

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Perovskitas baseadas no PZT e PLZT sintetizadas usando o método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM)”**

**Mayra Dancini Gonçalves**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo**

**\*bolsista FAPESP**

**São Carlos - SP**  
**2011**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

G635pb

Gonçalves, Mayra Dancini.

Perovskitas baseadas no PZT e PLZT sintetizadas usando o método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM) / Mayra Dancini Gonçalves. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

83 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Química. 2. Sinterização. 3. Ferroelétricos. 4. Cerâmica. 5. Microondas. I. Título.

CDD: 540 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

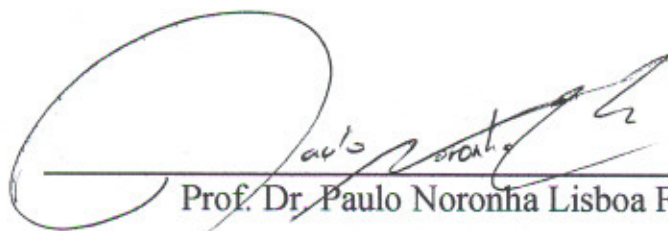
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata **Mayra Dancini Gonçalves**, realizada em 17 de março de 2011:*



---

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



---

Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho



---

Prof. Dr. Marcelo Nalin

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

Albert Einstein

## **Dedicatória**

Aos meus pais pelo amor incondicional e preocupação, que sempre me deram apoio em todas as minhas decisões, incentivando o estudo e a realização profissional.

Ao Flavio pelo amor, atenção e cuidado, além das produtivas discussões sobre ciência e sobre a vida que tanto me ajudaram a seguir em frente.

Às minhas amigas de infância Ludmilla, Lívia, Melissa e Mara Rúbia, pela amizade incondicional, apoio e suporte emocional e que apesar da distância sempre estiveram presentes constantemente em minha vida.

Às minhas amigas que fiz na universidade Denise, Mariana e Nízia, das quais sinto tanta falta da companhia, amizade e solidariedade.

Aos meus novos amigos do grupo do Prof. Emerson que fiz durante o mestrado Tatiane, Luiz, Renata, Ronaldo, Alexandre, que são amigos para todas as horas e sempre estão dispostos a ajudar no que for preciso. Obrigada pelas ricas discussões científicas, pelo apoio e momentos de descontração.

À todas as pessoas do LIEC que fizeram parte da minha vida durante a realização deste trabalho, seja pela amizade, convivência ou pelas discussões e análises científicas.

## **Agradecimentos**

Ao Departamento de Química pelo programa de pós-graduação e suporte para os estudos.

Ao Prof. Dr. Emerson R. de Camargo, pela orientação, paciência e compreensão, pelas inúmeras discussões, sempre me mostrando uma nova forma de ver uma situação, além de sempre levantar novas perguntas para que eu crescesse buscando as respostas. Muito obrigada.

Aos professores Elson Longo, Edson Roberto Leite e Ernesto Chaves, pelo suporte e cooperação para que eu pudesse desenvolver meu trabalho no LIEC.

À FAPESP pela bolsa de estudos concedida.

Ao Cepid e ao INCTMN.

## Sumário

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. Cerâmicas eletroeletrônicas.....	1
1.2. As soluções sólidas de PZT .....	2
1.3. Métodos de síntese utilizados para obtenção de materiais ferroelétricos	7
1.3.1. Métodos por via seca .....	8
1.3.2. Métodos por via úmida .....	9
1.3.3. Método dos Peróxidos Oxidantes (OPM) .....	10
1.4. Sinterização .....	12
1.4.1. Aspectos fundamentais da sinterização .....	13
1.4.2. Sinterização em micro-ondas.....	15
<b>2. Objetivo .....</b>	<b>17</b>
<b>3. Procedimento Experimental .....</b>	<b>18</b>
3.1. Materiais.....	18
3.2. Síntese de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ - PZT .....	18
3.3. Síntese de $(\text{Pb}_{0.05}\text{La}_{0.95})(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ - PLZT .....	21
3.4. Tratamento térmicos dos pós precursores .....	22
3.5. Preparação dos corpos cerâmicos .....	23
3.6. Sinterização dos corpos verdes .....	23
3.7. Determinação de Densidade: Método Arquimedes .....	24
3.7.1. Procedimento para determinação da densidade.....	25
3.8. Caracterizações dos pós.....	25
3.9. Caracterizações das cerâmicas .....	27
<b>4. Resultados e Discussões .....</b>	<b>27</b>

4.1. Síntese .....	28
<b>4.2. Caracterizações dos pós de PZT e PLZT .....</b>	<b>31</b>
4.2.1. Calorimetria diferencial de Varredura (DSC).....	31
4.2.2. Calcinação dos pós precursores .....	34
4.2.3. Difração de raios X.....	35
4.2.3.1. Cálculo dos parâmetros de rede e domínio de coerência cristalográfica dos pós de PZT e PLZT .....	40
4.2.4. Espectroscopia de Espalhamento Raman (FT-Raman).....	45
4.2.5. Isotermas de BET .....	50
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	52
<b>4.3. Caracterizações dos corpos cerâmicos .....</b>	<b>56</b>
4.3.1. Caracterização estrutural .....	56
4.3.2. Densificação das cerâmicas.....	59
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	62
4.3.4. Medidas Elétricas .....	68
<b>5. Conclusões .....</b>	<b>72</b>
<b>6. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>74</b>



## Índice de figuras

Figura 1 - Diagrama de fase da solução sólida de PZT, representando a temperatura de transição de fase ( $T_A$ ) e as estruturas ferroelétricas tetragonal ( $T_F$ ) e romboédrica ( $R_F$ ), ortorrômbica anti-ferroelétrica ( $O_A$ ) e cúbica paraelétrica ( $C_P$ ) em função da composição e da temperatura. <sup>20</sup> .....	3
Figura 2 - Estrutura perovskita do $Pb(Zr,Ti)O_3$ com estrutura cúbica na fase paraelétrica e estrutura tetragonal e romboédrica na fase ferroelétrica, ocasionada pelo deslocamento dos íons $Ti^{4+}/Zr^{4+}$ .....	4
Figura 3- Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção dos pós de PZT.	21
Figura 4- Termogramas obtidos a partir de 10mg dos pós precursores das composições de (a) PZT e (b) PLZT. ....	31
Figura 5- Termograma de aquecimento obtido a partir de 10mg do pó amorfo de PT.....	32
Figura 6 - Difração de Raios X à temperatura ambiente dos pós de (a) PZT80 e (b) PLZT80 tratados em várias temperaturas diferentes durante 2h. O símbolo (*) corresponde à fase metaestável de pirocloro, e o símbolo (°) indica a presença da fase secundária $PbO$ . ....	36
Figura 7 - Difração de Raios X à temperatura ambiente dos pós de PZT48 tratados em várias temperaturas diferentes durante 2h. O símbolo (*) corresponde à ocorrência de fase pirocloro metaestável.....	37
Figura 8 – Detalhamento dos difratogramas das composições PZT80, PZT48 e PZT20 calcinadas a 900 °C durante 2 h, comparando diferentes regiões que podem indicar a presença de mistura de fases na região da MPB.....	38
Figura 9 - Difração de Raios X à temperatura ambiente dos pós de (a) PZT20 (b) PLZT20 tratados em várias temperaturas diferentes durante 2h. O símbolo (*) corresponde à ocorrência de fase pirocloro metaestável.....	39

Figura 10 - Espectros Raman em temperatura ambiente das amostras de (a) PZT80 e (b) PLZT80 calcinadas em diferentes temperaturas durante 2h com taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> .....	46
Figura 11 - Espectros Raman em temperatura ambiente das amostras de PZT48 calcinadas em diferentes temperaturas durante 2h com taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> ....	48
Figura 12 - Espectros Raman em temperatura ambiente das amostras de (a)PLZT80 e (b)PLZT20 calcinadas em diferentes temperaturas durante 2h com taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> .....	49
Figura 13 - Imagens de MEV e MET das amostras de PZT80 (a e b) calcinadas a 700 °C e (c) MEV da amostra calcinada a 900 °C. ....	53
Figura 14 - Imagens de MEV e MET das amostras de PZT48 (a e b) calcinadas a 700 °C e (c) MEV da amostra calcinada a 900 °C. ....	53
Figura 15 - Imagens de MEV e MET das amostras de PZT20 (a e b) calcinadas a 700 °C e (c) MEV da amostra calcinada a 900 °C. ....	54
Figura 16 - Imagens de MEV e MET das amostras de PLZT80 (a e b) calcinadas a 700 °C e (c) MEV da amostra calcinada a 900 °C.....	54
Figura 17 - Imagens de MEV e MET das amostras de PLZT20 (a e b) calcinadas a 700 °C e (c) MEV da amostra calcinada a 900 °C.....	55
Figura 18 - Difração de Raios X à temperatura ambiente das cerâmicas de (a) PZT e (b) PLZT sinterizadas em forno convencional (CO) e micro-ondas (MW). O símbolo (°) corresponde à fase secundária de PbO. ....	57
Figura 19 - Espectros Raman à temperatura ambiente das cerâmicas de (a) PZT e (b) PLZT sinterizadas em forno convencional (CO) e micro-ondas (MW). ....	58
Figura 20 - Imagens de MEV das amostras de PZT80 tratadas em forno (a) convencional e (b) micro-ondas . ....	62

Figura 21 - Imagens de MEV das amostras de PZT48 tratadas em forno (a) convencional e (b) micro-ondas. ....	64
Figura 22 - Imagens de MEV das amostras de PZT20 tratadas em forno (a) convencional e (b) micro-ondas. ....	65
Figura 23 - Imagens de MEV das amostras de PLZT80 tratadas em forno (a) convencional e (b) micro-ondas. ....	66
Figura 24 - Imagens de MEV das amostras de PLZT20 tratadas em forno (a) convencional e (b) micro-ondas. ....	67
Figura 25 - Constante dielétrica ( $\epsilon$ ) em função da variação da frequência e temperatura para ambas as amostras de PZT48 sinterizadas em forno micro-ondas (MW) e convencional (CO). ....	69
Figura 26 - Ajuste da Lei de Curie-Weis para ambas amostras de PZT48 sinterizadas em forno micro-ondas (MW) e convencional (CO) das medidas na frequência de 100 KHz. ....	71

## Índice de tabelas

Tabela 1- Comparação entre algumas características elétricas das cerâmicas <i>soft</i> e <i>hard</i> .....	6
Tabela 2- Quantidades dos reagentes utilizadas para as sínteses das respectivas composições de $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ .....	19
Tabela 3 - Quantidades dos reagentes utilizadas para as sínteses das respectivas composições PLZT80 e PLZT20. ....	22
Tabela 4 - Perda de massa em função da temperatura de calcinação para todas as composições sintetizadas. ....	34
Tabela 5 - Parâmetros de rede calculados para as composições de PZT e PLZT para as amostras calcinadas de 700 a 900 °C. ....	41
Tabela 6 - Valores dos Domínios de coerência cristalográfica dos materiais PZT80, PZT48 e PZT20 com relação à temperatura de calcinação. ....	43
Tabela 7 - Valores dos Domínios de coerência cristalográfica das composições de PLZT com relação à temperatura de calcinação. ....	45
Tabela 8 - Dados de área superficial obtidos através de Isotermas de BET para os pós de PZT e PLZT tratados a 700 °C. ....	50
Tabela 9 - Parâmetros de rede das cerâmicas de PZT e PLZT. ....	59
Tabela 10 - Densidade das amostras antes e após a sinterização.....	60
Tabela 11 - Densidade das composições sinterizadas a 1000 °C em forno micro-ondas utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min.....	61
Tabela 12- Resultados da análise quantitativa da composição média molar das cerâmicas de PZT e PLZT realizadas por EDS.....	68
Tabela 13 - Valores que determinam a ordem da transição obtidos pela Lei de Curie-Weis.....	72

## Resumo

### **Perovskitas baseadas no PZT e PLZT sintetizadas usando o método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM)**

Foram sintetizadas pelo OPM, as soluções sólidas do  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  com  $x=0,8$ ;  $0,48$  e  $0,2$ , além da síntese do titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio de composições  $(\text{Pb}_{0,95}\text{La}_{0,05})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  com  $x=0,8$  e  $0,2$ . Este trabalho reporta pela primeira vez a síntese de PLZT pelo método OPM. À temperatura ambiente as técnicas de difração de raios X e espectroscopia Raman mostraram que as composições de PZT e PLZT ricas em titânio apresentam estrutura essencialmente tetragonal e as composições ricas em zircônio, estrutura romboédrica. Já a composição com  $x=0,48$  conhecida como pertencente à região de contorno de fase morfotrópica (MPB) apresenta a mistura de ambas as estruturas. Análises por isotermas de BET mostraram que os pós apresentam alta área superficial mesmo quando tratadas termicamente à  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , confirmando sua maior reatividade comparada aos pós obtidos por outros métodos de síntese. Nesta temperatura imagens de microscopia eletrônica de varredura revelam a formação de agregados de partículas esféricas nanométricas já em processo de sinterização devido à difusão de matéria e formação de pescoços entre elas. Uma vez que esses materiais tem grande importância tecnológica, os pós foram conformados na forma de discos e sinterizadas em dois tipos de fornos, convencional e micro-ondas, para avaliação e comparação das propriedades morfológicas, estruturais e dielétricas. A composição de PZT no MPB apresentou constante dielétrica acima dos valores reportados na literatura, tanto para as amostras sinterizadas em forno convencional ( $12330$ ) quanto para as sinterizadas com o uso de energia micro-ondas ( $17900$ ). Entretanto a temperatura de Curie também apresentou valores anômalos, de  $460$  e  $465\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, podendo ser atribuída à influência da ausência ou baixa quantidade de vacâncias de oxigênio nos pós sintetizados pelo método OPM.

## Abstract

### **Perovskites based on PZT e PLZT synthesized by means of the Oxidant Peroxo Method (OPM)**

Were synthesized by the OPM, the solid solutions of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  with  $x = 0.8, 0.48$  and  $0.2$ , and also the lanthanum modified lead zirconate titanate compositions  $(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  with  $x = 0.8$  and  $0.2$ . This paper reports the first synthesis of PLZT by means of the OPM route. The techniques for X-ray diffraction and Raman spectroscopy at room temperature showed that the PZT and PLZT compositions Ti-rich have essentially tetragonal structure and the compositions Zr-rich are rhombohedral. Since the composition with  $x = 0.48$  known as the morphotropic phase boundary (MPB) shows a mixture of both structures. Analysis by BET isotherms showed that the powders have high surface area even when thermally treated at  $700^\circ\text{C}$ , confirming its higher reactivity compared to powders obtained by other synthetic methods. At this temperature, images from scanning electron microscopy reveal the formation of aggregates of nanometric spherical particles already in the process of sintering due to diffusion of matter and formation of necks between them. Since these materials have great technological importance, the powders were conformed to the shape of discs and sintered in two types of ovens, conventional and microwave ones, for evaluation and comparison of morphological, structural and dielectric properties. The composition of PZT in the MPB showed dielectric constant higher than the values reported in the literature, both for the samples sintered in a conventional oven (12330) as for the sintered using microwave energy (17900). However, the Curie temperature also showed anomalous values of  $460$  and  $465^\circ\text{C}$ , respectively. It can be attributed to the influence of the absence or lower content of oxygen vacancies in the powders synthesized by means of the OPM route.

## 1. Introdução

A crescente demanda por soluções ambientalmente sustentáveis tem feito com que as inovações tecnológicas estejam atreladas à redução do consumo de energia e à minimização na geração de resíduos durante os processos de síntese. Por essa razão, alguns métodos tradicionais empregados por anos para a obtenção de materiais de grande importância tecnológica estão passando por um processo de revisão e atualização. Por exemplo, novas rotas sintéticas e diversos tipos de processamento foram propostos nos últimos anos para se obter óxidos com estrutura perovskita ( $ABO_3$ ), principalmente aqueles que apresentam chumbo em sua composição, que mostram propriedades ferroelétricas, ópticas e magnéticas superiores às de outros materiais.

A proposta desse trabalho foi a obtenção e caracterização do titanato zirconato de chumbo puro (PZT) e modificado com lantânio (PLZT) sintetizados pelo Método dos Complexos Oxidantes de Peróxido (OPM) e a avaliação do emprego de micro-ondas para a sinterização de cerâmicas densas com esses materiais.

### 1.1. Cerâmicas eletroeletrônicas

As cerâmicas podem ser classificadas em função de suas aplicações. A importância industrial e tecnológica das eletrocerâmicas se deve às suas propriedades ferroelétricas e sua aplicação em dispositivos microeletrônicos, tanto na forma de peças cerâmicas quanto na forma de filmes finos. O primeiro material ferroelétrico foi descoberto em meados do século XVII por Elie Seignete em La Rochelle na França, o sal de Rochelle (tartarato de sódio e potássio tetrahidratado), porém foi utilizado por mais de 200 anos para fins medicinais.<sup>1</sup> No final do século XIX suas propriedades físicas começaram a despertar o interesse<sup>2</sup> e os primeiros estudos sistemáticos sobre piezeletricidade foram realizados pelos irmãos Curie em 1880.<sup>3</sup> Eles examinaram a relação entre a piroeletricidade e a simetria nos cristais e observaram que não somente o aquecimento da amostra gerava um campo elétrico, mas também uma tensão

mecânica ou um campo elétrico poderia induzir uma polarização em materiais que não possuem centro simétrico.<sup>3</sup>

Os materiais ferroelétricos pertencem ao grupo dos piezelétricos, mais especificadamente aos piroelétricos. A piezoeletricidade se refere ao efeito de uma polarização elétrica induzida no material quando se aplica uma força ou pressão (efeito direto) ou quando se aplica um potencial ou um campo elétrico (efeito inverso). A propriedade piroelétrica ocorre quando há uma mudança de polarização espontânea devido à variação de temperatura. Os materiais ferroelétricos possuem estas duas propriedades e ainda apresentam propriedades dielétricas e eletro-ópticas relacionadas à mudança do índice de refração sob influência de um campo elétrico aplicado.<sup>4</sup>

O advento da II Guerra Mundial induziu o desenvolvimento de novos materiais ferroelétricos para a fabricação de capacitores com alta constante dielétrica, resultando na descoberta do titanato de bário ( $\text{BaTiO}_3$ ), um piezelétrico com estrutura do tipo perovskita  $\text{ABO}_3$  mais simples e resistente que o sal de Rochelle e com constante dielétrica da ordem de 1000.<sup>5,6</sup> A partir da década de 50, iniciou-se um esforço para se compreender os mecanismos que geram as propriedades ferroelétricas e piezoelétricas dos materiais com estrutura perovskita  $\text{ABO}_3$ .<sup>7</sup>

## 1.2. As soluções sólidas de PZT

Em 1952 no Japão SHIRANE e TAKEDA<sup>8</sup>, SHIRANE *et al.*<sup>9</sup> e SAWAGUSHI<sup>10</sup> foram os primeiros pesquisadores a determinar a alta temperatura de Curie do titanato de chumbo puro (PT) e das soluções sólidas de titanato zirconato de chumbo (PZT), além de estabelecerem o esboço do diagrama de fases para esse sistema.

O titanato zirconato de chumbo  $[\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3]$  e titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio  $[(\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y)(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3]$  são exemplos de materiais que apresentam comportamento piezelétrico e piroelétrico que variam em função da composição. Ao modificar-se sua composição, esses materiais apresentam diferentes estruturas cristalinas que influenciam diretamente as aplicações, podendo ser utilizados como capacitores de alta constante dielétrica, sonares piezoelétricos, transdutores ultra-



sônicos, sensores piezoelétricos, transdutores para diagnósticos médicos, memórias ferroelétricas de acesso randômico (FeRAMs), circuitos integrados, entre muitos outros.<sup>11,12,13,14,15</sup> Suas propriedades ferroelétricas estão relacionadas à distorções na rede cristalina e ao tamanho relativo dos átomos que ocupam os sítios A e B da perovskita  $ABO_3$ .<sup>16,17,18</sup> Por outro lado, as propriedades ópticas podem ser controladas quando o PZT é dopado ou modificado com elementos terras raras, podendo inclusive ser aplicados em displays eletrônicos.<sup>19</sup>

Nota-se no diagrama de fases da solução sólida de PZT (Figura 1) originalmente proposto por JAFFE *et al.* em 1971<sup>20</sup> que existem regiões onde o material apresenta uma única fase e outras regiões onde ocorrem a coexistência de duas fases com estruturas diferentes em função da composição e da temperatura.

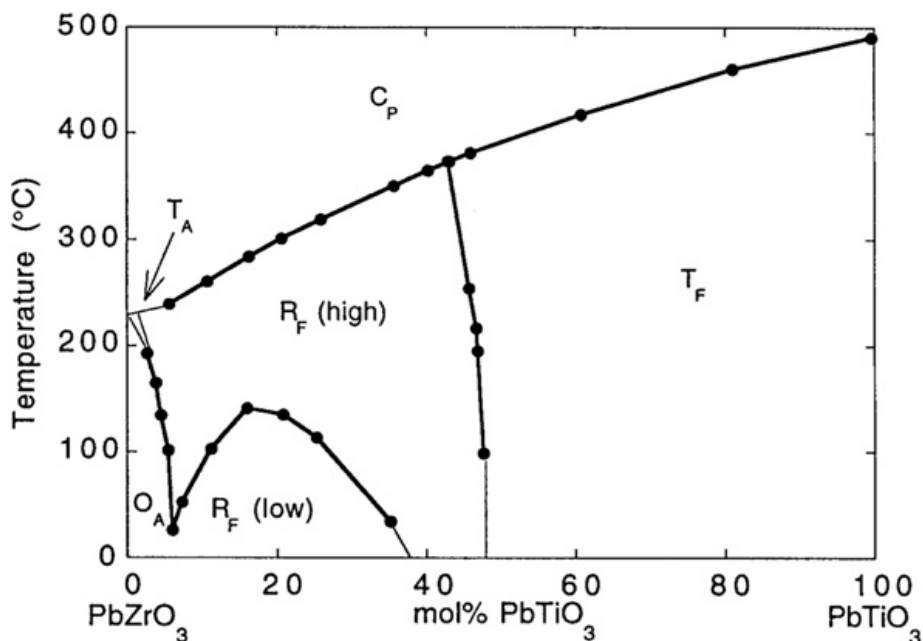


Figura 1 - Diagrama de fase da solução sólida de PZT, representando a temperatura de transição de fase ( $T_A$ ) e as estruturas ferroelétricas tetragonal ( $T_F$ ) e romboédrica ( $R_F$ ), ortorrômbica anti-ferroelétrica ( $O_A$ ) e cúbica paraelétrica ( $C_P$ ) em função da composição e da temperatura.<sup>20</sup>

Em alta temperatura, o PZT apresenta uma estrutura perovskita cúbica paraelétrica com o chumbo posicionado nos vértices e o zircônio e o titânio no centro da célula unitária. Os oxigênios se localizam nas faces da célula unitária formando um octaedro em torno do zircônio e titânio (Figura 2). Quando a temperatura é reduzida para um valor abaixo de uma temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie

( $T_c$ ), o material sofre uma transição paraelétrica-ferroelétrica e a estrutura cúbica é distorcida devido à mudança na posição dos cátions com relação ao octaedro de oxigênios. A temperatura de Curie depende da composição e da microestrutura do material, como a forma, a distribuição e tamanho médio das partículas, sua densidade, presença de impurezas, etc.<sup>15</sup> A direção da distorção irá depender da composição do material. Para as composições ricas em titânio, os cátions irão se deslocar ao longo da direção (0 0 1), fazendo com que a estrutura fique tetragonal enquanto que nas composições ricas em zircônio, os cátions se posicionarão ao longo do plano (1 1 1) resultando em uma estrutura romboédrica, como ilustrado na Figura 2.<sup>21</sup>

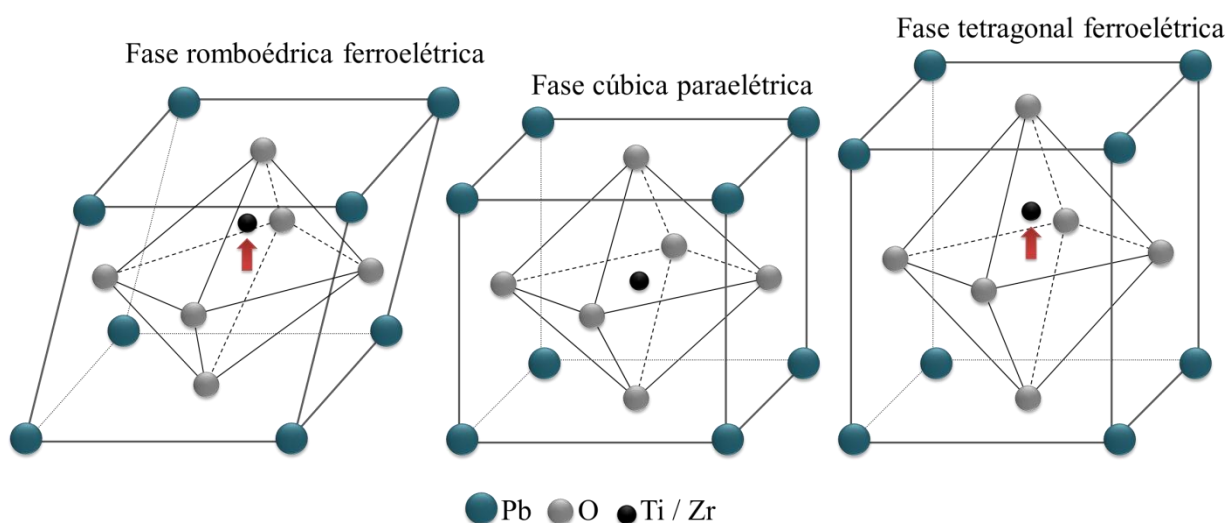


Figura 2 - Estrutura perovskita do  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  com estrutura cúbica na fase paraelétrica e estrutura tetragonal e romboédrica na fase ferroelétrica, ocasionada pelo deslocamento dos íons  $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ .

Como os cátions titânio/zircônio são deslocados do centro de simetria da célula unitária nas estruturas tetragonal e romboédrica, ocorre a formação de um dipolo permanente, indicado por uma seta na Figura 2, fazendo com que esses materiais possuam propriedades ferroelétricas devido a polarização espontânea. Esse dipolo pode ser reorientado dentro da célula, gerando regiões com diferentes orientações de polarização chamadas de domínios. Quando um campo elétrico é aplicado, os dipolos elétricos dos diversos domínios são orientados na mesma direção e, se a intensidade do campo elétrico for aumentada, os dipolos se alinham ao campo com um valor acima do valor de máximo (saturação de polarização). Quando o campo é retirado, os dipolos

relaxam mas não retornam necessariamente às posições iniciais, resultando em um fenômeno chamado de polarização remanente.

Existe uma estreita faixa de composições no PZT chamada de Contorno de Fase Morfotrópica (*morphotropic phase boundary*, MPB) em torno de  $x = 0,50$  onde há a coexistência das fases romboédrica e tetragonal<sup>20</sup> onde o material apresenta as melhores propriedades eletromecânicas. Alguns pesquisadores sugerem que no MPB existem maiores possibilidades de polarização devido à coexistência das duas fases, incrementando a propriedade dielétrica do material. Contudo, trabalhos publicados recentemente indicam que as propriedades se devem à existência de uma fase monoclinica presente nas composições próximas ao MPB,<sup>22</sup> o que foi confirmado também no sistema PMN-xPT.<sup>21</sup> A existência dessa fase e o real limite das composições no MPB ainda geram controvérsias na comunidade científica. Em 1970 SHUVALOV *et al.*<sup>23</sup> foram os primeiros a indicar a provável existência de uma fase monoclinica, mas foi somente em 1999 que NOHEDA *et al.*<sup>22,24,25</sup> propuseram sua presença e estabilidade abaixo da temperatura ambiente como fase intermediária entre a romboédrica e a tetragonal.<sup>24</sup> Outros pesquisadores também detectaram a presença da fase monoclinica por meio de espectroscopia Raman<sup>26,27,28</sup>, difração de raios X aliada a medidas das propriedades dielétricas<sup>29</sup> e por difração de nêutrons.<sup>30</sup> Porém, FRANTTI *et al.* afirmam que essa fase monoclinica é estável somente em baixa temperatura (abaixo de 10K) e que a coexistência de duas fases é preservada, sendo que nenhuma monofase foi conseguida nas vizinhanças do MPB.<sup>31</sup>

A largura do MBP (chamado aqui de  $\Delta x$ ) depende do método de síntese pelo qual o material é preparado. Por exemplo, para os materiais preparados por reação no estado sólido (RES), esse  $\Delta x$  gira em torno de valores que vão de 0.05<sup>24,32</sup> até 0.15.<sup>33</sup> A região intrínseca do MPB por métodos de síntese por via úmida apresentam uma variação menor ( $\Delta x \sim 0.01$ )<sup>34</sup> indicando maior homogeneidade composicional.

