of Alloys and Compounds* , 462 (2008), 129-134.
- 43 RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing and sintering*. Marcel Dekker, New York, 2003.
- 44 V, BIONDO. *Produção e caracterização de nanoplacas metálicas obtidas por moagem de alta energia*. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
- 45 SANTOS, M. A. P. and COSTA, C. A. Planetary milling of silicon carbide powders. *Cerâmica*, 51 (2005), 392-397.

- 46 RIBEIRO, J. P. M. and ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: Estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. *Cerâmica Industrial*, 6 (2011), 7-11.
- 47 RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing and sintering*. Marcel Dekker, New York, 2003.
- 48 PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U. S. Patented 3,330,697. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor (1967).
- 49 SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. *J. Mater. Chem.*, 7 (1997), 1297-1305.
- 50 KAKIHANA, M. Invited review "Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and technology*, 6 (1996).
- 51 RING, T. A. *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. Academic Press Limited, London, 1995.
- 52 ANTONELLI, E. *Deposição de nano partículas de Ba(Ti<sub>0.85</sub>Zr<sub>0.15</sub>)O<sub>3</sub> pela técnica de eletroforese para a fabricação de filmes espessos ferroelétricos sinterizados a laser*. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- 53 CALLISTER, W. D. J. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. LTC- Livros técnicos e científicos editora S. A., Rio de Janeiro, 2002.
- 54 CAMARGO, A. C. *Comparação das características de corpos de alumina, a verde e após sinterização, obtidos pelos processos de prensagem uniaxial, prensagem isostática e prensagem uniaxial e isostática*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares., São Paulo, 1993.
- 55 HALLIDAY, D., RESNICK, R. E., and WALKER, J. *Fundamentos de Física: Gravitação, Ondas e termodinâmica*. Cap. 16. LTC- Livros técnicos e científicos editora, 2012.
- 56 OLIVEIRA, A. R. M. and ZARBIN, A. J. G. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "dip-coating" para deposição de filmes em laboratório. *Química Nova*, 28 (2005), 141-144.
- 57 Araújo, E. B. PZT thin films obtained from oxide precursors. *Journal of materials science letters*, 17 (1998), 833-835.

- 58 SAYER, M. and SREENIVAS, K. Ceramic thin films fabrications and applications. *Science*. 247 (1990), 1056.
- 59 KEIJSER, M. and DORMANS, G. J. M. Chemical vapor deposition of electroceramic thin films. *MRS Bull*, 21 (1996), 37-43.
- 60 SCHWARTZ, Robert W. Chemical solution deposition of perovskite thin films. *Chem. Mater.* (1997), 2325-2340.
- 61 FREIRE, R. L. H. *Síntese e propriedades físicas de filmes ferroelétricos do sistema PLZT*. Unesp, Ilha Solteira, 2012.
- 62 STOJANOVIC, B. D., FOSCHINI, C. R., ZAGHETE, M. A., CILENSE, M., CAVALHEIRO, A. A., PAIVA-SANTOS, C.O., and VARELA, J. A. Microstructure of organometallic derived PLZT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001), 1491-1494.
- 63 CERQUEIRA, M., NASAR, R. S., LEITE, E. R., LONGO, E., and VARELA, J. Synthesis and characterization of PLZT (9/65/35) by the Pechini method and partial oxalate. *Materials Letters*, 35 (1998), 166-171.
- 64 PLONSKA, M., PISARSKI, W. A., WODECKA-DUS, B., and CZEKAJ, D. The influence of fabrication conditions on the physical properties of PLZT: Nd<sup>3+</sup> ceramics. *Archives of metallurgy and materials*, 58 (2013), 1365-1369.
- 65 ARAUJO, E. B. and EIRAS, J. A. Ferroelectric Thin Films Using Oxides as Raw Materials. *Materials Research*, 2 (1999), 17-21.
- 66 ARAUJO, E. B., NAHIME, B. O., MELO, M., DINELLI, F., TANTUSSI, F., and BASCHIERI, P. Processing and structural properties of random oriented lead lanthanum zirconate titanate thin films. *Materials Research Bulletin*, 61 (2015), 26-31.
- 67 MELO, M., ARAUJO, E. B., SHVARTSMAN, V. V., SHUR, V. Y., and KHOLKIN, A. L. Thickness effect on the structure, grain size, and local piezoresponse of self-polarized lead lanthanum zirconate titanate thin films. *Journal of applied physics*, 120 (2016).
- 68 ARAUJO, E. B., LIMA, E. C., BDIKIN, I. K., and KHOLKIN, A. L. Thickness dependence of structure and piezoelectric properties at nanoscale of polycrystalline lead zirconate titanate thin films. *Journal of applied physics*, 113 (2013).

