

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo será disponibilizado somente a partir de 16/08/2019.



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-precursores 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”⁷⁵ e (II) estrutura “Litargio”⁷⁶. b) Comparação entre o Reagente ZrO₂(V) e o experimental reportado na literatura (IV)⁷⁸. c) comparação entre TiO₂ com estrutura Anatase⁷⁷ e o reagente (VII). d) Comparação entre o reagente La₂O₃ (IX) e difratograma experimental (VIII). 60
- Figura 18:** a) Difração de raios X do reagente La₂O₃ utilizado no preparo dos pós-precursores de PLZT comparado ao padrão de difração experimental do La(OH)₃ reportado do ICSD. b) Padrão de difração do La₂O₃ (ICSD) comparado ao difratograma de raios X do La₂O₃ 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 PbTiO₃. 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 PbTiO₃. 64
- Figura 21:** Difratoograma de raios X dos pós-precursores após 2^a 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° com objetivo de analisar a evolução do excesso de PbO após a 2^o calcinação nas composições 6/70/30 sendo (a) 0%, (b) 2%, (c) 5%, (d) 10%, (e) 15% e (f) 20%. O símbolo α e β refere-se ao PbO com estrutura massicote e litargio, respectivamente. 66
- Figura 23:** Difratoograma dos pós-precursores após 2^a 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

Figura 24: Ampliação da região $2\theta=28^\circ$ a 32° 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 α e β refere-se ao PbO com estrutura massicote e litargio, respectivamente .	68
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%.	69
Figura 26: Ampliação da região $2\theta=26^\circ$ a 32° 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 Pb_2O_3 .	71
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.	74
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.	76
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.	77
Figura 30: Dependência do tamanho médio do grão (ϕ) em função do excesso de PbO nas amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/70/30.	78
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.	81
Figura 32: Componente real da permissividade dielétrica (ϵ') 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
Figura 33: a) Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e b) imaginária (ϵ''), 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
Figura 34: Ciclo de histerese ferroelétrica dos “corpos cerâmicos” do sistema PLZT 6/70/30 e seus respectivos excessos de PbO.	85

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.	86
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%.	87
Figura 37: Ampliação da região $2\theta=26^\circ$ a 32° 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
Figura 38: Fator de tetragonalidade (c/a) para as amostras 6/53/47 e seus respectivos excessos de PbO.	91
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.	93
Figura 40: 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
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.	96
Figura 42: Dependência do tamanho médio do grão (ϕ) em função do excesso de PbO nas amostras em forma de "corpos cerâmicos" do sistema PLZT 6/53/47.	97
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.	100
Figura 44: Componente real a permissividade dielétrica (ϵ') 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
Figura 45: a) Dependência com a temperatura da permissividade dielétrica real (ϵ') e b) imaginária (ϵ''), 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
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.	104

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

Tabela 1: Denominações das composições das amostras sintetizadas e suas respectivas nomenclaturas.	46
Tabela 2: Informações referentes aos reagentes utilizados na síntese dos pós-precusores para cerâmicas e filmes finos do sistema PLZT, pelo método de reação do estado sólido (RES).	46
Tabela 3: Resultados obtidos pelo refinamento estrutural pelo método Rietveld para as amostras de simetria romboédrica do sistema PLZT.	71
Tabela 4: 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
Tabela 5: Valores das densidades aparentes ($\rho_{ap.}$), densidade teórica ($\rho_{teórica}$) e densidade relativa (ρ_r) das amostras com simetria romboédrica.	73
Tabela 6: Valores referentes ao tamanho médio dos grãos para cada composição das amostras com simetria romboédrica.	78
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.	80
Tabela 8: Valor da permissividade dielétrica real (ϵ'_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
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.	86
Tabela 10: Resultados obtidos pelo refinamento estrutural pelo método Rietveld para as amostras de simetria tetragonal do sistema PLZT 6/53/47.	90
Tabela 11: 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
Tabela 12: Valores das densidades aparentes ($\rho_{ap.}$), densidade teórica ($t_{eórica}$) e densidade relativa (ρ_r) das amostras com simetria tetragonal.	92
Tabela 13: Valores referentes ao tamanho médio dos grãos para cada composição das amostras com simetria tetragonal.	97

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.....	99
Tabela 15: Valor da permissividade dielétrica real (ϵ'_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
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.	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 (PbZrO_3)
- PT – Titanato de Chumbo (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 – KH_2PO_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
- PE_{Cubic} – Fase paraelétrica de simetria cúbica
- FE_{Tet} – Fase ferroelétrica com estrutura de simetria tetragonal
- FE_{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^{1,2}, 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 outras³. Em termos de aplicação, os materiais ferroelétricos foram na sua grande maioria primeiramente utilizados em sonares¹, 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 volátil⁴, dispositivos eletro-ópticos⁵, capacitores dielétricos, sensores piroelétricos, transdutores piezoelétricos e muitas outras aplicações⁶, 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, respectivamente⁷.

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 práticas⁸. 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 ótica⁸. Nota-se que a melhora nessas características depende da quantidade de lantânio adicionado⁹ 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 Pb^{2+} . No entanto, é conhecido na literatura que este método promove a reação em temperaturas elevadas (1000–1300°C)¹⁰. 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 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 PbTiO_3 , PZT e PLZT, que é geralmente entre 1100°C e 1300°C¹¹. 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 desejada¹². 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 excesso¹³ 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 sinterização¹¹. Já para materiais ferroelétricos em forma de filmes finos, que contém o íon 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 diferente¹⁴, influenciando na alteração dos parâmetros estruturais e podendo alterar o diagrama de fases do sistema PLZT. Li e colaboradores, estudando filmes finos do sistema PZT¹⁵, 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 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.

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 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 Pb_2O_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 (μm). 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.

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)O₃ 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 ABO₃ compounds similar to PbTiO₃. *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_{1-x}Ti_xO₃ 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 PbZrO₃ and PbTiO₃ (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)O₃ 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_{1-x}Zr_x)O₃ system. *Solid State Commun*, 7 (1969), 41-45.
- 34 HENNINGS, D. The range of existence of perovskite phases in the system PbO - TiO₂ - La₂O₃. *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_{0.85}Zr_{0.15})O₃ 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: Nd³⁺ 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. (La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_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. $\text{La}(\text{OH})_3$: Eu^{3+} and La_2O_3 : 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 Cr_5B_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 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- PbO and possible applications to synthesis and processing of other lead oxide materials. *Applied Physics A - Materials Sciencee 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