A inserção de dopantes ou modificadores nas soluções sólidas também influencia o comportamento do PZT, modificando o arranjo cristalino ou gerando defeitos, como vacâncias, substituições ou cátions posicionados nos interstícios cristalinos. Os domínios ferroelétricos também podem ser afetados pela presença de dopantes ou impurezas. Dopantes doadores com carga maior do que os cátions

substituídos levam à formação de cerâmicas do tipo *soft*. Esse tipo de material apresenta maiores constantes piezelétricas e dielétricas, maior resistividade e perda dielétrica e menores temperaturas de Curie quando comparadas com as cerâmicas do tipo *hard* sem dopantes doadores (Tabela 1). Esse comportamento é atribuído ao aumento da mobilidade das barreiras de domínios do material e menor difusão de portadores de carga.<sup>35</sup> O grande interesse científico e tecnológico que existe sobre essas cerâmicas é a alteração de maneira controlada das propriedades do material para sua aplicação em diversos dispositivos. Os mecanismos de entrada desses dopantes no retículo estão diretamente associados às distorções e/ou modificações na rede cristalina e aos balanços de carga elétrica para manter a eletroneutralidade do material.

Tabela 1- Comparação entre algumas características elétricas das cerâmicas *soft* e *hard*.

Características	Cerâmica <i>soft</i>	Cerâmica <i>hard</i>
Constantes piezelétricas	maior	menor
Permissividade	mais alta	mais baixa
Constante dielétrica	maior	menor
Perda dielétrica	mais alta	mais baixa
Fator de acoplamento eletromecânico	maior	menor
Resistencia elétrica	muito alta	menor
Campo coercivo	baixa	alta
Linearidade	pobre	melhor
Polarização/ despolarização	mais fácil	mais difícil

\*Quando se compara as propriedades das cerâmicas *soft* com relação às *hard*.

Dentre as cerâmicas *soft* mais estudadas nos dias de hoje estão as soluções sólidas de titanato zirconato de chumbo modificadas com lantânio (PLZT). Estes materiais quando na forma de cerâmicas transparentes exibem comportamento eletro-óptico. A transparência ótica é conseguida por meio de prensagem dos corpos cerâmicos a quente e é determinada pela concentração de lantânio e pela razão Zr/Ti.<sup>15</sup>

A qualidade da propriedade é consequência da microestrutura e homogeneidade composicional.

O  $\text{La}^{3+}$  usado para modificar o PZT substituirá o  $\text{Pb}^{2+}$  ocupando os sítios A da perovskita, promovendo um desbalanceamento de carga que será compensado pela criação de vacâncias de  $\text{Pb}^{2+}$ .<sup>36</sup> Para cada dois íons lantânio inseridos no retículo é criada uma vacância de chumbo, e o excesso de  $\text{Pb}^{2+}$  durante a sinterização forma  $\text{PbO}$ , não induzindo mudança de valência para o íon do sítio B ( $\text{Ti}^{+4}$  para  $\text{Ti}^{+3}$ ) como ocorre no caso do  $\text{BaTiO}_3$ .<sup>20</sup> Os balanceamentos de carga ocorridos no cristal também afetam o tamanho de grão cerâmico. A inserção de  $\text{Nb}^{5+}$  inibe o crescimento de grão e acelera a densificação em função do aumento na energia superficial, aumentando a interdifusão atômica pela sua atuação nas paredes dos domínios ferroelétricos.<sup>20</sup>

Como as propriedades dos materiais são altamente dependentes da composição e do processamento, muitos pesquisadores têm se preocupado em obter materiais ferroelétricos com características composicionais mais homogêneas, partículas mais reativas e morfologia controlada para aprimorar suas propriedades finais.

### 1.3. Métodos de síntese utilizados para obtenção de materiais ferroelétricos

Diversos métodos de síntese classificados como *top-down* ou *bottom-up* têm sido utilizados para a obtenção de materiais ferroelétricos. Os métodos *top-down* são caracterizados pela modificação do material precursor da escala macro até tamanhos nanométricos por meio de processos físicos.<sup>37</sup> Já os métodos conhecidos como *bottom-up* se referem à construção do material átomo por átomo até a forma e tamanho desejada, possibilitando a obtenção de materiais com controle de tamanho, forma e composição. Ao contrário da rota *bottom-up* que tem como força motriz a diminuição da energia livre de Gibbs produzindo nanoestruturas próximas ao estado de equilíbrio termodinâmico, as rotas *top-down* introduzem tensões internas, defeitos superficiais e contaminações.<sup>38</sup>

### 1.3.1. Métodos por via seca

A Reação de Estado Sólido (RES) é sem dúvida um dos métodos *top-down* mais antigos e comuns para obtenção de pós cerâmicos. Este método consiste na mistura dos reagentes precursores, geralmente óxidos, carbonatos ou hidróxidos, em um moinho de bolas seguido de uma calcinação em altas temperaturas (1100-1200 °C).<sup>39,40,41</sup> Em 1981, CHANDRATREYA *et al.*<sup>42</sup> descreveram um mecanismo com várias etapas para explicar a cinética de formação da solução sólida de PZT quando sintetizado por este método, mostrando que quando os óxidos precursores PbO, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> são misturados e calcinados, a fase PbTiO<sub>3</sub> é formada exotermicamente entre 450 e 600 °C, e a fase PZT é formada quando a temperatura atinge 700 °C, não apresentando indícios da formação de PbZrO<sub>3</sub>. A síntese de PZT por RES requer altas temperaturas para a obtenção do produto final, apresenta rápida taxa de aquecimento e longa duração da reação,<sup>43</sup> o que faz com que os produtos apresentem características indesejáveis, tais como o grande tamanho de partícula, larga distribuição de tamanho de partícula e formação de aglomerados de partículas por sinterização. Outro problema é a ocorrência de volatilização do chumbo, ocasionando baixa homogeneidade química e baixa densificação das cerâmicas, fatores que diminuem a qualidade das propriedades elétrica e mecânica do material, limitando sua aplicabilidade. Muitos pesquisadores trabalham com excesso de chumbo (algo como 5% de PbO) para tentar compensar a volatilização.<sup>44,45,40,46,41</sup>

Muitas vezes moinhos de bolas de alta energia são utilizados para a fabricação de diversos tipos de materiais supercondutores, magnéticos e ferroelétricos. O avanço desta técnica de ativação mecânica propiciou a síntese de materiais à temperatura ambiente e em escala nanométrica com a vantagem de não ocorrer a volatilização de PbO e por isso melhorando seu desempenho em dispositivos eletrônicos, memórias não-voláteis e sensores.<sup>43,44,46</sup> Porém, a técnica também apresenta baixa homogeneidade composicional em nível atômico e, frequentemente, fases adicionais decorrentes da incompleta reação dos reagentes, o que torna necessário que os processos de moagem com alta energia sejam realizados entre 10 e 30 horas.<sup>47</sup>

### 1.3.2. Métodos por via úmida

O uso de rotas de síntese por via úmida, que podem ser classificados como *botton-up*, resulta em materiais com melhores características do que aqueles obtidos pelo uso da reação de estado sólido devido o controle da reação em nível molecular, proporcionando maior homogeneidade composicional,<sup>48</sup> melhor controle de tamanho e formato das partículas, além de evitar a perda de chumbo devido ao processamento a temperaturas mais baixas.<sup>40</sup> Podem ser citados como rotas por via úmida a reação de co-precipitação, métodos hidrotérmicos e as sínteses sol-gel como o método dos precursores poliméricos (MPP).<sup>40,46,49</sup>

A reação de co-precipitação é uma ótima técnica para se obter nanopartículas de pós ferroelétricos da ordem de 10 nm. Para a síntese de PZT, os materiais de partida geralmente são o nitrato de chumbo, o tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) e o oxiclreto de zircônio. Contudo, o  $\text{TiCl}_4$  é muito susceptível à hidrólise, sendo necessária sua manipulação em atmosfera inerte ou manter o reagente a temperaturas em torno de 0 °C. Para evitar esse problema, o cloreto pode ser substituído por oxalato de titânio e potássio. Como a técnica é baseada nas constantes de solubilidade dos reagentes, é fundamental que todos os reagentes precipitem simultaneamente para se obter um produto homogêneo, além do controle preciso sobre a temperatura, o pH e sobre a escolha do agente precipitante (geralmente se usa o ácido oxálico – Solubilidade: 1,311 g /50 mL de água). Além disso, é necessário que o precipitado seja lavado eficientemente para retirar os íons potássio o cloreto do material que são prejudiciais ao desempenho dielétrico do material.

Outra técnica bastante utilizada para a síntese de perovskitas ferroelétricas é o Método dos Complexos Polimerizáveis (MCP). O MCP é baseado no método Pechini e seu sucesso se deve a habilidade de certos ácidos policarboxílicos, particularmente o ácido cítrico (AC), em formar complexos de coordenação muito estáveis e solúveis em água.<sup>50</sup> Mesmo cátions que tendem a serem hidrolisados facilmente, como o  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{Nb}^{5+}$ , podem ser coordenados pelo AC em solução aquosa, prevenindo a precipitação dos óxidos ou hidróxidos. O complexo formado pode ser então imobilizado numa resina sólida orgânica, através de sua reação com etileno glicol (EG), na qual os cátions de interesse estão aleatoriamente distribuídos na rede

tridimensional, evitando a precipitação ou segregação de fase durante a síntese. Este método tem sido utilizado para síntese de titanatos, niobatos, e outros tipos de compostos mono e policatiônicos.<sup>51</sup> Além de pós nanométricos de grande qualidade, o método MCP também é empregado na síntese de filmes finos.<sup>52</sup> Para a fabricação dos pós, a resina polimérica resultante deve passar por uma etapa de pré-tratamento feita geralmente entre 300 e 500 °C durante 4 h para eliminação da porção orgânica que, em alguns casos, pode corresponder a quase 80% da massa inicial.<sup>50</sup> Durante a queima da parte orgânica, a temperatura local na estrutura é maior do que a temperatura nominal, devido à ocorrência de uma reação exotérmica, acarretando a aglomeração das partículas, o que dificulta o controle da morfologia e tamanho dos grãos.<sup>53</sup>

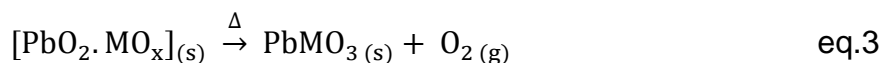
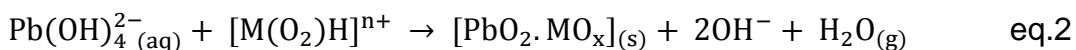
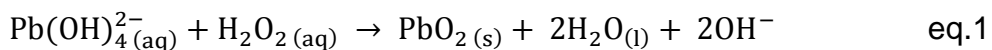
Outra rota de síntese por via úmida chamada de Rota Baseada em Peróxido (RBP) foi desenvolvida por KUDO *et al.*<sup>54</sup> em 1984 para a fabricação de materiais ferroelétricos com a vantagem de não utilizar grande quantidade de compostos orgânicos. PFAFF<sup>55,56</sup> adaptou a RBP para a síntese de uma série de titanatos, zirconatos e estannatos e SAFARI *et al.*<sup>57</sup> a utilizaram em 1987 para a síntese de titanato de chumbo (PbTiO<sub>3</sub>) por meio do tratamento térmico a 900 °C de um precipitado amorfo formado a partir de uma solução aquosa em meio básico contendo peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), tetracloreto de titânio (TiCl<sub>4</sub>) e nitrato de chumbo (PbNO<sub>3</sub>). Porém, a utilização do íon cloreto acarreta algumas desvantagens como (i) possível degradação das propriedades elétricas do material devido à presença de concentração residual de cloreto no material;<sup>58</sup> (ii) pobre densificação das cerâmicas; (iii) geração de vapores de HCl durante a síntese; e (iv) a necessidade de se utilizar atmosfera inerte para evitar a hidrólise dos cloretos metálicos.<sup>55,56</sup>

### 1.3.3. Método dos Peróxidos Oxidantes (OPM)

CAMARGO e KAKIHANA<sup>59</sup> desenvolveram uma nova técnica para a síntese de nanopartículas de óxidos ferroelétricos que contenham chumbo ou bismuto em sua composição. Esta nova técnica *bottom-up* foi chamada de Método dos Complexos Oxidantes de Peróxido (OPM) e baseia-se na habilidade de íons chumbo (II) se oxidarem em meio de peróxido (equação 1). Porém, nesta técnica, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é



substituído por um peroxo-complexo inorgânico do metal que irá ocupar o sítio B da perovskita (equação 2), tais como titânio ou zircônio em pH básico. A reação de oxidação dos íons chumbo ocorre na presença deste peroxo-complexo com a formação de um precipitado não cristalino que já apresenta a formação do octaedro dos átomos B. Essa é uma vantagem, uma vez que os átomos precisam somente se reorganizar por interdifusão para a formação da fase cristalina. Assim, o precipitado deve ser submetido a uma etapa de cristalização (equação 3) por tratamento térmico, promovendo a redução dos átomos de chumbo (IV) devido à oxidação dos íons oxigênio do precipitado, pela formação de  $O_2$ .



A rota OPM foi descrita pela primeira vez em 2001<sup>59</sup> para a síntese de nanopartículas de  $PbTiO_3$  (PT). No mesmo ano, foram publicados mais dois trabalhos utilizando a rota OPM para a síntese de pós nanométricos de zirconato de chumbo ( $PbZrO_3$  - PZ)<sup>60</sup> e de titanato zirconato de chumbo,  $Pb(Zr_{0.60}Ti_{0.40})O_3$  com estrutura romboédrica.<sup>61</sup> Neste trabalho também foi mostrado que a fase tetragonal coexiste juntamente com a romboédrica, porém em menor quantidade, e que tem a tendência de diminuir com o aumento da temperatura de calcinação.

Em 2004, CAMARGO *et al.*<sup>62</sup> mostraram que a formação da fase cristalina do titanato de chumbo ocorre com a formação de uma fase cúbica metaestável do tipo pirocloro ( $Pb_2Ti_2O_3$ ) que já havia sido observada por outros métodos de síntese. Também em 2004, a rota OPM foi empregada com sucesso para a obtenção de cerâmicas densas de  $Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O_3$  na região do MPB, apresentando propriedades dielétricas melhores ( $\epsilon_{max} \sim 17000$ ) às observadas em materiais sintetizados pela RES.<sup>63</sup> Em 2008, CAMARGO *et al.*<sup>64</sup> produziram pós constituídos de nanopartículas de  $(Pb_{1-x}La_x)TiO_3$  (PLT) com x variado de 0 a 20%, demonstrando que a rota permite a síntese de materiais que contenham terras raras em sua composição. Verificou-se que o material com até 15 % de íons lantânio apresenta estrutura tetragonal, ao passo que

quando a matriz é modificada com mais de 15% de La, a estrutura passa a ser cúbica. Em 2010, PINTO *et al.*<sup>65</sup> mostraram que é possível a substituição de até 30 % em mol de chumbo por lantânio sem a formação de fases secundárias. Verificou-se que o material com 25% de lantânio tem típica transição de fase tetragonal ferroelétrica para cúbica paraelétrica, já a composição com 30% de La de estrutura cúbica, apresenta transição de fase difusa e comportamento relaxor.

Pode-se verificar que a principal inovação da rota OPM é a obtenção de pós cerâmicos nanométricos com partículas altamente reativas e de morfologia controlada utilizando reagentes livres de carbono e haletos, evitando a formação de vapores de ácido clorídrico (HCl) e sem a necessidade de se trabalhar em atmosfera inerte. Outras características importantes dessa nova técnica de síntese, e que representaram um ganho ambiental em relação a outros métodos, é a ausência de qualquer subproduto potencialmente tóxico, o uso exclusivo de água como solvente e a baixa temperatura (~600 °C) utilizada para a cristalização dos materiais. Por essas razões, a rota OPM apresenta diversas vantagens para a síntese de pós com propriedades ferroelétricas.

Nesse trabalho foram sintetizadas várias composições de PZT abrangendo os extremos do diagrama de fases e também modificando algumas dessas composições com lantânio, sintetizando-se pela primeira vez o PLZT pelo Método dos Complexos Oxidantes de Peróxido. Para avaliar as propriedades dos pós obtidos, foram fabricados discos cerâmicos por meio do processamento de sinterização. Geralmente esse processo é feito em forno convencional, porém a sinterização em forno por micro-ondas vêm sendo cada vez mais utilizada devido a apresentar diversas vantagens, sendo então um alvo atual de pesquisas.

#### 1.4. Sinterização

A sinterização é uma importante etapa no processamento dos materiais na qual é conferida a resistência mecânica à peça cerâmica. A sinterização consiste na coalescência das partículas sólidas para a formação de um corpo sólido denso.<sup>66</sup> Este mecanismo envolve muitos fatores relacionados às características dos pós utilizados

como sua reatividade e densidade aparente. Por exemplo, um pó de partículas esféricas de mesmo tamanho e empacotadas num sistema cristalino cúbico ocupará cerca de 52% do volume do cubo, sendo os 48% restantes poros. Quando o material apresentar pelo menos dois tamanhos diferentes de partículas, as menores tendem a ocupar os espaços onde inicialmente haviam os poros. Portanto, esse material terá densidade aparente maior do que outro onde as partículas apresentam um só tamanho. O tamanho das partículas e dos poros também são importantes no processo de sinterização. As partículas não podem ser grandes demais, devendo estar na faixa de  $1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$ .

Outros fatores como temperatura, taxa de aquecimento e resfriamento, tempo, atmosfera também afetam o processo de densificação. Assim, é difícil a formulação de uma teoria geral de sinterização que consiga abranger todos os materiais. Geralmente é feito um estudo sistemático dos parâmetros de sinterização levando em consideração as características do material em questão e dos materiais com características semelhantes já estudados. Existem três tipos distintos de sinterização: (i) por fase sólida quando todo o processo se desenvolve com os componentes no estado sólido; (ii) por fase líquida quando o ponto de fusão de algum dos constituintes for menor do que a temperatura utilizada para a sinterização e (iii) por fase vapor, quando a sinterização ocorre na presença de componentes que possuem uma alta pressão de vapor.

#### 1.4.1. Aspectos fundamentais da sinterização

A sinterização ocorre quando a energia livre total do sistema é reduzida ao se diminuir a área total do sistema de partículas.<sup>67</sup> O efeito da diminuição da energia livre geralmente leva à densificação do material, mas alguns sistemas sinterizam sem densificar, como no caso do óxido de estanho.<sup>68</sup> Quando se analisa energeticamente uma amostra de partículas deve-se considerar todos os outros possíveis processos, como dissolução e reação entre os constituintes, entre eles e a atmosfera, formação de novas fases, etc. Se o sistema caminha para o estado de mínima energia, então é válido afirmar que:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Sigma \Delta G_i < 0 \quad \text{eq. 4}$$

onde  $\Delta G$  é a variação de energia livre total do sistema,  $\Delta G_s$  é a variação da energia interfacial e  $\Delta G_i$  é a variação de energia devido a outros processos. Pode acontecer ainda a ocorrência de alguma reação que ajude a sinterização, nesse caso o processo é chamado de sinterização reativa. No caso de sistemas monofásicos, a sinterização é um processo mais simples e a probabilidade de ocorrência de reações concorrentes é geralmente desprezível em termos de variação de energia livre.

A teoria de sinterização por fase sólida se baseia na diminuição da energia livre superficial total do sistema e na transferência de matéria das partículas a fim de preencher a porosidade. Esse processo ocorre pela formação e crescimento de pescoços entre as partículas adjacentes. É possível relacionar a taxa de crescimento desses pescoços à taxa de material transportado. Considerando um sistema de dois componentes no estado sólido separados por uma interface curva, a interface terá uma energia interfacial ou uma tensão superficial ( $\gamma$ ) característica. Sendo  $R_1$  e  $R_2$  os raios de curvatura da interface, haverá uma diferença de pressão entre duas fases, que pode ser descrita pela equação de Laplace (eq. 5). Se a fase 1 é uma cavidade esférica de gás imersa em uma fase 2 sólida ou líquida, então os raios principais de curvatura são os da esfera e  $R_1=R_2$ . Nessa situação, a pressão interna da cavidade de ar é maior que a pressão exterior. Na sinterização, os poros se contraem uma vez que a pressão externa é constante e a pressão interna dos poros não aumenta.

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{eq.5}$$

No caso de sistemas de um só componente, o mecanismo de sinterização é mais simplificado, mas os casos de sistemas vítreos e materiais cristalinos, a abordagem é um pouco diferente devido ao modo que os átomos se movem durante a sinterização, sendo a difusão de vacâncias o mecanismo principal de sinterização de materiais cristalinos. Regiões côncavas possuem concentração de vacâncias mais elevadas do que as regiões convexas, o que leva a um fluxo de massa para regiões de maior concavidade. À medida que o pescoço cresce, o gradiente de concentração de

vacâncias muda alterando a taxa de transporte de material. A etapa cinética crítica para o crescimento do pescoço e coalescência das partículas é durante o aquecimento da amostra. Durante a temperatura de sinterização, geralmente a cinética predominante é a de crescimento dos grãos e eliminação da porosidade.

#### 1.4.2. Sinterização em micro-ondas

O aquecimento de diversos tipos de materiais utilizando energia micro-ondas é feito desde a década de 60. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda de 1 mm à 1 m e frequência no intervalo de 300 GHz à 300 MHz.<sup>69</sup> Hoje em dia, os fornos micro-ondas para uso industrial e científico apresentam frequência de 2,45 GHz, porém já são produzidos fornos onde é possível variar a frequência.<sup>70</sup> O mecanismo de aquecimento por essas ondas eletromagnéticas ocorre por meio da interação dos átomos com o campo eletromagnético, possibilitando o aquecimento interno do material, provocando a formação de gradientes de temperatura e fluxos de energia de dentro para fora.<sup>70</sup> Os estudos realizados evidenciam uma série de peculiaridades na utilização da energia micro-ondas, como a redução do consumo de energia e do tempo de processamento, a possibilidade de aplicação de taxas de aquecimento muito altas ( $> 400$  °C/min) e o aquecimento seletivo que depende da capacidade do material de refletir ou absorver as micro-ondas, permitindo a obtenção de materiais com morfologia mais uniforme e com menores tamanhos de partículas.<sup>70</sup>

A teoria do comportamento dielétrico dos materiais é a base para a aplicação da energia micro-ondas no processamento dos materiais cerâmicos, o que torna a técnica de sinterização por micro-ondas bastante útil para as soluções sólidas de PZT e PLZT.<sup>70,71</sup> O grau de interação da radiação microondas com o material vai depender de sua permissividade complexa ( $\epsilon^*$ ), que é composta pela constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e pelo fator de perda dielétrica ( $\epsilon''$ ), sendo que ambas dependem da frequência. A constante dielétrica é uma medida da energia armazenada no material na forma de campo elétrico e o fator de perda dielétrica é a medida da energia dissipada por calor dentro do material. Quando as micro-ondas se propagam através de um material dielétrico, o campo elétrico interno gerado no material induz ao movimento dos

dipolos. A resistência a esses movimentos devido à inércia elástica e às forças de atrito, causa perdas e atenua o campo elétrico, elevando a temperatura do material como consequência dessas perdas energéticas.<sup>72</sup> De forma geral, tem-se que a radiação de micro-ondas pode interagir com os materiais por meio de processos de polarização ou condução, mas a determinação do efeito de cada um desses mecanismos é de difícil separação, e portanto, são todos combinados em um único fator de perda ( $\epsilon_{\text{eff}}$ ). No entanto a tangente de perda ( $\text{tg } \delta$ ) é o parâmetro comumente utilizado para quantificar a perda de energia devido ao tempo necessário para a polarização do material e está relacionada com o armazenamento de carga.<sup>70</sup> A tangente de perda é a razão entre o fator de perda e a constante dielétrica do material. Materiais que apresentam maiores tangentes de perda tendem a absorver mais as micro-ondas e aquecer a amostra com mais facilidade do que aqueles materiais com menor  $\tan \delta$ .<sup>70,71</sup>

Os fornos micro-ondas podem ser utilizados para síntese,<sup>69</sup> secagem, eliminação de orgânicos e sinterização.<sup>72</sup> Em relação à natureza do material, muitos compostos absorvem pouco as micro-ondas em baixas temperaturas, tornando o aquecimento inicial mais difícil. Instabilidades térmicas podem ocorrer e provocar o efeito chamado de *thermal runaway* e ocasionar o aquecimento descontrolado da amostra. Isso ocorre para uma série de materiais cerâmicos como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Além disso, o gradiente térmico característico do processo de aquecimento pode levar à heterogeneidades severas de temperatura. Em alguns experimentos de sinterização, esses gradientes puderam ser minimizados isolando-se o material, porém essa prática pode agravar seriamente os efeitos de *thermal runaway*, fazendo com que fossem desenvolvidas a técnicas de sinterização híbrida.<sup>70</sup> Assim, no interior do forno, são utilizados os chamados susceptores permanentes que não queimam em alta temperatura, sendo o carbetto de silício o mais comum, pois é um material resistente à maioria dos ataques químicos de gases e fluídos. Esse susceptor absorve a radiação micro-ondas e aquece a amostra até sua temperatura crítica. Em altas temperaturas, passam a existir dois mecanismos de aquecimento, sendo a energia fornecida pelo susceptor e por meio da radiação micro-ondas, promovendo uma distribuição uniforme de temperatura que reduz as tensões térmicas no material durante a sinterização e fazendo com que a microestrutura seja mais uniforme.<sup>70</sup>

O interesse de se investigar a influência de diferentes mecanismos de sinterização nas características dos materiais ferroelétricos obtidos pela rota OPM nos motivou a utilizar um forno micro-ondas além do forno convencional para a fabricação dos corpos cerâmicos. A partir das características conhecidas dos pós sintetizados pela rota OPM, altamente reativos e de estequiometria controlada, requerendo menor quantidade de energia para a sinterização dos pós e proporcionando menor volatilização de chumbo, foi levantada a hipótese de que seria possível a obtenção de materiais com homogeneidade composicional e com tamanho de grãos menores e mais uniformes quando sinterizadas em forno micro-ondas.<sup>73,74</sup> Além disso, devido a natureza ferroelétrica dos materiais PZT e PLZT, a interação com as micro-ondas é favorecida pois depende da tangente de perda dos materiais, movimentando seus dipolos elétricos e gerando energia térmica, sendo este um mecanismo de aquecimento mais uniforme e eficiente. Assim, propusemos a utilização de uma taxa de aquecimento mais rápida e patamar de temperatura menor do que as usualmente empregadas para a obtenção de cerâmicas densas.

## 2. Objetivo

Sintetizar pós altamente reativos de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  e  $(\text{Pb}_{0,95}\text{La}_{0,05})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  empregando o Método dos Peróxidos Oxidantes (OPM) e fabricar cerâmicas densas por meio de fornos convencional e micro-ondas a fim de se obter espécimens com microestrutura controlada e melhores propriedades dielétricas do que aquelas geralmente observadas em materiais preparados por outros métodos de síntese.

### 3. Procedimento Experimental

#### 3.1. Materiais

As sínteses do  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) e do  $(\text{Pb}_y\text{La}_{1-y})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PLZT) foram realizadas pelo Método dos Peróxidos Oxidantes (OPM). Inicialmente foram preparadas as soluções dos peroxo-complexos de titânio,  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$  e dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{La}^{3+}$ . A solução de  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$  foi obtida a partir do titânio metálico (Sigma-Aldrich, 99,7% CAS 7440-32-6), peróxido de hidrogênio (Synth, 35% P.A- ACS CAS 7722-84-1) e hidróxido de amônio (Synth, 895g, P.A CAS 1336-21-6). As soluções de zircônio e chumbo foram preparadas a partir do nitrato de chumbo,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich, 99,99% CAS 10099-74-8) e do oxinitrato de zircônio hidratado,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , (Sigma-Aldrich, 99,99% CAS 14985-18-3). O óxido de lantânio,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (Sigma-Aldrich, 99,99% CAS 1312-81-8) foi dissolvido em ácido nítrico (Synth, 65% P.A.-A.C.S) para a obtenção das soluções de lantânio. Para que fossem realizados os cálculos corretos para as sínteses, foi necessária a prévia análise gravimétrica do reagente oxinitrato de zircônio hidratado, para verificação da precisa quantidade molar de  $\text{Zr}^{4+}$  no reagente.