- 69 RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure. *Acta Crystallography*, 22 (1967), 151-151.
- 70 RIETVELD, H. M. A prolife refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2 (1969), 65-71.
- 71 YOUNG, R..A. *Introduction to the rietveld method*. Oxford Science Publications, Oxford, 1993.
- 72 HALLIDAY, D., RESNICK, R. E., and WALKER, J. Fundamentos de Física. In *Gravitação, Ondas e Termodinâmica*. JC.
- 73 DEDAVID, B. A., GOMES, I. C., and MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Edipucrs, Porto Alegre, 2007.
- 74 CARTER, C. B. and WILLIAMS, D. B. *Transmission electron microscopy*. Springer Science, New York, 2016.
- 75 GARNIER , P., MOREAU, J., and GAVARRI, J. R. neutrons, Analyse de rietveld de la structure de  $Pb_{1-x}Ti_xO_{1+x}$  par diffraction des neutrons. *Materials Research Bulletin*, 25 (August 1990), 979-986.
- 76 BYSTROEM, A. The decomposition products of lead peroxide and the oxidation products of lead oxide. *Arkiv foer kemi, Mineralogi och Geologi*, 25 (1945), 1-31.
- 77 HORN, M, SCHWERDTFEGER, C. F., and MEAGHER, E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 136 (1972), 1972.
- 78 HOWARD, C. J., HILL, R. J., and REICHERT, B. E. Structures of the  $ZrO_2$  polymorphs at room temperature by high resolution neutron powder diffraction. *Acta Crystallographica*, 44 (1988), 116-120.
- 79 QUEIROZ, T.B. *Caracterizações estruturais espectroscópicas de cerâmicas ferroelétricas de PLZT dopadas com íons terras raras trivalentes*. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

- 80 ZACHARIASEN, W.H. Die Kristallstruktur der alpha-Modifikation von den Sesquioxiden der seltenen Erdmetalle. ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ). *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie*, 123 (1926), 134-150.
- 81 ZACHARIASEN, W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. I. New structure types. *Acta Crystallographica* (1948), 265-268.
- 82 HUSSAIN, S. K., NAGARAJU, G., PAVITRA, E., RAJU, G. S. R., and YU, J. S.  $\text{La}(\text{OH})_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$ : $\text{Eu}^{3+}$  nanorod bundles: growth mechanism and luminescence properties. *CrysengComm*, 17 (2015), 9431-9442.
- 83 MOURA, J. S., SOUZA, M. O. G, and RANGEL, M. C. Efeito da Adição de Magnésio nas Propriedades Texturais de Catalisadores à Base de Níquel e Óxido de Lantânio. *Revista Matéria*, 12 (2007), 29 - 38.
- 84 MATSUO, Y. and SASAKI, H. Formation of Lead Zirconate-lead titanate solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society* , 48 (june 1965), 289-291.
- 85 GULOY, A. M. and CORBETT, J. D. The synthesis and structure of  $\text{La}_5\text{Pb}_3\text{Z}$ ,  $\text{Z}=\text{N},\text{O}$ . Interstitial derivatives of a  $\text{Cr}_5\text{B}_3$ -type structure. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* (1992), 61-66.
- 86 BYSTROEM , A. The structure of the fluorides and oxifluoride of bivalent lead. *Arkiv foer Kemi, Mineralogi och Geologi*, 24 (1947), 1-18.
- 87 RODERICK, J. H. Refinement of the structure of orthorhombic  $\text{PbO}$  (massicot) by Rietveld Analysis of neutron powder diffraction data. *Acta Crystallographia*, 41 (1985), 1281-1284.
- 88 PERRY, D. L. and WILKINSON, T. J. Synthesis of high-purity alfa-and beta- $\text{PbO}$  and possible applications to synthesis and processing of other lead oxide materials. *Applied Physics A - Materials Science Processing*, 89 (2007), 77-80.
- 89 GALASSI, C., PIAZZA, D., CRACIUN, F., and VERARDI, P. Electrical investigation of sintering factors influence on PLZT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004), 1525-1528.
- 90 PDUNGSAP, L., UDOMKAN, N., BOONYUEN, S., and WINOTAI, P. Optimized conditions for fabrication of La-dopant in PZT ceramics. *Sensors and Actuators*, 122, 250-256.

