



**UFU - Universidade Federal de Uberlândia  
Física Licenciatura - INFIS**

**SUZANA PEREIRA HESSEL**

**Estudo de Transição de Fases em Sistemas PZT Modificados com Terras Raras**

**UBERLÂNDIA-MG  
2017**

**SUZANA PEREIRA HESSEL**

**Estudo de Transição de Fases em Sistemas PZT Modificados com Terras Raras**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Física Licenciatura da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para conclusão do curso.

Orientador: Profº. Dr. José de los Santos Guerra

**UBERLÂNDIA-MG  
2017**

**SUZANA PEREIRA HESSEL**

**Estudo de transição de fases em sistemas pzt modificados com terras raras**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Física da  
Universidade Federal de Uberlândia,  
como requisito parcial para a obtenção  
do título de licenciado em Física.

Prof. Dr. José de los Santos Guerra (orientador)

Prof. Dr. Ricardo Kagimura

Prof. Dr. Djalmir Nestor Messias

14 de julho de 2017

*A vida não é fácil para ninguém. Mas e daí?  
Devemos ter perseverança e acima de tudo  
confiança em nós próprios. Devemos acreditar  
que temos um dom para alguma coisa e que esse  
objetivo deve ser atingido.*

(Marie Curie)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por estar presente em todos os momentos da minha vida, iluminando meus passos e me proporcionando forças.

Ao meus pais, Rosimeire e Ronald pelo enorme cuidado, amor, carinho, apoio, incentivo e pelos valiosos conselhos que me deram durante todo o meu período de estudos.

As minhas irmãs, Raquel, Abigail e Sarah, pelo apoio, companheirismo, conversas e brincadeiras.

Aos meus avós maternos e paternos, em especial a minha querida avó Elivia (*in memorian*) pelos ensinamentos, amor e carinho.

A toda minha família, tias, tios, primos, pelo carinho e apoio.

Ao meu namorado Rafael, pelo carinho, apoio e companheirismo.

Ao profº. Dr.José de los Santos Guerra, pela oportunidade e confiança para desenvolver esse trabalho e pelos ensinamentos, dedicação e paciência na orientação. E ao meu co-orientador profº. Ms. Atair Carvalho pelo auxílio e paciência.

Aos amigos que conheci no decorrer dessa caminhada que contribuíram, direta ou indiretamente, na minha formação, Antoine, Rogério, João Paulo, Analice, Victor (*in memorian*), Wellington, Marcio, Leonardo, Bruno, Matheus, enfim a todos os amigos da turma de 2012 e aos de outras turmas também, pelo companheirismo e auxílio nos estudos.

Aos colegas do Grupo de Ferroelétricos e Materiais Multifuncionais (GFeMM): Atair, Marco Aurélio, Marcos Mariano, Renato, Abrahan, Roney, Ramon e Yosdan.

Aos professores do Instituto de Física (INFIS), em especial do curso de Licenciatura em Física pelos ensinamentos, dedicação e motivação no curso.

Ao órgão de fomento PIBIC/FAPEMIG pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

A todos, muito obrigada.

## RESUMO

Sistemas ferroelétricos têm sido amplamente estudados durante os últimos 40 anos, em razão de suas excelentes propriedades físicas, o que os tornam materiais viáveis para aplicações tecnológicas. Em especial, o sistema (PZT) zirconato titanato de chumbo é um dos materiais ferroelétricos mais investigados devido à sua excelente piezoelectricidade, piroelectricidade e propriedades dielétricas, que de fato pode ser facilmente controlada quando modificado com vários aditivos químicos. Destaca-se entre eles o íon lantâni (La<sup>+3</sup>) por proporcionar algumas características relevantes ao sistema ferroelétrico PZT, tais como um melhor controle nos processos envolvidos para obter cerâmicas altamente densas, redução da dispersão da luz, elevada transparência ótica, entre outras características. Essas propriedades contribuem para o uso do PZT em aplicações específicas, quando modificado com lantâni. O objetivo do presente trabalho é investigar as propriedades físicas das cerâmicas ferroelétricas de PZT modificadas com terras-raras (TR). As características da transição de fase foram estudadas detalhadamente em função da concentração da TR. Em particular, foram analisadas as propriedades ferroelétricas e dielétricas de cerâmicas ferroelétricas (com estrutura perovskita), sinterizadas pelo método cerâmico convencional, com o intuito de investigar as características da transição de fase do sistema PLZT, enfatizando nos principais aspectos da transição de fase difusa (TFD) e verificar a eficiência dos modelos de determinação do parâmetro de difusividade para composição x/70/30 (onde x = 2, 4, 6 e 8% de lantâni).

**Palavras-chave:** Cerâmicas ferroelétricas, Terra- rara, Transição de fase, Difusividade, Comportamento Relaxor

## ABSTRACT

Ferroelectric systems have been widely studied during the last 40 years because of their excellent physical properties, which make them promissory materials for technological applications. In special, the lead zirconate titanate (PZT) system is one of the most investigated ferroelectric materials due to their excellent piezoelectric, pyroelectric and dielectric properties, which indeed can be easily controlled when modified with several chemical additives. It stands out among them the ion lanthanum ( $\text{La}^{+3}$ ) for providing some relevant characteristics to the ferroelectric system PZT, such as better control the processes involved for highly dense ceramics, reducing the scattering of light, high optical transparency, among other features. These properties contribute to use PZT in applications such as lanthanum modified. Such substitutions provide some relevant characteristics for application in specific electro-electronic devices. The objective of the present work is to investigate the physical properties of rare-earth (RE) modified PZT ferroelectric ceramics. The characteristics of the phase transition have been studied in details as a function of the RE content. In particular, have been studied ferroelectric and dielectric properties of ferroelectric ceramics (with perovskite structure), sintered by conventional ceramic method, in order to investigating the transition from PLZT system phase, emphasizing in the main aspects of the diffuse phase transition (DPT), and verify the efficiency to models of determination from diffusivity parameter for composition  $x / 70/30$  (where  $X = 2, 4, 6$  and  $8\%$  lanthanum).

**Keywords:** Ferroelectric ceramics, Rare-earth, Phase transition, Diffusivity, Behavior Relaxor

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação da relação entre os materiais piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos .....	16
<b>Figura 2:</b> Representação esquemática dos macro-domínios ferroelétricos. As regiões dadas pelas trajetórias A- A' representam as paredes de domínios de 90° e a região dada pela trajetória B-B' representa a parede de domínios de 180° .....	17
<b>Figura 3:</b> Curva de histerese típica para um material ferroelétrico, dada pela dependência da polarização com o campo elétrico. ....	18
<b>Figura 4:</b> Representação de uma estrutura perovskita para o PZT com simetria cúbica (fase paraelétrica) .....	20
<b>Figura 5:</b> Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da freqüência para o ferroelétrico normal.....	21
<b>Figura 6:</b> Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para o ferroelétrico relaxor.....	21
<b>Figura 7:</b> Representação dos materiais com propriedades ferroelétricas - a) capacitores; b) memória não-volátil e c) sensor piroelétrico. ....	23
<b>Figura 8:</b> Diagrama de fases do sistema PLZT, representando a diversas aplicações dependendo da composição. ....	24
<b>Figura 9:</b> Equipamentos utilizados na síntese das amostras: a) Moinho de bolas de fabricação no GFEMM, utilizado para a moagem e b) Forno elétrico (marca Fornitec), utilizado no processo de calcinação das amostras. ....	28
<b>Figura 10:</b> Fluxograma referente às etapas envolvidas para obtenção das amostras utilizada neste trabalho.....	29
<b>Figura 11:</b> Esquema de difração de raios-x de um plano cristalino.. .....	30
<b>Figura 12:</b> Esquema do aparato experimental para medidas dielétricas. ....	32
<b>Figura 13:</b> Padrões de difração de raios-x para todas as amostras de PLZT sinterizadas e polidas, indexados com a ficha cristalográfica ICDD 46-0336, para a estrutura romboédrica. ....	33
<b>Figura 14:</b> Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras estudadas.....	34

<b>Figura 15:</b> Dependência com a temperatura da componente real ( $\epsilon'$ ) da permissividade dielétrica em várias frequências para as amostras, PLZT 2,4,6 e 8.....	36
<b>Figura 16:</b> Dependência com a temperatura da componente imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade dielétrica em várias frequências para as amostras, PLZT 2,4,6 e 8 .....	36
<b>Figura 17:</b> Ajuste linear para a equação 1 de Kirillov e Isupov para as amostras, PLZT 2 e 8, a 1kHz.....	37
<b>Figura 18:</b> Ajuste linear para a equação 2 de Clarke, para as amostras, PLZT 2 (a) e 8 (b), a 1kHz. ....	38
<b>Figura 19:</b> (a) Dependência com a temperatura da componente real ( $\epsilon'$ ) da permissividade dielétrica para as amostras, PLZT 2,4,6 e 8. (b) Representação do grau de difusividade ( $\delta\gamma$ ) para x de lantânio, a 1kHz.. ....	39
<b>Figura 20:</b> Mapa Conceitual a respeito dos materiais ferroelétricos .....	45

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Informações referentes aos reagentes utilizados na síntese do sistema PLZT .....	27
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros de difusividade ( $\delta$ e $\delta\gamma$ ), a temperatura de máxima permissividade dielétrica (Tm) e o grau de difusividade ( $\gamma$ ), obtidos por meio do ajuste da curva da permissividade com a temperatura com o uso das equações 1 e 2, para todas as amostras com uma frequência de 1kHz.....	40

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DOS MATERIAIS FERROELÉTRICOS.....</b>	<b>15</b>
1.1. CONTEXTO HISTÓRICO.....	15
1.2. FERROELETRICIDADE.....	16
1.3. DOMÍNIOS E PAREDES DE DOMÍNIOS .....	17
1.4. CURVA DE HISTERESE FERROELÉTRICA .....	18
1.5. ESTRUTURA PEROVSKITA .....	19
1.6. TRANSIÇÃO DE FASES EM FERROELÉTRICOS .....	20
1.7. SISTEMA FERROELÉTRICO – PLZT .....	22
1.8. TRANSIÇÃO DE FASE DIFUSA .....	24
1.9. MODELOS PARA DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE.....	25
1.9.1. Modelo Proposto por Kirillov e Isupov.....	25
1.9.2. Modelo Proposto por Clarke.....	26
<b>2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>27</b>
2.1. SÍNTESE POR REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO .....	27
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	30
2.2.1. Difração de Raio X .....	30
2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	31
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
3.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS .....	33
3.2. PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS.....	34

3.3. RESPOSTA DIELÉTRICA .....	35
3.4. TRANSIÇÃO DE FASE DIFUSA .....	37
<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>41</b>
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>42</b>
<b>6. APÊNDICE .....</b>	<b>45</b>

## INTRODUÇÃO

Desde a descoberta por Valasek das propriedades ferroelétricas em cristais de sal de Rochelle, grande tem sido o interesse da comunidade científica em pesquisas voltadas para o fenômeno da ferroeletricidade, tendo em vista seu grande potencial para aplicações tecnológicas [1,2]. Destaca-se, por exemplo, seu uso em dispositivos eletroeletrônicos tais como capacitores, atuadores eletromecânicos, sensores piroelétricos, memórias não voláteis, entre outros [2,4]. Dentre os materiais ferroelétricos mais estudados, se encontram aqueles baseados no sistema titanato e zirconato de chumbo, que representam uma solução sólida com fórmula química  $Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$  e têm sido amplamente investigados por exibir excelentes propriedades dielétricas, piroelétricas, piezoelétricas e ferroelétricas [3, 4].

No entanto, com intuito de melhorar algumas propriedades para aplicações práticas específicas, o sistema PZT pode ser modificado com terras raras [5]. Em particular, o íon lantânio pode ser utilizado como aditivo em diferentes concentrações para melhorar e otimizar as propriedades do PZT do ponto de vista de aplicação, como por exemplo, para uso em dispositivos tais como capacitores, sensores, atuadores entre outros. [4,6]. As características do sistema PZT modificado com lantânio (PLZT) tornam-se fortemente dependente da razão Zr/Ti revelando múltiplas aplicações para o mesmo sistema (PLZT) dependendo da composição analisada [5]. As propriedades microestruturais revelam características peculiares que apresentam forte dependência com a concentração de lantânio. Essas características afetam o comportamento da transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, podendo ser classificada como ‘normal’ ou ‘relaxora’ [3]. García-Zaldívar e colaboradores estudaram o comportamento dielétrico do sistema PLZT para concentrações de 8% e 10% de lantânio em uma ampla faixa de frequência e temperatura, no intuito de investigar a dinâmica das regiões polares (RPs) considerando um modelo que leva em conta uma função de distribuição de tempo de relaxação para o caráter relaxor [7]. Os resultados apresentaram anomalias em torno de uma temperatura que se corresponde com a temperatura de *freezing* do sistema [3,7]. No entanto, pouco foi abordado em relação à difusividade da transição de fase que é de grande relevância para esse tipo de material.