#### 3.2. Síntese de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ - PZT

Foram sintetizadas duas bateladas de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  com  $x=0.20$ ;  $0.48$  e  $0.80$ . As amostras foram nomeadas de acordo com a quantidade percentual de titânio presente, ou seja, a composição em que  $x=0.80$  foi denominada PZT80, a composição em que  $x=0.48$  foi chamada de PZT48 e de PZT20 quando  $x=0.20$ . As quantidades estequiométricas foram então determinadas para a obtenção das composições de PZT80, PZT48 e PZT20 descritas na Tabela 2.

A etapa inicial da síntese consiste na preparação do  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$ . Para isso preparou-se uma solução de 20 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 80 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que foi adicionada à respectiva quantidade estequiométrica de titânio metálico em um frasco de Erlenmeyer de 250 mL de capacidade que foi mantido em banho de gelo. O banho de



gelo é necessário devido à reação entre o titânio metálico em meio básico ser altamente exotérmica. Excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é imprescindível para evitar a formação de hidróxido de titânio, que é insolúvel. Observou-se imediata evolução de gás oxigênio e gradual mudança de coloração da solução de incolor para amarelo claro transparente. Após 10 minutos, a boca do frasco de Erlenmeyer foi tampado com filme de PVC para evitar contaminação por partículas que pudessem cair dentro da solução. Neste filme foi feito um pequeno orifício a fim de se manter a pressão constante dentro do frasco de Erlenmeyer. O frasco de Erlenmeyer foi mantido dentro de um refrigerador durante aproximadamente 12 horas para promover a total dissolução do titânio metálico e conseqüente formação do  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$ . Em seguida, nitrato de chumbo e o oxinitrato de zircônio foram dissolvidos separadamente em 100 mL de água deionizada. Após completa dissolução, estas soluções foram misturadas. A solução dos cátions resultante foi homogeneizada e transferida a um funil de adição.

Tabela 2- Quantidades dos reagentes utilizadas para as sínteses das respectivas composições de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ .

Composição/ razão Zr/Ti	Reagente Precursor	Massa utilizada ( $\text{g} \pm 1.10^{-4}\text{g}$ )	Quantidade de matéria do cátion (mol)
PZT80 20/80	$\text{Ti}^0$	0,5001	$1,0445.10^{-2}$
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	4,3246	$1,3057.10^{-2}$
	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,8344	$2,6114.10^{-3}$
PZT48 52/48	$\text{Ti}^0$	0,4028	$8,4150.10^{-3}$
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	5,8065	$1,7531.10^{-2}$
	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2,9756	$9,1162.10^{-3}$
PZT20 80/20	$\text{Ti}^0$	0,1203	$2,5132.10^{-3}$
	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	4,1621	$1,2566.10^{-3}$
	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	3,2813	$1,0052.10^{-2}$

Para o início da reação, a solução de peroxo-complexo de titânio foi transferida do frasco de Erlenmeyer para um béquer de 1 L de capacidade para que durante a reação não houvesse perda de material. Foi utilizada uma placa de agitação magnética sobre a qual foi colocado um banho de gelo e o béquer contendo a solução de peroxo-complexo. Por meio de um suporte universal e uma garra fixou-se o funil de

adição, contendo a solução dos cátions Pb(II) e Zr(IV), que foi gotejada sobre o peroxo-complexo de titânio mantido em banho de gelo e constante agitação durante todo o processo de síntese. Observou-se a cada gota que tocava o  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$  a imediata formação de precipitado laranja intenso, acompanhado de grande efervescência devido a liberação de gás oxigênio. A temperatura do meio reacional foi acompanhada com auxílio de um termômetro de mercúrio, imerso no meio e posicionado próximo da região onde as gotas tocavam o peróxo-complexo. Verificou-se que a temperatura variou de 4 até 65 °C, sendo que o pico de temperatura foi atingido quando metade da solução já tinha sido gotejada, e foi diminuindo aos poucos até que o gotejamento terminasse totalmente.

O precipitado laranja foi deixado em repouso durante 24 h e em seguida foi filtrado com uso de um funil de Buchner e papel de filtro e lavado com uma solução diluída de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para retirar os íons nitrato restantes no sólido. Então, o precipitado foi seco em estufa a 60 °C durante 4 h. O material resultante foi macerado com um pistilo em almofariz de ágata, e na sequência, foi peneirado em uma peneira de alumínio com malha de abertura de 150 *mesh*. Esta etapa é de extrema importância uma vez que a granulometria influencia diretamente na etapa de tratamento térmico. Quanto mais uniforme a granulometria do pó, mais efetiva será a transferência de massa por difusão das partículas, garantindo assim que o material reaja mais homogeneamente. O material seco, macerado e peneirado, será chamado de pó precursor. O fluxograma do procedimento seguido para a obtenção dos pós amorfos de PZT está mostrado na Figura 3.

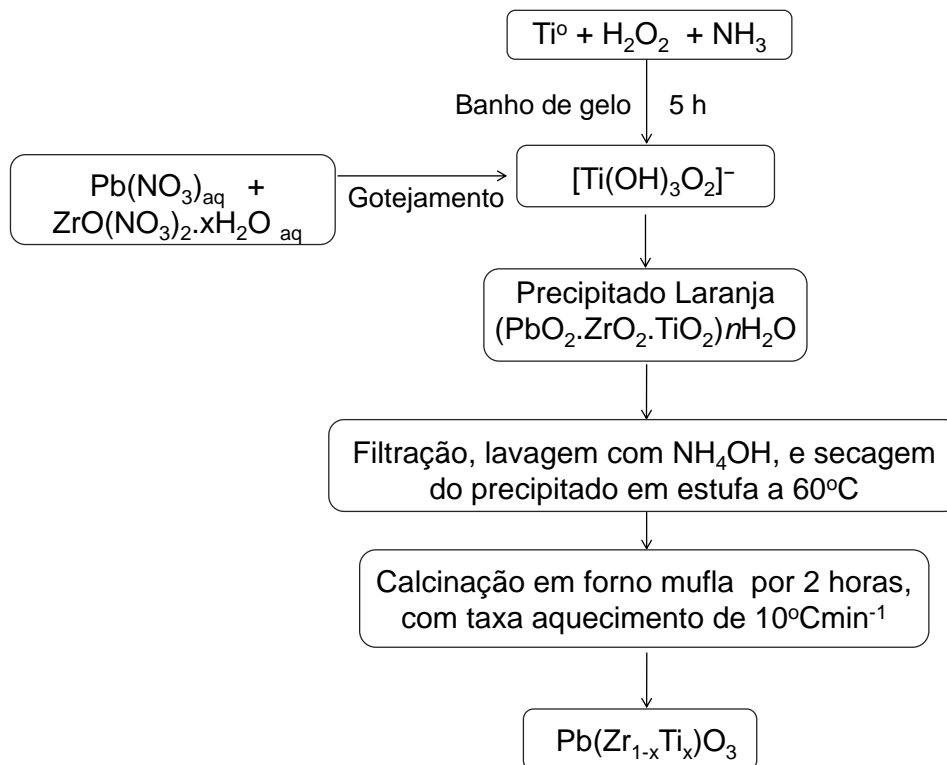


Figura 3- Fluxograma do procedimento experimental para a obtenção dos pós de PZT

### 3.3. Síntese de $(\text{Pb}_{0.05}\text{La}_{0.95})(\text{Zr}_{x-1}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ - PLZT

Foram realizadas as sínteses de duas composições de  $(\text{Pb}_{0.05}\text{La}_{0.95})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , com  $x= 0.20$  e  $0.80$ . As amostras foram nomeadas convenientemente de acordo com a quantidade percentual de titânio presente, ou seja, a composição em que  $x=0.80$  foi denominada PLZT80, e a composição em que  $x=0.20$  foi denominada de PLZT20. As quantidades molares utilizadas para a síntese de cada composição estão mostradas na Tabela 3.

O procedimento utilizado foi o mesmo descrito na seção 3.1.2. A peculiaridade dessas sínteses foi a preparação da solução de nitrato de lantânio a partir do óxido de lantânio utilizado como reagente precursor. O óxido de lantânio foi pesado e transferido a um béquer de 200 mL, em seguida adicionou-se 95 mL de água deionizada e 5 mL de solução de ácido nítrico 65 %. Não foi necessário o aquecimento

da mistura, pois o óxido se dissolveu rapidamente e totalmente, de acordo com a equação 6.

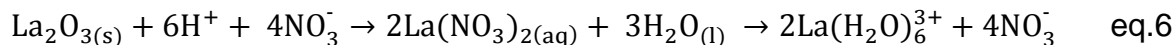


Tabela 3 - Quantidades dos reagentes utilizadas para as sínteses das respectivas composições PLZT80 e PLZT20.

Composição/ razão La/Zr/Ti	Reagente Precursor	Massa utilizada (g $\pm$ 1.10 <sup>-4</sup> g)	Quantidade de matéria (mol)
PLZT80 5/20/80	Ti <sup>0</sup>	0,5004	1,0445.10 <sup>-2</sup>
	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,1093	1,2407.10 <sup>-2</sup>
	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> xH <sub>2</sub> O	0,834	2,6100.10 <sup>-3</sup>
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1064	3,2650.10 <sup>-4</sup>
PLZT20 5/80/20	Ti <sup>0</sup>	0,1209	2,5257.10 <sup>-3</sup>
	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,9736	1,200.10 <sup>-2</sup>
	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> xH <sub>2</sub> O	3,2977	1,0103.10 <sup>-2</sup>
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,103	3,1572.10 <sup>-4</sup>

Após o preparo da solução, os íons La<sup>3+</sup> foram adicionados ao funil de adição juntamente com as soluções dos íons Pb(II) e Zr(IV). A reação de formação do PLZT apresentou as mesmas características das observadas para a síntese do PZT descritas na seção anterior.

### 3.4. Tratamento térmicos dos pós precursores

Para o acompanhamento do processo de cristalização dos materiais obtidos pela rota OPM, os pós precursores de PZT e PLZT foram submetidos à calcinação em temperaturas entre 400 e 900 °C, em intervalos de 100 °C, durante 2 h em forno mufla, com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>. É importante ressaltar que todas as amostras foram calcinadas em cadinhos de alta-alumina com tampa e vedados com pasta de alumina.

### 3.5. Preparação dos corpos cerâmicos

Foram utilizados os pós de PZT e PLZT tratados termicamente a 700 °C nas condições mencionadas no item anterior para que fossem preparados os corpos verdes. Essa temperatura de calcinação foi escolhida devido às amostras de todas as composições estarem cristalinas. O tratamento térmico prévio do pó precursor obtido pelo método OPM é necessário devido à liberação de gás oxigênio que ocorre durante o processo de cristalização, aumentando a pressão interna e criando poros dentro do corpo cerâmico impossibilitando a obtenção de corpos densos e diminuindo sua resistência mecânica.

Pesou-se cerca de 0,500 g para fabricação de cada amostra. Utilizou-se para conformação dos pós um molde cilíndrico de aço inoxidável de diâmetro 13 mm e uma prensa uniaxial, aplicando-se uma força de 100 kg-força/cm<sup>2</sup>. Os corpos cerâmicos obtidos foram colocados em dedeiras cirúrgicas, onde fez-se vácuo com o uso de um aparelho compressor e logo em seguida as dedeiras foram seladas. Estas foram introduzidas numa câmara de pressão e submetidas à prensagem isostática a 30 ton-força/cm<sup>2</sup> durante 1 minuto. Foram obtidas amostras na forma de discos com espessura média de 1,2 mm e diâmetro médio de 11 mm.

Com os dados acima foi calculada a densidade geométrica a verde de cada amostra. Uma vez que a densidade de um material é função da temperatura, da composição e de sua estrutura cristalina, a densidade a verde foi dividida pela densidade determinada pela difração de raios X dos respectivos materiais, para obtenção da densidade a verde relativa.

### 3.6. Sinterização dos corpos verdes

Visando comparar os tipos de processamento com relação às propriedades morfológicas e dielétricas dos materiais, a sinterização dos corpos verdes de PZT e PLZT foi realizada em dois tipos de fornos: convencional e micro-ondas. Em ambos os fornos utilizou-se a temperatura de 1000 °C, com taxas de aquecimento de 25 e 5 °C/min e de resfriamento de 10 °C/min. Todos os processamentos foram

realizados em triplicata. Tanto para o forno convencional quanto no forno micro-ondas as amostras foram sinterizadas em cadinhos de zircônia com tampa e selados com pasta de alumina. As sinterizações foram realizadas com amostras em triplicata, onde os três corpos verdes eram imersos em pó precursor de mesma composição. Os corpos sinterizados foram pesados e sua espessura e diâmetro foram medidos para verificação da perda de massa e contração volumétrica das cerâmicas. Determinou-se a densidade geométrica e a densidade pelo método Arquimedes, que é de fácil execução, os aparatos são baratos além de fornecer resultados confiáveis de densidade de sólidos de qualquer forma geométrica.

### 3.7. Determinação de Densidade: Método Arquimedes

O princípio de Arquimedes pode ser enunciado como o de um fluido agindo em equilíbrio sobre um corpo nele imerso (parcial ou totalmente) com uma força vertical orientada de baixo para cima, denominada empuxo, aplicada no centro de gravidade do volume de fluido deslocado, cuja intensidade é igual a do peso do volume de fluido deslocado.<sup>75,76</sup> Se mergulharmos um corpo no líquido de forma e volume idênticos aos da porção líquida considerada, não se alteram as condições de equilíbrio para o líquido. Então as forças hidrostáticas, cuja resultante é o empuxo, continuarão a equilibrar o peso do líquido que agora foi desalojado pelo corpo. Em consequência, o corpo fica sujeito a uma resultante vertical com sentido de cima para baixo, denominada massa aparente. Dessa forma, para a determinação da densidade utilizando o Método Arquimedes adaptado, são necessárias somente medidas de massa, e da temperatura do líquido no momento da medida. Para os cálculos da densidade ( $d_C$ ) dos materiais foi utilizada a seguinte equação.

$$d_C = \left( \frac{m_C}{m_C - m_{AP}} \right) \cdot d_L \quad \text{eq.7}$$

Onde  $m_C$  é a massa do corpo seco;  $m_{AP}$  é a massa aparente do corpo imerso no líquido,  $d_L$  é a densidade do líquido.<sup>75,76</sup> Em princípio qualquer líquido pode ser empregado para a determinação da densidade, neste trabalho empregou-se a água.

A água utilizada foi destilada e recém-fervida. Para obtenção de resultados mais confiáveis de densidade foram realizadas medidas em triplicata e com temperatura sempre monitorada.

### 3.7.1. Procedimento para determinação da densidade

Inicialmente pesaram-se todos os corpos cerâmicos secos ( $m_C$ ). Deixou-se as amostras em água fervente durante 1 h para garantir que todos os poros pudessem ser preenchidos com o líquido. Montou-se o aparato para a determinação da massa aparente ( $m_{AP}$ ). A balança foi zerada com o copo porta amostra vazio e completamente imerso no líquido e sem tocar no béquer. Foi utilizado um porta amostra vazado para evitar a formação de cavidades de ar para que não houvessem erros na determinação da massa aparente. Cada amostra foi retirada da água fervente e colocada sobre o porta amostra imerso no béquer para medição da massa aparente e com um termômetro de mercúrio foi verificada a temperatura da água. Em seguida utilizou-se um papel manteiga para retirar o excesso de água sobre a superfície do corpo cerâmico para pesá-lo novamente sem o aparato, dessa vez para a determinação de sua massa úmida. Esse procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra.

### 3.8. Caracterizações dos pós

Nesta etapa, foram analisadas as características térmicas, estruturais e morfológicas tanto dos pós precursores quanto dos pós submetidos ao processo de calcinação de todas as composições sintetizadas. Para tanto, foram feitas análises de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) de alta sensibilidade, para verificação da evolução do processo de cristalização e determinação da temperatura de transição de fase dos materiais. Foi utilizado o analisador termogravimétrico com varredura térmica diferencial NETZSCH modelo DSC 204 Phoenix. A massa utilizada dos pós precursores foi de 10 mg, em cadinho de alumínio, com fluxo de ar sintético a taxa de  $0,50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , e a temperatura foi variada de  $-100$  até  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para verificação à longa distância das

fases formadas durante o processo de cristalização foram, os pós foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX) à temperatura ambiente. O equipamento utilizado foi o Difrátômetro DMax/2500PC (Rigaku/ Japão). Utilizou-se radiação Cu-K $\alpha$ , intervalo de  $2\theta$  de 10 a 75° e passo angular de 0.02 °.min<sup>-1</sup>. A partir dos difratogramas, foi possível calcular os domínios de coerência cristalográfica utilizando a equação de Scherrer. Os parâmetros de rede dos materiais cristalinos também foram determinados com o uso dos programas Origin Pro 8.0 e Unitcel. A espectroscopia de espalhamento Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) foi utilizada como técnica auxiliar para verificação das fases obtidas à curta distância e acompanhamento do processo de cristalização. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Bruker RFS 100, com laser na região do infravermelho de comprimento de onda de 1064 nm. Para determinação da área superficial das amostras tratadas a 700 °C que foram utilizadas para a fabricação dos corpos cerâmicos, foram realizadas medidas de Isoterma de Stephen Brunauer, Paul Emmett e Edward Teller (BET) usando o equipamento Micromeritics ASAP 2000 e calculados os respectivo tamanho de partícula equivalentes das composições estudadas.

A verificação morfológica foi realizada por meio imagens obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Supra 35-VP a 2 kV, Carl Zeiss, Alemanha, e também por microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando o microscópio Philips CM200. Foram analisados os pós tratados a 700 °C por MEV e TEM e os pós tratados a 900 °C por MEV de todas as composições sintetizadas. O preparo das amostras para a realização da MEV consistiu na dispersão de uma pequena quantidade de amostra em acetona com o uso de um aparelho de ultra-som durante 10min, e o posterior gotejamento de 30  $\mu$ L em um substrato de silício, previamente limpo com acetona. Os substratos de silício são aderidos ao porta amostra através de uma fita de carbono, e os contatos foram feitos com tinta prata. As amostras de MET foram preparadas pela dispersão dos pós em etanol e posteriormente 20  $\mu$ L das amostras foram depositadas em uma grade de cobre coberta com uma fina camada de carbono.



### 3.9. Caracterizações das cerâmicas

As cerâmicas foram caracterizadas estruturalmente da mesma forma descrita na seção anterior. Para análise da morfologia, utilizou-se a MEV, realizada a partir dos corpos cerâmicos fraturados e presas ao porta amostra com fita carbono, e com contatos elétricos de prata. A análise quantitativa dos elementos foi realizada utilizando-se um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Para caracterização dielétrica das cerâmicas densas, o contato elétrico foi feito pela deposição de 100 nm de ouro em ambas as faces das amostras com o uso do equipamento Sputtering Bal - Tec MED 020 Modular High Vacuum Coating System. As medidas de constante dielétrica das cerâmicas foram realizadas em corrente contínua com o aparelho Keithley 3330 LCZ Meter acoplado a um forno, durante o aquecimento desde temperatura ambiente até 500 °C em diferentes frequências ( 1, 10 e 100 KHz).

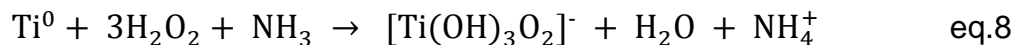
## 4. Resultados e Discussões

Para verificação e validação das hipóteses levantadas, foi traçada uma estratégia de trabalho com relação à síntese e caracterização dos materiais. Inicialmente foram sintetizados os pós de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  com  $x= 0.20$ ;  $0.48$  e  $0.80$  e  $(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  com  $x=0.20$  e  $0.80$ . Foi estudada a forma de adição dos reagentes de acordo com sua compatibilidade química para a fabricação dos compostos finais. Os materiais obtidos foram submetidos à análise térmica onde se verificou os processos de cristalização, perda de massa e transição de fase. A partir dessas observações foi realizado um estudo sistemático variando-se a temperatura calcinação entre 400-900 °C por 2 horas com intuito de acompanhar a evolução estrutural de cada composição. De forma complementar aos estudos de análise térmica o experimento acima foi acompanhado por DRX e FT-Raman em temperatura ambiente. O histórico térmico, os estudos estruturais e morfológicos nos deram suporte para a escolha das amostras calcinadas em 700 °C para a sequência dos estudos devido apresentar baixa volatilização de chumbo e a formação da fase desejada, sendo

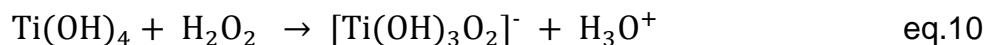
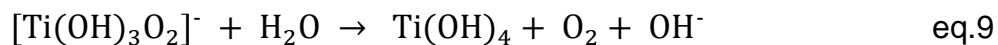
assim investigadas quanto a sua reatividade química para a fabricação dos corpos cerâmicos. A escolha dos parâmetros para fabricação dos corpos cerâmicos foram feitos com base nos estudos anteriores e nos resultados obtidos nessa pesquisa visando a melhor densificação, mantendo o tamanho dos grãos em dimensões sub-micrométricas e utilizando menor quantidade de energia comparado à outros métodos. A evidência da eficiente utilização de energia micro-ondas para a obtenção de materiais ferroelétricos com as características desejadas nos motivou a testar esse tipo de processamento comparando-a com a sinterização via forno convencional. Os corpos cerâmicos foram então analisados quanto a sua estrutura, densificação e morfologia, características intimamente relacionadas às propriedades dielétricas dos materiais.

#### 4.1. Síntese

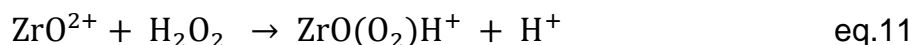
A reação de titânio metálico com peróxido de hidrogênio ocorre na presença de amônia em pH 11, resultando em uma solução amarela transparente devido à formação do peroxo-complexo de titânio, ou ácido peroxotitânico,  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$ , que pode ser descrita por:



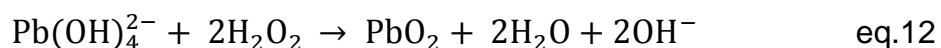
Esse peroxo-complexo de titânio é instável em temperatura ambiente, resultando em um precipitado branco de hidróxido de titânio (equação 9). Para evitar essa reação de hidrólise, é necessário excesso de peróxido de hidrogênio e temperatura abaixo de 5 °C<sup>77</sup> (equação 10).<sup>62</sup>



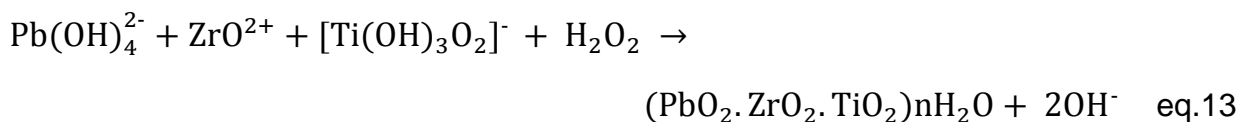
Íons zirconila ( $ZrO^+$ ) também podem formar peróxido-complexos, porém apresentam comportamento diferente do íon  $Ti^{4+}$ . A adição de oxinitrato de zircônio,  $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$  em solução diluída de  $H_2O_2$ , tal como descrito na equação 11, promove a formação do ácido peroxizircônico.<sup>60</sup>



Entretanto, os íons  $ZrO^{2+}$  formam um precipitado branco insolúvel de  $[ZrO \cdot nH_2O]$  quando o pH é alcalino, o que torna impossível formar uma solução estável contendo os ácidos peroxitânico e peroxizircônico juntos. Portanto, para formar PZT usando a rota OPM deve-se preparar uma solução aquosa de  $ZrO^{2+}$  e adicioná-la à solução de nitrato de chumbo(II) neutra ou levemente ácida que é adicionado sobre a solução básica de  $[Ti(OH)_3O_2]^-$ . Quando a solução contendo os íons chumbo e zirconila entram em contato com a solução dos peróxido-complexos de titânio, ocorre a elevação do pH e a formação da espécie  $Pb(OH)_4^{2-}$  que é oxidado exotermicamente em presença de  $H_2O_2$ , formando o óxido amorfo e hidratado de  $PbO_2$  de acordo com a equação 12.<sup>60,61</sup>



Da mesma forma, os íons zirconila irão hidrolisar e formar o  $ZrO_2$  hidratado na presença do peróxido-complexo e pH básico, simultaneamente à oxidação dos íons  $Pb(II)$ . A oxidação dos íons chumbo promove a redução dos íons oxigênio do peróxido-complexo, fazendo com que haja a formação de óxido de titânio amorfo pela hidrólise do peróxido-complexo. Essa reação resulta na formação do pó precursor amorfo e estequiométrico que é instável em altas temperatura. Essa reação pode ser representada simplificadamente na equação 13.



\*Reação não está balanceada para o oxigênio e hidrogênio.

A ausência de ordem estrutural a longa distância no precipitado foi confirmada por DRX. Quando o pó precursor é tratado termicamente, os íons chumbo (IV) são reduzidos a chumbo (II) novamente, liberando gás oxigênio. Simultaneamente, os octaedros de titânio, que foram formados durante a precipitação do precursor, são reorganizados para formar a fase cristalina desejada.<sup>59</sup> No caso da formação do PLZT, reação é semelhante à da equação 13, mas como a solução também contém íons lantânio(III), há a formação de óxido de lantânio amorfo na constituição do precipitado hidratado. A substituição de íons chumbo(II) por lantânio(III) faz com que haja um desbalanceamento de carga, criando necessariamente vacâncias na estrutura para que a eletroneutralidade seja atingida.

São encontrados diversos trabalhos afirmando que seriam esperadas vacâncias nos sítios A ou B ou de oxigênio para a manutenção da eletroneutralidade, além de se considerar a redução do titânio (IV). CHEN *et al.*<sup>78</sup> por meio de análises quantitativas de espectroscopia foto-eletrônica de raios X (XPS) e de ressonância de spin eletrônico (ESR) do PLT sintetizado pelo método sol-gel, propôs que apesar da possibilidade da ocorrência de redução do  $Ti^{4+}$  em  $Ti^{3+}$  para a compensação de carga, esse mecanismo não ocorre, pois há somente baixas quantidades da forma reduzida na estrutura, e que a eletroneutralidade é obtida pela criação de vacâncias de cátions nos sítios A da perovskita. Uma vez que a rota OPM tem a característica de proporcionar um ambiente químico altamente oxidante, não é razoável a formação de vacâncias de oxigênio para compensar a carga devido à substituição de  $Pb^{2+}$  por  $La^{3+}$ .<sup>64</sup>

A obtenção da fase dos compostos PZT e PLZT pelo tratamento térmico ocorre por meio da reação de redução dos íons  $Pb(IV)$  presente no pó precursor e oxidação dos íons oxigênio, liberando gás  $O_2$ . Os demais íons tem o mesmo estado de oxidação tanto no precursor amorfo quanto na fase final desejada, havendo somente a reorganização dos átomos devido à diferenças de potencial químico para a formação da estrutura perovskita.

## 4.2. Caracterizações dos pós de PZT e PLZT

### 4.2.1. Calorimetria diferencial de Varredura (DSC)

Análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas para se acompanhar os processos de liberação e absorção de energia durante a cristalização, e verificação da temperatura de transição de fase das composições. Na Figura 4a e 4b são mostrados os termogramas obtidos durante o aquecimento dos pós amorfos de PZT e PLZT de -100 a 550 °C.