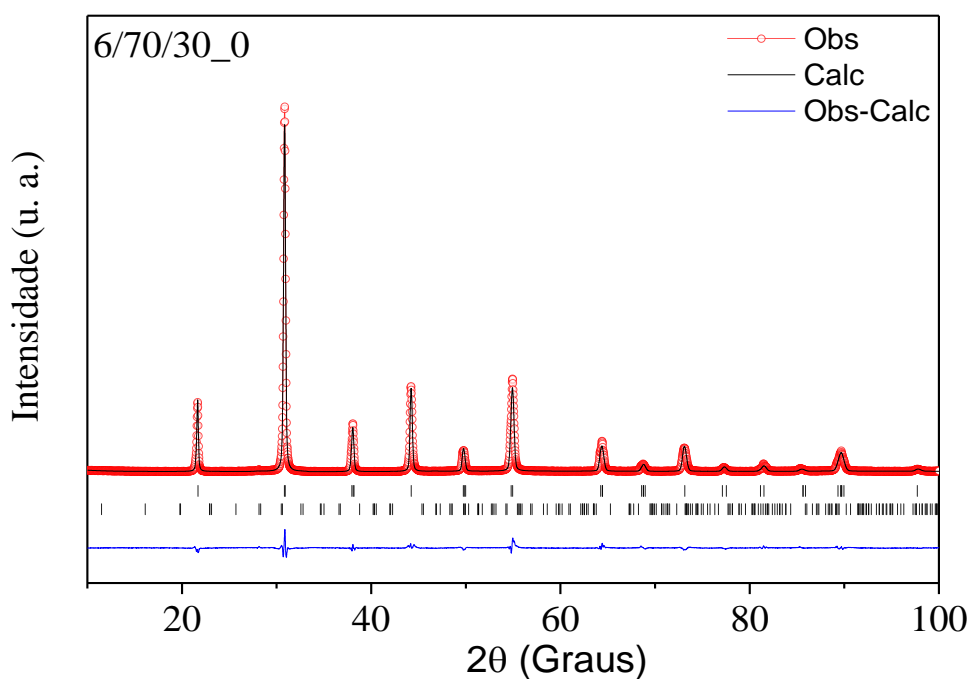


- 91** DELUCA, M., FUKURUMA, H., TONARI, N. et al. Raman spectroscopic study of phase transitions in undoped morphotropic  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ . *Journal of Raman spectroscopy*, 42 (2011), 488-495.
- 92** BUIXADERAS, E., GREGORA, I., KAMBA, S., PETZELT, J., and KOSEC, M. Raman spectroscopy and effective dielectric function in PLZT  $x/40/60$ . *Journal of Physics Condensed Matter*, 20 (2008), 1-10.
- 93** BUIXADERAS, E., GREGORA, I., KAMBA, S., PETZELT, J., and KOSEC, M. Raman spectroscopy and effective dielectric function in PLZT  $x/40/60$ . *Journal of Physics Condensed Matter*, 20 (2008), 1-10.
- 94** KINGON, A. I. and CLARK, J. B. *Journal Americ ceramics Sociedad*, 66 (1983), 253.
- 95** LURIO, A. and BURNS, G. Vibrational modes in  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ceramics. *Journal of Applied Physics*, 45 (May 19754), 1986-1992.
- 96** ZHANG, S., CHENG, X., and ZHANG, Y. In-situ observation on domain switching of PLZT via Raman spectroscopy. *Transactions of nonferrous metals society of china*, 16 (2006), 638-642.
- 97** MARSSI, M. E., FARHI, R., and VIEHLAND, D. A polarized Raman study of the relaxor and ferroelectric states of La-modified lead zirconate titanate ceramics. *Journal applications physics*, 81 (1996), 355-360.
- 98** EFIMOV, V. V., EFIMOVA, E. A., IAKOUBOVSKII, K. et al. EXAFS, X-ray diffraction and Raman studies of  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$  ( $x=0.04$  and  $0.09$ ) ceramics irradiated by high-current pulsed electron beam. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 67 (2006), 2007-2012

## APÊNDICE A – MÉTODO RIETVELD

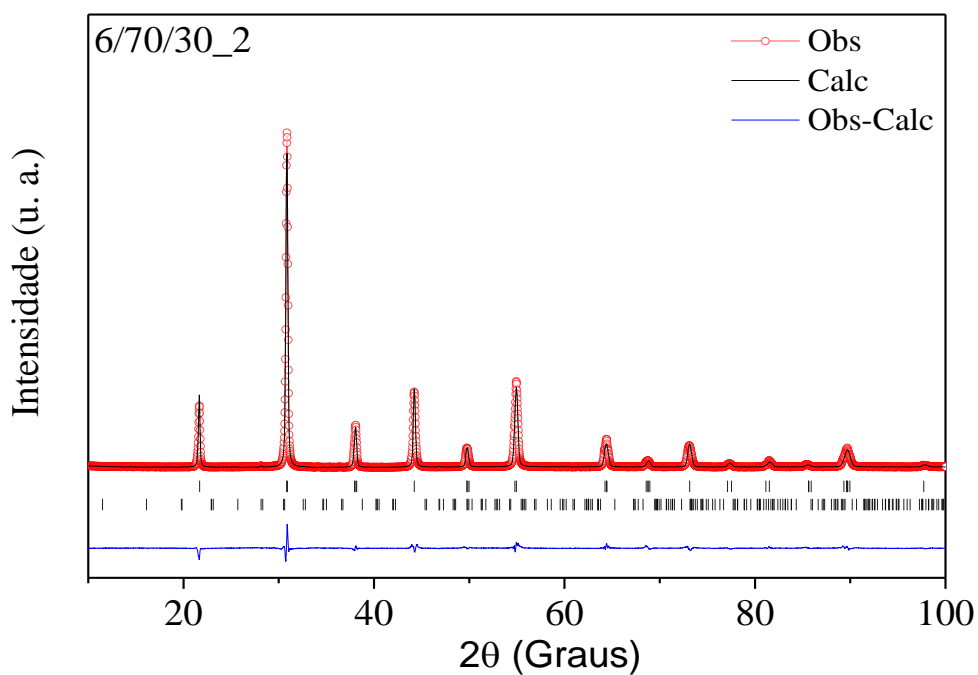
As figuras de 53 a 64 ilustram os resultados de refinamento pelo método Rietveld dos padrões de difração de raios X em temperatura ambiente para os sistemas PLZT 6/70/30 e PLZT 6/53/47. Nestas figuras são ilustrados difratogramas experimentais (com círculos), o perfil calculado (linha contínua) e a diferença entre ambos (abaixo do padrão). As reflexões de Bragg calculadas para ambas as fases se mostram nas linhas verticais.