Nesse sentido, o principal objetivo deste trabalho é investigar detalhadamente as características da transição de fase do sistema PLZT, enfatizando nos principais aspectos da transição de fase difusa (TFD) e verificar a eficiência dos modelos de determinação do parâmetro de difusividade propostos por Kirillov e Clarke, para composição  $x/70/30$  (onde  $x = 2, 4, 6$  e  $8\%$  de lantânio). Nesta pesquisa optou-se por utilizar a composição  $x/70/30$  em razão do sistema PLZT apresentar algumas propriedades físicas particulares em uma faixa de concentrações de lantânio, assim como comportamento “relaxor” e principalmente, transição de fases difusa.

Este trabalho está dividido seguindo a seguinte estrutura:

O capítulo 1 descreve uma fundamentação teórica referente aos materiais ferroelétricos compreendendo o contexto histórico da ferroelectricidade, suas propriedades, características e os fenômenos apresentados por esse tipo de material. Além disso, é abordada a estrutura perovskita, bem como as alterações que nela ocorrem com a influência da temperatura. Em seguida, é apresentada uma breve descrição a respeito do sistema titanato e zirconato de chumbo modificado com lantânio e suas principais aplicações. Por fim, é descrita uma revisão bibliográfica referente à transição de fase difusa (TFD) no qual representa uma transição de fase que se estende em um amplo intervalo de temperaturas distribuído em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ), e os modelos propostos por Kirillov e Clarke para a determinação da difusividade nas amostras.

No capítulo 2, são descritos os procedimentos experimentais utilizados para obtenção das cerâmicas estudadas, compreendendo as etapas de síntese, prensagem e sinterização. Além disso, é apresentada uma breve descrição das técnicas utilizadas na pesquisa para realizar as caracterizações necessárias, tais como, Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os resultados obtidos e as discussões decorrentes serão apresentados no capítulo 3, abordando as propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas e ferroelétricas. A discussão dos resultados está baseada nas teorias correntes abordadas na literatura. O capítulo 4 apresenta as considerações finais da pesquisa. No capítulo 5, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho. Por fim, a seção 6 é referente ao apêndice.

# 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DOS MATERIAIS FERROELÉTRICOS

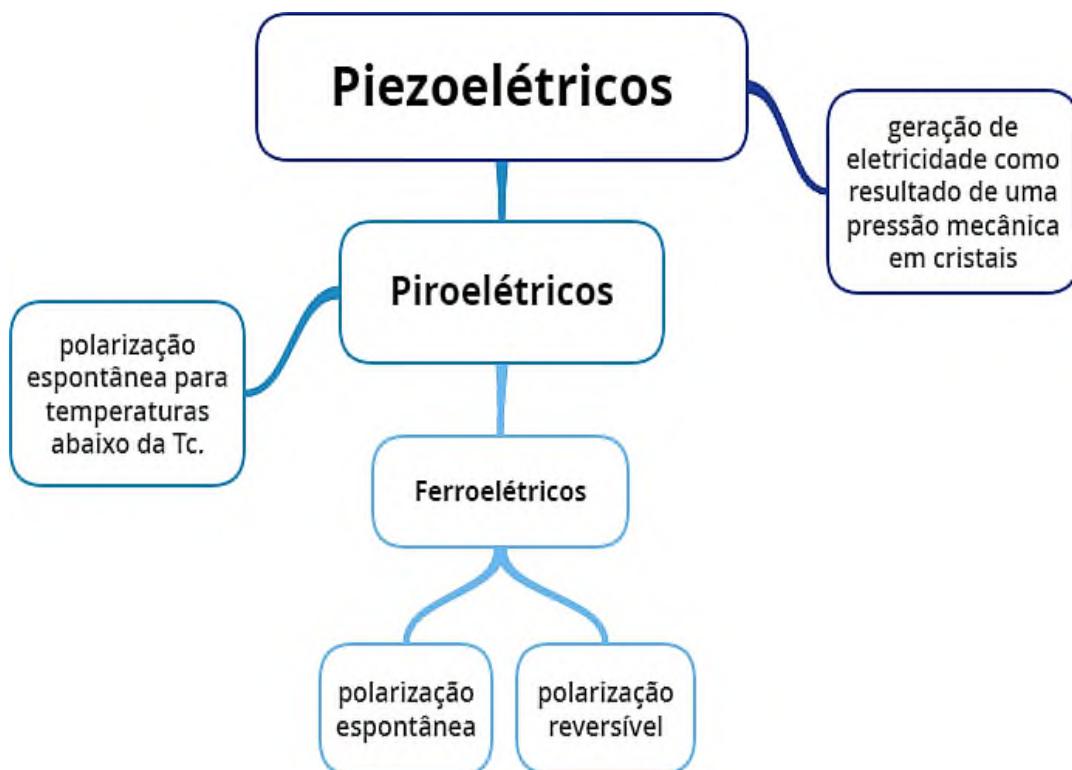
## 1.1. CONTEXTO HISTÓRICO

O fenômeno da ferroeletricidade foi descoberto em 1921 por Joseph Valasek por meio de estudos com cristais de tartarato de sódio e potássio tetrahidratado ( $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ), um composto encontrado na natureza, comumente conhecido como “sal de Rochelle” [4]. Através destes estudos Valasek verificou que a polarização espontânea desse composto podia ser revertida com a aplicação de um campo elétrico externo. Anteriormente à descoberta da ferroeletricidade, a piezoelectricidade já havia sido encontrada em determinados materiais cristalinos [2]. Em 1880, os irmãos Jacques Curie e Pierre Curie verificaram que alguns materiais bem como o sal de Rochelle, o quartzo e a turmalina, exibiam polarização quando uma tensão mecânica era aplicada nesses cristais [4]. Com os avanços nas pesquisas, os irmãos Curie verificaram a existência de materiais piezoeletricos com polarizações dependentes de efeitos térmicos, classificando esses novos tipos de materiais como piroelétricos [8]. Mais tarde, as limitações apresentadas pelo sal de Rochelle, como por exemplo, o surgimento da ferroeletricidade em um intervalo estreito de temperaturas, inviabilizaram sua aplicação prática. Pesquisas estimuladas pela Segunda Guerra Mundial, foram desenvolvidas e levaram à descoberta do titanato de bário ( $BaTiO_3$ ), primeiro material ferroelétrico policristalino que apresenta estrutura perovskita. Já na década de 50, estudos com soluções sólidas de zirconato de chumbo ( $PbZrO_3$ ) e titanato de chumbo ( $PbTiO_3$ ), por Jaffe et. al. [2], resultaram na obtenção de um sistema composto denominado titanato e zirconato de chumbo (PZT), no qual é comumente utilizado com um componente dopante ou modificador, a fim de otimizar suas propriedades básicas para aplicações práticas específicas. [4,5]. Como exemplo, tem-se o sistema titanato e zirconato de chumbo modificado com lantâni (PLZT), amplamente estudado até os dias atuais. Apesar dos materiais ferroelétricos serem estudados desde 1921, ainda existe uma série de propriedades e fenômenos físicos a serem compreendidos. Diante disso, com o intuito de fornecer um suporte teórico para o material estudado, serão apresentados nas próximas seções aspectos relacionados com as propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas e ferroelétricas deste sistema.

## 1.2. FERROELETRICIDADE

A ferroelectricidade é uma propriedade de certos materiais que exibem uma polarização espontânea que pode ser revertida pela aplicação de um campo elétrico externo na direção oposta [1, 2,3]. O termo foi proposto em analogia com o ferromagnetismo em razão das similaridades fenomenológicas, especificamente o ciclo de histerese [4]. O ferromagnetismo já era conhecido quando a ferroelectricidade foi descoberta por Valasek [9]. No entanto, somente na década de 40 que o prefixo “ferro” foi utilizado para descrever o fenômeno, apesar da maioria dos materiais ferroelétricos não possuírem ferro em sua composição [4, 9].

Os materiais ferroelétricos são um subgrupo dos materiais piroelétricos, que por sua vez, são um subgrupo dos materiais piezoelétricos [2,3,4], ou seja, nem todo material piezoelétrico é piroelétrico e nem todo piroelétrico é ferroelétrico, porém todo ferroelétrico possui propriedades tanto piezo como piroelétricas, relação ilustrada na figura 1. Algumas características relacionadas aos materiais ferroelétricos serão apresentadas nas próximas seções.

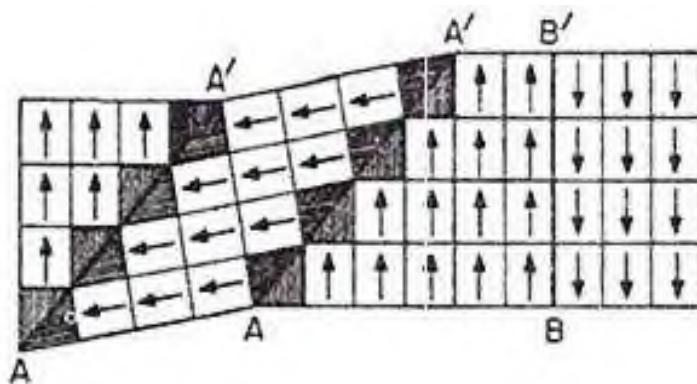


**Figura 1:** Representação da relação entre os materiais piezoelétricos, piroelétricos e ferroelétricos. Fonte:

Elaborada pela própria autora.

### 1.3. DOMÍNIOS E PAREDES DE DOMÍNIOS

Os domínios são regiões cristalinas em que há um padrão de alinhamento preferencial de dipolos orientados em uma dada direção, formando nesta região uma polarização uniforme e constante [3]. 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 [3]. Os domínios, representados na figura 2, 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 [9]. As regiões dadas pelas trajetórias A-A' são as paredes de domínios que separam domínios com polarizações espontâneas orientadas em  $90^\circ$  uma em relação à outra. Por outro lado, a região dada pela trajetória B-B' é representada pela parede de domínio que separa os domínios com polarizações espontâneas orientadas em  $180^\circ$  uma em relação à outra [3,26].



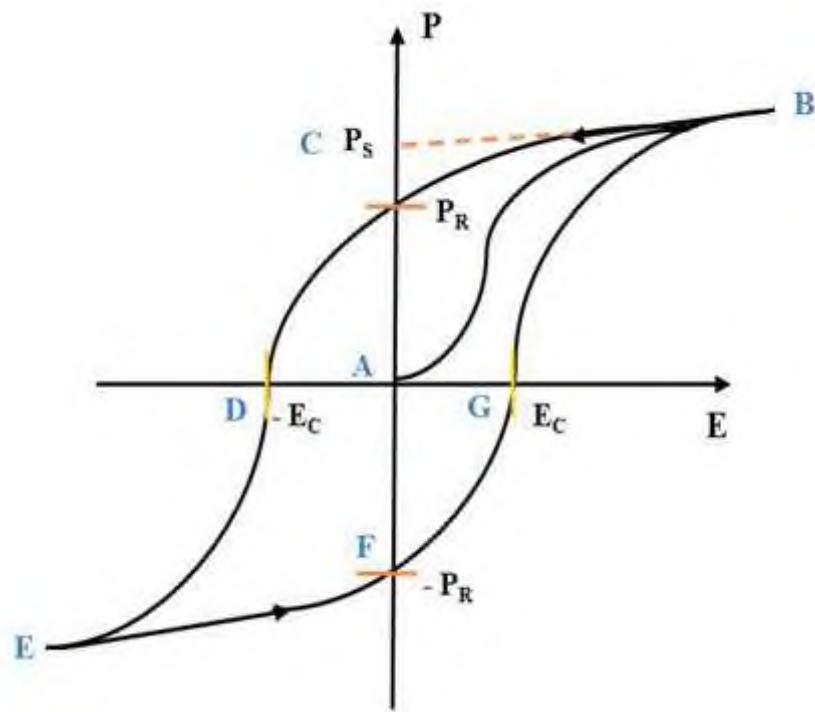
**Figura 2:** Representação esquemática dos macro-domínios ferroelétricos. As regiões dadas pelas trajetórias A-A' representam as paredes de domínios de  $90^\circ$  e a região dada pela trajetória B-B' representa a parede de domínios de  $180^\circ$ . Fonte: XU, 1991.

Normalmente, os materiais ferroelétricos são sinterizados em temperaturas relativamente altas, bem acima da temperatura de Curie. Durante o processo de resfriamento, depois de formada a fase ferroelétrica, os domínios são formados na faixa da temperatura de Curie, região que é dada pela passagem da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica [2, 3].