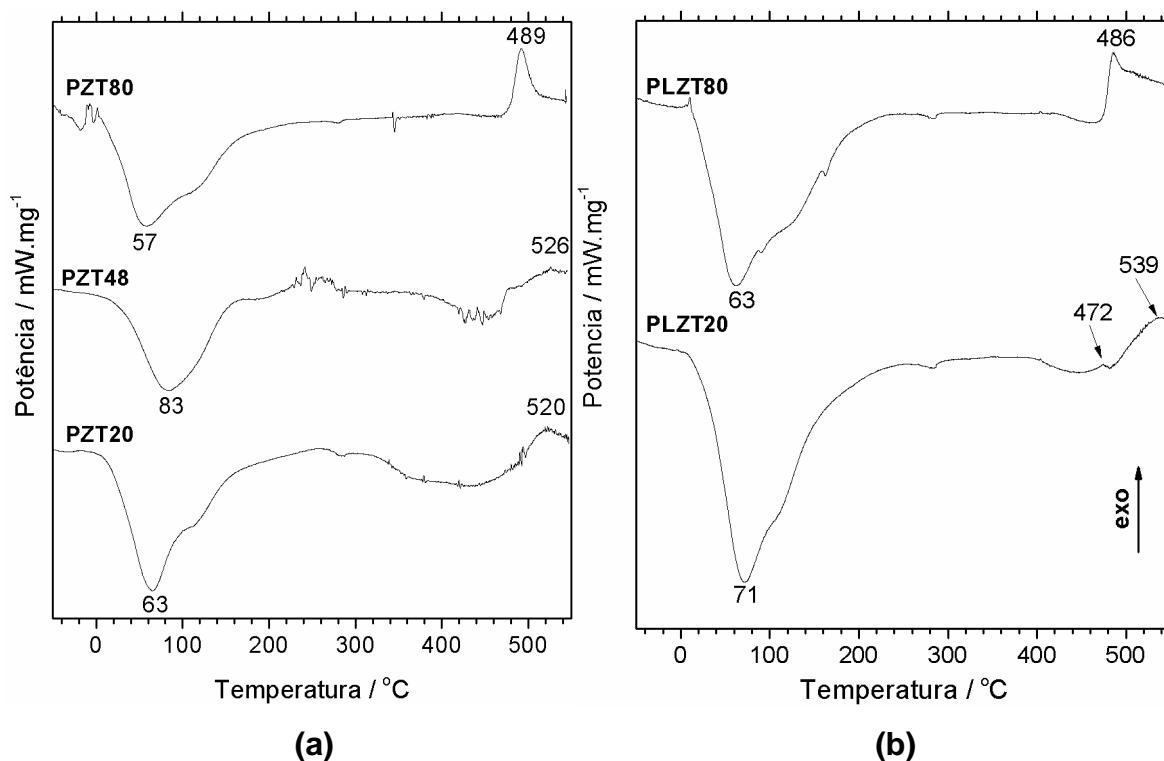


Figura 4- Termogramas obtidos a partir de 10mg dos pós precursores das composições de (a) PZT e (b) PLZT.

Pode-se notar em todos os termogramas na região de 10 a 200 °C a existência de dois picos correspondentes a processos endotérmicos. Nesta região, deve ocorrer a nucleação de uma fase metaestável pirocloro, simultaneamente à redução dos íons chumbo (IV) a chumbo (II) e à oxidação de íons oxigênio, liberando

gás O<sub>2</sub>. CAMARGO et al.<sup>62</sup> observaram estes eventos entre 440 e 490 °C na síntese do titanato de chumbo puro quando o experimento de DSC foi iniciado a 50 °C, uma temperatura cerca de 400 °C mais alta do que a observada nas curvas da Figura 4a e 4b, o que pode indicar que este processo de cristalização é dependente da história térmica do pó precursor.

A título de comparação, foi realizada uma análise térmica do pó precursor de PbTiO<sub>3</sub> (PT) sintetizado nas mesmas condições das demais composições de PZT e PLZT (Figura 5). Apesar do processo de cristalização das composições de PZT e PLZT ser mais complexo do que o que ocorre para o PT, seu termograma apresenta perfil parecido. Estes resultados estão de acordo com os publicados por PARVANOVA<sup>79</sup> que sugere que o PT é formado a partir da decomposição do material precipitado Pb<sub>2</sub>[Ti<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O)<sub>2</sub>(OH)].H<sub>2</sub>O obtido pela Rota Baseada em Peróxido (RBP). O método OPM apresenta um mecanismo de formação do precipitado próximo ao da rota RBP, assim é possível que os pós precursores dos materiais PT, PZT e PLZT obtidos pelo método OPM tenham composição próxima à sugerida por PARVANOVA. Além disso, devem passar pelos mesmos intermediários de reação até a temperatura anterior à transição de fase independente da proporção dos átomos formadores da fase. Este resultado está coerente aos dados de DRX e Raman de CAMARGO *et al.*<sup>62</sup>

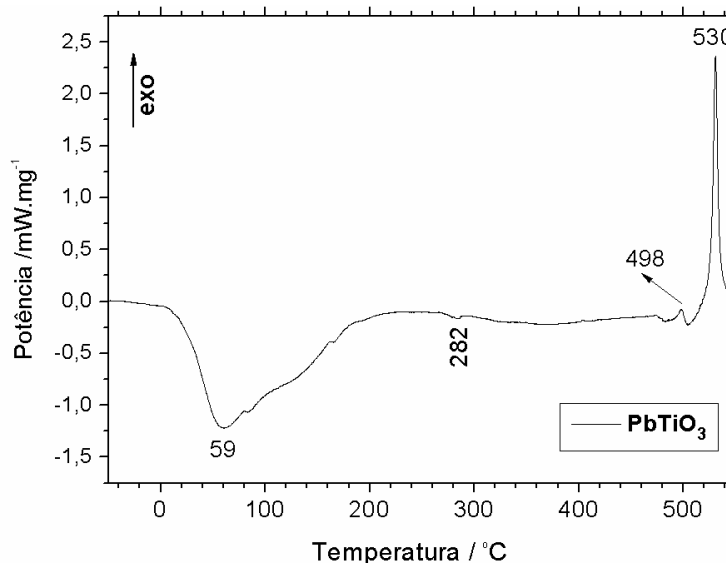


Figura 5- Termograma de aquecimento obtido a partir de 10mg do pó amorfo de PT.

Outra informação importante obtida por meio dos termogramas é a temperatura de transição de fase de cada material, caracterizadas por processos

exotérmicos. Para as composições PZT80 e PLZT80, a transição de fase ocorre em 489 e 486 °C respectivamente, e corresponde à formação da fase cúbica. CAMARGO *et al.*<sup>62</sup> observaram a ocorrência da transição da fase cúbica em 476 °C para o PT. É possível identificar na Figura 5 um processo ocorrendo em 498 °C e o outro a 530 °C que podem corresponder, respectivamente, à formação de alguma fase metaestável e posteriormente a transição de fase em mais alta temperatura liberando maior quantidade de energia. Para as demais composições de PZT48, PZT20 e PLZT20, também é perceptível a ocorrência de dois processos exotérmicos na região de transição de fase. Esses resultados estão coerentes ao comportamento observado por AOYAMA *et al.*<sup>80</sup> que encontrou uma fase metaestável no  $\text{PbZrO}_3$  sintetizado pela rota de co-precipitação, caracterizada por um pico exotérmico entre 450 e 510°C, seguido por um outro pico exotérmico em uma temperatura mais alta.

As transições de fase para os pós de PZT20 e PLZT20 são de difícil determinação por meio dos termogramas (Figura 4a e 4b), pois os pontos de máximo nos picos na região de temperatura onde o experimento termina são difíceis de serem precisamente determinados. Mesmo assim, observa-se que para o PZT20 há dois processos exotérmicos nas temperaturas de 493 e 521 °C, e para o PLZT são observados um processo em 476 °C e outro pouco definido com máximo próximo de 539 °C. Estes picos foram atribuídos como a temperatura de formação de uma estrutura metaestável e a temperatura de transição da fase metaestável para a fase cúbica. Da mesma forma para o PZT48 que foram identificados processos exotérmicos em 481 e 526 °C.

Verificou-se que as temperaturas de transição de fase diminuíram tanto para o PLZT80 quanto para o PLZT20 em relação às respectivas composições sem a terra rara. Este resultado está de acordo com o comportamento esperado das cerâmicas *soft* como no trabalho de CHEN *et al.*<sup>78</sup> que sintetizaram o  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , pelo método sol-gel e verificaram que a temperatura de transição de fase diminuiu com o aumento da concentração de lantânio na rede cristalina.

#### 4.2.2. Calcinação dos pós precursores

Foram calcinados  $0.200 \pm 0.010$  g dos pós precursores de todas as composições em diversas temperaturas por duas horas. Posteriormente ao tratamento térmico, os pós foram pesados para a determinação da perda de massa (Tabela 4).

Tabela 4 - Perda de massa em função da temperatura de calcinação para todas as composições sintetizadas.

Temperatura (°C)	Perda de Massa (%) $\pm 0,1$				
	PZT80	PZT48	PZT20	PLZT80	PLZT20
400	12.7	13.0	15.6	10.0	23.0
500	17.8	17.2	18.7	11.2	25.9
600	19.4	19.0	19.2	12.3	27.6
700	19.9	19.6	20.0	12.8	28.6
800	20.2	20.0	20.5	13.4	28.8
900	20.1	20.2	21.5	14.0	28.9

Observa-se que a maior parte da perda de massa ocorre até as temperaturas de 400 e 500 °C, isso devido à perda de água de hidratação e perda de oxigênio (seção 4.2.1). Nota-se que praticamente não há mais perda de massa a partir de 700 °C, o que é um ótimo indício de que a volatilização de chumbo nas condições utilizadas é reduzida mesmo em altas temperaturas como 900 °C. A influência desse fato é na manutenção da estequiometria, que está diretamente relacionada com melhor a densificação e propriedade elétrica dos materiais quando sinterizados.



### 4.2.3. Difração de raios X

Foram feitas análises de DRX das composições de PZT e PLZT tanto dos pós precursores quanto das amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 400 a 900 °C. A evolução de cristalinidade e fases formadas são mostradas e os respectivos índices de Miller (hkl) estão mostrados nos difratogramas das Figuras 6 a 8. Para todas as composições, os pós precursores são amorfos pois não ordem estrutural a longo alcance, além disso também não apresentam segregação de nenhuma fase.

Analisando o difratograma do PZT80 e PLZT80 (Figura 6a e 6b) as amostras tratadas a 400 °C e 500 °C apresentam a presença de uma fase adicional metaestável intermediária, frequentemente identificada como sendo a fase metaestável pirocloro,  $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$  (ficha JCPDS 26-142), quando são utilizados outros métodos de síntese. Inclusive, CARIM *et al.*<sup>81,82,83,84</sup> afirmam que este intermediário de reação é essencial na formação das perovskitas, porém outros autores<sup>61</sup> atribuem esses picos à presença da fase  $\text{PbO}_2$ . No difratograma do PZT80 da amostra tratada a 600 °C a fase metaestável não é mais observada, portanto, a fase pura de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  pôde ser obtida nesta temperatura. No entanto, outra fase adicional foi identificada pela ficha JCPDS 35-1482 a partir de 800 °C correspondendo ao composto  $\text{PbO}$ . Segundo WEBSTER *et al.*<sup>85</sup>, para todas as composições da série de soluções sólidas  $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  com mais de 8% em mol de  $\text{PbZrO}_3$  resultarão em um material de duas fases cristalográficas. A perda de  $\text{PbO}$  ocorre preferencialmente do  $\text{PbZrO}_3$ , pois neste composto a pressão de vapor do  $\text{PbO}$  é maior que no  $\text{PbTiO}_3$ . Para que ocorra desvios estequiométricos, a fase secundária de  $\text{ZrO}_2$  deve estar presente, caso contrário, perdas de  $\text{PbO}$  até aproximadamente 5% em massa não são suficientes para desestabilizar a solução sólida e desviar a razão Zr/Ti.

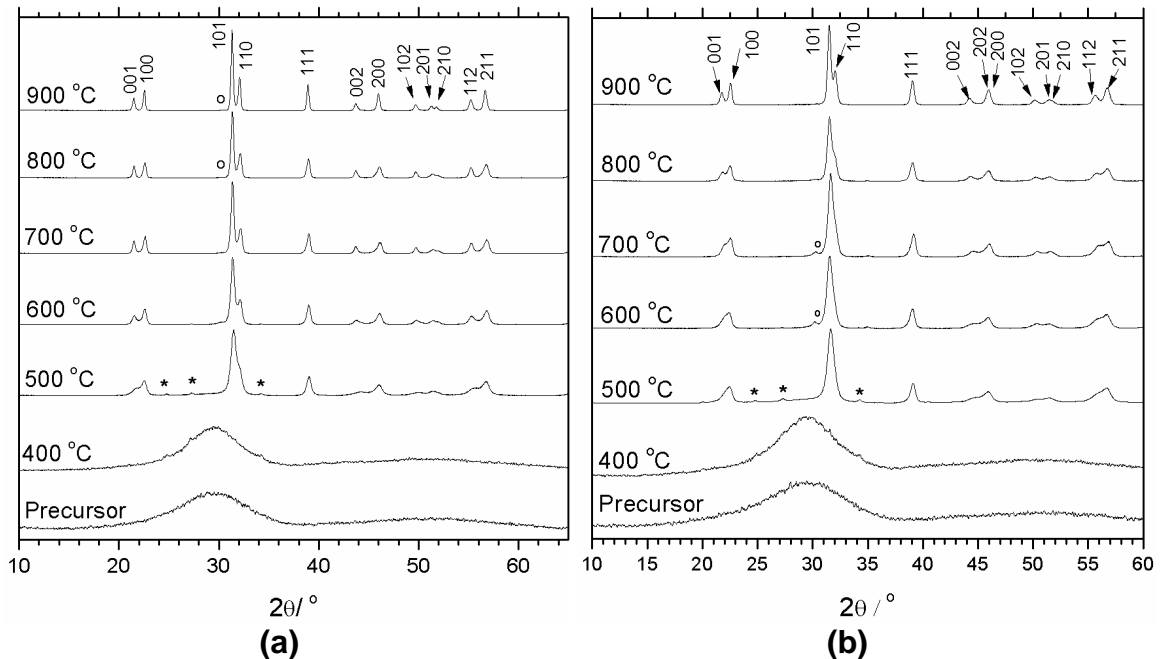


Figura 6 - Difração de Raios X à temperatura ambiente dos pós de (a) PZT80 e (b) PLZT80 tratados em várias temperaturas diferentes durante 2h. O símbolo (\*) corresponde à fase metaestável de pirocloro, e o símbolo (°) indica a presença da fase secundária PbO.

Os picos da fase PZT80 foram indexados pela ficha JCPDS 6-542, assim como a composição PLZT80, apresentando estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial  $P4mm$ . Para o PLZT80 nota-se que o mecanismo para formação da fase difere com relação ao PZT80. Apesar da fase pirocloro ser identificada nos pós tratados a partir de 400 °C a, os difratogramas a partir de 600 °C já indicam a presença de PbO. No entanto, observa-se que à medida que a temperatura de tratamento térmico é aumentada, a fase de PbO aparece cada vez com menor intensidade relativa. Sugerindo que nessa composição, em baixa temperatura de tratamento são criadas as vacâncias de  $Pb^{+2}$  e formação de PbO. Quando a temperatura de calcinação aumenta, esta fase interdifunde para a matriz, uma vez que a distorção da rede cristalina diminui.

Para a composição PZT48 (Figura 7), a mesma fase de pirocloro pôde ser identificada no difratograma das amostras calcinadas a 400 e 500 °C, desaparecendo a partir da temperatura de 600 °C. Além disso, nenhuma outra fase adicional foi identificada acima dessa temperatura. A composição PZT48 pôde ser indexada pela ficha cristalográfica 50-432, de estrutura tetragonal à temperatura ambiente pertencente ao grupo  $P4mm$ .

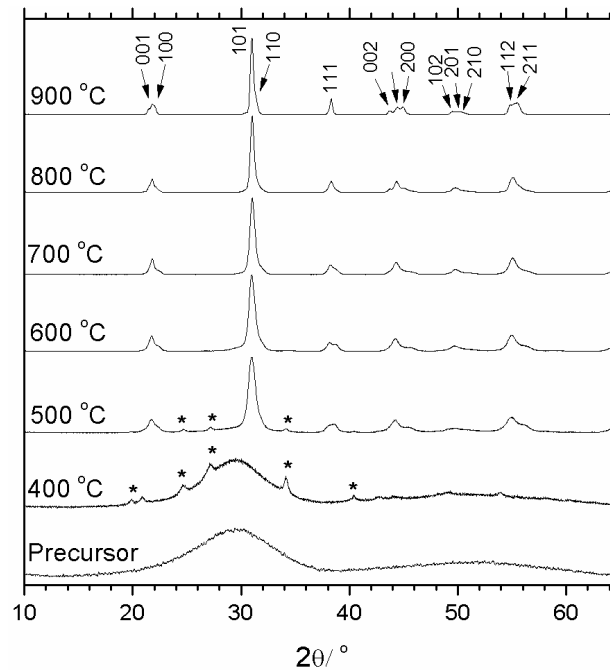


Figura 7 - Difração de Raios X à temperatura ambiente dos pós de PZT48 tratados em várias temperaturas diferentes durante 2h. O símbolo (\*) corresponde à ocorrência de fase pirocloro metaestável.

NOHEDA *et al.* verificaram por meio de difração de raios X obtidos com radiação sincrotron e refinamento Rietveld, que o material apresenta estrutura tetragonal em temperatura ambiente, porém os átomos de Pb estão desordenados ao longo da direção pseudo-cúbica (1 1 0), perpendicular ao eixo tetragonal (0 0 1). Essas direções correspondem aos eixos (1 0 0) e (0 1 0) da fase monoclinica ferroelétrica, sugerindo que a estrutura local da célula unitária é monoclinica, apesar da estrutura para a composição onde  $x = 0.48$  ser tetragonal a longo alcance,<sup>24,86</sup> indicando que as fases monoclinica e tetragonal coexistem nessa composição.<sup>87</sup> Os difratogramas das três composições PZT80, PZT48 e PZT20 nas regiões de  $2\theta = 38$  e  $44^\circ$  que correspondem à duas das reflexões da fase pseudo-cúbica são comparadas na Figura 8. É possível verificar que o padrão de difração da composição na região do MPB apresenta estrutura tetragonal coexistindo com a fase romboédrica, em acordo com os resultados obtidos por MISHRA *et al.*<sup>88</sup> O mesmo tipo de comparação foi realizada por PANDEY *et al.*<sup>87</sup> em resultados de difração de raios X de luz sincrotron em temperatura ambiente de diversas composições na região do MPB.

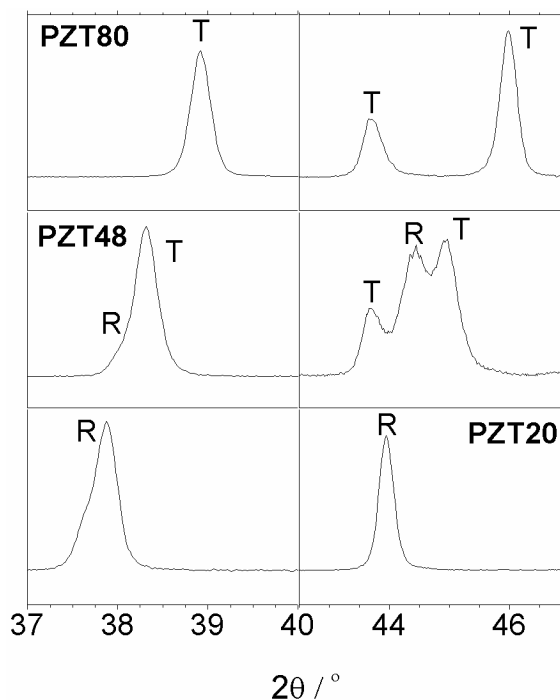


Figura 8 – Detalhamento dos difratogramas das composições PZT80, PZT48 e PZT20 calcinadas a 900 °C durante 2 h, comparando diferentes regiões que podem indicar a presença de mistura de fases na região da MPB.

A difração de raios X não é uma ferramenta tão sensível para detectar pequenas distorções do octaedro de oxigênio na presença de outros átomos com altos números atômicos.<sup>24</sup> Técnicas como difração de elétrons, de nêutrons, ou difração de raios x de luz síncrotron, que são ferramentas mais sensíveis, além do refinamento Rietveld, podem ser utilizadas para verificação da coexistência da fase monoclinica nessa composição. Dessa forma, para os cálculos dos parâmetros de rede, foram consideradas as reflexões da fase tetragonal e os valores estão mostrados da Tabela 4. Com relação ao PZT20, verificou-se que somente em 500 °C é formada uma fase metaestável pirocloro  $Pb_2Zr_2O_7$  juntamente com a fase romboédrica do material.

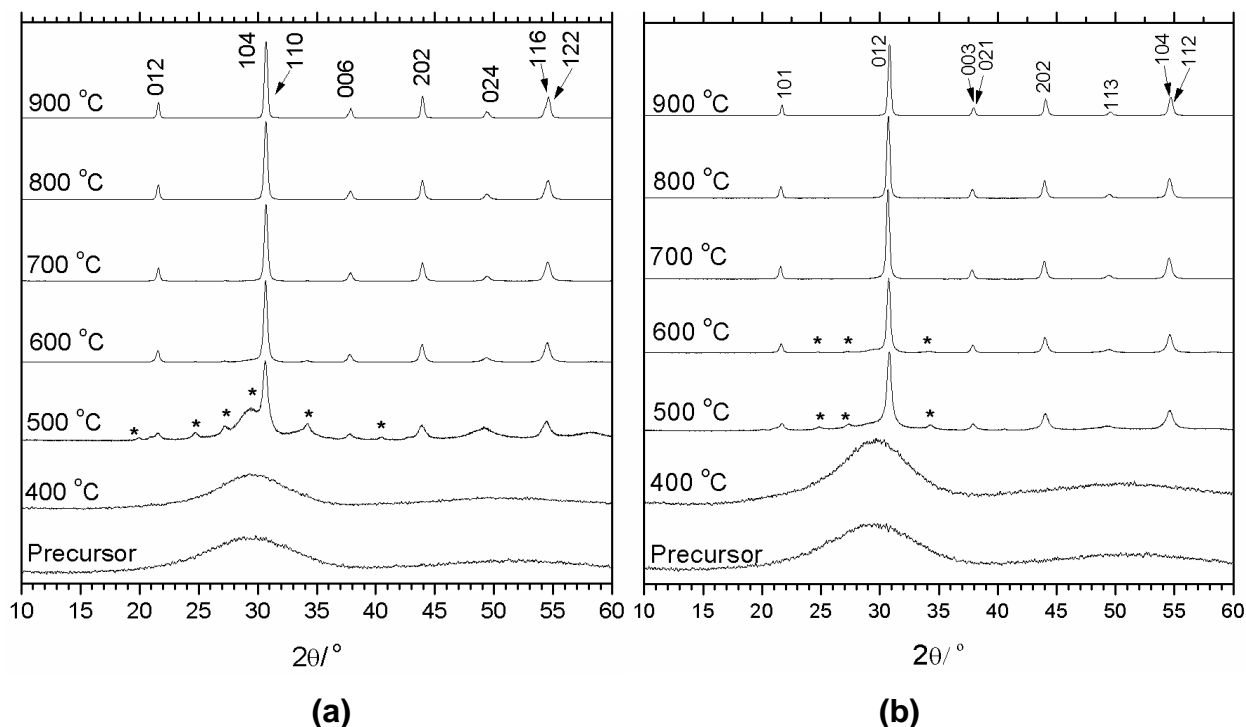


Figura 9 - Difração de Raios X à temperatura ambiente dos pós de (a) PZT20 (b) PLZT20 tratados em várias temperaturas diferentes durante 2h. O símbolo (\*) corresponde à ocorrência de fase pirocloro metaestável.

Pelas análises de DSC (Figura 4a) na temperatura de 491 °C há ocorrência do processo exotérmico correspondente à formação da fase pirocloro juntamente com a fase cristalina romboédrica e a temperatura de transição da fase romboédrica para cúbica ocorre em 521 °C também exotermicamente, confirmando a hipótese levantada na seção 4.2.1. O padrão de difração da amostra calcinada a 600 °C ainda apresenta pequena quantidade da fase adicional de  $\text{PbO}_2$ , porém acima desta temperatura, somente a fase de PZT20 pôde ser identificada. A fase  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  pôde ser indexada pela ficha cristalográfica JCPDS 89-1276, apresentando estrutura romboédrica e pertencente ao grupo espacial  $R3c$  (Figura 9a).

O material  $(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05})(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$  apresentou estrutura romboédrica porém indexada pela ficha 53-785 com grupo espacial  $R3m$  (Figura 9b). Os respectivos índices de Miller (hkl) estão mostrados no difratograma, correlacionando cada pico ao plano cristalográfico correspondente. A diferença essencial entre o grupo  $R3m$  e seu subgrupo  $R3c$  é relativa à duplicação da cela unitária na transição de fase  $R3m \rightarrow R3c$ . Essa duplicação da fase  $R3m$  é ocasionada pela rotação do octaedro de oxigênio de modo que os octaedros adjacentes são distorcidos um com relação ao outro ao longo

do eixo  $c$  hexagonal<sup>89</sup> a fim de diminuir a energia livre do sistema modificando os comprimentos e ângulos de ligação. Uma vez que a proporção de Zr/Ti mantêve-se fixa entre as duas composições em questão, pode-se atribuir essa mudança de grupo espacial à substituição de íons chumbo por íons lantânio. Portanto, é esperado que o valor do parâmetro de rede  $c$  para o PZT20 seja o dobro com relação ao observado para o PLZT20. Os cálculos dos parâmetros de rede para ambas as composições são mostradas na Tabela 5.

Existem vários trabalhos sobre a coexistência da fase ortorrômbica anti-ferroelétrica estável com a fase romboédrica ferroelétrica de acordo com o diagrama de fases do PZT nas regiões mais ricas em zircônio (acima de 80%) que ocorre devido à distorção dos octaedros de oxigênio e a presença de desordem estrutural.<sup>89</sup> ALONSO *et al.*<sup>90</sup> estudaram as composições 90/10, 80/20 e 60/40 do PZT preparados pela reação de estado sólido e, através da técnica espectroscópica de correlação de perturbação angular (PAC), verificou a coexistência dessas duas sub-estruturas.

PELÁIZ-BARRANCO *et al.*<sup>91,92,93</sup> estudaram recentemente o PLZT nas composições  $z/90/10$  e  $x/80/20$ , com  $z = 1$  até 8% sintetizados pela RES, e mostraram que a fase ortorrômbica anti-ferroelétrica coexiste com a romboédrica quando a quantidade de lantânio é maior que 3%. Apesar das composições estudadas no presente trabalho estarem na região que apresentam a coexistência da fase ortorrômbica, essa característica não foi observada. Medidas de histerese ferroelétrica podem ser realizadas para verificar-se se nos materiais preparados pelo OPM há a estabilização da fase cristalográfica anti-ferroelétrica.

#### 4.2.3.1. Cálculo dos parâmetros de rede e domínio de coerência cristalográfica dos pós de PZT e PLZT

Foram utilizados os programas Origin Pro. 8.0, e Unitcell para verificação dos parâmetros de rede das composições sintetizadas e o efeitos da modificação da rede do PZT com íons lantânio, Os valores calculados para as amostras cristalinas de PZT e PLZT tratadas de 700 a 900 °C são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros de rede calculados para as composições de PZT e PLZT para as amostras calcinadas de 700 a 900 °C.

Composição	Geometria	Temperatura de tratamento (°C)	a = b (Å) ±0,001	c (Å) ± 0,001	V (Å <sup>3</sup> ) ± 0,01	c/a	Ficha JCPDS
<b>PZT80</b>	Tetragonal	900	3,960	4,131	64,78	1,043	6-452
		800	3,953	4,135	64,61	1,046	
		700	3,935	4,144	64,17	1,053	
<b>PLZT80</b>	Tetragonal	900	3,955	4,076	63,76	1,03	6-452
		800	3,955	4,060	63,49	1,026	
		700	3,946	4,067	63,33	1,031	
<b>PZT48</b>	Tetragonal	900	4,047	4,134	67,72	1,021	50-346
		800	4,019	4,124	66,63	1,026	
		700	4,002	4,106	65,76	1,026	
<b>PZT20</b>	Romboédrica	900	5,253	13,91	332,4	-	89-1276
		800	5,254	13,91	332,5	-	
		700	5,254	13,91	332,5	-	
<b>PLZT20</b>	Romboédrica	900	4,970	7,040	173,9	-	53-785
		800	4,981	7,052	175,1	-	
		700	4,983	7,058	175,4	-	

Verifica-se para uma dada composição que os valores dos parâmetros *a* e *c* variam pouco com relação à temperatura, indicando que a síntese promove uma boa homogeneidade, ao passo que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os átomos se interdifundem e ocupam suas posições mais estáveis na respectiva estrutura de equilíbrio. Para as composições PZT80 PLZT80 e PZT48 há o aumento dos parâmetros *a* e *c* com a temperatura e, conseqüentemente, do volume da célula unitária. Portanto, o fator de tetragonalidade (*c/a*) das amostras aumenta com a temperatura para ambas as composições. Para a composição PZT20 os parâmetros praticamente não mudam com relação à temperatura, indicando que as composições ricas em zircônio apresentam maior homogeneidade composicional.

A célula unitária da composição PZT48 se apresenta como sendo a maior com relação às demais composições tetragonais. Uma vez que essa composição apresenta mistura de fases, é normal que a célula unitária reflita esse comportamento devido à mudança da largura à meia altura dos picos e descolamento dos centros em  $2\theta$ . Para os cálculos dos valores mostrados na Tabela 4 somente foram utilizados os picos referentes à fase tetragonal. Quando se considera o pico em  $2\theta = 44^\circ$  nos

cálculos, referente à fase romboédrica, a célula unitária apresenta um valor em torno de  $80 \text{ \AA}^3$ .