**Figura 53:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30\_0, na forma de “corpo cerâmico”.



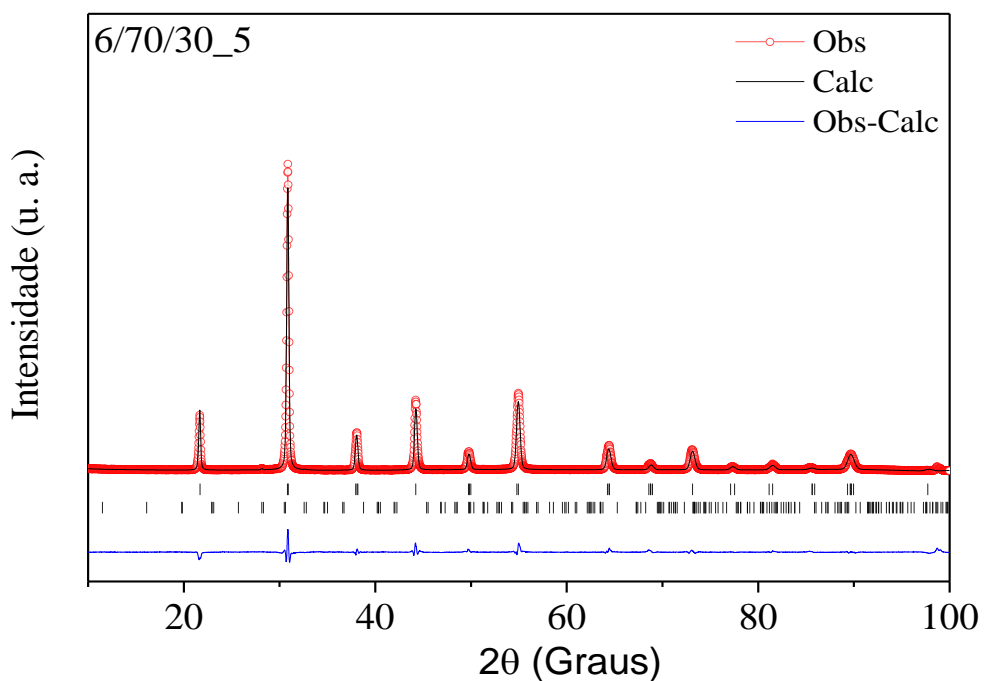
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 54:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30\_2, na forma de “corpo cerâmico”.



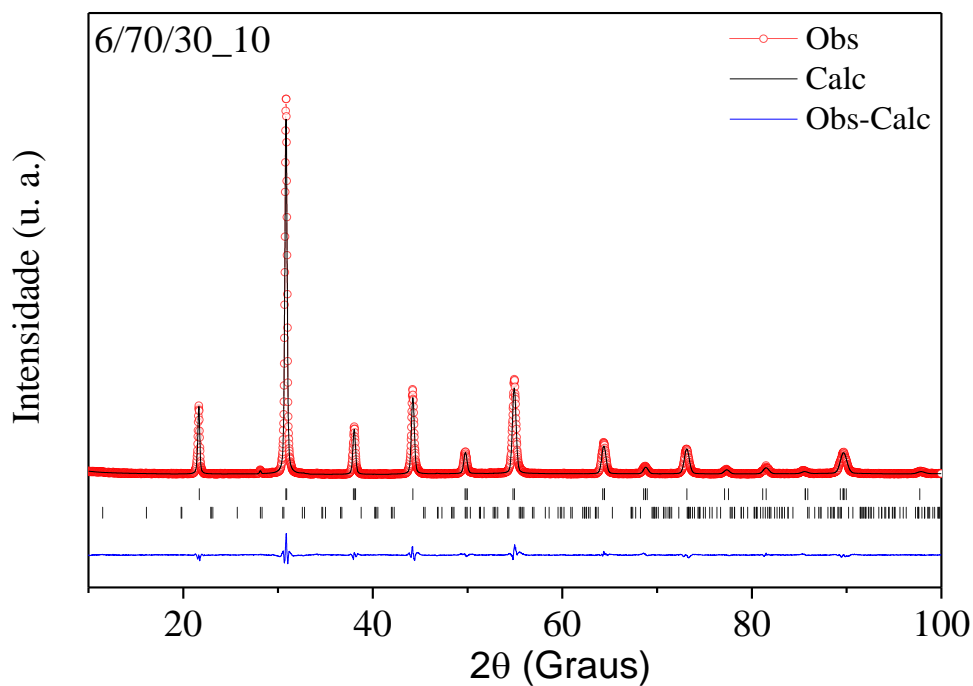
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 55:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30\_5, na forma de “corpo cerâmico”.