#### 1.4. CURVA DE HISTERESE FERROELÉTRICA

Os materiais ferroelétricos diferenciam-se dos demais dielétricos polares pelo fato de possuírem uma polarização espontânea e principalmente pela característica de que o vetor polarização pode ser alterado sob a ação de um campo elétrico externo. Diferente dos materiais dielétricos “convencionais”, nos quais a polarização é uma função linear do campo elétrico aplicado, os materiais ferroelétricos são caracterizados por possuir uma dependência não linear entre o vetor polarização e o campo elétrico [3,9].

A curva apresentada pela dependência de  $P$  com  $E$  representa a histerese típica de um material ferroelétrico, ilustrada na figura 3.



**Figura 3:** Curva de histerese típica para um material ferroelétrico, dada pela dependência da polarização com o campo elétrico. Fonte: Elaborado pela própria autora.

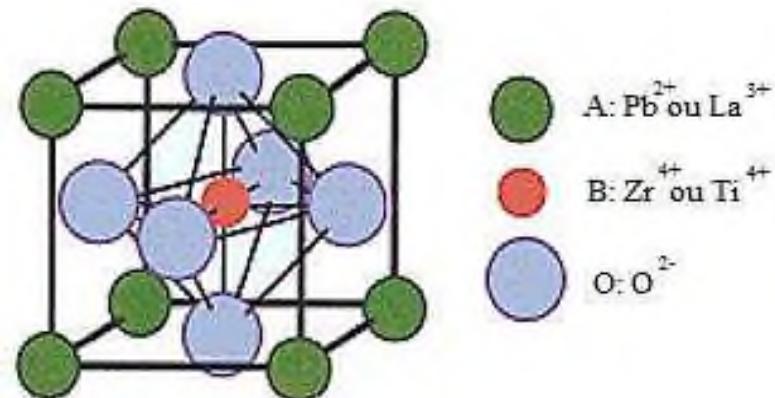
No estado inicial, antes de aplicar o campo elétrico, o material se encontra no estado virgem e os dipolos (ou domínios) estão orientados aleatoriamente, conforme se observa no ponto A [3,9]. Na medida que o campo aumenta, os dipolos (ou domínios) começam se orientar com o campo elétrico aplicado e, portanto, a polarização tende a saturar-se até atingir o campo máximo aplicado. Observa-se no ponto B que todos os dipolos (ou domínios) estão

totalmente orientados na direção do campo elétrico. Quando o campo é reduzido a zero, a maioria dos dipolos permanecem alinhados no sentido positivo do campo e nessas condições o material exibe uma polarização remanescente ( $P_R$ ). Ao extrapolar o trecho de saturação até o eixo da polarização, correspondente ao ponto C, obtém-se a polarização espontânea ( $P_s$ ) do material [3,9,16]. Aplicando-se agora o campo no sentido negativo a polarização chega a zero (como mostrado no ponto D). Esse valor de campo elétrico, para o qual a polarização do material é zero, é chamado campo coercitivo ( $E_c$ ), que representa a energia necessária para despolarizar o material. Aumentando ainda mais a intensidade do campo elétrico no sentido negativo, os dipolos irão alinhar-se completamente na direção do campo, que agora é oposta à direção anterior. Isto se observa claramente no ponto E. Invertendo novamente a direção do campo elétrico, passamos novamente pelo ponto de polarização remanescente, porém orientada no sentido contrário à anterior (ponto F). Se continuarmos aumentando o campo elétrico o ciclo pode completar-se, passando novamente pelo campo coercitivo, agora na direção positiva do eixo x, onde a polarização é novamente nula, conforme mostra o ponto G [3,9,16].

## 1.5. ESTRUTURA PEROVSKITA

Dentre os materiais ferroelétricos mais estudados se encontram aqueles que apresentam uma estrutura do tipo *perovskita*, com fórmula química geral  $\text{ABO}_3$ , na qual o **sítio A** se refere aos íons, por exemplo terras raras, que ocupam os vértices do cubo e possuem maior raio iônico quando comparados com os íons do **sítio B**, que são, por exemplo metais de transição, que por sua vez, estão localizados no centro da estrutura e são os que sofrem o deslocamento, dando origem à ferroeletricidade [2,3,4]. Já o **sítio O** representa os íons de oxigênio localizados nas faces do cubo, formando uma estrutura na forma de um octaedro com os átomos do sítio B no centro. Quando o íon B se desloca do centro, a estrutura sofre uma deformação, ou seja, deixa de ser centrossimétrica (fase paraelétrica) e passa a ser não-centrossimétrica (fase ferroelétrica) com momento de dipolo resultante diferente de zero [3,4]

A estrutura perovskita pode ser encontrada com algumas simetrias de rede, tais como cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica ou monoclínica [2,3,4]. Na fase ferroelétrica o material pode apresentar, por exemplo, as simetrias tetragonal e romboédrica. Por outro lado, na fase paraelétrica o material apresenta simetria cúbica, como representa a figura 4, para o PZT.

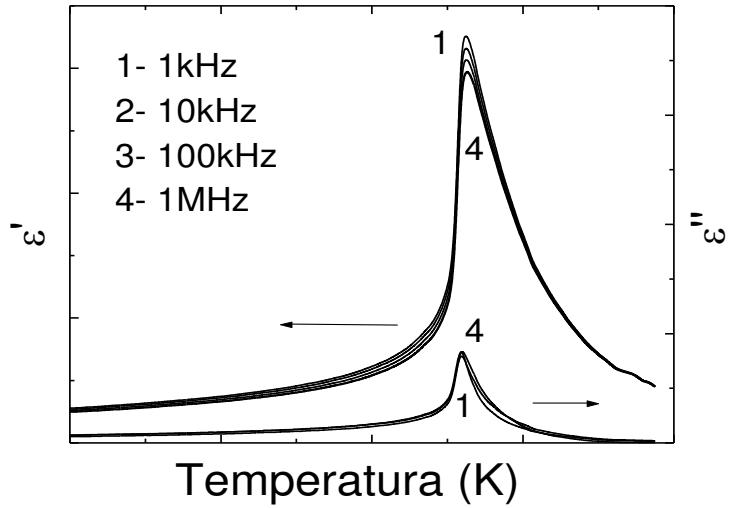


**Figura 4:** Representação de uma estrutura perovskita para o PZT com simetria cúbica (fase paraelétrica). Fonte:  
Adaptado de Haertling, 1999.

## 1.6. TRANSIÇÃO DE FASES EM FERROELÉTRICOS

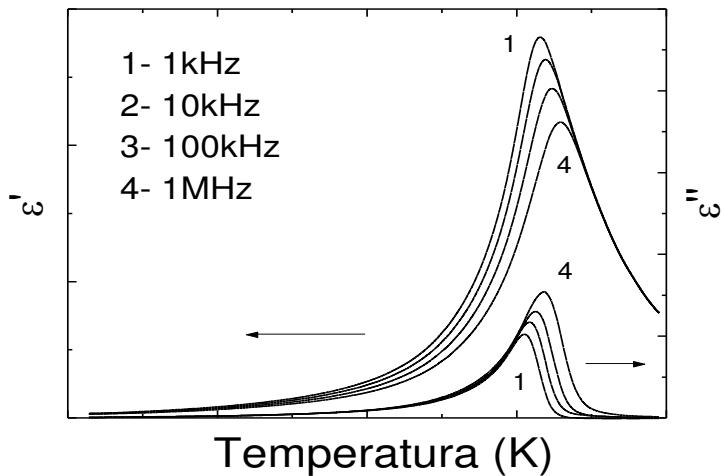
Os materiais ferroelétricos sofrem uma transição de fases que corresponde a uma mudança na simetria da célula unitária. Essa transição ocorre em temperaturas características e é seguida pela amplitude da polarização elétrica e/ou a modificação da orientação. O ponto de Curie ou temperatura de Curie ( $T_c$ ) representa a temperatura em que o material ferroelétrico sofre uma transição estrutural da fase não centrossimétrica (ferroelétrica) para a fase centrossimétrica (paraelétrica) em  $T > T_c$ , como comentado na seção anterior. A permissividade dielétrica tem seu valor máximo no ponto de Curie. Já acima da  $T_c$ , o material é paraelétrico, não exibe ferroeletricidade [2,3].

Esses tipos de materiais podem ser classificados de acordo com as características da transição de fase em ‘normais’ e ‘relaxores’ [10,11]. Os ferroelétricos ‘normais’ são caracterizados por uma transição de fases ferroelétrica-paraelétrica bem definida em  $T_c$ . Com o aumento da temperatura, da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, a curva da permissividade dielétrica em função da temperatura apresenta uma anomalia com um pico muito bem definido em  $T_c$ , como representado na figura 5. Outra característica dos ferroelétricos ‘normais’ é que a temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ) não depende da frequência do campo elétrico aplicado [12].



**Figura 5:** Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da freqüência para o ferroelétrico normal. Fonte: Adaptado de Lente, 2004.

Por outro lado, os ferroelétricos ‘relaxores’ apresentam algumas características peculiares que os distinguem fortemente dos ferroelétricos ‘normais’ [12]. Uma característica interessante nestes materiais é que a curva de permissividade dielétrica com a temperatura exibe uma forte dependência com a frequência do campo elétrico aplicado, que se torna mais evidente para temperaturas abaixo de  $T_m$ , com um forte deslocamento da mesma para temperaturas mais altas com o aumento da frequência (figura 6 ) [12]. Outra característica destes materiais é a presença da chamada transição de fase difusa (TFD), caracterizada por um aumento na largura do pico em relação aos ferroelétricos ‘normais’ [3,4], que é o principal foco deste trabalho.



**Figura 6:** Componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da freqüência para o ferroelétrico relaxor. Fonte: Adaptado de Lente, 2004.

Tentativas em explicar o fenômeno relaxor surgiram nos últimos anos, embora ainda não seja bem compreendido. Uma das teorias mais aceitas é as existências de Nano-Regiões Polares (NRPs), as quais possuem diferentes volumes [7] e orientações da polarização [10]. 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 [11]. No entanto, este assunto

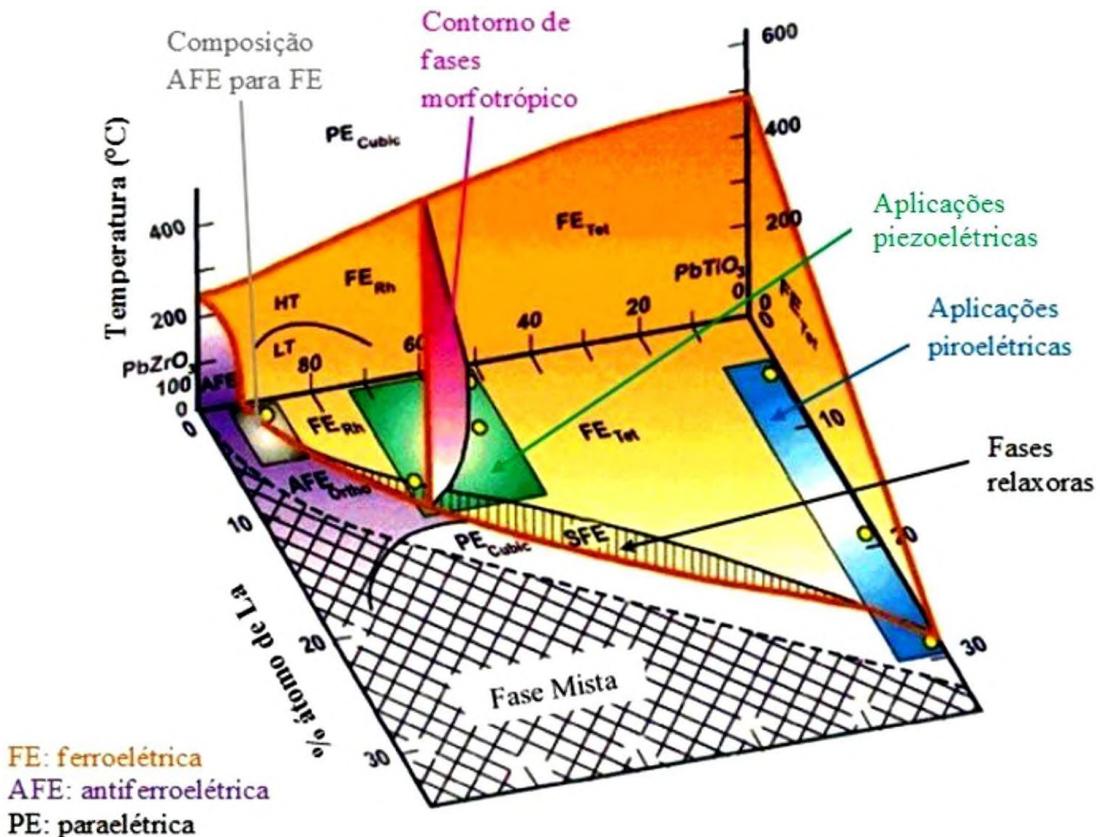
### 1.7. SISTEMA FERROELÉTRICO – PLZT

Com o propósito de melhorar algumas propriedades para aplicações tecnológicas específicas, o sistema PZT pode ser modificado com terras raras como o íon lantânia ( $\text{La}^{+3}$ ) que se destaca como modificador entre vários aditivos por proporcionar algumas características relevantes ao sistema ferroelétrico PZT, tais como um melhor controle nos processos envolvidos para obter cerâmicas altamente densas, redução da dispersão da luz, entre outras características [1,4,5,6]. Quando modificado com lantânia, o sistema PZT apresenta algumas propriedades físicas próprias em uma faixa de concentrações de lantânia, assim como comportamento relaxor. A adição do lantânia na estrutura do PZT tem melhorado algumas propriedades básicas do material, tais como o alargamento do ciclo de histerese, diminuição do campo coercitivo ( $E_c$ ), aumento da constante dielétrica, comportamento difuso da transição de fase, entre outros [3,6,13]. Dependendo da composição, o PLZT (titanato zirconato de chumbo modificado com lantânia) apresenta uma propriedade específica apropriada para uma determinada aplicação. Relacionado com essas propriedades, o sistema ferroelétrico PLZT tem sido amplamente estudado e utilizado em várias aplicações tecnológicas, tais como dispositivos de memória ferroelétrica de acesso aleatório (FeRAM), memória de acesso aleatório dinâmico (DRAM), detectores de infravermelho, capacitores dielétricos, sensores, janelas ópticas, atuadores, etc [1,2,3,4]. A figura 7, representa algumas das aplicações citadas [15].