Nota-se que a inserção do lantânio na rede cristalina do PZT80 acarreta uma diminuição do parâmetro  $c$ , relacionado com o eixo hexagonal da célula unitária primitiva, ocasionando sua contração e a conseqüente diminuição do fator de tetragonalidade do material. No caso do PLZT20, verifica-se que os parâmetros correspondem à célula unitária não duplicada em função da criação de defeitos no material devido ao raio iônico do  $\text{La}^{3+}$  ( $1,22\text{\AA}$ ) ser menor do que o do íon  $\text{Pb}^{2+}$  ( $1,32\text{\AA}$ )<sup>94</sup> e também pela valência do íon lantânio ser +3, fazendo com que haja maior intensidade de interação atrativa entre os átomos do octaédro de oxigênio. Essa substituição modifica o caráter da ligação do sítio A ocupado por lantânio com relação os oxigênios do octaedro, que inicialmente eram ocupados por íons chumbo. O par de elétrons  $6s^2$  do Pb atribui o caráter covalente à ligação Pb-O, e com a inserção de um substituinte doador de elétrons, a ligação La-O é iônica, modificando o ambiente químico local original. No caso do PLZT20, o material perde a periodicidade composicional que havia no PZT20 e muita energia deveria ser fornecida para manter a célula duplicada. Como resultado, a célula unitária se comprime para permanecer num estado de mínima energia numa condição a temperatura ambiente.

A estimativa dos domínios de coerência cristalográfica foram calculados utilizando-se o programa Origin Pro 8.0 para o ajuste dos picos dos padrões de difração utilizando a função pseudo-Voigt empregada em diversos refinamentos de estruturas de PZT. Depois de obtidos os parâmetros de largura à meia altura dos picos por meio dessa função, o tamanho de cristalito pôde ser calculado com o uso da equação de Scherrer (eq.14), utilizando os valores de  $2\theta$  e de largura à meia altura dos picos correspondentes aos índices de Miller atribuídos nos difratogramas, apresentados nas Figuras 5 a 10.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{eq. 14}$$

onde  $K$  é o fator correlacionado ao formato da partícula. Para partículas esféricas, o valor típico de  $K$  é 0,89;  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X;  $\beta$  é a largura à meia altura do pico; e  $\theta$  é o ângulo de Bragg em radianos;  $\tau$  é o tamanho médio dos domínios



para cada plano considerado, que podem ser menores ou iguais ao tamanho das partículas.

Deve-se levar em consideração que a equação de Scherrer apresenta um limite superior, sendo aplicável somente para até cerca de 100 unidades de repetição da célula unitária. Além disso, também apresenta um limite inferior, que também depende da quantidade mínima de células unitárias que se repetem para formação de um domínio. A ausência da consideração na equação de periodicidade translacional faz com que a aproximação feita para nanopartículas, seja insuficiente para dar a distribuição de tamanho real. A difração de raios X é mais apropriada para casos de super-retículos formados por nanopartículas, que apresentem a periodicidade estendida em três dimensões.<sup>95</sup> Apesar dessas características, a equação de Scherrer foi utilizada, pois foram feitas comparações entre as composições sintetizadas, propiciando uma análise mais qualitativa, com respeito aos efeitos da temperatura e da modificação com os íons lantânio (III). A Tabela 6 apresenta os valores de tamanho de cristalito encontrados relativo aos planos cristalográficos das amostras de PZT calcinadas de 700 a 900 °C.

Tabela 6 - Valores dos Domínios de coerência cristalográfica dos materiais PZT80, PZT48 e PZT20 com relação à temperatura de calcinação.

Plano (h k l)	Temperatura (°C)						Plano (h k l)	Temperatura (°C)		
	PZT80			PZT48				PZT20		
	900	800	700	900	800	700	900	800	700	
0 0 1	38	29	31	31	29	19	0 1 2	40	35	34
1 0 0	46	26	27	34	27	19	1 0 4	30	29	30
1 0 1	47	35	30	26	24	27	1 1 0	27	24	23
1 1 0	45	30	28	7	7	18	0 0 6	36	28	26
1 1 1	37	26	24	31	16	13	2 0 2	23	19	18
1 0 2	27	26	24	26	38	12	0 2 4	21	18	17
2 0 1	29	16	13	20	8	6	1 1 6	35	15	13
<b>Média</b>	38	27	25	25	21	16	<b>Média</b>	30	24	23
<b>D. Padrão</b>	7,5	5,4	5,6	8,5	11	6,2	<b>D. Padrão</b>	10	6,6	7
<b>Coef. Variação</b>	20%	20%	22%	34%	52%	39%	<b>Coef. Variação</b>	33%	28%	30%

Verifica-se para uma dada composição que o tamanho de cristalito aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, exceto para o PZT48 que apresentou diminuição do tamanho de cristalito nas direções (1 0 1) e (1 1 0). Esse

efeito pode ser atribuído à coexistência da fase romboédrica e à diminuição dos domínios cristalográficos nas direções previstas para a fase tetragonal.

Foi definido um parâmetro para verificar o comportamento do crescimento das partículas com relação ao tratamento térmico. Considerou-se a razão entre desvio padrão pela média das amostras, em termos percentuais. Este parâmetro nos permite estimar se há crescimento anisotrópico em diferentes direções cristalográficas. Para coeficientes de variação até 25%, pode-se dizer que não há crescimento anisotrópico acentuado e que as partículas sejam aproximadamente esféricas. Observando os valores dos coeficientes de variação das composições, a amostra de PZT80 apresenta valores abaixo de 25%, sendo que estes ainda diminuem com o aumento da temperatura. Desta forma, podemos esperar que essas partículas apresentem formato essencialmente esférico, apresentando crescimento anisotrópico principalmente na temperatura de 700 °C. Já no caso do PZT48, todas as amostras apresentam coeficientes acima de 25%, dessa forma, podemos prever que a microestrutura dessa composição apresente crescimento anisotrópico acentuado e as partículas não podem ser consideradas esféricas.

Em relação às composições ricas em zircônio, verifica-se que o coeficiente de variação não diminui com o aumento da temperatura, como tende a ocorrer com as composições ricas em titânio, o que pode ser explicado em termos da energia necessária para que a formação de grãos pela completa sinterização das partículas. Por essa razão espera-se que as microestruturas dos pós calcinados a 900 °C das composições PZT80 e PZT48 se apresentem com a formação de grãos, e para o PZT20 na mesma temperatura, as partículas ainda apresentem sinterização incompleta.

Foram calculados os domínios de coerência cristalográficos para as composições de PLZT, e os valores estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores dos Domínios de coerência cristalográfica das composições de PLZT com relação à temperatura de calcinação.

Temperatura de Calcinação (°C)				Temperatura de Calcinação (°C)			
Plano (h k l)	PLZT80			Plano (h k l)	PLZT20		
	900	800	700		900	800	700
0 0 1	26	12	10	1 0 1	43	31	33
1 0 0	32	20	22	0 1 2	38	34	33
1 0 1	30	22	19	0 0 3	31	28	27
1 1 0	29	22	21	2 0 2	30	26	23
1 1 1	24	20	18	1 1 3	23	20	18
1 0 2	15	12	10	1 0 4	23	21	20
2 0 1	11	10	10	0 2 4	20	29	18
<b>Média</b>	21	15	14	<b>Média</b>	30	26	24
<b>Desvio Padrão</b>	7,1	4,9	5,2	<b>Desvio Padrão</b>	7,9	5,2	5,9
<b>Coef. Variação</b>	34%	32%	37%	<b>Coef. Variação</b>	26%	20%	25%

Todas as amostras de PLZT80 apresentam coeficientes de variação superiores a 32%. Pode-se afirmar que essas amostras têm alta anisotropia, o que indica que a morfologia das partículas pode diferir da esférica podendo apresentar crescimento em diferentes direções. Já a composição PLZT20 tratada à 900 °C apresentou a maior variação (26%). Portanto, esses resultados indicam que as amostras de PLZT20 apresentam partículas mais uniformes do que as PZT20. Verifica-se que a inserção do lantânio nas composições ricas em zircônio não acarreta variação nos domínios de coerência cristalográfica, como observado para a composição modificada rica em titânio. Isso pode ser explicado pelo lantânio propiciar uma distorção mais acentuada na composição tetragonal do que na fase romboédrica.

#### 4.2.4. Espectroscopia de Espalhamento Raman (FT-Raman)

Sabe-se que o PT e o PZT com estrutura ferroelétrica tetragonal obedecem às mesmas regras de seleção, mesmo os que possuem elementos substituintes no sítio A. Os modos A<sub>1</sub> de baixa frequência são anarmônicos e sua origem está relacionada com a distorção ferroelétrica no modo A<sub>1</sub>(TO), onde o octaedro de oxigênio e o íon Ti movem-se rigidamente e paralelamente ao eixo c em oposição

aos íons Pb. Uma vez que a polarização ferroelétrica ocorre ao longo do eixo  $c$ , a força sentida pelo octaedro depende como se dá essa movimentação, se para cima ou para baixo, o que resulta em um potencial assimétrico correspondente aos modos  $A_1$ . Já os modos  $E$  são simétricos e correspondem às vibrações perpendiculares ao eixo  $c$ .<sup>96,97</sup> De acordo com as regras de seleção, existem 15 modos vibracionais para uma estrutural ferroelétrica tetragonal ( $C_{4v}$ ), sendo  $3A_1+4E$  modos polares e um modo  $B_1$  apolar. Uma vez que cada um dos modos  $3A_1+4E$  são divididos em um modo ótico longitudinal (LO) e outro transversal (TO), então há 15 modos possíveis. Os modos  $E(3TO)$  e  $E(2LO)$  e  $B_1$  são normalmente considerados como sendo os mesmos,<sup>98</sup> caracterizando 13 modos vibracionais no total.

Os espectros de Raman foram coletados em temperatura e pressão ambiente e as Figuras 10 a 12 mostram os espectros Raman das composições de PZT e PLZT tratadas de 400 a 900 °C.

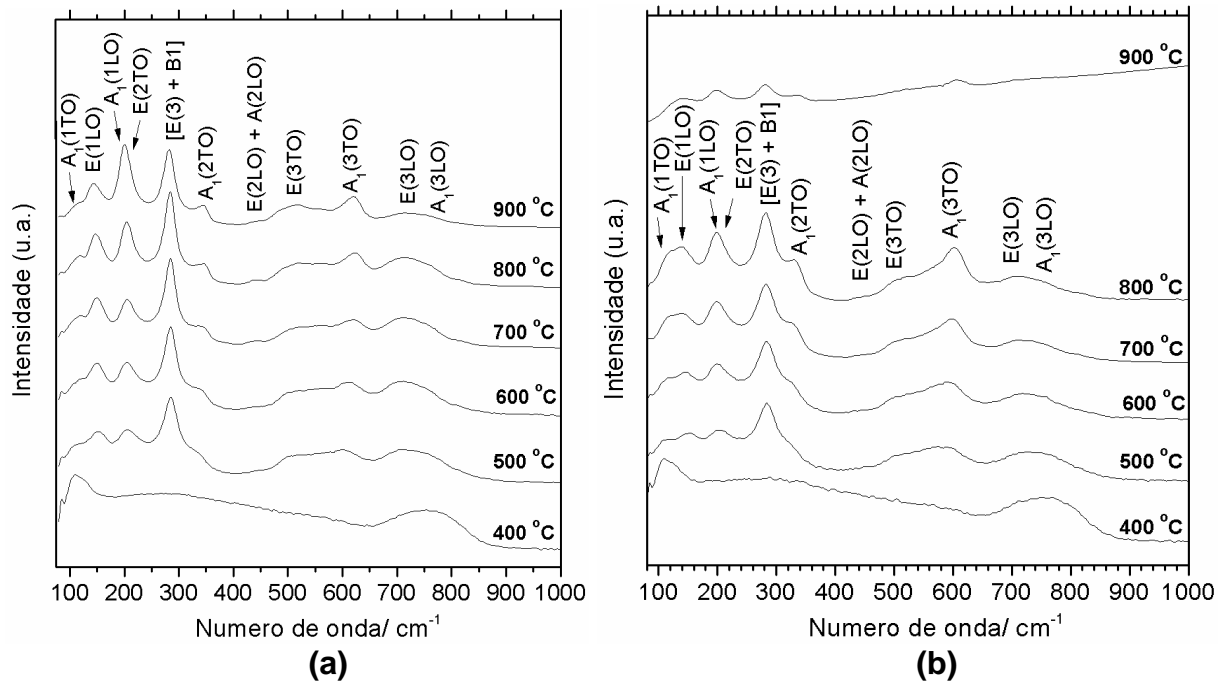


Figura 10 - Espectros Raman em temperatura ambiente das amostras de (a) PZT80 e (b) PLZT80 calcinadas em diferentes temperaturas durante 2h com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Pode-se observar para as amostras de PZT80, PLZT80 e PZT48 (Figura 10a e 10b; Figura 11) calcinadas em temperaturas maiores do que 500 °C apresentam os mesmos modos vibracionais da estrutura tetragonal do  $\text{PbTiO}_3$  publicados por

BURNS e SCOTT <sup>99</sup> e FOSTER *et al.* <sup>96</sup>. No caso do PZT48, ocorre uma mistura das fases tetragonal e romboédrica, confirmando que a fase monoclinica não é presente em temperatura ambiente. Analisando cada composição com relação à temperatura de calcinação, verifica-se que os modos vibracionais da fase tetragonal vão se intensificando e se definindo à medida que o material é tratado a uma temperatura mais alta, uma vez esses materiais possuem menos defeitos e seus domínios cristalográficos são maiores.<sup>100,101</sup> O modo  $A_1(2TO)$  é relacionado diretamente com a presença da fase tetragonal e pode ser observado em todos os espectros, com exceção dos pós tratados a 400 °C. Os modos vibracionais em torno de 800  $cm^{-1}$  são relacionados às vibrações dos oxigênios nos octaedros  $BO_6$ .<sup>102</sup> Essa banda que ocorre com grande intensidade nas amostras tratadas a 400 °C é um indicativo de que antes mesmo da cristalização, o octaedro em torno do titânio ou do zircônio já está formado.

Com relação ao PLZT80 (Figura 10b), a inserção do lantânio não suprimiu nenhum modo vibracional, no entanto observa-se que os modos  $A_1(2TO)$  e  $A_1(3TO)$  foram deslocados para menores frequências (*red shift*) e o intervalo entre os modos  $A_1(1TO)$  e  $E(1LO)$  foi reduzido. Também foi observado um alargamento dos picos do PLZT80 com relação ao PZT80, indicando a ocorrência de distorções na cela unitária devido à substituição isomórfica, tal como previsto pelos cálculos dos parâmetros de rede. A diminuição do fator de tetragonalidade também foi verificado nos espectros de Raman devido à menor intensidade relativa do modo  $A_1(2TO)$  em função da composição para amostras tratadas nas mesmas temperaturas. Observa-se também que o modo  $A_1(3TO)$  em torno de 630  $cm^{-1}$  apresenta maior intensidade nos espectros do PLZT80 com relação ao PZT80, o que também é atribuído à presença do lantânio na rede cristalina.

O efeito da substituição dos cátions no sítio A pode ser entendido levando-se em consideração a massa do íon, a força de ligação e o comprimento da ligação tomando como referência o PT puro. As forças de ligação são influenciadas pela natureza da ligação, pois os íons de chumbo tendem a se ligar covalentemente aos oxigênios que estão ao seu redor. Se há a substituição de íons chumbo por íons lantânio no sítio A, este último se liga iônica e aos oxigênios, provocando uma distorção local sem afetar a estrutura média a longa distância.<sup>31</sup>

Verifica-se que os espectros Raman do PZT48 (Figura 11) apresentam um perfil de picos mais alargados, porém sem haver o desaparecimento de nenhum dos modos identificados para o PZT80. Isso ocorre devido à mistura de fases tetragonal e romboédrica. O modo E(2TO) aumenta sua intensidade e os modos E(3TO) e A<sub>1</sub>(3TO) se aproximam pois na estrutura romboédrica comparada à tetragonal, há o aumento da célula unitária na direção do eixo *a* e o conseqüente aumento do volume da célula, os íons de Ti no octaedro terão menor frequência de vibração, deixando os átomos de oxigênio do octaedro mais espaçados e com isso aumentando a intensidade relativa de vibração dos íons chumbo.

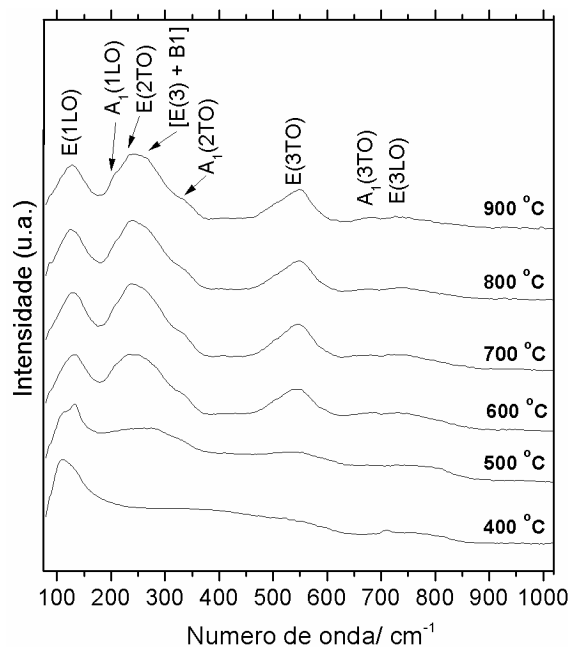


Figura 11 - Espectros Raman em temperatura ambiente das amostras de PZT48 calcinadas em diferentes temperaturas durante 2h com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

É visível que os espectros da composição do PZT48 na região do contorno de fase morfotrópica apresentam perfil intermediário aos espectros das composições ricas em titânio e ricas em zircônio (Figura 10 e Figura 12).

Os perfis dos espectros do PZT20 e do PLZT20 (Figura 12a e 12b) são bem diferentes das outras amostras. De acordo com as regras de seleção, são previstos 11 modos vibracionais para a estrutura romboédrica ferroelétrica em baixa temperatura ( $C_{3v}^5$ ) com grupo espacial R3c, sendo 4A<sub>1</sub>+7E. Verifica-se que os espectros se caracterizam por três bandas largas, que são resultado da sobreposição

de vários modos vibracionais permitidos pelas regras de seleção. FRANTII *et al.*<sup>97</sup> atribuíram as bandas do espectro Raman localizadas em 258, 540 e 731  $\text{cm}^{-1}$  como sendo características da fase romboédrica do PZT, correspondendo respectivamente aos modos vibracionais E(2TO), E(3TO) e E(3LO).

Comparando-se os espectros do PLZT20 (Figura 12a) com os obtidos para a fase tetragonal ferroelétrica, pode-se observar que nas amostras tratadas acima de 600 °C o modo  $A_1(1\text{LO})$  em 190  $\text{cm}^{-1}$  e os modos degenerados E(2LO) e A(2LO) em torno de 450  $\text{cm}^{-1}$  desapareceram, e que o modo  $A_1(2\text{TO})$  por volta de 350  $\text{cm}^{-1}$  diminuiu consideravelmente. Esses modos estão relacionados com a fase tetragonal e correspondem aos deslocamentos do chumbo na rede. Apesar dos materiais ricos em zircônio apresentarem estrutura romboédrica, a estrutura local indica sua coexistência com a fase tetragonal em menor quantidade.

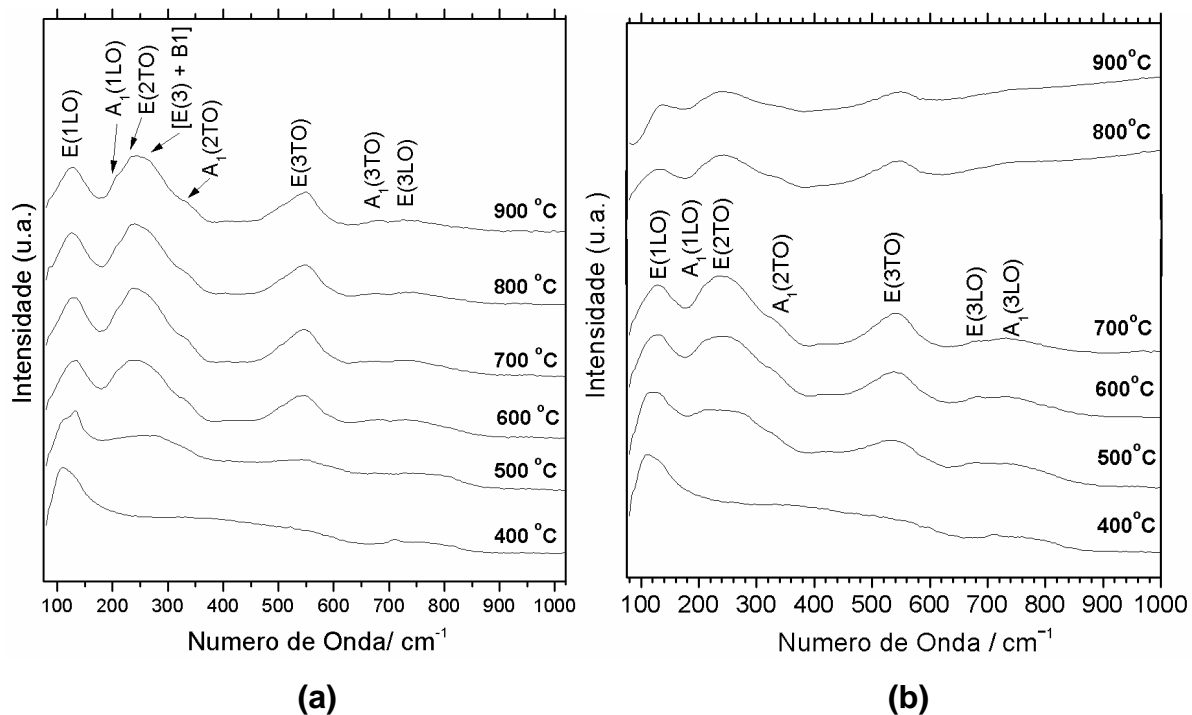


Figura 12 - Espectros Raman em temperatura ambiente das amostras de (a)PLZT80 e (b)PLZT20 calcinadas em diferentes temperaturas durante 2h com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

A amostra de PLZT20 tratada a 500 °C (Figura 12b) apresenta as bandas características da estrutura romboédrica, e a inserção do lantânio na matriz do PLZT20 também ocasionou o alargamento dos picos. São previstos 7 modos ativos para a

estrutura romboédrica não distorcida pertencente ao grupo espacial R3m, sendo 3A1+4E. Segundo MIHAJLOVA *et al.*<sup>103</sup>, a duplicação da célula unitária resultaria em modo vibracional por volta de  $50 \text{ cm}^{-1}$  (fora do alcance de detecção do FT-Raman usado) atribuídas à polarização ocasionada pelos átomos de Pb, e um outro modo correspondente à vibração simétrica B-O em  $820 \text{ cm}^{-1}$ , que aparece abaixo de  $800 \text{ cm}^{-1}$  nos espectros do PZT20 e do PLZT20. Sinais Raman nessas frequências têm sido sempre observadas nos espectros de materiais relaxores baseados em chumbo, o que significa que a duplicação da cela unitária sempre ocorre numa escala local.

As amostras de PLZT20 e PLZT80 tratados acima de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentam um deslocamento da linha de base. Uma vez que as medidas foram realizadas nas mesmas condições para todas as amostras, o laser de Nd:YAG pode estar promovendo uma excitação do nível eletrônico parcialmente preenchido do lantânio 4f, causando uma emissão na região do infravermelho próximo ao invés do espalhamento Stokes.

#### 4.2.5. Isotermas de BET

Foram coletadas as isotermas de BET em três pontos das amostras de PZT e PLZT que foram utilizadas para a fabricação das cerâmicas a fim de se determinar a reatividade superficial dos pós e foram feitos os cálculos do diâmetro equivalente das partículas a partir dos resultados de área superficial. A Tabela 8 mostra os valores obtidos para os pós de todas as composições de PZT e PLZT calcinadas a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h.

Tabela 8 - Dados de área superficial obtidos através de Isotermas de BET para os pós de PZT e PLZT tratados a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Composição	Área superficial / ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diâmetro equivalente / nm
PZT80	$9,6 \pm 0,2$	72,5
PZT48	$12,4 \pm 0,3$	58,8
PZT20	$8,5 \pm 0,2$	69,7
PLZT80	$12,89 \pm 0,03$	47,9
PLZT20	$12,46 \pm 0,3$	55,7



Pode-se verificar que as partículas das composições em geral apresentam uma área de superfície maior do que as encontradas para pós de composição similar sintetizados por outros métodos, geralmente menores do que  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  quando calcinadas em temperaturas entre  $500$  e  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , indicando que os pós sintetizados pela rota OPM são altamente reativos.<sup>104,105</sup> Em um dos trabalhos de BANERJEE e BOSE<sup>41</sup> sobre PZT48 obtido pelo método da combustão do citrato/nitrato, foi obtida uma área superficial máxima de  $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$ . GASPAROTTO *et al.*<sup>106</sup> sintetizam o PZT com a razão Zr:Ti de 50:50 pelo método dos precursores poliméricos dopando com diferentes quantidades de bário, resultando em amostras com área superficial de  $3,00 \text{ m}^2/\text{g}$ . A partir de 5% de íons bário, foi observado que a área superficial das partículas diminui devido o deslocamento do Pb da rede cristalina do PZT, favorecendo a formação de fase líquida de PbO na superfície das partículas durante a calcinação. Por outro lado, baixas concentrações de dopante aumentaram a reatividade superficial do pó, pois predomina o efeito do aumento da nucleação extrínseca pela redução da energia livre de nucleação da fase cristalina PZT.<sup>106</sup> No caso das composições de PLZT sintetizadas pelo OPM com 5% de lantânio, ocorreu um aumento da área superficial das partículas, aumentando sua reatividade em relação às amostras de PZT.

Segundo MALGHAN *et al.*<sup>107</sup>, as partículas cujo formatos são regulares e possuem uma estreita faixa de distribuição podem estabelecer um tamanho de partícula específico. Se forem consideradas como esferas, a área de superfície específica  $A_{\text{BETs}}$ , (que é a razão entre a área de superfície pela massa do pó), pode fornecer uma estimativa do diâmetro esférico equivalente ( $d$ ) segundo a equação.

$$d = \frac{6}{\rho A_{\text{BETs}}} \quad \text{eq. 15}$$

onde  $\rho$  é a densidade teórica do material e 6 é o fator de forma associada à esfera. Foram utilizados 100 mg de amostra para realização da análise e os valores obtidos estão na Tabela 8. Como esperado, as composições apresentam áreas superficiais inversamente proporcionais aos seus respectivos tamanhos de partícula. Verifica-se que a inserção de lantânio acarreta diminuição das partículas com relação ao PZT80, ao passo que isso não ocorreu para o PLZT20.

#### 4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A análise morfológica dos pós foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). É possível verificar nas imagens das amostras de PZT calcinadas a 700 °C (Figuras 13 a 15, (a) e (b)) que as partículas são aproximadamente esféricas. Além disso, observa-se que estão aglomeradas e são altamente reativas e sinterizáveis, pois nesta temperatura já se formaram pescoços. Este resultado concorda com os cálculos realizados para os domínios de coerência cristalográfica e área de superfície nas seções 4.2.3 e 4.2.5. Para todas as composições de PZT foram encontradas partículas da ordem de 70 a 100 nm quando tratadas a 700 °C. As amostras de PZT48 apresentaram um estágio mais avançado de sinterização (Figura 14a e 14b), de tal modo que é difícil identificar por MEV e MET os limites das partículas originais. Baseados no comportamento de crescimento anisotrópico e alta sinterabilidade das partículas e nos cálculos de área superficial a partir de isotermas de BET, pode-se estimar que as partículas do PZT48 sejam menores do que as do PZT80. A amostra de PZT20 calcinada a 700 °C (Figura 15a e 15b) apresenta partículas não uniformes e de tamanhos variados. Pode-se verificar pela imagem de MET que o processo de calcinação dessa composição é mais lento do que as observadas para o PZT80 e PZT48, uma vez que estão presentes partículas de 10 a 20 nm juntamente com partículas maiores entre 60 e 100 nm. Apesar disso, observa-se a ocorrência de sinterização. Esse resultado pode ser efeito do mecanismo de aquecimento do forno convencional utilizado no tratamento térmico das amostras de pó, onde o aquecimento ocorre de modo não uniforme devido a condução e convecção de energia térmica do exterior para o interior da amostra.