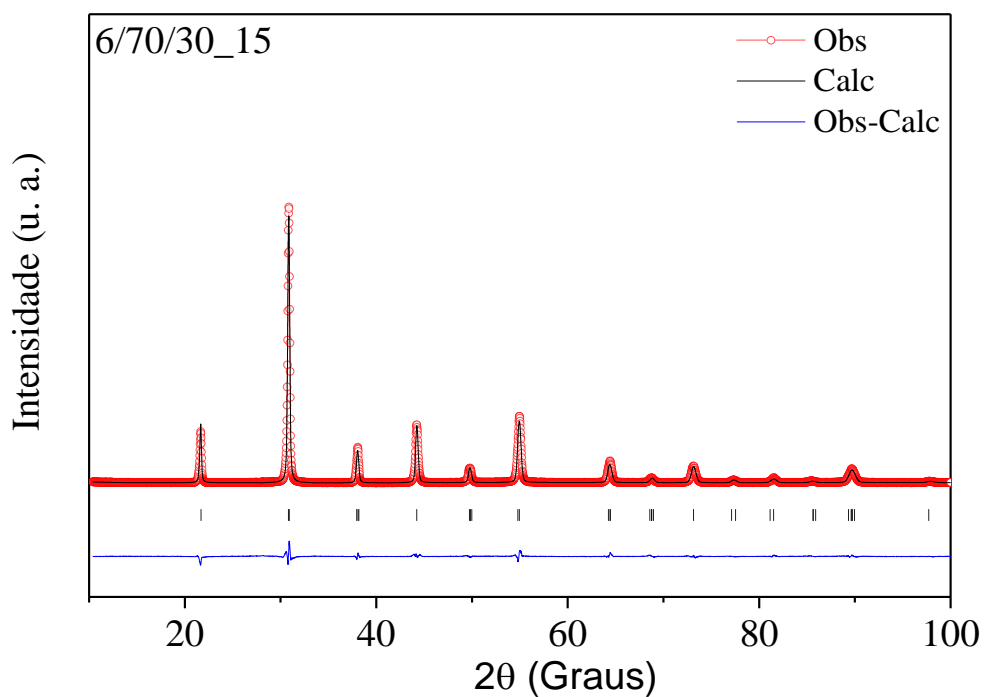
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 56:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30\_10, na forma de “corpo cerâmico”.



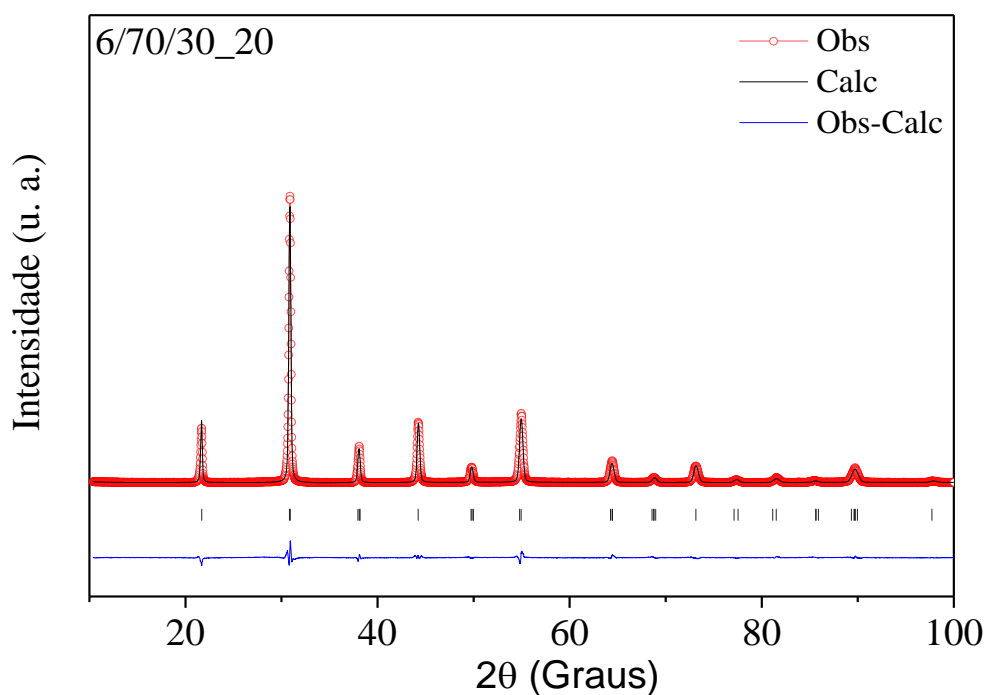
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 57:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30\_15, na forma de “corpo cerâmico”.