**Figura 7:** Representação dos materiais com propriedades ferroelétricas - a) capacitores; b) memória não-volátil e c) sensor piroelétrico. Fonte: Adaptado do site GFeMM.

A figura 8 ilustra o diagrama de fases do sistema PLZT, apresentando suas diversas aplicações dependendo da composição analisada. Como pode ser observado na figura 8, a solubilidade do lantânia depende da razão Zr/Ti [4,5,6]. A área de cor laranja representa as fases ferroelétricas com estrutura tetragonal (FETet) e romboédrica (FERh). Em roxo é apresentada a fase anti-ferroelétrica de estrutura ortorrômbica (AFEOrtho) e a área na cor branca representa a fase paraelétrica de simetria cúbica. 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. 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) [4]. Por último, o excesso de concentração de lantânia em uma determinada composição de Zr/Ti resulta na formação de fases mistas, geralmente  $La_2Zr_2O_7$  e  $La_2Ti_2O_7$ , região está demarcada por linhas cruzadas no diagrama de fases [4,16]. No caso desta pesquisa, as amostras se enquadram na área de aplicações piezoelétricas com fase ferroelétrica estrutura romboédrica (FERh).



**Figura 8:** Diagrama de fases do sistema PLZT, representando a diversas aplicações dependendo da composição.

Fonte: Silva, 2013.

### 1.8. TRANSIÇÃO DE FASE DIFUSA (TFD)

A transição de fase difusa (TFD) representa uma transição de fases que se estende em um amplo intervalo de temperaturas distribuído em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ). Dentro desse intervalo, os materiais ferroelétricos têm suas propriedades físicas intensificadas, o que os torna altamente visados para aplicações tecnológicas. [17,18]. No intuito de explicar as anomalias apresentadas pelos ‘relaxores’, em especial a TFD, vários modelos têm sido reportados na literatura. Uma característica comum desses modelos relaciona a transição de fase difusa a flutuações compostionais relacionadas com heterogeneidade química [2,3,11]. Essa heterogeneidade é decorrente da concorrência de íons diferentes que tendem a ocupar o mesmo sítio cristalográfico, resultando no surgimento de difusividade. Desta forma, as regiões polares (RPs), com diferentes composições, possuiriam diferentes  $T_{Cs}$  [13,17]. Do ponto de vista tecnológico sistemas ‘relaxores’ têm encontrado aplicações em uma ampla variedade de dispositivos e têm atraído grande atenção tanto para a

ciência fundamental quanto para a pesquisa de materiais com propriedades únicas. Do ponto de vista científico, além do caráter ‘relaxor’, esses sistemas exibem características singulares para temperaturas em torno da  $T_m$ , sendo caracterizados por um pico mais alargado que dá o caráter difuso da transição [2,3,11].

Assim, na região da TFD, o material se comporta como um sistema que possui regiões ferroelétricas com diferentes  $T_{Cs}$  dentro de um intervalo de temperaturas ao redor de  $T_m$  [18,19,20,21]. É importante ressaltar que todo material ferroelétrico com comportamento relaxor apresenta TFD, porém, nem todo material ferroelétrico que apresenta TFD é relaxor. Informações a respeito do comportamento citado, podem ser obtidas por meio de modelos para determinação da difusividade no material. Tais modelos serão apresentados nas seções a seguir.

## 1.9. MODELOS PARA DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE

### 1.9.1. Modelo Proposto por Kirillov e Isupov

A difusividade de uma transição de fase ferroelétrica pode ser determinada por vários modelos, dentre eles estão o modelo proposto por Kirillov e Isupov e o modelo proposto por Clarke.

O modelo proposto por Kirillov e Isupov [19], considera que as regiões polares (RPs) não possuem a mesma composição química, isto é, existem flutuações compostionais. Porém, não as considera interagentes acima de  $T_m$ . Sendo assim, cada RP sofre uma transição de fase em uma dada temperatura dentro de um intervalo de temperaturas tomado ao redor de  $T_m$ .

Os autores desse modelo verificaram que essa descrição não consegue representar de modo satisfatório os resultados observados experimentalmente, em razão de algumas limitações apresentadas por esse modelo, como por exemplo, o fato da interação entre as RPs não ser considerado. Além disso, esse modelo se revela altamente dependente da frequência analisada e ainda não faz distinção entre compostos e soluções sólidas [20,21].

A equação 1, proposta por Kirillov e Isupov, é uma distribuição Gaussiana, na qual fornece uma dependência quadrática entre o inverso da permissividade dielétrica ( $\varepsilon$ ) e a temperatura ( $T$ ), sendo  $\delta$  o parâmetro que caracteriza a difusividade da transição de fase, dando informações a respeito da largura da transição,  $\varepsilon_m$  é a permissividade dielétrica máxima e  $T_m$  se refere a temperatura de máxima permissividade dielétrica.

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{1}{2\varepsilon_m\delta^2} (T - T_m)^2 \quad \text{equação 1.}$$

### 1.9.2. Modelo Proposto por Clarke

Uma equação mais geral, que considera a presença de regiões polares (RPs) interagentes a temperaturas superiores a  $T_m$ , foi proposta por Clarke [22], tornando a relação  $1/\varepsilon$  vs.  $T$  dependente de um parâmetro  $\gamma$  que toma valores entre 1 e 2 (equação 2).

Quando  $\gamma = 2$  a transição é “completamente” difusa; quando  $1 < \gamma < 2$  a transição é “parcialmente” difusa, e quando  $\gamma = 1$ , a transição de fase é ‘normal’, onde a lei de Curie-Weiss para a dependência da permissividade dielétrica com o inverso da temperatura é obedecida.

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{1}{2\varepsilon_m\delta_\gamma^2} (T - T_m)^\gamma \quad (1 \leq \gamma \leq 2) \quad \text{equação 2.}$$

Além disso, equação 2 possui a grande vantagem de apresentar resultados independentes da frequência analisada, figurando ainda como a única aproximação existente na literatura que é capaz de ajustar as curvas de  $\varepsilon'$  vs  $T$  na região de dispersão dielétrica, ou seja, em torno de  $T_m$  [20,21]. A permissividade dielétrica extremamente elevada observada em relaxores nas proximidades da TFD os torna excelentes materiais para aplicações em dispositivos como capacitores cerâmicos multicamadas, sensores, atuadores, entre outros. A permissividade dielétrica também é um dos parâmetros que contribuem para um excelente desempenho piezoelétrico, piroelétrico e eletro-óptico de materiais ferroelétricos relaxores [18,24].

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. SÍNTESE POR REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO

As amostras cerâmicas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho foram sintetizadas pelo método de reação do estado sólido (RES). O método RES consiste na mistura de reagentes em estado sólido, os quais podem ser de diferentes compostos (óxidos, carbonatos ou nitratos), tendo como etapas básicas a moagem, prensagem, calcinação e sinterização [25]. Para a síntese das cerâmicas de PLZT foram utilizados reagentes óxidos de alta pureza (representados na tabela 1), e misturados seguindo a razão estequiométrica La/Zr/Ti=x/70/30 (onde  $x=2, 4, 6$  e  $8$ ).

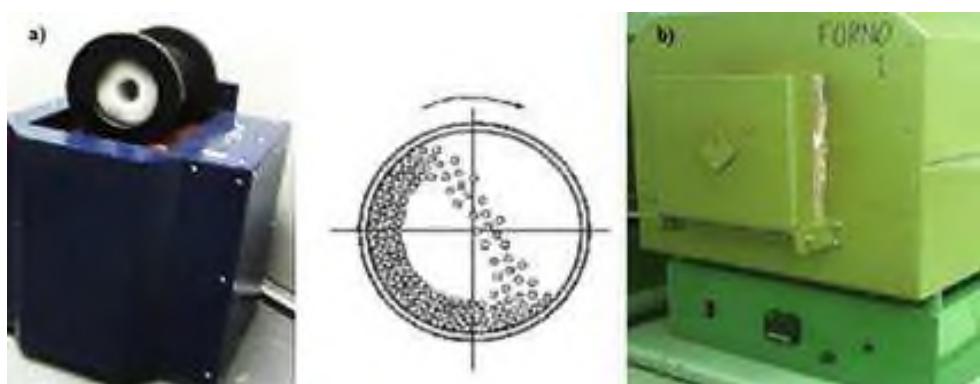
**Tabela 1:** Informações referentes aos reagentes utilizados na síntese do sistema PLZT.

Reagentes	Fórmula Química	Massa Molar	Marca	Pureza
<b>Óxido de Chumbo</b>	$PbO$	223,1994 (g/mol)	Vetec	99 %
<b>Óxido de Zircônio (IV)</b>	$ZrO_2$	123,2228 (g/mol)	Riedel-de-Haën	100 %
<b>Óxido de Titânio (IV)</b>	$TiO_2$	79,8658 (g/mol)	Lanfan	99,8 %
<b>Óxido de Lantânia (III)</b>	$La_2O_3$	325,8092 (g/mol)	Vetec	99,99 %

Fonte: Silva, 2013.

Neste estudo, empregou-se a moagem mecânica, com o uso de um moinho de bolas, ilustrado na Figura 9a, por 12 horas tendo como objetivo a homogeneização e a diminuição do tamanho das partículas dos reagentes utilizados [24]. Bolas de alumina com 8mm de diâmetro foram usadas como agente de moagem na proporção de 20:1 (massa das bolas: massa dos reagentes). Após a moagem, foi fornecido ao sistema energia térmica para se obter o “pó-calcinado” por interdifusão dos íons. Posteriormente a mistura foi seca a 100 °C em uma