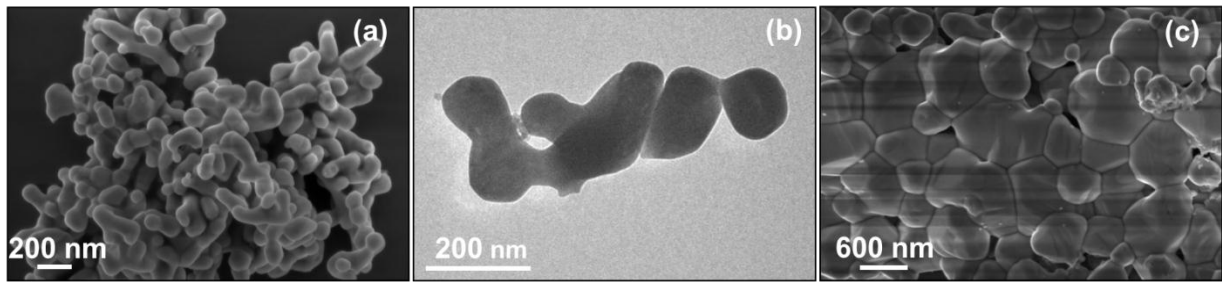


Figura 13 - Imagens de MEV e MET das amostras de PZT80 (a e b) calcinadas a 700 °C e (c) MEV da amostra calcinada a 900 °C.

É conhecido que a reatividade das partículas influencia diretamente a etapa de sinterização. Os pós obtidos pelo método OPM possuem grande área superficial, favorecendo a criação e crescimento de pescoços entre as partículas. Esse comportamento foi verificado nas composições de PZT tratadas à 900 °C por 2 h. As amostras de PZT80 (Figura 13c) apresentam grãos de formato e distribuição polimodal com tamanhos de 200 nm até 2 µm completamente sinterizados sem a presença de pescoços. Estimou-se o tamanho médio dos grãos em torno de 680 nm. É possível notar na região de contorno de grão a existência de pequenas partículas, podendo indicar a presença de fase líquida como PbO. Geralmente a perda de PbO aumenta progressivamente em temperaturas acima de 800 °C, portanto o controle efetivo da perda de PbO pode ser considerado o fator determinante para as medidas das propriedades físicas, elétricas e piezelétricas dos materiais cerâmicos a base de PZT.<sup>108,109</sup> A perda de PbO acima do limite causa um desvio na estequiometria da solução sólida, aumentando sua porosidade. Essa diminuição na densidade acarreta dificuldades para o processo de polarização, degradando as propriedades dielétricas do material.<sup>110</sup> Contudo, não se observou a formação da fase líquida no contorno de grão nas amostras de PZT48 calcinada a 900 °C (Figura 14c).

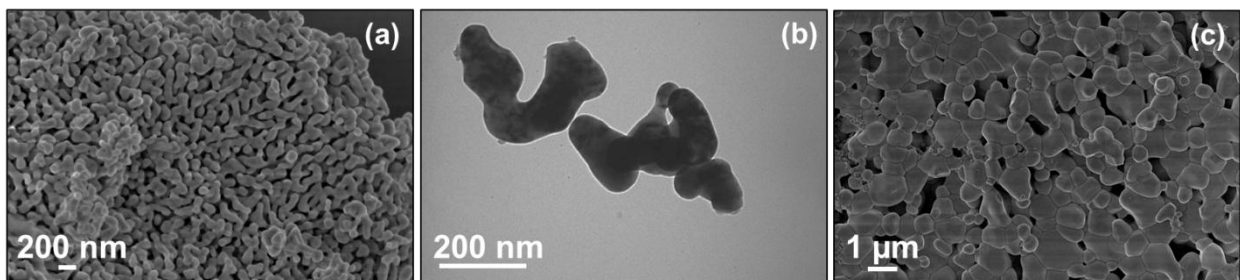


Figura 14 - Imagens de MEV e MET das amostras de PZT48 (a e b) calcinadas a 700 °C e (c) MEV da amostra calcinada a 900 °C.

A amostra de PZT20 calcinada a 900 °C não apresentou grãos totalmente formados (Figura 15c), pois ainda existem pescoços entre partículas, resultando em tamanho e formato pouco uniformes, sendo necessário o fornecimento de maior quantidade de energia para que haja a sinterização por completo dessas amostras. O tamanho estimado das partículas variou de 200 nm até 1,6 µm e a média calculada foi de 786 nm.

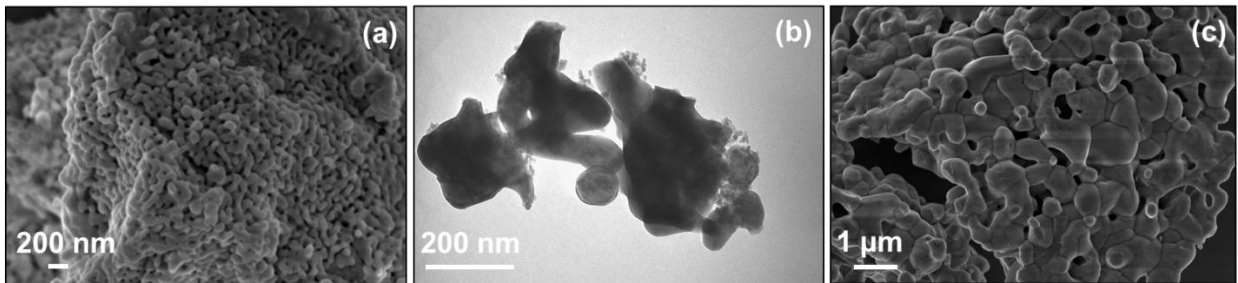


Figura 15 - Imagens de MEV e MET das amostras de PZT20 (a e b) calcinadas a 700 °C e (c) MEV da amostra calcinada a 900 °C.

As imagens de MEV (a e c) e de MET (b) das composições de PLZT80 e PLZT20 são mostradas nas Figuras 16 e 17. As micrografias dos pós calcinados a 700 °C de ambas composições mostram que foram obtidos aglomerados de partículas esféricas em processo de sinterização. A formação de pescoços entre as partículas dificultou a estimativa do tamanho de uma partícula individual a partir das imagens de MEV, mas foi possível calcular tamanho por MET em torno de 50 nm para o PLZT80 (Figura 16b) e 70 nm para o PLZT20 (Figura 17b).

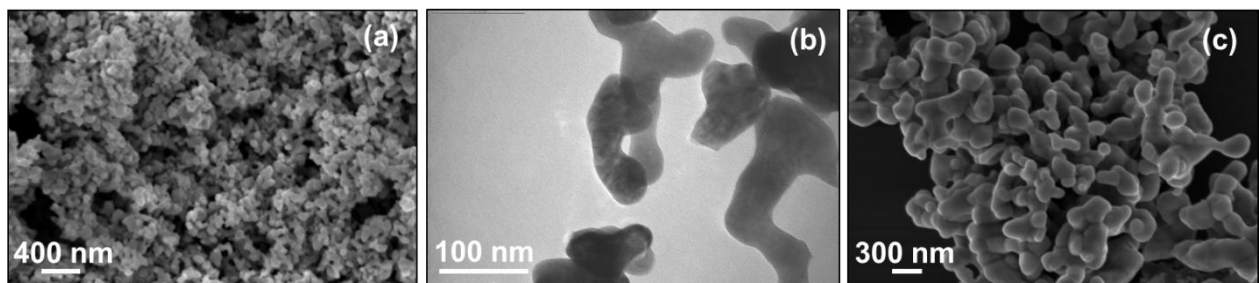


Figura 16 - Imagens de MEV e MET das amostras de PLZT80 (a e b) calcinadas a 700 °C e (c) MEV da amostra calcinada a 900 °C.

Com relação às amostras calcinadas de PLZT80 a 700 °C, não foi possível distinguir a presença de PbO. O pó calcinado a 900 °C (Figura 16c) apresentou partículas com tamanhos em torno de 248 nm e perfil semelhante aos pós de PZT80 tratados a 700 °C. Verificou-se que a inserção do lantânio induziu a inibição do crescimento das partículas somente para a composição rica em titânio, principalmente quando o material foi tratado em alta temperatura. Apesar da alta área superficial das partículas de PLZT indicar maior reatividade do que os pós sem a terra rara, a temperatura de 900 °C não foi suficiente para a formação de grãos no material. O mesmo comportamento também foi observado nos pós de PLZT20 tratados a 900 °C (Figura 17c).

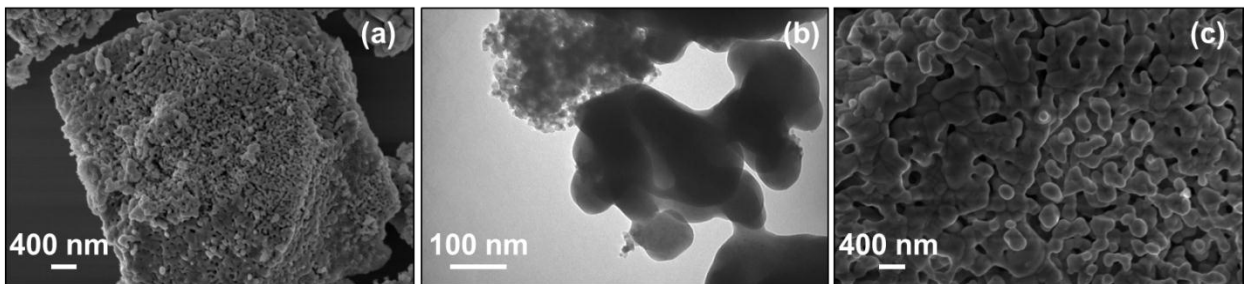


Figura 17 - Imagens de MEV e MET das amostras de PLZT20 (a e b) calcinadas a 700 °C e (c) MEV da amostra calcinada a 900 °C.

Observou-se a presença de regiões que ainda não reagiram nas imagens de MEV e MET da amostra de PLZT20 calcinada a 700 °C (Figura 17a e 17b), contudo não foi observada a segregação de fase nas análises de DRX e Raman, sugerindo que algumas regiões ainda apresentam partículas que não cresceram. O aquecimento não uniforme do forno convencional pode ter influenciado esse resultado, fazendo com que algumas regiões apresentem maiores partículas do que outras, como notado para a composição PZT20.

O tratamento térmico em 900 °C promoveu o crescimento não uniforme das partículas de PLZT20 (Figura 17c). O tamanho médio dos grãos foi calculado em torno de 340 nm, sendo que foram observadas partículas entre 100 nm e 900 nm devido ao crescimento anisotrópico por sinterização. A imagem mostra que os grãos ainda não estão totalmente formados, sendo possível enxergar as delimitações das partículas menores que sinterizaram. Não foram observadas fases adicionais

segregadas nos contornos das partículas de PLZT20, concordando com os resultados obtidos por DRX.

### 4.3. Caracterizações dos corpos cerâmicos

#### 4.3.1. Caracterização estrutural

Os corpos cerâmicos de PZT (Fig.18a) e PLZT (Fig.18b) sinterizados em forno convencional e micro-ondas a 1000 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 25 °C/min foram caracterizados por DRX. Observou-se que a sinterização ocorreu sem a formação de fases adicionais para todas as composições, exceto para o PZT80 onde se observou a formação de PbO. Além disso, verificou-se que a intensidade relativa de alguns picos nos difratogramas das amostras de PZT80 diferem com relação ao tipo de forno utilizado. Isso pode ser observado nos difratogramas do PZT80 com os planos cristalográficos (0 0 1) e (1 0 0), sugerindo que o mecanismo de aquecimento das amostras pode favorecer o crescimento de planos em orientações preferenciais. As fases de todas as composições de PZT e PLZT foram indexadas pelas mesmas fichas usadas para as amostras de pó.

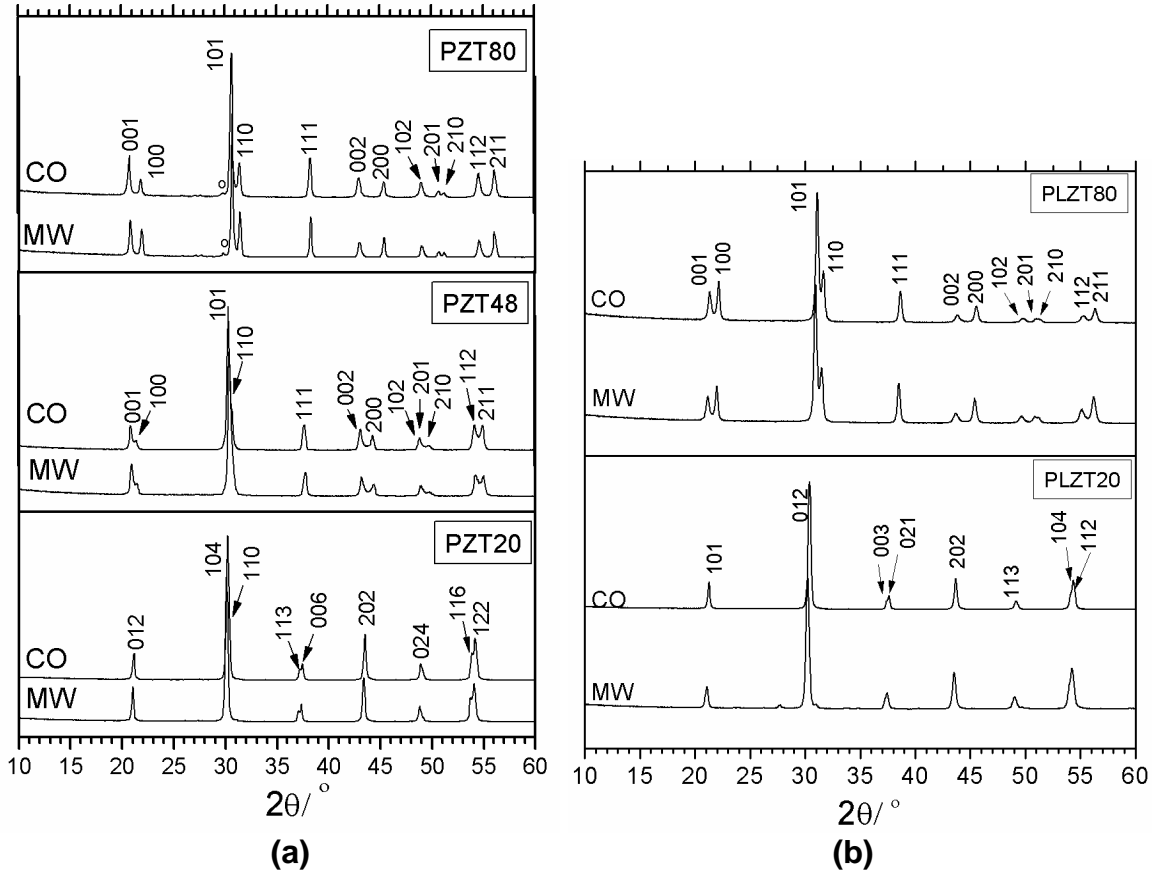


Figura 18 - Difração de Raios X à temperatura ambiente das cerâmicas de (a) PZT e (b) PLZT sinterizadas em forno convencional (CO) e micro-ondas (MW). O símbolo (°) corresponde à fase secundária de PbO.

O difratograma de raios X para a amostra de PLZT20 sinterizada em forno micro-ondas apresentou a segregação de PbO. No caso do PLZT80 não foi observada a mudança de intensidade relativa dos planos cristalográficos. Com relação aos espectros Raman das amostras de PZT e PLZT (Figura 19a e 19b), não houveram alterações nos modos vibracionais das composições de PZT, onde as composições ricas em titânio apresentam estrutura tetragonal, o PZT48 apresenta mistura de fases tetragonal e romboédrica, e as composições ricas em zircônio são essencialmente romboédricas. Os espectros também não diferem em função do forno utilizado para a sinterização das cerâmicas.

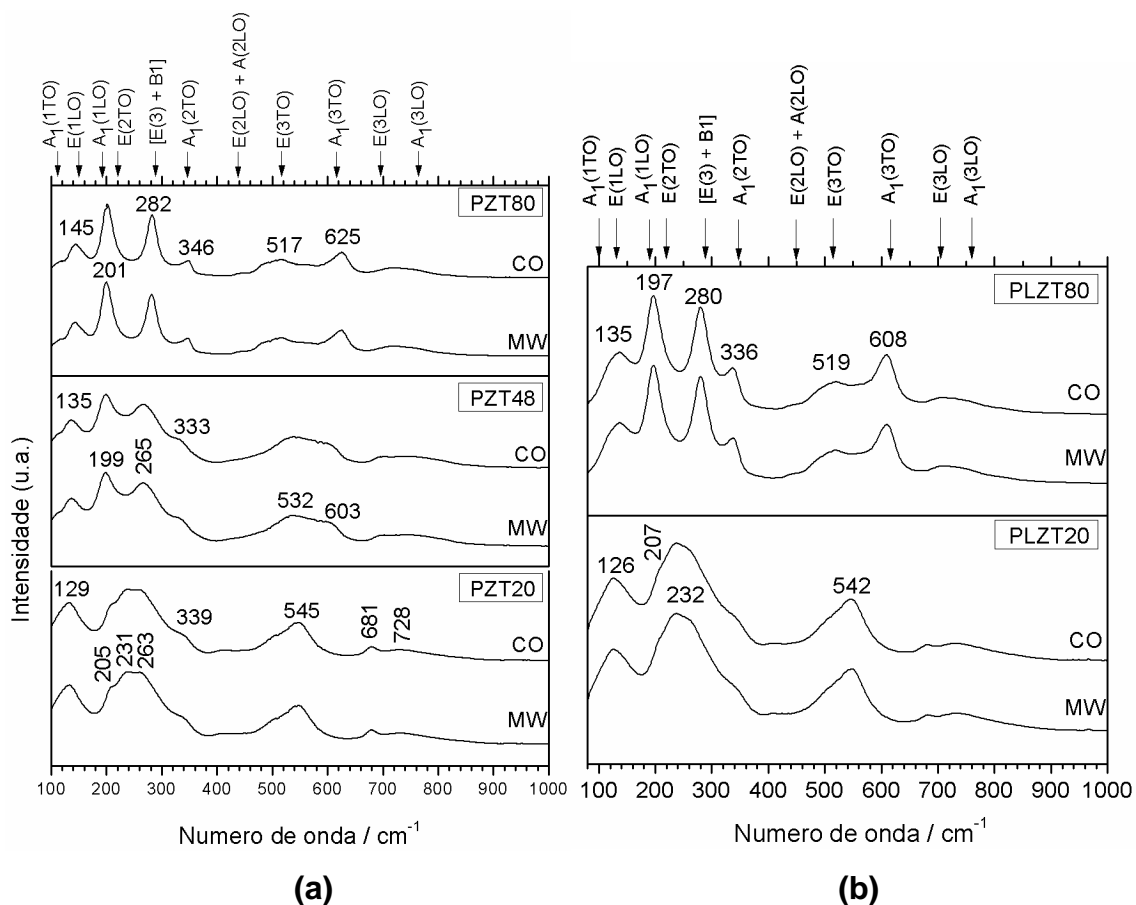


Figura 19 - Espectros Raman à temperatura ambiente das cerâmicas de (a) PZT e (b) PLZT sinterizadas em forno convencional (CO) e micro-ondas (MW).

Foram calculados os parâmetros de rede das células unitárias que estão mostrados na Tabela 9. Pode ser verificado que os parâmetros de rede das cerâmicas estão em acordo com os parâmetros de rede dos pós calcinados a 900 °C, havendo somente ligeiro aumento nos valores de volume, indicando que a solução sólida é mantida mesmo em temperaturas elevadas.



Tabela 9 - Parâmetros de rede das cerâmicas de PZT e PLZT.

Composição	Tipo de forno*	Geometria	a = b (Å) ± 0,001	c (Å) ± 0,001	V (Å <sup>3</sup> ) ± 0,01	c/a
<b>PZT80</b>	MW	Tetragonal	3,986	4,198	66,68	1,053
	CO	Tetragonal	3,987	4,195	66,66	1,052
<b>PZT48</b>	MW	Tetragonal	4,078	4,239	70,51	1,039
	CO	Tetragonal	4,064	4,246	70,14	1,045
<b>PZT20</b>	MW	Romboédrica	5,346	14,11	349,3	-
	CO	Romboédrica	5,332	14,07	346,5	-
<b>PLZT80</b>	MW	Tetragonal	3,981	4,123	65,34	1,036
	CO	Tetragonal	3,978	4,122	65,24	1,034
<b>PLZT20</b>	MW	Romboédrica	5,698	7,164	202,2	-
	CO	Romboédrica	5,692	7,157	200,8	-

\*MW= forno micro-ondas / CO= forno convencional tubular.

Em todas as composições houve pouco aumento da célula unitária com relação aos resultados obtidos pelos cálculos das amostras de pó tratadas a 900 °C. Pelos valores dos parâmetros a e c, o tipo de mecanismo de aquecimento não influencia nas posições atômicas relativas.

#### 4.3.2. Densificação das cerâmicas

Foi realizado o estudo sobre a densificação das amostras de PZT e PLZT sinterizadas em diferentes fornos (convencional tubular e micro-ondas) a 1000 °C durante duas horas, com taxa de aquecimento de 25 °C/min. Todas as sinterizações foram feitas em triplicata para garantir confiabilidade às medidas. A Tabela 10 resume os dados obtidos de perda de massa, retração das cerâmicas, e densidades. A perda de massa nessa temperatura pode ser atribuída à volatilização de PbO, sendo que na maioria das composições essa perda não ultrapassa 1%, exceto para o PLZT20 sinterizado em forno micro-ondas que apresentou um valor de 1,7%. Com relação ao forno utilizado, a perda de massa é ligeiramente maior para as cerâmicas sinterizadas em forno micro-ondas, que pode ter ocorrido devido ao aquecimento mais controlado e uniforme com relação ao forno convencional.

A retração das cerâmicas é um indício macroscópico da densificação, pois analisando os valores é possível dizer que as cerâmicas de PZT80 e PZT48 densificaram mais do que as demais composições e que o tipo de forno não alterou a densificação das amostras.

Tabela 10 - Densidade das amostras antes e após a sinterização.

Composição	Densidade a verde (%) ± 1	Forno*	Perda de massa (%) ±0,01	Retração (%) ± 1	Densidade relativa (%) ± 0,1
<b>PZT80</b>	54	CO	0,87	42	92,2
		MW	0,85	35	94,3
<b>PZT48</b>	52	CO	0,54	47	99,2
		MW	0,58	47	99,8
<b>PZT20</b>	45	CO	0,30	34	80,1
		MW	0,34	31	78,6
<b>PLZT80</b>	41	CO	0,55	28	82,3
		MW	0,76	28	81,4
<b>PLZT20</b>	42	CO	0,24	33	87,7
		MW	1,70	28	84,5

\*CO= forno convencional tubular / MW= forno micro-ondas.

Na Tabela 10 estão mostrados os valores das densidades a verde e a densidade relativa calculada pelo método de Arquimedes. As observações macroscópicas foram confirmadas pelos cálculos realizados. Somente as composições PZT80 e PZT48 apresentaram densidade relativa dos corpos sinterizados acima de 90%. Com relação ao mecanismo de aquecimento utilizado, somente as cerâmicas de PZT80 e PZT48 tiveram um incremento na densificação com relação às sinterizadas via forno convencional. Ambas as composições de PLZT não apresentaram densificação acima de 88%. A sinterização por forno micro-ondas não acarretou melhora da densificação das cerâmicas modificadas com lantânio, entretanto esse comportamento é coerente, pois em geral as cerâmicas *soft* possuem menor tangente de perda do que as cerâmicas *hard*. A menor absorção das micro-ondas faz com que o aquecimento não seja tão efetivo nas mesmas condições. Com relação à composição PZT20, a menor densificação das cerâmicas sinterizadas por micro-ondas não era esperado.

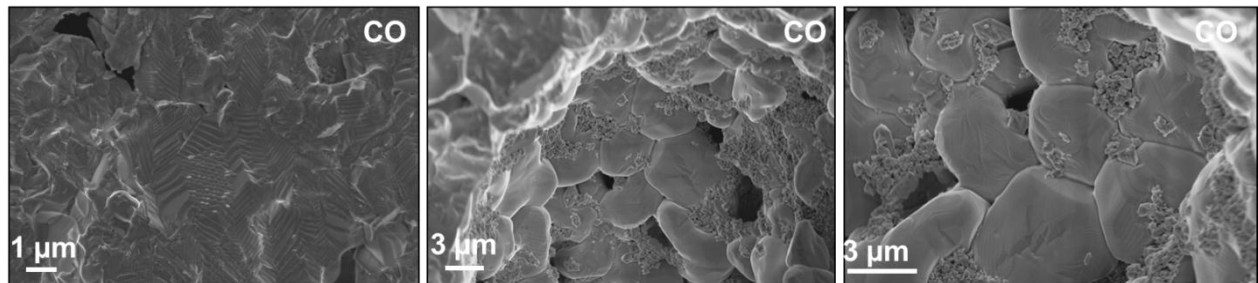
A maioria dos trabalhos de sinterização para as composições de PZT e PLZT são realizados com temperaturas de entre 1000 a 1150 °C e com taxas de aquecimento variando de 10, 5 ou até mesmo 2 °C/min.<sup>111,94,112</sup> Na etapa de aquecimento, os grãos começam a coalescer e crescer. Durante o patamar de temperatura os grãos crescem e eliminam a porosidade, fazendo com que a amostra se densifique. Numa taxa lenta, ocorre maior difusão de massa do que numa taxa rápida. Dessa forma, utilizando uma taxa rápida de aquecimento num sistema de partículas com alta área superficial, numa temperatura relativamente baixa e tempo longo de sinterização, deveríamos obter cerâmicas com grãos menores e com alta densidade relativa. Com o intuito de evitar a perda de PbO, foi realizando um novo teste mantendo-se a temperatura de sinterização e taxa de resfriamento, porém reduzindo a taxa de aquecimento de 25 para 5 °C/min em forno de micro-ondas para as amostras PLZT80, PZT20 e PLZT20. Os resultados estão apresentados na Tabela 11 e não foi observado ganho significativo na densificação.

Tabela 11 - Densidade das composições sinterizadas a 1000 °C em forno micro-ondas utilizando taxa de aquecimento de 5 °C/min.

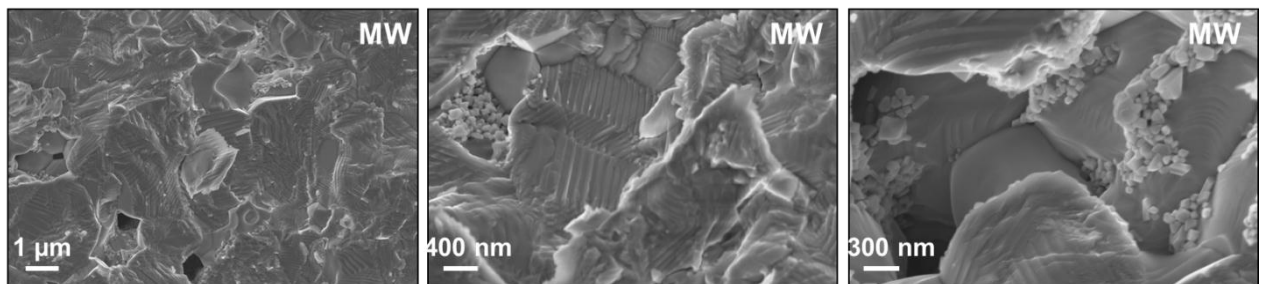
<b>Composição</b>	<b>Densidade relativa (%) ± 0,1</b>
<b>PLZT80</b>	82,2
<b>PZT20</b>	82,0
<b>PLZT20</b>	85,6

### 4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia, a densidade e a presença de fases adicionais ou fases líquidas dos corpos cerâmicos foram acompanhadas por imagens obtidas pela técnica de microscopia de eletrônica de varredura (MEV) da fratura das cerâmicas sinterizadas em fornos convencional e micro-ondas a 1000 °C com taxa de aquecimento de 25 °C/min. Para as amostras de PZT80 (Figura 20a e 20b) foram encontradas poucas regiões onde alguns grãos ficassem expostos. Dessa forma, não foi possível estimar o tamanho dos grãos para verificar a influência do mecanismo de aquecimento na morfologia dessas amostras. No entanto, podem ser obtidas informações de outras propriedades observando o tipo de fratura que o material apresenta. Pode-se notar que na amostra de PZT80, a fratura ocorre prioritariamente de forma transgranular, onde a fratura se propaga dentro dos grãos. GUILLON *et al.* estudaram as características das fraturas em cerâmicas *hard* e *soft* de PZT e mostraram que a fratura se propaga principalmente pelo grão (transgranular) nas cerâmicas *hard*, e nas cerâmicas *soft* a fratura ocorre entre os grãos (intergranular).<sup>113</sup>



(a)



(b)

Figura 20 - Imagens de MEV das amostras de PZT80 tratadas em forno (a) convencional e (b) micro-ondas .