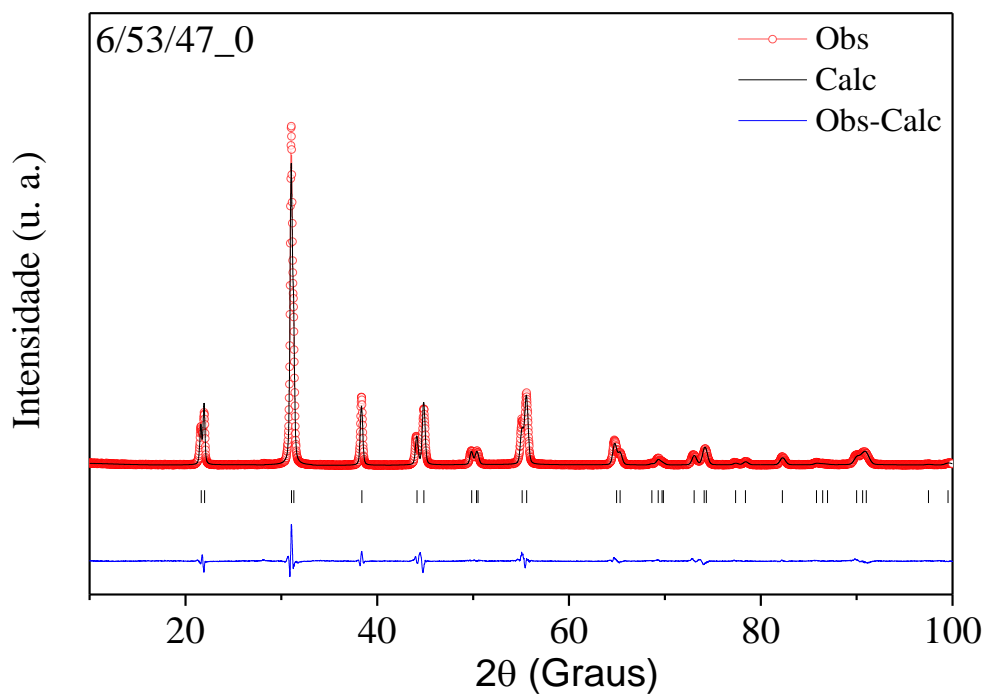
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 58:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/70/30\_20, na forma de “corpo cerâmico”.



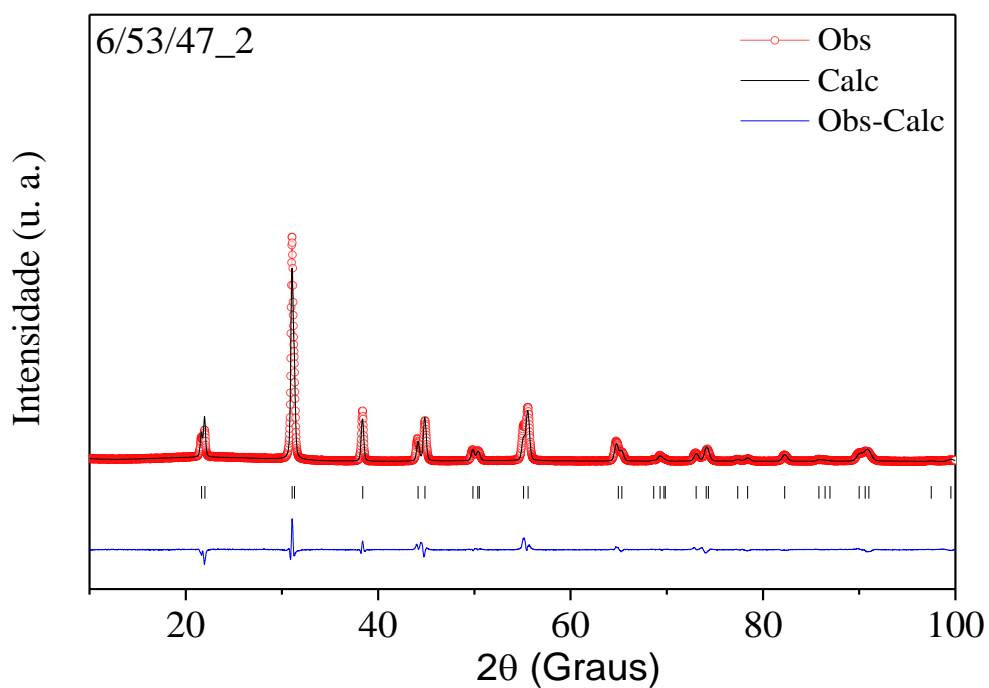
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 59:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47\_0, na forma de “corpo cerâmico”.