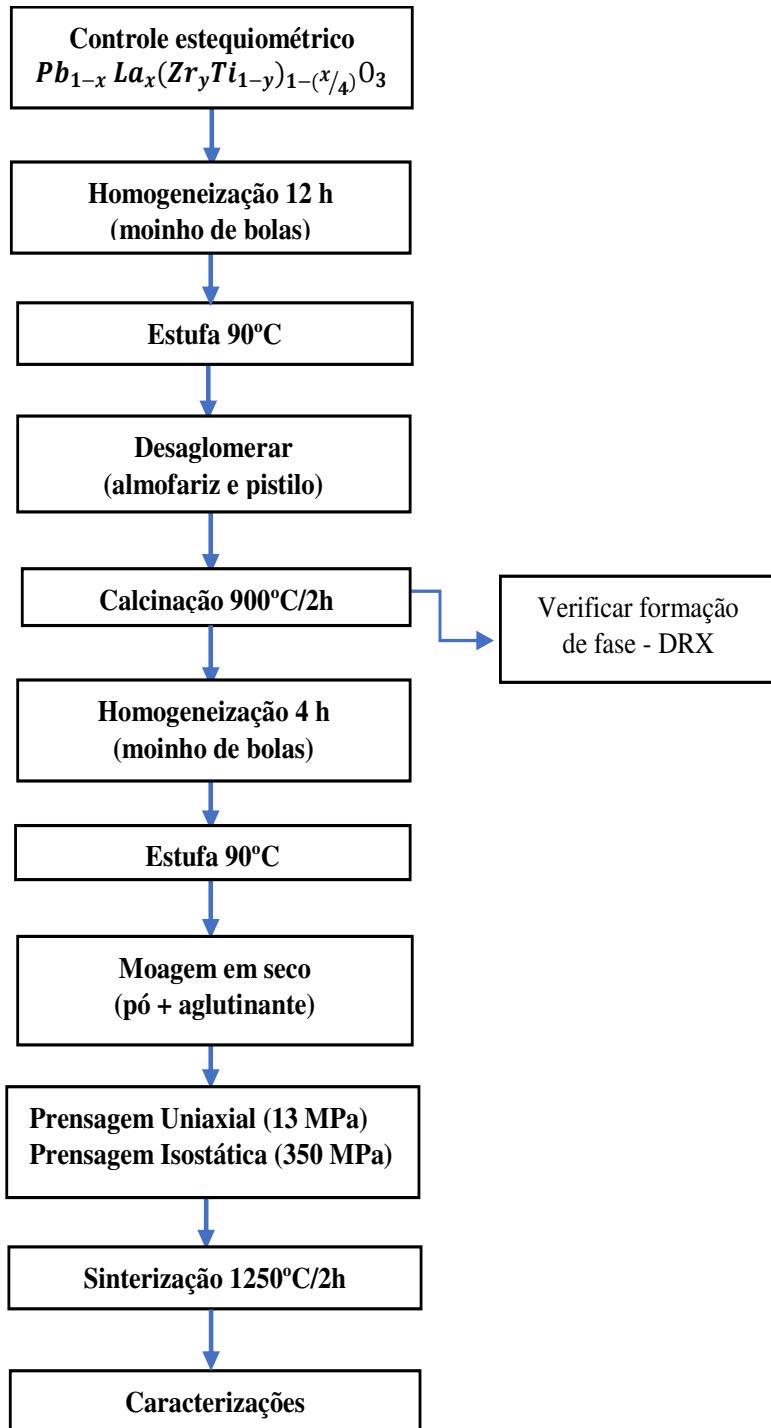
estufa. Antes do processo de calcinação, realizou-se a Análise Térmica Diferencial (DTA) nos pós-precursores, definindo assim a temperatura de calcinação e sinterização. Para realizar o processo de calcinação os pós-precursores foram colocados em um cadiño de alumina com tampa e levados ao forno (Figura 9b), seguindo uma rampa de aquecimento com taxa de 5 °C/min e uma temperatura de 900°C por 2 horas.



**Figura 9:** Equipamentos utilizados na síntese das amostras: a) Moinho de bolas de fabricação no GFEMM, utilizado para a moagem e b) Forno elétrico (marca Fornitec), utilizado no processo de calcinação das amostras.

Fonte: Adaptado de Silva, 2013.

Em seguida, foi feita a conformação dos pós calcinados em corpos cerâmicos, por meio da prensagem, dividida em duas etapas: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. Na prensagem uniaxial, a pressão é aplicada somente na direção vertical com uma pressão de 13 MPa por 5 minutos. A pressão é retirada, obtendo uma amostra de forma geométrica cilíndrica. Já na prensagem isostática a pressão aplicada foi de 350 MPa por 7 minutos [16]. Por fim, a amostra foi submetida ao processo de sinterização em altas temperaturas para remoção da porosidade, a fim de obter corpos cerâmicos com alta densidade [23]. 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. As amostras foram nomeadas seguindo a nomenclatura PLZT 2/70/30, PLZT 4/70/30, PLZT 6/70/30 e PLZT 8/70/30, para as concentrações de lantâncio  $x = 2, 4, 6$  e  $8$ , respectivamente [16]. Todas as etapas envolvidas no processo de síntese e caracterização estão ilustradas na figura 10.



**Figura 10:** Fluxograma referente às etapas envolvidas para obtenção das amostras utilizadas neste trabalho.

Fonte: Elaborado pela própria autora.

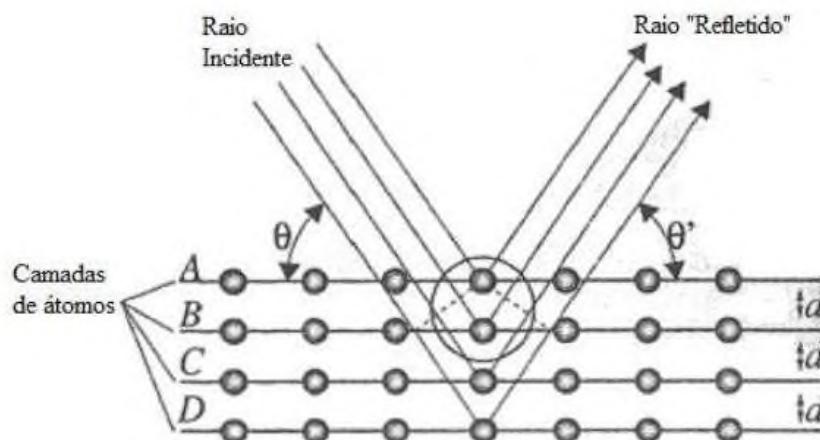
## 2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.2.1. Difração de Raio X

A técnica de Difração de Raios-X (DRX) é utilizada para caracterizar parâmetros estruturais de materiais cristalinos que podem ser: fases formadas, estrutura cristalina, parâmetros de rede, fases secundárias e orientação cristalina [26]. Os raio-X, quando incidem sobre um cristal, geram interferências construtivas e destrutivas no feixe espalhado. Os ângulos nos quais os raios-X são difratados dependem da distância entre planos de átomos ou íons adjacentes. A esse padrão de interferência construtiva e destrutiva dá-se o nome de difração de raios-X (DRX) [27]. As condições necessárias para que ocorra a difração é expressa pela lei de Bragg, dada pela equação 3.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{equação 3.}$$

O parâmetro  $n$  é a ordem de reflexão, podendo ser qualquer número inteiro (1,2,3...),  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  corresponde à distância entre os planos e  $\theta$  é o ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos. A Figura 11 representa o esquema de difração de raios-x de um plano cristalino, na qual várias camadas de átomos estão representadas e situadas a uma distância  $d$  uma das outras [16].



**Figura 11:** Esquema de difração de raios-x de um plano cristalino. Fonte: Adaptado de Silva, 2013.

Neste trabalho, a caracterização estrutural das amostras foi realizada no Laboratório de Multusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando um difratômetro de Raios-X da marca SHIMADZU, modelo XDR-6000 [16].

### **2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma ferramenta experimental muito útil em pesquisas de materiais. Seu principal objetivo é a realização de caracterizações microestruturais em diversos materiais. No caso de amostras cerâmicas, o MEV é empregado para verificar, principalmente o tamanho e a morfologia dos grãos, além da porosidade e presença de fases secundárias [16,26]. O princípio de funcionamento desta técnica consiste em incidir um feixe de elétrons de alta energia na superfície da amostra; grande parte dos equipamentos utiliza como fonte de elétrons filamento de tungstênio [28].

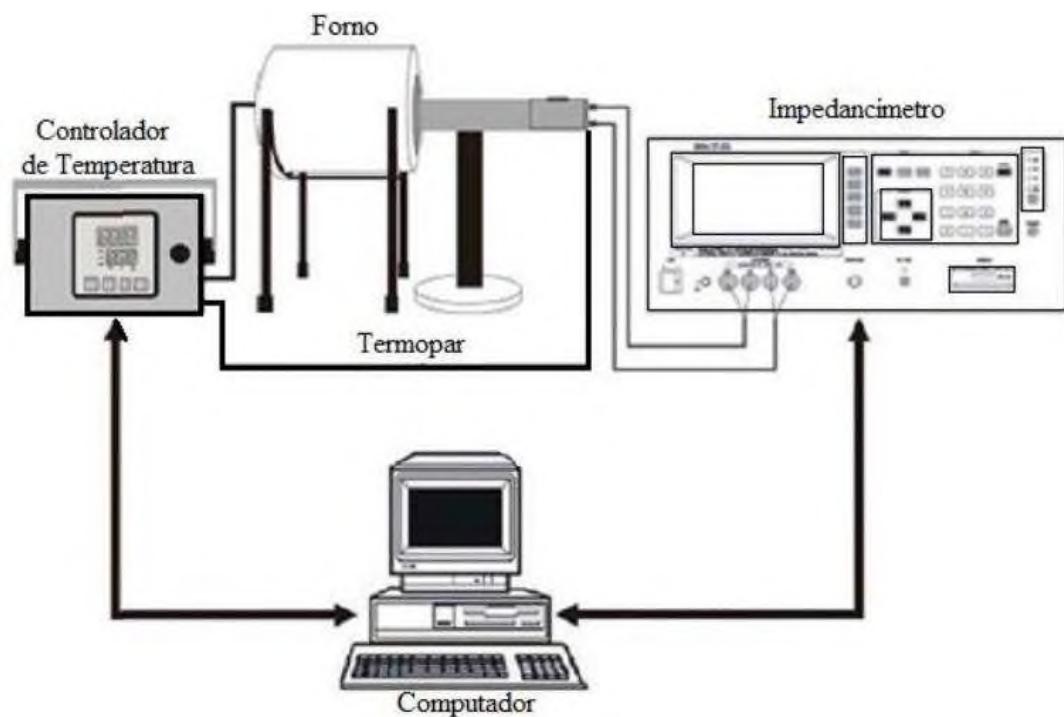
As amostras foram colocadas em um suporte de amostra metálico com materiais que promovam o escoamento do fluxo de elétrons (geralmente tinta prata ou fita condutora) e cobertas com materiais metálicos [16]. As medidas foram realizadas no Departamento de Física e Química da Universidade Estadual Paulista, Campus Ilha Solteira, em um microscópio marca Zeiss, modelo Evo LS-15 [16].

### **2.2.3. Medidas Dielétricas**

O estudo da permissividade dielétrica em função da temperatura é realizado utilizando um forno acoplado a um controlador de temperaturas, como representado na figura 12. O comportamento da parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência do campo elétrico aplicado é obtido por meio de um impedancímetro ou uma ponte LCR. Nas amostras utilizadas para essas medidas são colocados eletrodos metálicos nas faces opostas para aplicação de uma tensão elétrica e a partir dela obter as características elétricas e dielétricas da amostra mediante coleta de parâmetros como capacidade, impedância, resistência, entre outros [16].

Neste trabalho as medidas dielétricas foram realizadas com o intuito de identificar as características da transição de fase, bem como a temperatura de Curie do material. Para a obtenção dessas 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 [16].

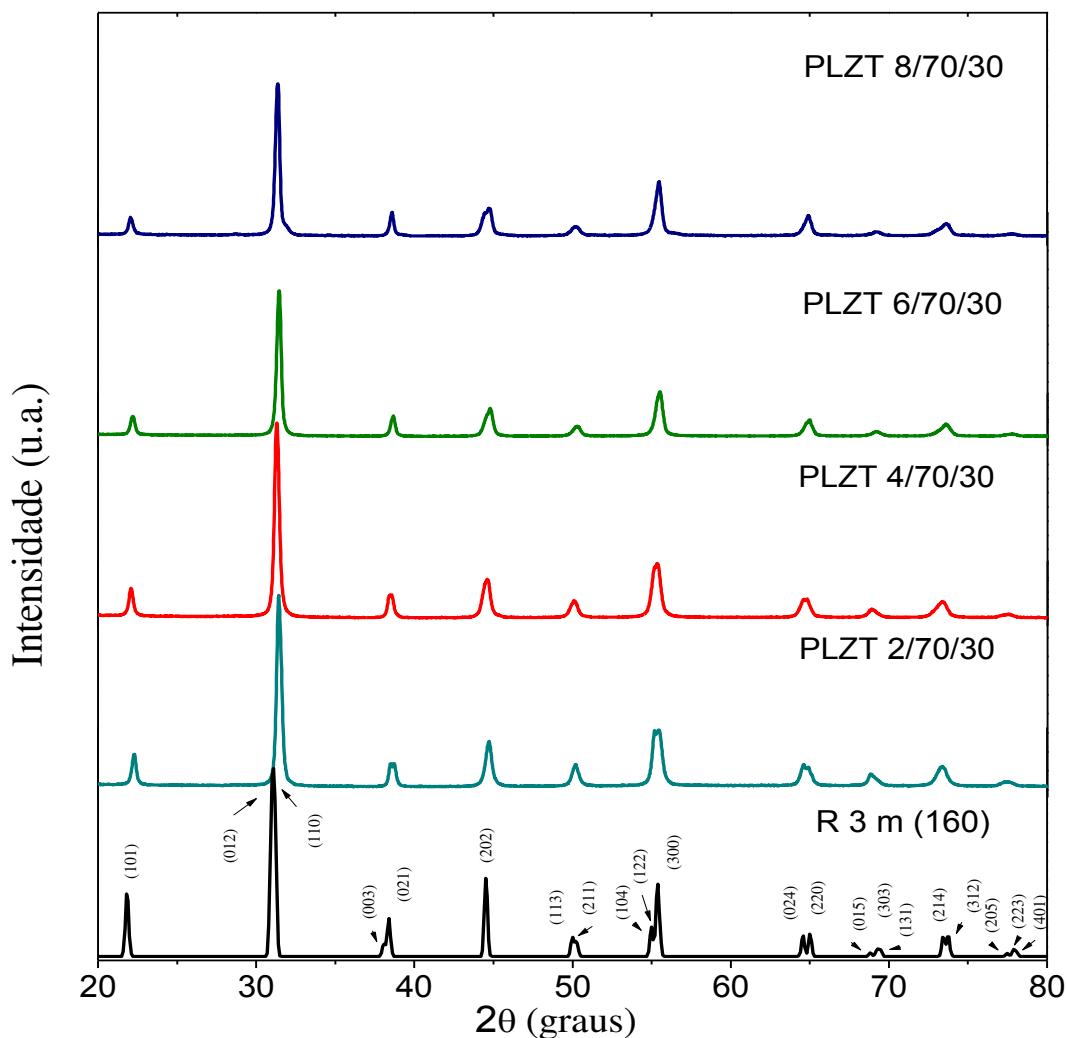


**Figura 12:** Esquema do aparato experimental para medidas dielétricas. Fonte: Silva, 2013.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