A fratura ocorre por clivagem nas direções dos planos cristalográficos, nos quais a polarização tem o mesmo sentido, deixando assim os domínios expostos. A formação de domínios é sempre o resultado da possibilidade de reduzir a energia de um sistema, passando de uma configuração uniforme, com grande stress associado, para uma configuração de domínios, aliviando as tensões do material.<sup>4</sup> Essa tendência foi verificada principalmente nas cerâmicas *hard* de PZT80 e PZT48. OKAYASU *et al.*<sup>114</sup> observaram o alinhamento dos domínios na fratura dos grãos de PZT e atribuíram isso à aplicação de um momento de dipolo e um alto estresse aplicado, já que o corpo cerâmico foi submetido a uma força de 50 MPa, sendo esse o limite para o início da ocorrência da movimentação dos domínios no material piezelétrico PZT.<sup>115</sup> A aplicação de um campo elétrico pode modificar a posição relativa dos íons negativos, o que induz a deformação da estrutura cristalina, assim como um estresse aplicado pode ocasionar a movimentação das barreiras de domínios.

Ao se analisar as imagens da cerâmicas fraturadas, não se observou a orientação dos domínios já que as amostras não foram submetidas à um estresse suficiente,<sup>116</sup> contudo, verificou-se a segregação de fase secundária, provavelmente de PbO, na região de contorno de grão das amostras de PZT80 sinterizadas em forno convencional e micro-ondas, em concordância com os resultados de DRX.

Para a composição PZT48 (Figura 21a e 21b) foi possível observar os dois tipos de fratura, assim grãos e domínios expostos puderam ser vistos. Percebe-se que os grãos estavam ligados devido a estes apresentarem uma morfologia com facetas retas. Ainda nessas imagens foram identificadas segregação de fase PbO, porém ocorrendo em menor quantidade com relação ao PZT80.

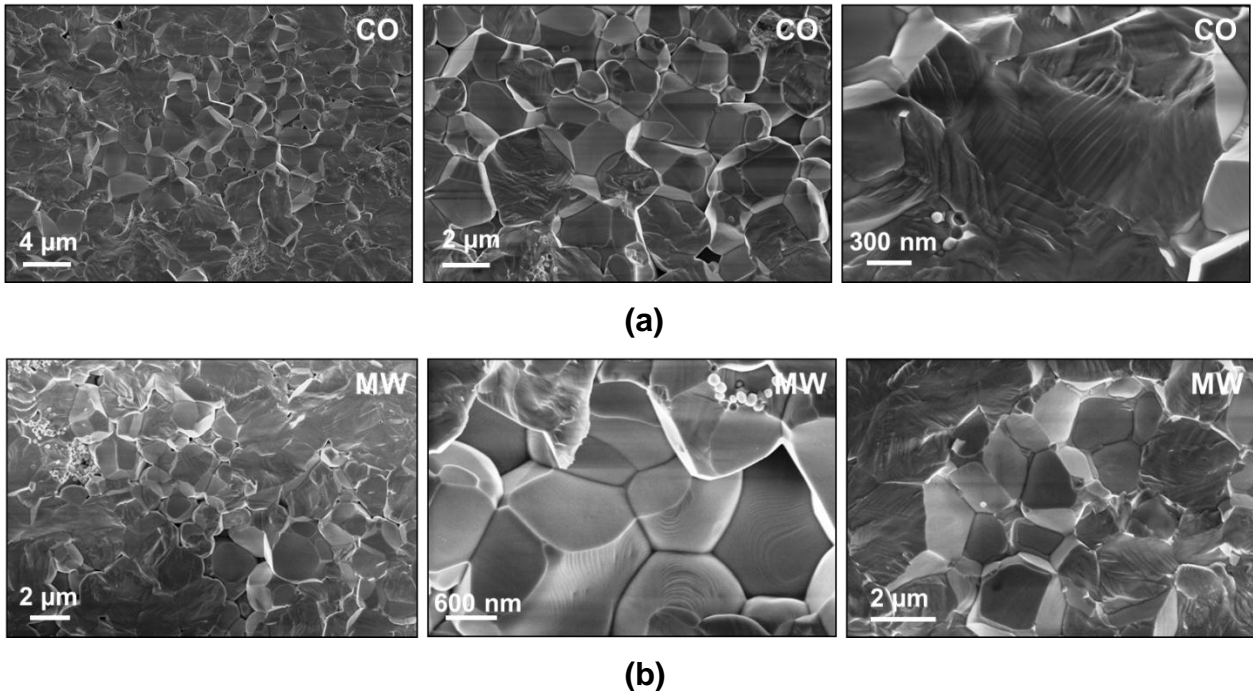


Figura 21 - Imagens de MEV das amostras de PZT48 tratadas em forno (a) convencional e (b) micro-ondas.

As amostras da composição de PZT20 apresentaram densidade relativa abaixo de 81%, o que pode ser visto através das micrografias da Figura 22a e 22b, não sendo notada diferença com relação a morfologia e tamanho dos grãos em função do tipo de forno utilizado para a sinterização. A fratura das amostras de PZT20 (Figura 22a e 22b) é do tipo intergranular, preservando a integridade dos grãos em ambas, apresentando características de cerâmicas *soft*. Não foi observada a presença de fase adicional nas amostras de PZT20 tanto nas sinterizadas por forno convencional, quanto por forno micro-ondas. Em alguns grãos é possível observar pequenos frisos, como se fossem camadas, indicando a direção dos domínios. Verifica-se que esta composição apresenta comportamento semelhante ao observado para as cerâmicas *soft* de PLZT analisadas a seguir.

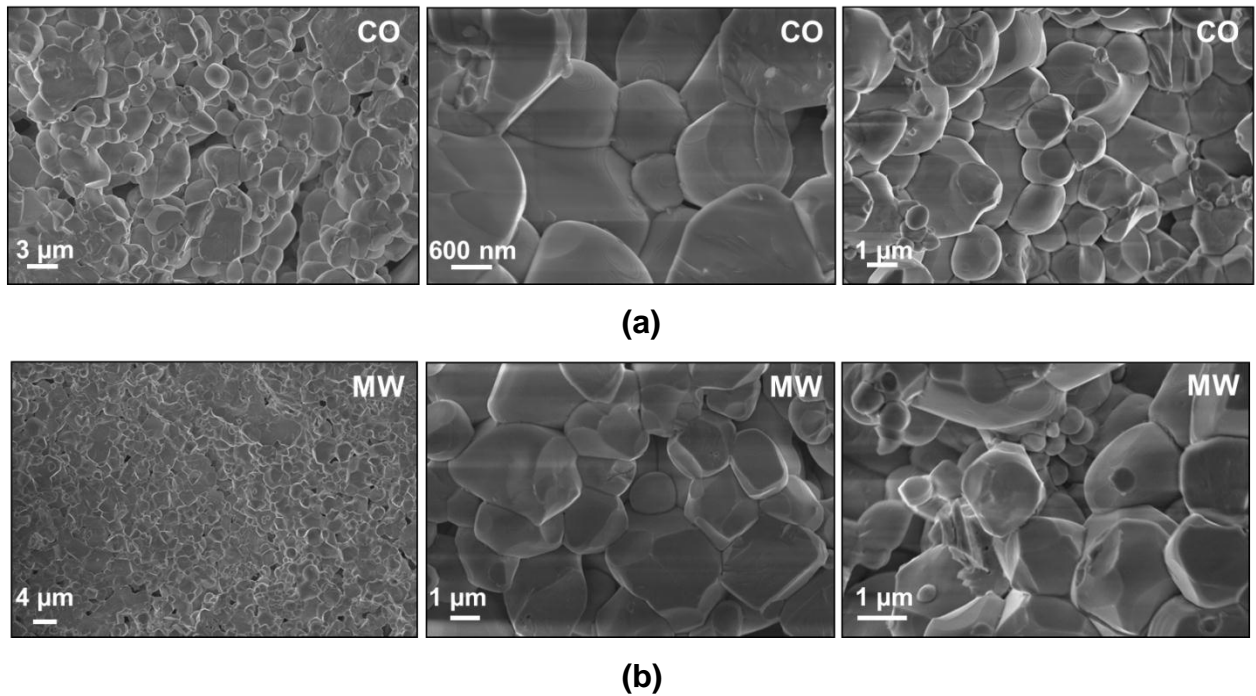
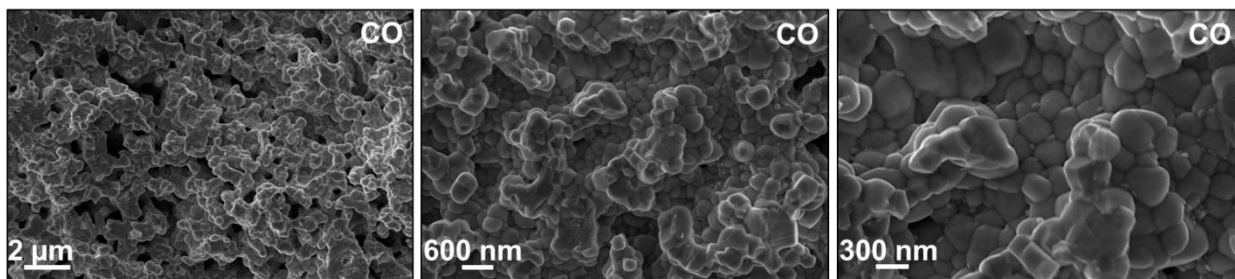
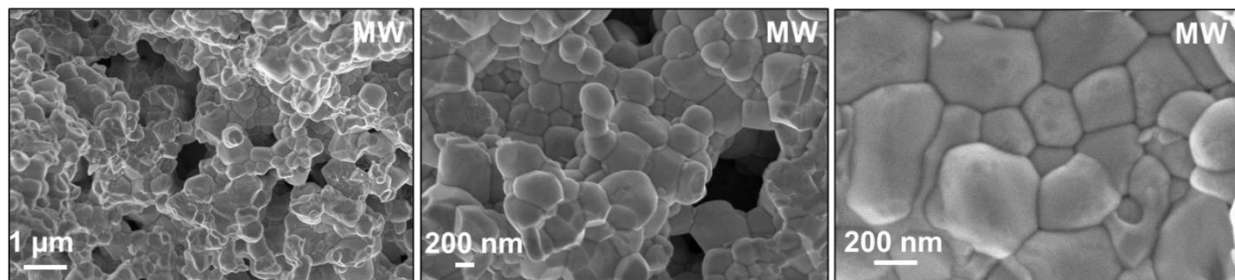


Figura 22 - Imagens de MEV das amostras de PZT20 tratadas em forno (a) convencional e (b) micro-ondas.

Ambas as composições de PLZT apresentaram densidades relativas abaixo de 90% e apresentando fratura intergranular. Não é possível dizer com clareza se a tendência de inibição do crescimento dos grãos pela inserção de lantânio é real, pois é notável que os grãos de PLZT80 (Figura 23a e 23b) apresentam tamanhos bem menores e mais uniformes do que os grãos de PZT80, estando na faixa de 200 a 500 nm, entretanto essa tendência não é observada no PLZT20 com relação ao PZT20.



(a)



(b)

Figura 23 - Imagens de MEV das amostras de PLZT80 tratadas em forno (a) convencional e (b) micro-ondas.

A amostra de PLZT20 (Figura 24a e 24b) apresenta grãos de morfologia e tamanho comparável aos de PZT20. Pelas imagens de microscopia não foi detectada presença de segregação de fases adicionais na região do contorno de grão, e sim partículas que ainda não sinterizaram completamente para o crescimento dos grãos.



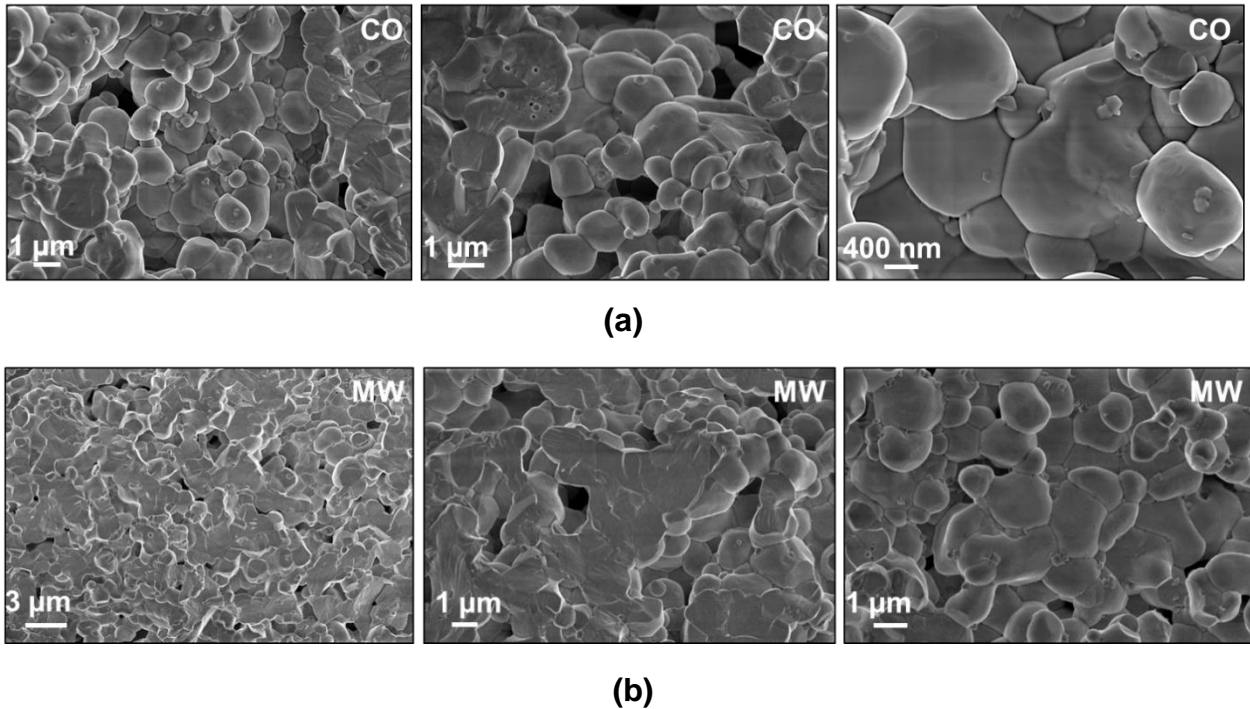


Figura 24 - Imagens de MEV das amostras de PLZT20 tratadas em forno (a) convencional e (b) micro-ondas.

HOFFMANN *et al.*<sup>117</sup> estudaram a influência da distorção da rede cristalina na configuração dos domínios em três tipos de PZT dopados com  $\text{La}^{+3}$ . Uma composição com a razão Zr/Ti-45/55 (tetragonal), outra com a razão Zr/Ti-60/40 (romboédrico) e uma composição na região de contorno de fase morfotrópica de razão 54/46 em Zr/Ti. Os autores relatam que a distorção observada por meio de difratogramas de raios X, foi bem maior para o PZT tetragonal e o morfotrópico, entretanto o romboédrico não apresentou maiores variações. Analisando as configurações nas micrografias das amostras, observou-se que a composição tetragonal apresenta aumento de densidade de domínios, com relação à amostra romboédrica, e que isso está correlacionado a alta distorção da rede neste material. Observaram também, que à medida que a quantidade de Zr aumenta, a distorção na rede diminui, e está associada à alta simetria presente na estrutura. Essa afirmação explica o porquê há diminuição dos grãos mais acentuada quando o lantânio é inserido numa matriz tetragonal, do que numa matriz romboédrica.

GALASSI *et al.* afirmam que fraturas intergranulares, revelam microestruturas com maior grau de homogeneidade.<sup>118</sup> Os resultados obtidos de

espectroscopia de dispersão de energia (EDS) concordam com estes autores, e estão ilustrados na Tabela 12.

Tabela 12- Resultados da análise quantitativa da composição média molar das cerâmicas de PZT e PLZT realizadas por EDS

Amostra	Composição Nominal (%)		Composição Real (%)	
	Pb/La/Zr/Ti		Pb/La/Zr/Ti	
PZT80	100/20/80		92/18/82	
PZT48	100/52/48		94/48/52	
PZT20	100/80/20		100/79/21	
PLZT80	95/5/20/80		94/5/17/83	
PLZT20	95/5/80/20		95/5/78/22	

Os resultados de análise quantitativa obtidos pela técnica de EDS têm um erro associado de 5%, sendo assim uma estimativa da composição real da amostra. De acordo com a Tabela 12 verifica-se que o método OPM promove boa homogeneidade composicional pois as flutuações composicionais estão dentro do erro associado da análise. Entretanto nota-se que as composições ricas em titânio apresentam maior perda de chumbo e a composição PZT48 não apresentou composição média real próxima à nominal, e sim a inversão da proporção relativa dos átomos de Zr e Ti.

#### 4.3.4. Medidas Elétricas

Os corpos cerâmicos compactados na forma de discos com as dimensões e características tiveram suas propriedades dielétricas avaliadas em função da temperatura e frequência. Apenas as composições PZT80 e PZT48 apresentaram maiores valores de densidade (Tabela 10) e por isso puderam ser submetidas às medidas dielétricas. Entretanto a composição PZT80 apresentou muitos problemas durante a medida, dessa forma não foi possível obter as corretas informações sobre o máximo da constante dielétrica e temperatura de Curie. Para a análises de dados experimentais (obtidos a partir do equipamento LCZ-Meter), foi utilizada a equação 16:

$$\varepsilon = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 \cdot S} \quad \text{eq. 16}$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica,  $C$  é a capacitância medida,  $d$  é a espessura da amostra,  $S$  corresponde à área da amostra e  $\varepsilon_0$  é a permissividade no vácuo ( $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-4} \cdot \text{A}^2$ ). A Figura 25 mostra as medidas de constante dielétrica para as amostras de PZT48 sinterizadas em forno convencional e micro-ondas.

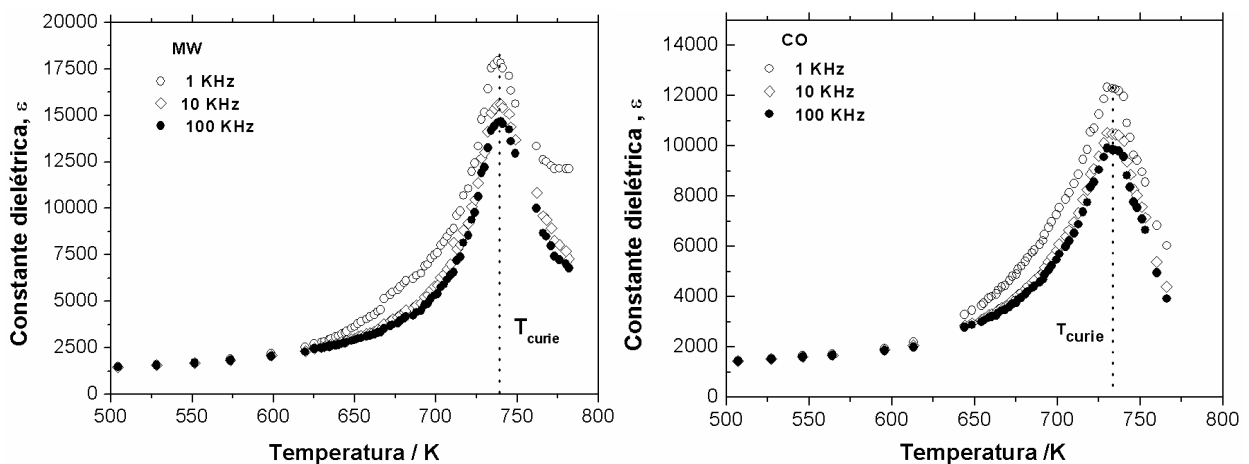


Figura 25 - Constante dielétrica ( $\varepsilon$ ) em função da variação da frequência e temperatura para ambas as amostras de PZT48 sinterizadas em forno micro-ondas (MW) e convencional (CO).

É possível verificar que o PZT48 apresenta comportamento dielétrico normal, onde a constante dielétrica apresenta seu máximo nas proximidades da temperatura de Curie ( $T_{\text{curie}}$ ). A constante dielétrica e temperatura de Curie da amostra sinterizada em micro-ondas são maiores do que às obtidas para a cerâmica sinterizada em forno convencional para todas as frequências estudadas. Na Tabela 13 estão descritos os valores de constante dielétrica para o PZT48 na temperatura de Curie. Nenhuma dispersão foi observada, indicando a boa qualidade das cerâmicas. A constante dielétrica atinge seu máximo na mesma temperatura para todas as frequências estudadas. Esse comportamento sugere que as amostras obtidas pelo método OPM não apresentam propriedades relaxoras, apesar da transição de fase serem relativamente difusas. A mesma conclusão foi obtida por CAMARGO *et al.*<sup>63</sup> no estudo da composição PZT:50/50. Neste mesmo trabalho foi encontrada uma

temperatura de Curie de 394 °C, coerente com o diagrama de fases do material<sup>20,22</sup>. O mesmo comportamento não foi observado neste trabalho, a temperatura de Curie das amostras sinterizadas em forno convencional e micro-ondas apresentaram valores de 460 e 465 °C respectivamente. Levando-se em consideração que o método de síntese empregado para a fabricação dos pós utilizados para a fabricação das cerâmicas, tem a característica de proporcionar um ambiente químico altamente oxidante, fazendo com que a criação de vacâncias de oxigênio não seja favorecida. A presença de oxigênio diminui a mobilidade das paredes de domínios que se movem com um certo atrito e assim dificultando sua orientação. Portanto, a característica intrínseca do material de apresentar baixa quantidade de vacâncias de oxigênio, relacionado ao método de preparação, pode ser a explicação para a obtenção de uma temperatura de Curie acima da esperada para o PZT48 sintetizado por outros pesquisadores e outras rotas de síntese.

Nota-se que a constante dielétrica exibe o máximo para as medidas realizadas em 1 KHz , o que pode ser explicado com relação à polarização da carga espacial devido à heterogênea estrutura dielétrica. Assim, o contínuo decréscimo da constante dielétrica com o aumento da frequência pode ser decorrência do fato de que a polarização do material não acompanha a rápida mudança de campo elétrico, principalmente em altas frequências.<sup>73</sup>

A transição de fase ferroelétrica normal segue a Lei de Curie-Weis (eq. 17) nas vizinhanças da temperatura de transição de fase, onde as propriedades termodinâmicas incluindo a dielétrica, elástica, ótica e as constantes térmicas apresentam um comportamento anômalo. Isso devido à distorção do cristal para a ocorrência da transição da estrutura.

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{(T_0 - T_C)} \quad \text{eq. 17}$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade do material,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo,  $C$  é a constante de Curie e  $T_C$  é a temperatura de Curie. A ordem da transição ferroelétrica-paraelétrica pode ser determinada a partir da dependência da temperatura com o inverso da constante dielétrica. Quando a temperatura de Curie-Weis ( $T_0$ ) é menor que

a de transição de fase ( $T_C$ ), esta é considerada de primeira ordem, enquanto que uma transição de segunda ordem é observada quando  $T_o = T_C$ .<sup>119</sup> A Figura 26 mostra o comportamento da temperatura em função do inverso da constante dielétrica a 100 KHz para as amostras de PZT48 sinterizadas em diferentes fornos. Não estão ilustrados aqui todos os gráficos obtidos para as demais frequências, mas os valores de C e da temperatura de Curie, estão descritos na Tabela 13.

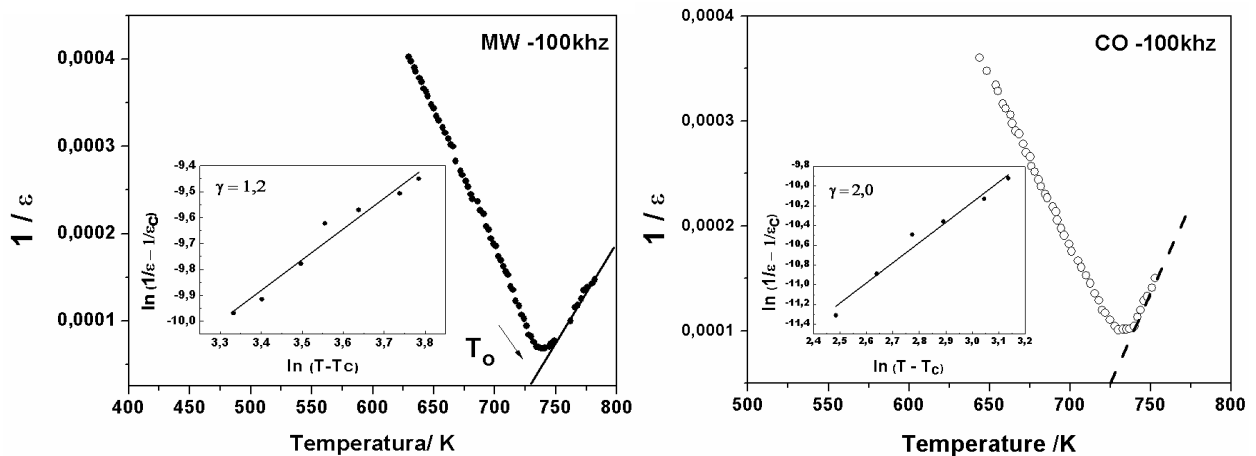


Figura 26 - Ajuste da Lei de Curie-Weis para ambas amostras de PZT48 sinterizadas em forno micro-ondas (MW) e convencional (CO) das medidas na frequência de 100 KHz.

$$\ln\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0}\right) = \gamma \cdot \ln(T - T_C) \quad \text{eq. 18}$$

A determinação da ordem da transição foi obtida através da seguinte equação 18 onde Gama é o fator empírico que determina a ordem da transição. Na equação da lei de Curie-Weis  $\gamma$  é igual à unidade, e significa transição normal de ordem 1. Quando  $1 < \gamma \leq 2$  a transição pode ser caracterizada como difusa.<sup>120</sup> Na Tabela 13 estão descritos os valores obtidos pela Lei de Curie-Weis para todas as frequências estudadas.

Tabela 13 - Valores que determinam a ordem da transição obtidos pela Lei de Curie-Weis

Frequência (KHz)	Convencional			Micro-ondas		
	C	$\gamma$	$T_c$ (°C)	C	$\gamma$	$T_c$ (°C)
1	$2,41 \cdot 10^{-6}$	1,48	460	$6,55 \cdot 10^{-7}$	~1,00	465
10	$3,06 \cdot 10^{-6}$	1,65	460	$1,96 \cdot 10^{-6}$	1,54	465
100	$3,57 \cdot 10^{-6}$	2,00	460	$2,20 \cdot 10^{-6}$	1,20	465

A amostra sinterizada em forno micro-ondas na frequência 1 KHz, não apresenta transição difusa, diferentemente às demais composições, que apresentam valores de  $\gamma$  maior que 1.

O alto valor de constante dielétrica está intimamente correlacionado à alta temperatura de Curie. O PZT48 é uma cerâmica do tipo *hard*, que apresentam a característica de polarização/despolarização mais difícil, com relação às cerâmicas *soft*, portanto o armazenamento de carga necessário para que esse tipo de cerâmica seja completamente despolarizada e haja a transição de fase, também é bastante alta. Um dos fatores cruciais que afetam essas características, além da composição química do material, é o seu tamanho de grão. O efeito do tamanho de grão na constante dielétrica está relacionada com a mobilidade das paredes de domínios.<sup>121</sup>

## 5. Conclusões

As sínteses das composições PZT e PLZT foram realizadas com sucesso pela rota OPM apresentando características composicionais homogêneas, com pós altamente reativos e morfologia controlada. Foram obtidas amostras com estrutura tetragonal para as composições ricas em titânio e romboédrica para as ricas em zircônio. A inserção do lantânio na matriz do PZT20 modificou o grupo de simetria de R3c para R3m, e para a composição na região do MPB foi confirmada a coexistência de ambas as fases. As amostras apresentaram comportamentos distintos nas condições de sinterização estudadas (parâmetros de sinterização: 1000 °C por 2 h e taxa de aquecimento 25 °C/min). No caso do PZT80 e PZT48 as amostras densificaram

principalmente quando sinterizadas em forno micro-ondas, atingindo densidades acima de 99 e 94%, respectivamente. Entretanto as imagens obtidas das fraturas não propiciaram uma efetiva análise quanto à morfologia em relação à utilização de fornos diferentes. O PZT20 apresentou o comportamento mais anômalo das composições de PZT, não apresentando densificação acima de 88%, principalmente para a amostra sinterizada em forno micro-ondas, além disso não foram observadas mudanças significativas com relação à microestrutura do material, apresentando portanto, características de cerâmicas do tipo *soft*. Já para as amostras de PLZT foi observado que a sinterização em forno convencional foi mais eficiente com relação à densificação das amostras, coerente com o comportamento de cerâmicas do tipo *soft*. Apesar dos pós apresentarem alta área superficial, não foi suficiente para se conseguir densidades relativas acima de 90%. A morfologia do PLZT80 se caracterizou por grãos menores e mais uniformes, ao contrário do PLZT20 que não apresentou mudanças significativas com relação ao PZT20. Verificou-se que a constante dielétrica para as amostras de PZT48 sinterizadas em forno micro-ondas (17900) é superior aos valores obtidos por sinterização em forno convencional (12330) e aos valores encontrados para esse material preparado por outros métodos de síntese. Além disso, foi observada uma temperatura de Curie por volta de 460 °C para essa amostra, acima da esperada para o material.