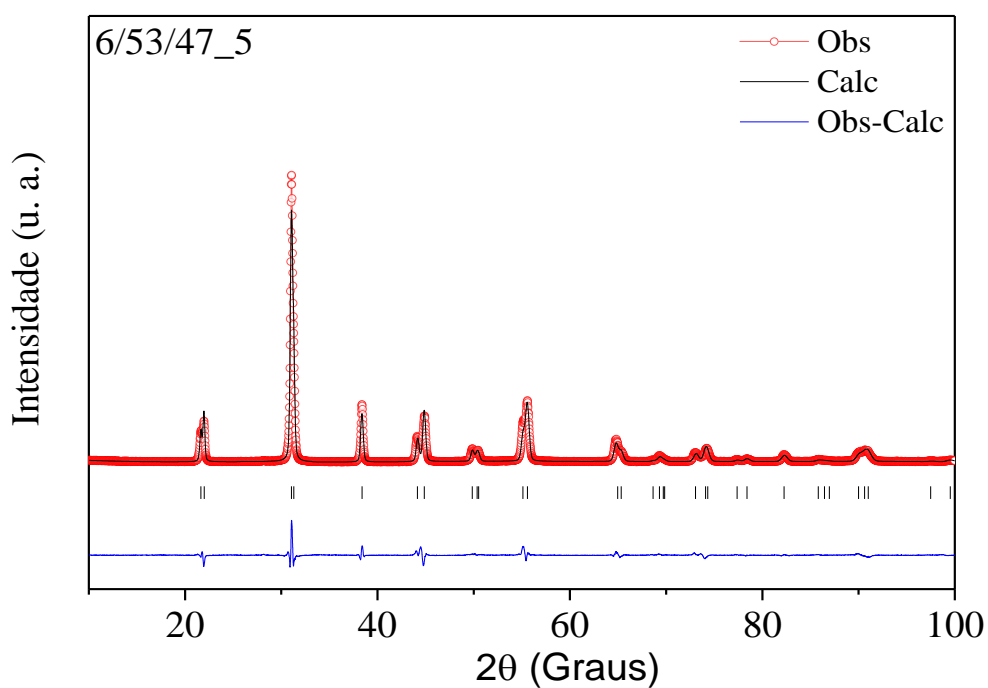
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 60:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47\_2, na forma de “corpo cerâmico”.



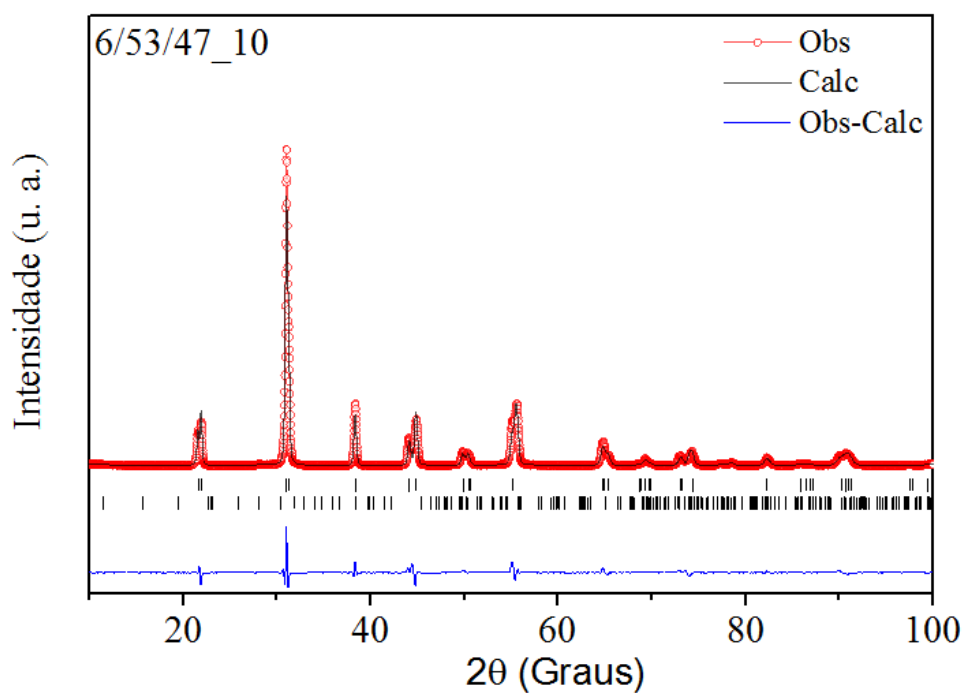
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 61:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47\_5, na forma de “corpo cerâmico”.