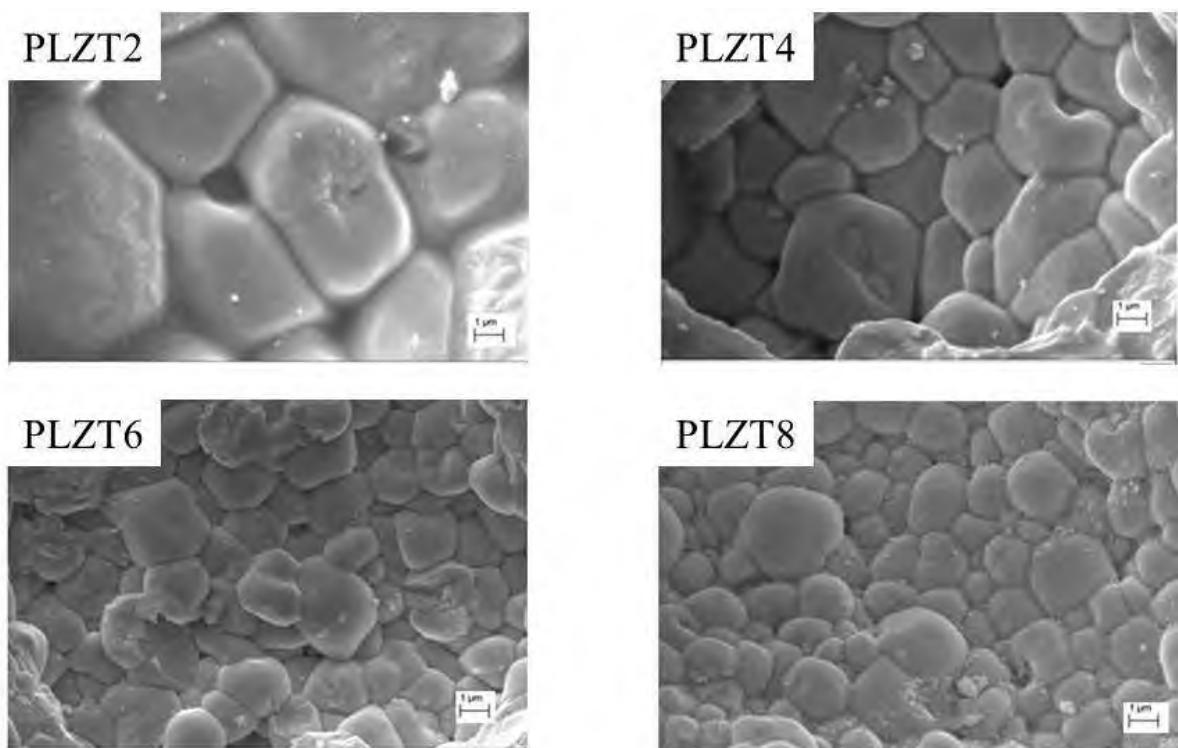
Foram obtidos os padrões de difração de raios-x (DRX) com simetria R3M, representados na figura 13, para todas as amostras de PLZT sinterizadas e polidas indexados com a ficha cristalográfica ICDD 46-0336, para a estrutura romboédrica. Observa-se na figura 13 que houve formação de fase em todas as composições, de acordo com a ficha cristalográfica teórica para estrutura romboédrica. Pode-se afirmar que as amostras são de qualidade pois não foi identificada formação de fase secundária.



**Figura 13:** Padrões de difração de raios-x para todas as amostras de PLZT sinterizadas e polidas, indexados com a ficha cristalográfica ICDD 46-0336, para a estrutura romboédrica. Fonte: Elaborado pela própria autora.

### 3.2. PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS

Além da DRX, foi realizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) como mostra a figura 14. As imagens obtidas por esse método revelaram amostras com alta densidade, acima de 90%, fato que nos deixou bastante felizes por ter obtido amostras de alta qualidade. Uma distribuição homogênea da morfologia foi também observada para todos os casos, com uma diminuição aparente do tamanho de grão com o aumento do conteúdo de lantânia. Alguns trabalhos reportados na literatura observaram um aumento no tamanho dos grãos em função do aumento da concentração de lantânia [16]. Foi observado que sob condições tradicionais de sinterização, (acima de 900°C), as altas temperaturas favorecem a volatilização do PbO. Em cerâmicas de PLZT  $x/56/44$ , por exemplo, quando a concentração de lantânia está entre 2 e 10% mol, durante a sinterização, a adição de  $\text{La}^{+3}$  no sítio A da estrutura perovskita, ocorre pela difusão através do contorno de grão, facilitando a formação da fase desejada com o aumento da concentração de lantânia. Isso acarreta no aumento do tamanho dos grãos, uma vez que a temperatura necessária para ocorrer a sinterização é menor [16].



**Figura 14:** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras estudadas. Fonte: Elaborado pela própria autora.

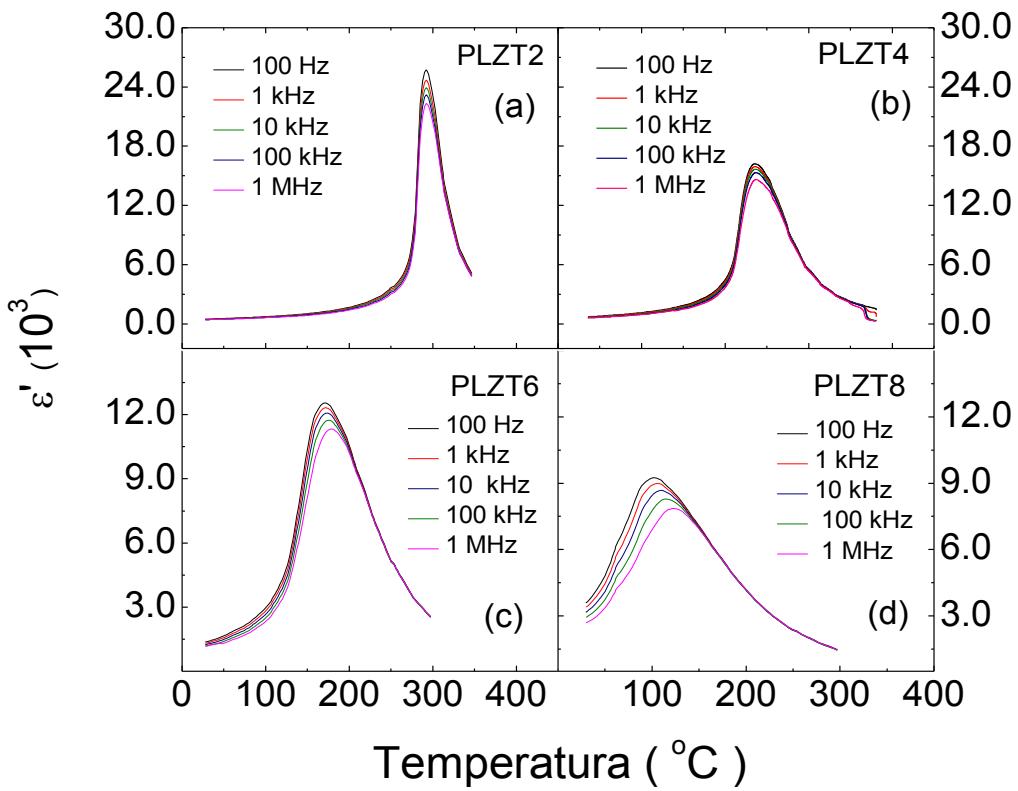
### 3.3. RESPOSTA DIELÉTRICA

As figuras 15 e 16 a seguir mostram a dependência da temperatura da componente real e imaginária da permissividade dielétrica, respectivamente, em várias frequências, para as composições estudadas, PLZT 2/70/30, PLZT 4/70/30, PLZT 6/70/30 e PLZT 8/70/30. Analisando a figura 15, é possível observar uma característica típica dos ferroelétricos, uma anomalia em  $T_c$ , além do máximo da componente real da permissividade dielétrica diminuir com o aumento da frequência de medida, para as quatro composições. Foi identificada ainda na figura 15 a transição de fase difusa (TFD) para todas as composições.

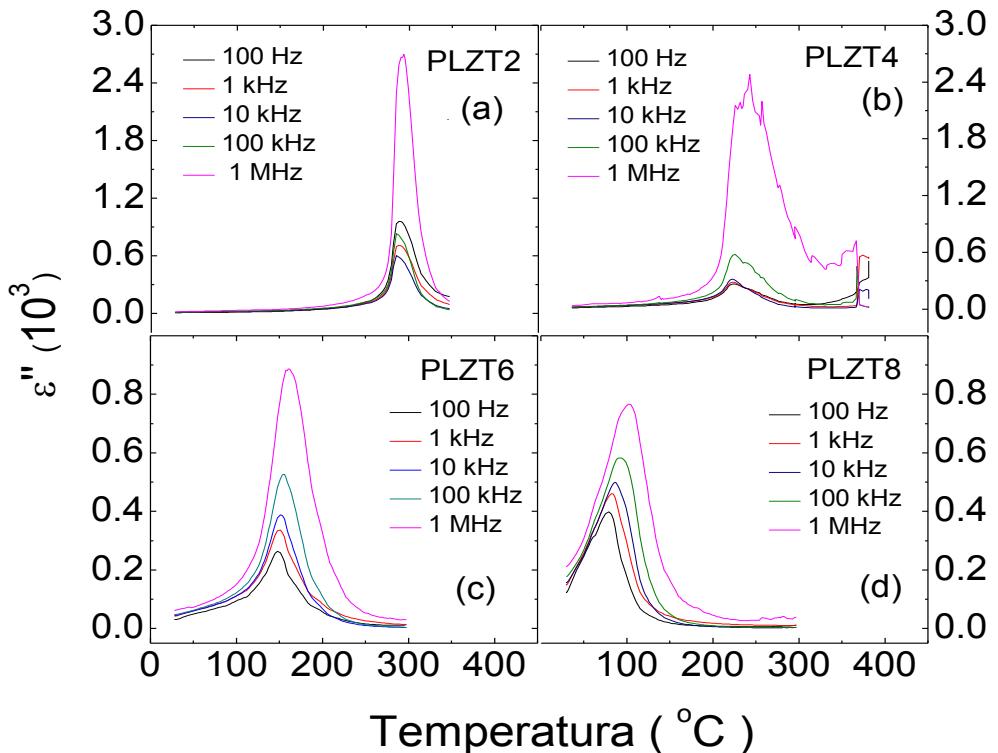
Nas figuras 15a e 15b, nota-se um pico estreito da permissividade dielétrica com a temperatura, característico de uma transição de fases tipo normal (TFN). Além disso, percebe-se que a temperatura de Curie ( $T_c$ ) coincide com a temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ) para todas as frequências [1,3,10]. Já a figura 15c, apresenta características de um ferroelétrico normal com início de relaxação e TFD.

Verificando a composição PLZT8 na figura 15d, observa-se uma dependência da permissividade dielétrica com a frequência do campo elétrico aplicado. Além disso, observa-se um deslocamento da  $T_m$  para elevadas temperaturas, e comportamento difuso, que está relacionado com a largura da curva da permissividade, revelando características de um material com transição de fase difusa e comportamento relaxor [1,3,4]. Por outro lado, pode ser observado na figura 16d que o máximo da componente imaginária da permissividade dielétrica não apresenta a mesma temperatura. Este último fato pode estar relacionado com o atraso da resposta dielétrica para o comportamento ferroelétrico relaxor, no que diz respeito ao campo elétrico aplicado [17]. Contudo, essa questão será tratada em trabalhos posteriores.

Assim, os comportamentos analisados na figura 15, revelam que existe uma pequena evolução da transição de fases ferroelétrica-paraelétrica, que passa de uma transição do tipo TFN para outra do tipo TFD, quando se aumenta a concentração de lantânião [13].