## 6. Referências Bibliográficas

1. TRESSLER, J. F.; ALKOY, S. & NEWHAM, R. E. "Piezoelectric sensors and sensor materials". *J. Electroceram.*, **2** (4): 257-272, 1998.
2. CROSS, L. E. & NEWHAM R.E. "History of Ferroelectrics". *Ceramics and Civilisation. In: High Technology Ceramics - Past, Present and Future*, Am. Ceram. Soc., **111**, 1987, pp. 289-305.
3. CURIE, J. & CURIE, P. "Development by pressure polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces". *Bull. Soc. Min de France*, **3**, 90-102, 1880.
4. KITELL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 8a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006, pp 397-409.
5. LANG, S. B.; RICE, L.H. & CHAU, S. A. "Pyroelectric effect in barium titanate ceramic". *J. Appl. Phys.*, **40**: 4335, 1996.
6. HAERTLING G. "Ferroelectric Ceramics - History and Technology". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (4): 797-818,1999.
7. SONG, F.; LI, Q.; ZHONG, H.; C. LI.; ZHAO, S. & DEZHONG, S. "Phase formation and transitions in the lead magnesium niobate–lead titanate system". *Mater. Chem. Phys.*, **83**: 135-139, 2004.
8. SHIRANE G. & TAKEDA, A. "Phase transitions in solid solutions of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  I. Small concentrations of  $\text{PbTiO}_3$ ". *J. Phys. Soc. Jpn.*, **7** (1): 5-11, 1952.
9. SHIRANE G., SUZUKI, K. & TAKEDA, A. "Phase transitions in solid solutions of  $\text{PbZrO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$  II. X-ray study". *J. Phys. Soc. Jpn.*, **7** (1): 12-17, 1952.
10. SAWAGUCHI, E. "Ferroelectricity vs. Antiferroelectricity in the solid solutions of  $\text{PbZrO}_3$ : $\text{PbTiO}_3$ ". *J. Phys. Soc. Jpn.*, **8** (5): 615-29, 1952.
11. NOHEDA, B., COX, D.E., SHIRANE, G. S., PARK, E., CROSS, L.E. & ZHONG, Z. "Polarization Rotation via a Monoclinic Phase in the Piezoelectric 92%  $\text{PbZr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -8%  $\text{PbTiO}_3$ ". *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 3891, 2001.
12. CORDERO, F., CRACIUN F. & GALASSI, C., "Anelastic and dielectric study of the phase transformations of  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  around the morphotropic phase boundary". *J. Phys. Chem. Solids*, **69**: 2172– 2176, 2008.
13. BUIXADERAS, E., KAMBA S., PETZELT, J., DRAHOKOUPIL J., LAUFEK, F. & KOSEC, "Dielectric anisotropy in relaxor ferroelectric  $\text{Pb}_{0.775}\text{La}_{0.15}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  ceramics". *M. Appl. Phys. Lett.*, **91**: 112909, 2007.



- 
14. GUERRERO, C., ROLDAN, J., FERRATER, C., GARCIA-CUENCA, M. V., SANCHEZ F. & VARELA, M. "Growth and characterization of epitaxial ferroelectric  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  thin film capacitors with  $\text{SrRuO}_3$  electrodes for non-volatile memory applications". *Solid-State Electron.*, **45**: 1433, 2001.
  15. KONG, L. B., ZHANG T. S., MA, J. & BOEY, F. "Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique". *Prog. Mater. Sci.* **53**: 207–322, 2008.
  16. JUNQUEIRA, A. C. *Estudo de interações hiperfinas em óxidos perovskitas do tipo  $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$  ( $\text{MT} = \text{Metais de transição Fe, Cr, Mn e Co}$ )*, São Paulo, IPEN – Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2004. Tese de doutorado, pp: 1-11.
  17. LEITE, E. R., SANTOS, L. P. S., CARRENÕ N. L. V., LONGO E., PASKOCIMAS, C. A., VARELA, J. A., LANCIOTTI JR., F., CAMPOS, C. E. M. & PIZANI, P.S. "Photoluminescence of nanostructured  $\text{PbTiO}_3$  processed by high-energy mechanical milling". *Appl. Phys. Lett.* **78** (15):2148-2150, 2001.
  18. LEITE, E. R., PARIS, E. C., PONTES, F. M., PASKOCIMAS, C. A., LONGO SENSATO, E. F., PINHEIRO, C. D., VARELA, J. A., PIZANI, P. S., CAMPOS, C. E. M. & LANCIOTTI Jr., F. "The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate" *J. Mater. Sci. Lett.* **38**: 1175 – 1178, 2003.
  19. MEITZLER, A. H. & MALDONADO, J. R., "Ferroelectric domain switching in rhombohedral-phase PLZT Ceramics". *Electronics*, 34-39, 1971.
  20. JAFFE, B., COOK, W. R. & JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*. v. 3, 1a ed, London: Academic Press Inc, 1971, pp 135-183.
  21. NOHEDA, B. "Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions". *Curr. Opin. Solid State Matter Sci.* **6**: 27-34, 2002.
  22. NOHEDA, B., COX, D. E., SHIRANE, G., GONZALO, J.A., CROSS L.E. & PARK, S.E. "A monoclinic ferroelectric phase in the  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  solid solution". *Appl. Phys. Lett.* **74**: 2059, 1999.
  23. SHUVALOV, L.A. "Symmetry aspects of ferroelectricity". *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**: 38 – 51, 1970.
  24. NOHEDA, B., GONZALO, J.A., CROSS L.E., GUO, R., PARL, S.-E., COX, D.E. & SHIRANE, G. "Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ". *Phys. Rev. B*, **61** (13): 8687, 2000.
  25. NOHEDA, B., COX, D.E., SHIRANE, G., GUO, R., JONES B. & CROSS L.E. "Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ " *Phys. Rev. B*, **63** (1): 014103, 2001.

- 
26. LIMA, K.C.V., SOUZA FILHO, A.G., AYALA, A.P., MENDES FILHO, J., FREIRE, P.T.C. & MELO, F.E.A *et al.* "Raman study of the morphotropic phase boundary in PbZrTiO<sub>3</sub>". *Phys. Rev. B*, **63**: 184105, 2001.
27. SOUZA FILHO, A.G., LIMA, K. C. V., AYALA A. P., GUEDES, I., FREIRE, P. T. C., MELO, F. E. A., MENDES FILHO, J., ARAÚJO E. B. & EIRAS, J. A. "Raman scattering study of the PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system: Rhombohedral-monoclinic-tetragonal phase transitions". *Phys. Rev. B*, **66** (13): 132107, 2002.
28. ROUQUETTE, J., HAINES, J., BORNAND, V., PINTARDA, M., PAPET, Ph., BONNET, B. & GORELLI, F.A. "*P-T* phase diagram of PbZr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>O<sub>3</sub> (PZT)". *Solid State Sci.* **5**: 451–457, 2003.
29. RAGINI, S., DHANANJAI, P., LEMMENS, H. & VAN TENDELOO, G. "Evidence for another low-temperature phase transition in tetragonal Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> (x=0.50, 0.515, 0.520)". *Phys Rev B*. **64** (5): 054101, 2001.
30. ALONSO R.E., AYALA, A., LÓPEZ-GARCÍA, A. & EIRAS, J. A. "PAC investigation on the Zr-rich region of the PZT phase diagram". *Physica B* **389**: 107–110, 2007.
31. FRANTTI, J., "Notes of the recente structural studies on lead zirconate titanate", *J. Phys. Chem. B*, **112** (21): 6521-6535, 2008.
32. SCHÖNAU, K. A., KNAPP, M., KUNGL, H., HOFFMANN, M. J. & FUESS, H. "In situ synchrotron diffraction investigation of morphotropic Pb[Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3</sub> under an applied electric field". *Phys. Rev. B*, **76** (14): 144112, 2007
33. ARI-GUR, P. & BENGUIGUI, L. "X-ray study of the PZT solid solutions near the morphotropic phase transition". *Solid State Commun.* **15**: 1077, 1974.
34. MISHRA S. K., PANDEY D. & SINGH, A. P. "Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics". *Appl. Phys. Lett.*, **69**: (12), 1996.
35. RAULS, M. B., DONG, W., HUBER, J. E. & LYNCH, C. S. "The effect of temperature on the large field electromechanical response of relaxor ferroelectric 8/65/35 PLZT". *Acta Materialia*, in press, 2011.
36. HAERTLING, G.,H.; " Ferroelectric Ceramics: History an Techonology " *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (4): 797-818, 1999.
37. ZHANG, L., FANG, X. & YE, C. *Controlled growth of nanomaterials*, Copyright © by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2007. Rio de Janeiro: LTC, 2006, pp 397-409.
38. CAO, G. *Nanostructres & Nanomaterials – Synthesis, properties & applications*. University of Washington, USA: Imperial College Press, 2007, pp 7-10.

- 
39. QIU, W. & HNG, H.H. "Effects of dopants on the microstructure and properties of PZT ceramics". *Mater. Chem. Phys.* **75**: 151-156, 2002.
40. PRAVEENKUMAR, B., KUMAR, H. H., KHARAT, D. K. & MURTY, B. S. "Investigation and characterization of La-doped PZT nanocrystalline ceramic prepared by mechanical activation route" *Mater. Chem. Phys.* **112** (1) 31–34, 2008.
41. BANERJEE, A. & BOSE, S. "Free-standing lead zirconate titanate nanoparticles: Low-temperature synthesis and densification". *Chem. Mater.*, **16**: 5610-5615, 2004.
42. CHANDRATREYA S. S., FULRATH, R. M. & PASK, J. A. "Reaction Mechanisms in the Formation of PZT Solid Solutions". *J. Am. Ceram. Soc.* **64** (7) 422-5, 1981.
43. PATIL, K. C., ARUNA, S. T. & MINANI, T. "Combustion synthesis: an update". *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 507-512, 2002.
44. KONG, L. B., MA, J., ZHU, W. & TAN, O. K., "Reaction sintering of partially reacted system for PZT ceramics via a high-energy ball milling". *Scripta Mater.* **44**: 345, 2001.
45. CHAKRABARTI, N. & MAITI, H. S., "Chemical synthesis of PZT powder by auto-combustion of citrate-nitrate gel". *Mater. Lett.* **30** (5): 169-173, 1997.
46. NERSISYAN, H. H., YANG, B. S., KIM, B. B., LEE, J. H. & WON, C. W. "Combustion synthesis and characterization of spherical PZT powder". *Mater. Lett.* **59** (8-9): 1066-1070, 2005.
47. PRAVEENKUMARA, B., SREENIVASALU, G., KUMARA, H. H., KHARAT, D. K., BALASUBRAMANIAN, M. & MURTY, B. S., "Size effect studies on nanocrystalline  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  synthesized by mechanical activation route". *Mater. Chem. Phys.* **117** (2-3): 338-342, 2009.
48. CHANG, T.-I., HUANG, J.-L., LIN, H.-P., WANG, S.-C., LU, H.-H., WU, L. & LIN, J.-F. "Effect of drying temperature on structure, phase transformation of sol–gel-derived lead zirconate titanate powders". *J. Alloys Compd.* **414** (1-2): 224-229, 2006.
49. PARIS, E. C., LEITE, E. R., LONGO, E. & VARELA, J. A. "Synthesis of  $\text{PbTiO}_3$  by use of polymeric precursors". *Mater. Lett.* **37** (1):1-5, 1998.
50. KAKIHANA, M. "Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sci Technol.* **6** (7): 55, 1996.
51. PONTES, F. M., RANGEL, J. H. G., LEITE, E. R., LONGO, E., VARELA, J. A., ARAUJO, E. B. & EIRAS, J. A. "Low temperature synthesis and electrical properties of  $\text{PbTiO}_3$  thin films prepared by the polymeric precursor method". *Thin Solid Films* **366** (1-2): 232, 2000.

- 
52. LEITE, E. R., PARIS, E. C., LONGO, E., LANCIOTTI JR., F., CAMPOS, C. E. M., PIZANI, P. S., MASTELLARO, V., PASKOCIMAS, C. A. & VARELA, J. A. "Topotactic-like phase transformation of amorphous lead titanate to cubic lead titanate". *J. Am. Ceram Soc.* **85** (9): 2166, 2002.
53. TAI, L.-W. & LESSING, P. A. "Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders". *J. Mater. Res.* **7**, 511, 1992.
54. KUDO, T., 1984 apud CAMARGO, E. R. *Novel aqueous solution routes to the synthesis of niobates and lead-based perovskites: Water-soluble Nb-complexes, and an amorphous (Pb,Zr,Ti) precipitate free from halides and organics*. Tokyo: Titech-Instituto de Tecnologia de Tokyo, 2001. Tese de Doutorado, 22 p.
55. PFAFF, G. "A novel reaction path to barium zirconates by the decomposition of peroxide precursors". *Mater. Lett.* **32**: 393, 1995.
56. PFAFF, G. "Synthesis of magnesium stannates by thermal decomposition of peroxo-precursors". *Thermochim. Acta*, **83** (1): 237, 1994.
57. SAFARI, A., LEE, Y. H., HALLIYAL, A., NEWNHAM, R. E. "0-3 piezoelectric composites prepared by coprecipitated PbTiO<sub>3</sub> powder". *Am. Ceram. Soc. Bull.* **66**: 668-670, 1987.
58. NARENDAR, Y. & MESSING, G. L. "Synthesis, decomposition and crystallization characteristics of peroxo-citrato-niobium: An aqueous niobium precursor". *Chem. Mater.* **9** (2): 580-587, 1997.
59. CAMARGO, E. R. & KAKIHANA, M. "Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder". *Chem. Mater.*, **13** (4): 1181-1184, 2001.
60. CAMARGO, E. R., POPA, M., FRANTII, J. & KAKIHANA, M. "Wet-chemical route for the preparation of lead zirconate: An amorphous carbon- and halide-free precursor synthesized by the hydrogen peroxide based route". *Chem. Mater.*, **13** (11): 3943-3948, 2001.
61. CAMARGO, E. R., FRANTII, J. & KAKIHANA, M. "Low-temperature chemical synthesis of lead zirconate titanate (PZT) powders free from halides and organics". *J. Mater Chem.* **11** (7): 1875-1879, 2001.
62. CAMARGO, E. R., LONGO, E., LEITE, E. R. & MASTELLARO, V. "Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route". *J. Solid State Chem.* **177**: 1994-2001, 2004.

- 
63. CAMARGO, E. R., SOUZA, F. L., LEITE, E. R. & KAKIHANA, M. "Structural and electrical characterization of dense lead zirconate titanate". *J. Appl. Phys.*, **96** (4): 2169, 2004.
64. CAMARGO, E. R., CARRADO, C. M., RIBEIRO, C., LONGO, E. & LEITE, E. R. "Nanosized lead lanthanum titanate (PLT) ceramic powders synthesized by the oxidant peroxo method". *J. Alloys Compd.* **475**: 817–821, 2009.
65. PINTO, A. H., SOUZA, F. L., CHIQUITO, A. J., LONGO, E., LEITE, E.R. & CAMARGO, E.R. "Characterization of dense lead lanthanum titanate ceramics prepared from powders synthesized by the oxidant peroxo method". *Mater. Chem. Phys.*, **124**: 1051-1056, 2010.
66. KINGERY, W. D. & BERG, M. "Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion". *J. Appl. Phys.* **26** (10): 1205-1212, 1955.
67. GOUVÊA, D. "Influência das energias de superfície e interfaces na densificação durante a sinterização – um modelo geométrico". *Cerâmica*, **50**:81-88, 2004.
68. LEITE, E. R., CERRI, J. A., LONGO, E., VARELA, J. A. & PASKOCIMAS, A. C. "Sintering of ultrafine undoped SnO<sub>2</sub> powder". *J. Eur. Cer. Soc.* **21**: 669, 2001.
69. AGRAWAL, D.K. "Microwave processing of ceramics" *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **3**: 480-485, 1998
70. MENEZES, R.R., SOUTO, P.M. & KIMINAMI R.H.G.A. "Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte I: Aspectos fundamentais". *Cerâmica*, **53**:1-10, 2007.
71. YE, Z-G., *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: Synthesis, properties and applications*. Ed. 1, Inglaterra: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC. 2008, 300-301, 448-449 pp.
72. CLARK, D. E. & SUTTON, W. H. "Microwave processing of materials". *Ann. Rev. Mater. Sci.* **26**: 299-331, 1996.
73. RAJU, K. & REDDY, P. V. "Synthesis and characterization of microwave processed PZT material". *Curr. Appl. Phys.* **10**: 31-35, 2010.
74. GELFUSO, M. V., TEIXEIRA NETO, F. & THOMAZINI, D. "Sinterização de cerâmicas à base de PZT em forno micro-ondas". *Cerâmica*, **53**: 309-313, 2007.
75. SEARS, F. W. & ZEMANSKY, M. W. *Física: Mecânica-Hidroestática*. v. 1, 1a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976, pp 166-168.
76. LUZ, A. M. R. & ALVERAS, B, A. *Curso de física*. v. 1, 3a ed., São Paulo: Harbra Ltda., 1992, pp 357-362.

- 
77. GAO, Y., MASUDA, Y., SEO, W.-S., OHTA, H. & KOUMOTO, K. "TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution". *Ceram. Int.* **30**: 1365-1368, 2004.
78. CHEN, J., XING, X., YU, R., DENG, J. & LIU, G. "Microstructural characterization of sol-gel derived Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectrics" *J. Alloys Compd.* **388**: 308-313, 2005.
79. PARVANOVA, V. "Thermal decomposition of lead peroxotitanate to PbTiO<sub>3</sub>". *J. Therm. Anal. Calorim.* **79**: 141-144, 2005.
80. AOYAMA, T., KURATA, N., HIROTA, K. & YAMAGUCHI, O. "Formation of PbZrO<sub>3</sub> by transformation of cubic ZrO<sub>2</sub> solid solution". *J. Am. Ceram. Soc.* **78**: 3163, 1995.
81. CARIM, A. H., TUTTLE, B. A., DAGHTY, D. H. & MARTINEZ, S. I. "Microstructure of solution-processed of lead zirconate titanate (PZT) thin films". *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 1455, 1991.
82. FRAYSSE, G., HAINES, J., BORNAND, V., ROUQUETTE, J., PINTARD, M., PAPET, P., HULL, S. "Low-symmetry phases at the tilt boundary of the Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> solid solution". *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **77**: 064109, 2008.
83. LIU, D., ZHANG, H., CAI, W., XU, X., ZHAO, L., "Materials science communication synthesis of pzt nanocrystalline powder by a modified sol-gel process using zirconium oxynitrate as zirconium source". *Mater. Chem. Phys.* **51** (2): 186-189, 1997.
84. MERKLE, R., BERTAGNOLLI, H. "Crystallization behaviour of the series of solid solutions Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> and Pb<sub>y</sub>Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2+y</sub> prepared by the sol-gel process". *J. Mater. Chem.* **8**: 2433, 1998.
85. WEBSTER, A. H., WESTON, T. B. & BRIGHT, N., "Effect of PbO Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics", *J. Amer. Cer. Soc.*, **50** (9), pp. 490-1, 1967
86. RAGINI, RANJAN, R., MISHRA, S. K. & PANDEY, D. "Room temperature structure of Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> around the morphotropic phase boundary region: A Rietveld study". *J. Appl. Phys.* **92** (6): 3266-3274, 2002.
87. PANDEY, D., SINGH, A. K. & BAIK, S. "Stability of ferroic phases in the highly piezoelectric Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics". *Acta Cryst. A* **64**: 192-203, 2008.
88. MISHRA, S. K., PANDEY, D. & SINGH, A. P. "Effect of phase coexistence at morphotropic phase boundary on the properties of Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics". *Appl. Phys. Lett.* **69** (12): 1707-1709, 1996.
89. FRANTTI, J., IVANOV, S., ERIKSSON, S., RUNDLO, H., LANTTO, V., LAPPALAINEN, J. & KAKIHANA, M. "Phase transitions of Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics". *Phys. Rev. B* **66**: 064108, 2002.

- 
90. ALONSO, R. E., LÓPEZ-GARCÍA, A., AYALA, A. & de la PRESA, Y. P. "Temperature dependence of the nuclear quadrupole interaction at Zr-Ti sites in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  in the Zr-rich rhombohedral and cubic phases". *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (9): 2139, 1998.
91. PELÁIZ-BARRANCO, A., GUERRA, J. D. S., GARCÍA-ZALDÍVAR, O., CALDERÓN-PIÑAR, F., ARAÚJO, E. B., HALL, D. A., MENDOZA, M. E. & EIRAS, J. A. "Effects of lanthanum modification on dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10})\text{O}_3$  ceramics: enhanced antiferroelectric stability". *J. Mater. Sci.* **43** (18): 6087–6093, 2008.
92. PELÁIZ-BARRANCO, A., MENDOZA M. E., CALDERÓN-PIÑAR, F., GARCÍA-ZALDÍAVAR, O., LÓPES-NODA, R., GUERRA, J. D. S. & EIRAS, J. A. "Features of phase transitions in lanthanum-modified lead zirconate titanate ferroelectric ceramics". *Solid State Commun.* **144** (10): 425–428, 2007.
93. PELÁIZ-BARRANCO, A., GUERRA, J. D. S., GARCÍA-ZALDÍAVAR, O., CALDERÓN-PIÑAR, F., MENDOZA, M. E., ARAÚJO, E. B. "Phase transition and dielectric properties of La-doped  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  antiferroelectric ceramics" *Solid State Commun.* **149** (31): 1308-1311, 2009.
94. PDUNGSAP, L., UDOMKANB, N., BOONYUEN, S. & WINOTAI, P. "Optimized conditions for fabrication of La-dopant". *Sens. Actuators, A* **122**: 250–256, 2005.
95. BOUZID, A., BOURIM, E. M., GABBAY, M. & FANTOZZI, G., "PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli". *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (13): 3213–3221, 2005.
96. FOSTER, C. M., LI, Z., GRIMSDITH, M., CHAN, S. K. LAM, D. J. "Anharmonicity of the lowest-frequency  $A_1(\text{TO})$  phonon in  $\text{PbTiO}_3$ " *Phys. Ver. B* **48** (14): 10160- 10167, 1993.
97. FRANTTI, J. & LANTTO, V. "Structural studies of Nd-modified lead zirconate titanate ceramics between 11 and 680 K at the morphotropic phase boundary" *Phys. Ver. B* **56** (1): 221-236, 1997.
98. YANG, F.-J., CHENG, X., ZHOU, Z.-D. & ZHANG, Y. "An analysis of domain reorientation in PLZT ceramics by in situ Raman Spectroscopy". *J. Appl. Phys.* **106**: 114115, 2009.
99. BURNS, G. & SCOTT, B. A. "Lattice modes in ferroelectric perovskites:  $\text{PbTiO}_3$ ". *Phys. Rev. B* **7** (7): 3088-3101, 1973.
100. SHANNIGRAHI, S.R. & TRIPATHY, S. "Micro-Raman spectroscopic investigation of rare earth-modified lead zirconate titanate ceramics". *Ceram. Int.* **33** (4): 595–600, 2007. (b) Q. F. Zhou, H. L. W. Chan, Q. Q. Zhang, C. L. Choy, *J. Appl. Phys* **89** (12) 8121, 2001.

- 
101. ZHOU, Q. F., CHAN, H. L. W., ZHANG, Q. Q. & CHOY, C. L. "Raman spectra and structural phase transition in nanocrystalline lead lanthanum titanate" *J. Appl. Phys* **89** (12): 8121-8126, 2001.
102. BUIXADERAS, E., GREGORA, I., KAMBA, S., PETZELT, J. & KOSEC, M. "Raman spectroscopy and effective dielectric function in PLZT x/40/60". *J. Phys.: Condens. Matter*. **20**: 345229, 2008.
103. MIHAJLOVA, B., BISMAYER, U., GUTTER, B., GOSPODINOV, M. & KONSTANTINOV, L. "Local structure and dynamics in relaxor-ferroelectric  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  and  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$  single crystals". *J. Phys.: Condens. Matter* **14**: 1091-1105, 2002.
104. BOSE, S. & BANERJEE, A., "Novel synthesis route to make nanocrystalline lead zirconate titanate powder". *J. Am. Ceram. Soc.* **87** (3): 487-489, 2004.
105. WANG, S. F., WANG, Y. R., MAHALIGAM, T., CHU, J. P. & LIN, K. U. "Characterization of hidrotermally synthesized of lead zirconate titanate (PZT) ceramics". *Mater. Chem. Phys.* **87**: 53-58, 2004
106. GASPAROTTO, G., SIMÕES, A. Z., ZAGHETE, M. A., PERAZOLLI, L., VARELA, J. A. & LONGO, E. "Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com íons bário". *Cerâmica* **49**: 110-115, 2003.
107. MALGHAN, S.,G., *Engineered Materials Handbook: Ceramics and glasses - Characterization of Ceramic Powders.*, v. 4, ASM International, 1991, pp 65-72.
108. WEBSTER, A. H., WESTON, T. B. & BRIGHT, N., "Effect of PbO Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate Titanate Ceramics", *J. Amer. Cer. Soc.*, **50** (9): 490-1, 1967.
109. KINGON, A. I. & CLARK, J. B., "Sintering of PZT Ceramics: Atmosphere Control", *J. Amer. Cer. Soc.*, **66** (4): 253 – 256, 1983.
110. OKAZAKI, K., "Developments in Fabrication of Piezoelectric Ceramics", *Ferroelectrics*, **41**: 71-96, 1982.
111. SHARMA, S., SINGH, R., GOEL, T.C. & CHANDRA S. "Synthesis, structural and electrical properties of La modified PZT system". *Comput. Mater. Sci.* **37**: 86–89, 2006.
112. MOHIDDON, A. & YADAV, K. L. "Reaction kinetics of PLZT formation and its effect on structural and dielectric properties". *Adv. Appl. Ceram.* **107** (6): 354-359, 2008.
113. GUILLON, O., THIEBAUD, F. & PERREUX, D. "Tensile fracture of soft and hard PZT". *Int. J. Fracture* **117**: 235-276, 2002.



- 
114. OKAYASU, M., OZEKI, G. & MIZUNO, M. "Fatigue failure characteristics of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* **30**: 713-725, 2010.
115. MEHTA, K. & VIKKAR, A. V. "Fracture mechanisms in ferroelectric-ferroelastic lead zirconate titanate [Zr:Ti=0,54:0,46] ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.* **73**: 567-574, 1990.
116. ANTEBOTH, S., BRÜCKNER-FOIT, A., HOFFMANN, M. J., SUTTER, U., SCHIMMEL, Th. & MÜLLER, M., "Electromechanical behavior of PZT with real domain structure". *Comput. Mater. Sci.*, **41**: 420-429, 2008.
117. HOFFMANN, M. J., HAMMER, M., ENDRISS, A. & LAPASCU, D. C. "Correlation between microstructure, strain behavior, and acoustic emission of soft PZT ceramics". *Acta mater.* **49**: 1301–1310, 2001.
118. GALASSI, C. RONCARI, E., CAPIANI, C. & CRACIUN, F. "Processing and characterization of high Qm ferroelectric ceramics". *J. European. Ceram. Soc.*, **19**:1237-1241,1999.
119. RAVEZ, J., BROUSTERA, C. & SIMON, A. "Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the BaTiO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> system". *J. Mater. Chem.* **9**: 1609-1613, 1999.
120. POKHAREL, B. P. & PANDEY, D. "Dielectric studies of phase transitions in (Pb<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>)ZrO<sub>3</sub>". *J. Appl. Phys.* **88**: 5364-5374, 2000.
121. MARTIRENA, H. T. & BURFOOT, J. C. "Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics". *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7**: 3182-3192, 1974.