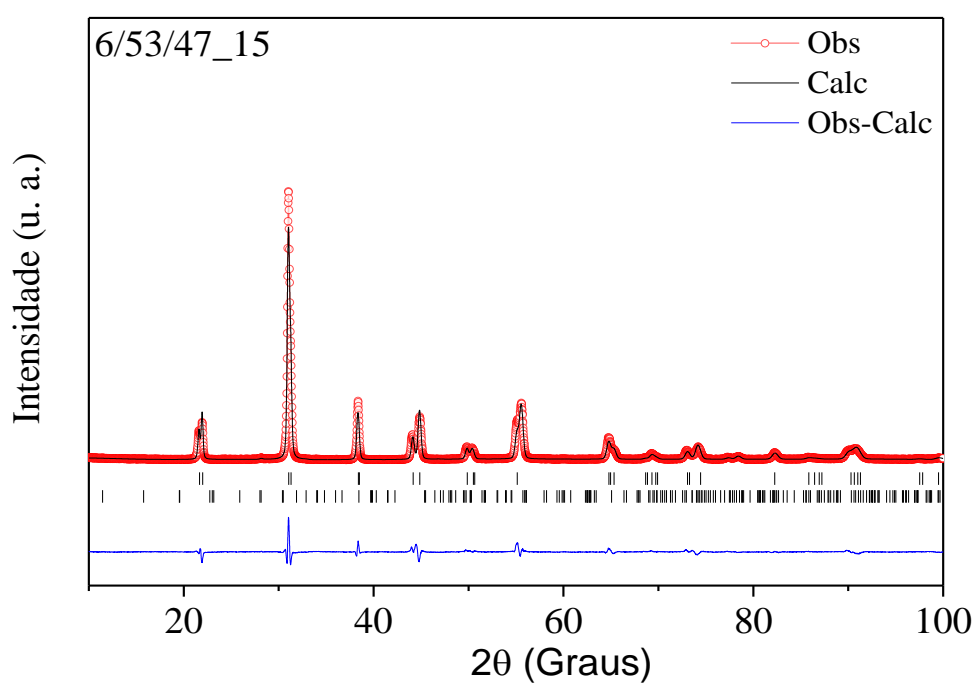
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 62:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47\_10, na forma de “corpo cerâmico”.



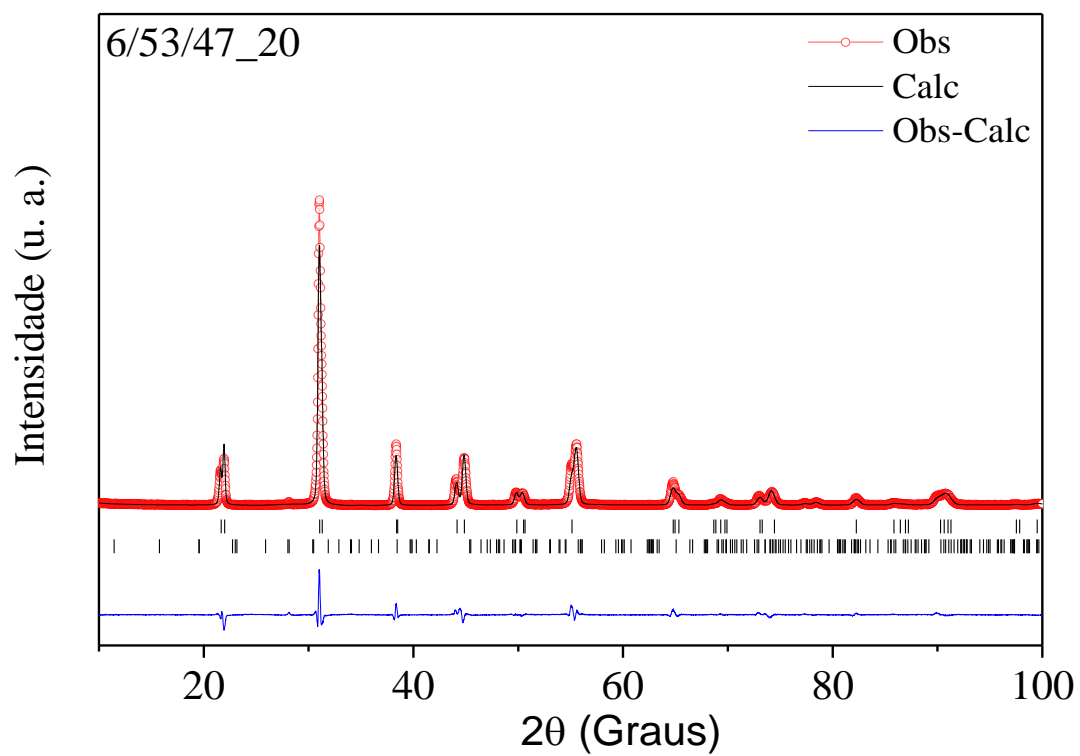
Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 63:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47\_15, na forma de “corpo cerâmico”.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

**Figura 64:** Resultado obtido por refinamento Rietveld para a amostra 6/53/47\_20, na forma de “corpo cerâmico”.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.