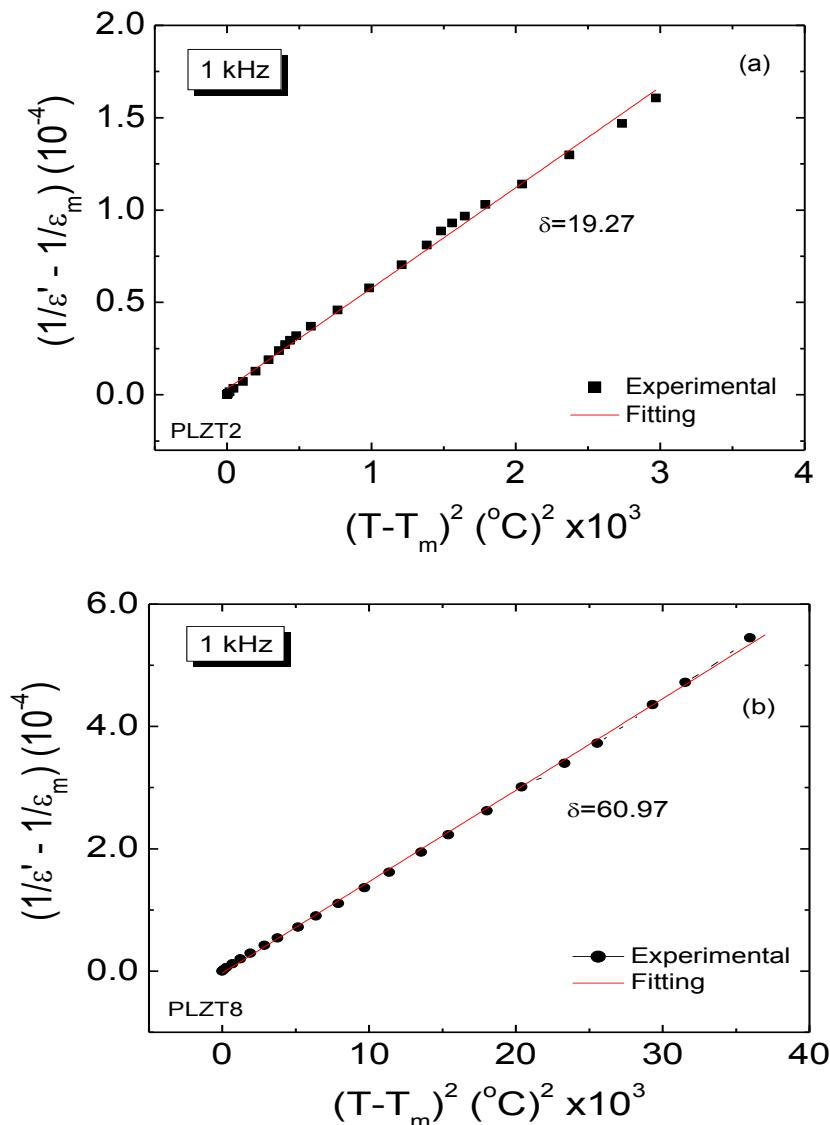
**Figura 15:** Dependência com a temperatura da componente real ( $\epsilon'$ ) da permissividade dielétrica em várias frequências para as amostras, PLZT 2,4,6 e 8. Fonte: Elaborado pela própria autora.



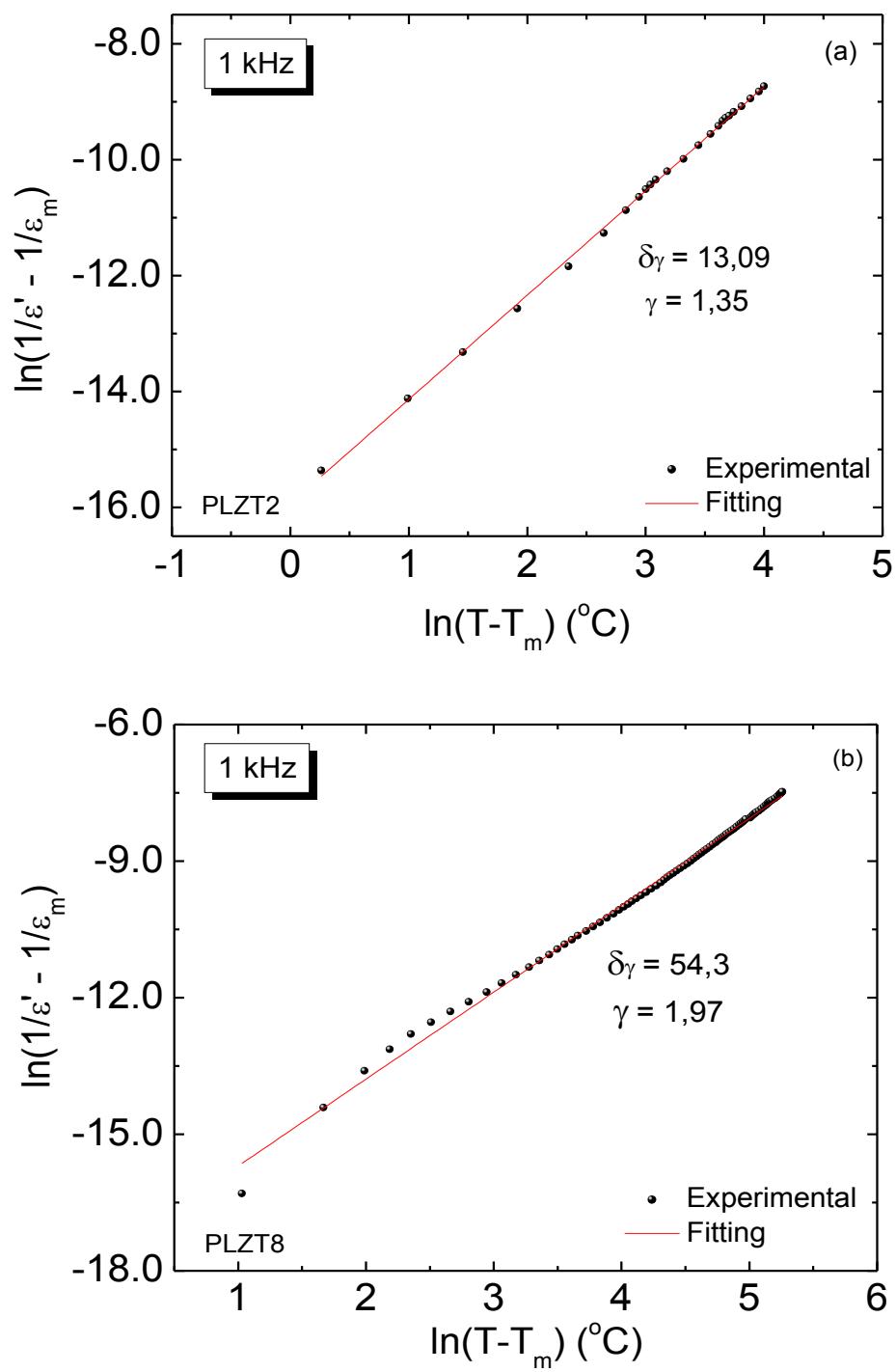
**Figura 16:** Dependência com a temperatura da componente imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade dielétrica em várias frequências para amostras, PLZT 2,4,6 e 8. Fonte: Elaborado pela própria autora.

### 3.4. TRANSIÇÃO DE FASE DIFUSA

Para avaliar a difusividade da transição de fase, os resultados experimentais para as composições estudadas foram analisados de acordo com os modelos teóricos anteriormente descritos a partir do ajuste da dependência do inverso da permissividade em função da temperatura que foi realizado para todas as frequências segundo a relação proposta por Kirillov como representa a figura 17, e a relação proposta por Clarke, ilustrada na figura 18. A figura 17 mostra a montagem dos dados experimentais da figura 15 usando a equação 1, para as composições PLZT2 (a) e PLZT8 (b), como exemplo do comportamento obtido para as amostras a 1 kHz.



**Figura 17:** Ajuste linear para a equação 1 de Kirillov e Isupov para as amostras, PLZT 2 e 8, a 1kHz. Fonte: Elaborado pela própria autora.

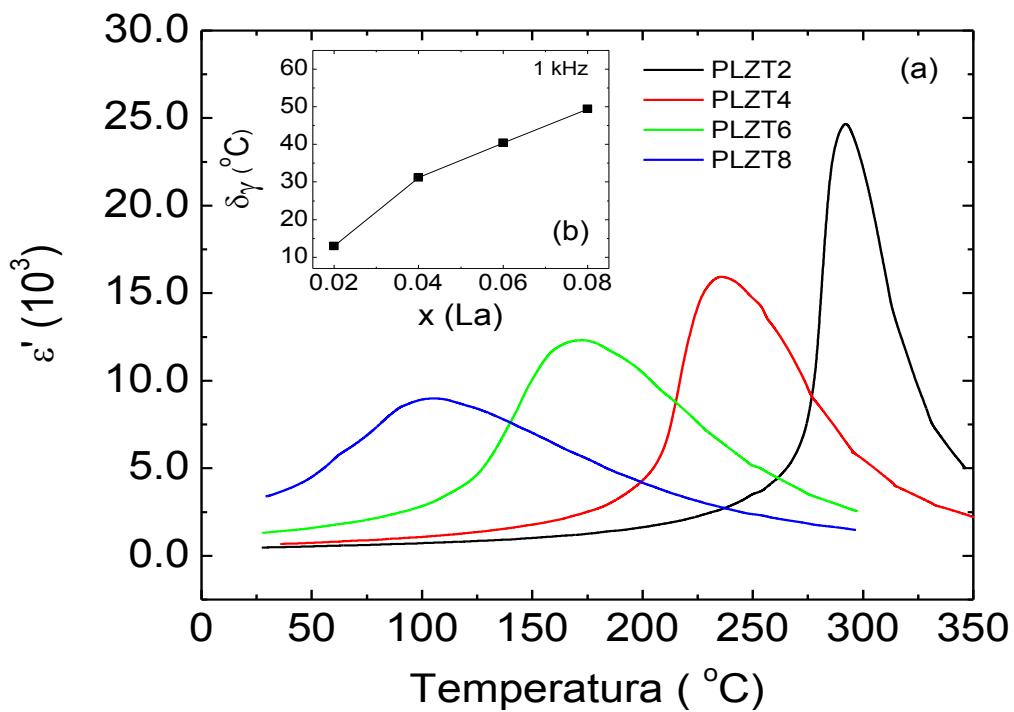


**Figura 18:** Ajuste linear para a equação 2 de Clarke, para as amostras, PLZT 2 (a) e 8 (b), a 1kHz. Fonte: Elaborado pela própria autora.

Do mesmo modo, a figura 18 representa a montagem dos dados experimentais da figura 15, sendo utilizada, neste caso, a equação 2, para as composições PLZT2 (a) e PLZT8 (b), a 1 kHz. Neste caso, o ajuste possibilitou a obtenção, não somente do parâmetro de

difusividade ( $\delta_\gamma$ ), mas também do caráter de transição de fase ( $\gamma$ ), ou seja o quanto o material é difuso.

É possível verificar na figura 19a, o surgimento da transição de fase difusa, ou seja o alargamento das curvas da permissividade dielétrica, nas composições 4, 6 e 8% de lantânia. À medida que a concentração de lantânia aumenta a difusividade se torna mais evidente, como é o caso do PLZT8. Já na figura 19b, tem-se a representação do grau de difusividade ( $\delta_\gamma$ ), em função da variação da porcentagem de lantânia, para uma frequência de 1 kHz, obtido a partir da equação 2. Alguns autores reportam que o aumento da concentração de lantânia, proporciona um aumento do número de vacâncias na estrutura perovskita e, como consequência, um aumento da heterogeneidade composicional pode ser observado, contribuindo na difusividade da transição de fase [13].



**Figura 19:** (a) Dependência com a temperatura da componente real ( $\epsilon'$ ) da permissividade dielétrica para as amostras, PLZT 2,4,6 e 8. (b) Representação do grau de difusividade ( $\delta_\gamma$ ) para  $x$  de lantânia, a 1kHz. Fonte: Elaborado pela própria autora.

Na tabela 2, se encontram os valores referentes aos parâmetros de difusividade ( $\delta$  e  $\delta_\gamma$ ), a temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ) e o grau de difusividade ( $\gamma$ ), obtidos por meio do ajuste da curva da permissividade com a temperatura com o uso das equações 1 e 2, para todas as amostras com uma frequência de 1kHz.

**Tabela 2:** Parâmetros de difusividade ( $\delta$  e  $\delta\gamma$ ), a temperatura de máxima permissividade dielétrica ( $T_m$ ) e o grau de difusividade ( $\gamma$ ), obtidos por meio do ajuste da curva da permissividade com a temperatura com o uso das equações 1 e 2, para todas as amostras com uma frequência de 1kHz.

Amostras	$T_m$ (°C)	Equação 1		Equação 2	
		$\delta$ (°C)	$\delta\gamma$ (°C)	$\gamma$	
<b>PLZT2</b>	321.65	19.3	13.9	1.35	
<b>PLZT4</b>	309.48	32.4	30.4	1.61	
<b>PLZT6</b>	242.8	45.9	40.6	1.84	
<b>PLZT8</b>	224	61.0	54.3	1.97	

Fonte: Elaborado pela própria autora.

Verifica-se, na tabela 2, uma diminuição dos valores de  $T_m$  com o aumento do teor de lantânio. Este é um comportamento típico do sistema PZT quando dopado/modificado com um íon [13,16]. Portanto, o aumento da concentração de lantânio produz uma diminuição da estabilidade ferroelétrica, em favor da formação da fase paraelétrica, conduzindo a uma redução de  $T_m$ , o que representa uma característica muito importante para aplicações práticas em torno da temperatura ambiente [13,16].

Com relação aos parâmetros de difusividade, observa-se que as informações a respeito da difusividade obtidas com a equação 2, foram mais precisas, fornecendo além das informações da difusividade da transição ( $\delta\gamma$ ), informações a respeito do caráter da transição de fase ( $\gamma$ ). Em contrapartida, a equação 1, fornece apenas informações a respeito difusividade da transição ( $\delta$ ), e por ser quadrática, pressupõe que o material é totalmente difuso em qualquer análise. Assim, analisando os valores de  $\gamma$  obtidos com uma frequência de 1kHz, na tabela 2, pode-se afirmar que a transição de fase para todas as amostras é “parcialmente” difusa, apesar do PLZT8 estar bem próximo de uma transição “completamente” difusa.

## 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Cerâmicas de titanato zirconato de chumbo modificadas com lantânio (PLZT) foram preparadas através do método cerâmico convencional de mistura de óxidos e suas propriedades dielétricas foram cuidadosamente investigadas em função da temperatura e frequência. Foram realizadas as caracterizações estruturais bem como a DRX e a MEV, além da análise das características da transição de fases estudadas com base em duas teorias: i- uma proposta Kirillov e ii- outra proposta por Clarke.

As amostras apresentaram elevados valores da máxima constante dielétrica ( $\epsilon'_{\text{m}}$ ) e de sua correspondente temperatura de máximo ( $T_{\text{m}}$ ), assim como uma tênue dispersão das temperaturas de máximo com a frequência.

Os resultados atingidos foram bastante satisfatórios, pois revelaram cerâmicas ferroelétricas sem formação de fase secundária e de alta densidade como esperado. Além disso, observou-se a TFD, caracterizada por picos mais alargados, tanto em ferroelétricos ‘normais’ como em ‘relaxores’ cujo grau aumenta consideravelmente com o incremento de  $\text{La}^{+3}$ , e analisada de acordo com os modelos teóricos propostos por Kirillov e Clarke. Após a análise dos resultados obtidos a partir dos modelos utilizados, pode-se inferir que pelo fato da equação de Kirillov ser quadrática, ou seja, pressupor que o material é totalmente difuso, este modelo não forneceu parâmetros precisos da difusividade nas amostras. Em contrapartida, o modelo de Clarke, forneceu mais informações e valores mais precisos a respeito da TFD, por considerar além do parâmetro de difusividade, o caráter da transição de fase, ou seja, o quanto o material é difuso, revelando-se mais adequado para o estudo da TFD em materiais ferroelétricos. No entanto, mesmo com as limitações apontadas pelo modelo de Kirillov, muitos autores ainda utilizam regularmente a equação 1 para análise e parametrização das curvas da permissividade dielétrica em função da temperatura em ferroelétricos relaxadores [27].

É importante ressaltar que o curso de Física que está em andamento, é voltado para formação de docentes, nível licenciatura. Portanto, foram utilizados durante a pesquisa em questão, alguns métodos e ferramentas de ensino-aprendizagem, aprendidos no decorrer do curso, a fim de facilitar a compreensão de certos conceitos a respeito dos materiais ferroelétricos. Umas das ferramentas utilizadas foi o mapa conceitual criado por Novak [29], no qual diversos conceitos foram relacionados, contribuindo para uma aprendizagem significativa dos principais aspectos da ferroeletricidade e materiais ferroelétricos. O mapa conceitual (figura 20), produzido durante o estudo se encontra na seção 6 (Apêndice).

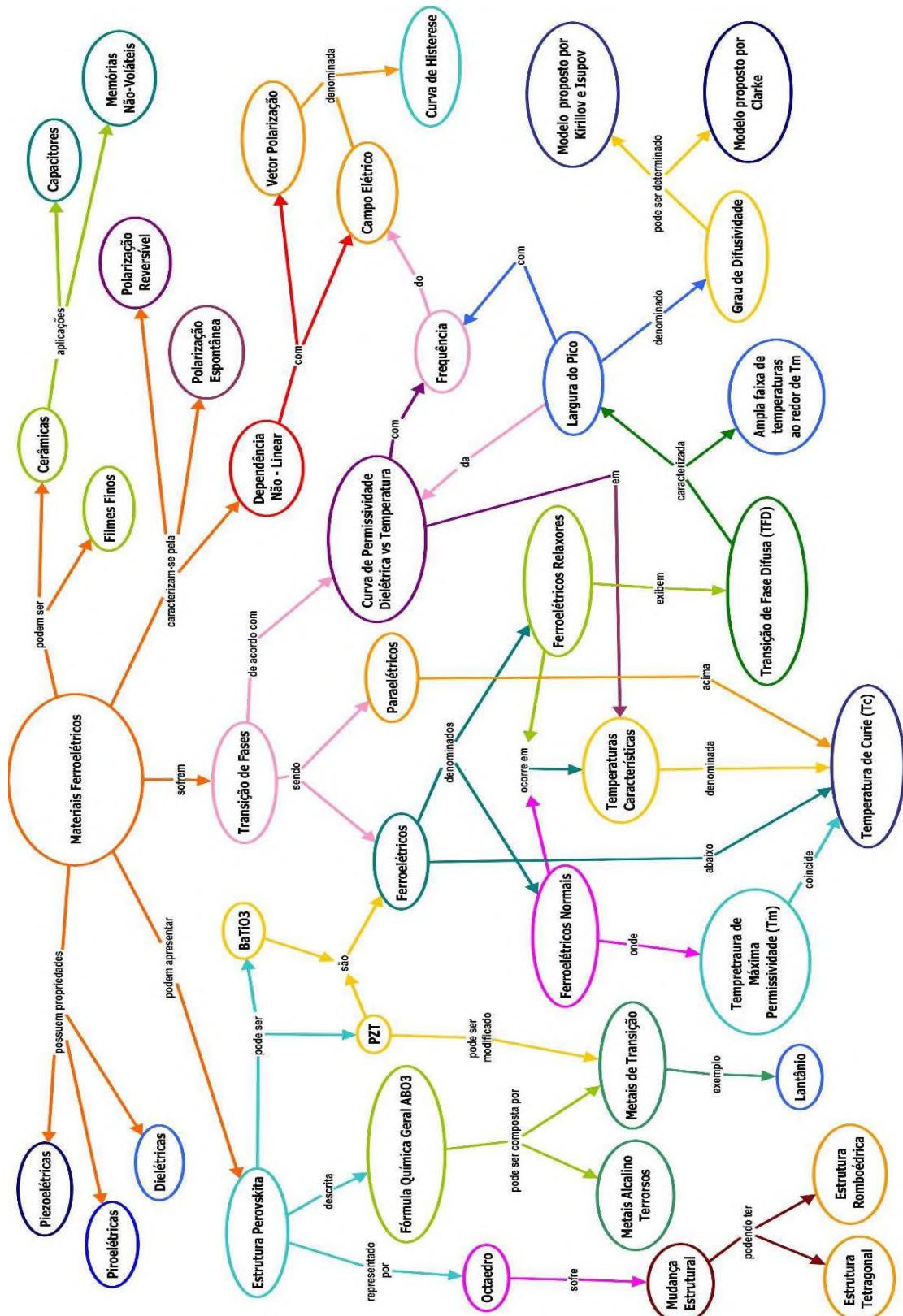
## **5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. UCHINO, K. Ferroelectric Devices, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
2. JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. Piezoelectric Ceramics. Academic Press, London - New York, 1971.
3. XU, Y. Ferroelectric materials and their applications. Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV, 1991.
4. HAERTLING, G.H. Ferroelectric ceramics: history and technology, South Carolina, vol. 82, p.797-818, 1999.
5. HAERTLING, G.H. PLZT Eletrooptic materials and applications – a review, Albuquerque, vol.75, p.25-55, 1987.
6. ARORA, A, K. Piezoelectric, pyroelectric and dielectric properties of lanthanum modified lead zirconate titanate ceramics, Índia, p. 9-25, 1992.
7. GARCÍA-ZALDÍVAR et al. Modeling the dielectric response of lanthanum modified lead zirconate titanate ferroelectric ceramics-an approach to the phase transitions in relaxor ferroelectrics, p. 1-7, 2008.
8. LINES, M. E.; GLASS, A. M. Principles and aplications of ferroelectric and related materials. Oxford: Clarendon Press, 1977.
9. KAO, K. C. Dielectric phenomenal in solids. London: Elsevier, 2004.
10. DAI, X.; DIGIOVANNI, A.; VIEHLAND, D. Dielectric properties of tetragonal lanthanum modidied lead zirconate titanate ceramics. Journal of Applied Physics, Orono, v. 74, n. 5, p. 3399-3405, 1993.

11. ISUPOV, V. A. Nature of physical phenomena in ferroelectric relaxors. Physics of the Solid State, Moscow, v. 45, n. 6, p. 1107-1111, 2003.
12. LENTE, M. H. et al. Investigation of dielectric anomalies at cryogenic temperatures in  $(1-x)[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]-xPbTiO_3$  system. Applied Physics Letters, College Park, v. 85, n. 6, p. 982-984, 2004.
13. GUERRA, J. D. S; Substitution of  $Pb^{2+}$  for the  $La^{3+}$  in the crystalline lattice of the PZT ferroelectric system (53/47): influence on the structural, micro-structural and electric properties. Cerâmica 51, p.19-23, 2005.
14. SHIRANE , G.; SUZUKI, K.; TAKEDA, A. Phase transitions in solid solutions of  $PbZrO_3$  and  $PbTiO_3$  (II) X-ray study. Journal of the Physical Society of Japan, Tokyo, v.7, p. 12-18, Jan.-Feb. 1952.
15. GFeMM. Disponível em: <<http://www.infis.ufu.br/gfemm>>. Acesso em: 10 de mar. 2017.
16. SILVA, A. C. D. Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PLZT – análise composicional e mecanismos de vacâncias. 2013. 109 f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
17. GUERRA, J. D. S; GARCIA, J. E. Interrelationship between phase transition characteristics and piezoelectric response in lead lanthanum zirconate titanate relaxor ceramics. J Mater Sci, p.5715–5720, 2012.
18. CROSS, L.E. et al. Diffuse phase transition in ferroelectrics with mesoscopic heterogeneity: Mean-field theory. Physical review b, v. 55, n. 18, p.12067, 1997.
19. KIRILLOV, V. V.; ISUPOV, V. A. Relaxation polarization of  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PMN)-A ferroelectric with a diffused phase transition. Ferroelectrics, v.5, n. 1, p. 3-9, 1973.
20. SANTOS, I.A and EIRAS, J.A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics, São Paulo, Brazil, p. 11733–11740, 2001.

21. SANTOS, I. A. et al. Transição de fase difusa e propriedades dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de (Pb, Ba) Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Materials Research*, v. 5, n. 1, p. 13-19, 2002.
22. CLARKE, R.; BURFOOT, J. C. The diffuse phase transition in potassium strontium niobate, England, vol. 8, p. 505-506, 1974.
23. RING, T. A. *Fundamentals of ceramic power processing synthesis*. San Diego: Academic Press, 1996.
24. CROSS, L.E. *Ferroelectrics*, v. 26, p. 241, 1987.
25. RAHAMAN, M. N. *Ceramic processing and sintering*. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003.
26. PORTUGAL, R. J. Síntese e caracterização do sistema multiferróico PZT-BaM. 2011. 123 f. Dissertação (mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
27. SILVA JUNIOR, P.S. Estudo das transições de fase em cerâmicas ferroelétricas de PZT e PLZT através de espectroscopia mecânica. 2008. 132 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
28. DEDAVID, B. A.; GOMES, I. C.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: Edipucrs, 2007.
29. NOVAK, J.D. *Uma teoria de educação*. São Paulo: Pioneira; 1982.

## 6. APÊNDICE



**Figura 20:** Mapa Conceitual a respeito dos materiais ferroelétricos. Fonte: Elaborado pela própria autora.