

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

**CERÂMICAS DE PZT MODIFICADAS COM TERRAS RARAS**  
**SINTETIZADAS USANDO O MÉTODO DOS COMPLEXOS**  
**OXIDANTES DE PERÓXIDO (OPM) E SINTERIZADAS POR**  
**MICRO-ONDAS**

**Liliam Kaori Yamada**

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 n° 2011/14641-2**

**São Carlos - SP**  
**2013**

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

Y19cp

Yamada, Liliam Kaori.

Cerâmicas de PZT modificadas com terras raras sintetizadas usando o método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM) e sinterizadas por micro-ondas / Liliam Kaori Yamada. -- São Carlos : UFSCar, 2013.  
64 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

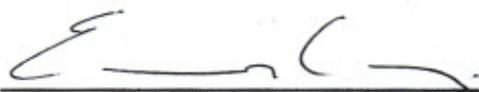
1. Físico-química. 2. Cerâmica. 3. Titanato zirconato de chumbo (PZT). 4. Terras raras. 5. Ferroeletricidade. I. Título.

CDD: 541.3 (20ª)

**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 comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata **Lilium Kaori Yamada**, realizada em 23 de julho de 2013:*



---

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



---

Prof. Dr. Marcelo Nalin



---

Profa. Dra. Tania Regina Giraldi

*“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar.  
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”*

*Madre Teresa de Calcutá*

## **DEDICATÓRIA**

Não há como deixar de dedicar à minha querida família Naoki, Emilia, Cláudia e Dalio e ao meu amor Aurélio que nunca me impediram na busca de meus sonhos e sempre me apoiaram no que der e vier.

A todos os professores que tive em toda a minha vida que dedicaram a me ensinar e aos amigos do Movimento Jovem Brasil que aprendi a ser uma pessoa melhor daqui de lá e de mais para lá.

Às pessoas que fiz amizade no laboratório, que tornou um segundo lar para mim, onde compartilhei conhecimentos, estresses e risadas: Alan, Alexandre, Amanda, dona Ana, Ana Paula, André, Andressa, seu Barbosa, Bruno, Cintia, Ciro, Cleocir, Cris, Gorup, Dany, Felipe, Francisco, Içamira, Júlio, Lázaro, dona Madá, Marcelo, Márcio, Matheus, Mayra, Narciso, Pablo, Paula, Renilson, Romã, Ronaldo, Rorivaldo e Zizo.

E a todos os meus colegas e amigos de graduação que apesar da maioria não vê-los mais, deixou uma marca na minha vida que nunca irei esquecer: Amanda, Anelise, Ariele, Arthur, Babi, Baiano, Bruna Barros, Bruna Paulino, Bruno, Camila, Carol, Dani, Danilo, Dudú, Enzo, Falcon, Fran, Galão, Gui, Ingrid, Ivo, Jader, Jéssica, Jú, Karina, Leticia, Lilian, Lú, Lucas, Luiz, Maná, Manga, Mari Carmo, Mari Russo, Nayara, Pri, Tatá, Thais, Rafa, Raphael, Razuk, Renatinha, Ricardo, Roberta, Rodrigo, Vitor.

Não seria a mesma pessoa que me tornei hoje sem essas pessoas que de alguma maneira entraram na minha vida e fez parte de meu ser.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), que nos meus primeiros dias de trabalho fui muito bem recebida em que adquiri um carinho e apego como se fosse meu lar apesar do curto tempo de dois anos que permaneci nele.

Ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo não somente pela orientação, mas pela grande quantidade de conhecimento transmitido durante esse período de orientação.

Aos Profs. Drs. Elson Longo, Edson Roberto Leite e Ernesto Chaves Pereira de Souza pelo apoio e suporte.

À Mayra Dancini Gonçalves por me ensinar os primeiros passos do trabalho quando estava no final de seu mestrado, ao Alexandre Henrique Pinto e André Esteves Nogueira por realizar as micrografias apresentadas nesse trabalho.

A todos os colegas e funcionários do laboratório que sem a ajuda deles em colaborações de conhecimento e discussão seria impossível realizar um bom trabalho.

Às agências de fomento CNPq (Processo n° 157351/2011-4) e FAPESP (Processo n° 2011/14641-2) pelas bolsas concedidas, ao CEPID, ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais e ao INCTMN.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Raio iônico dos elementos utilizados para a preparação das amostras de RE-PZT*.....	7
TABELA 3.1 - Lista de reagentes utilizados para a síntese de PZT e RE-PZT.	15
TABELA 3.2 - Massa dos reagentes usados para a síntese das soluções sólidas de PZT e RE-PZT.....	17
TABELA 4.1 - Valores de perda de massa durante a calcinação em % das amostras de PZT em pó nas várias condições de calcinação.....	29
TABELA 4.2 - Valores de perda de massa durante a calcinação a 900 °C / 2 h em % das amostras de RE-PZT em pó.....	29
TABELA 4.3 - Valores de perda de massa durante a calcinação a 600 °C / 0,5 h em % das amostras de RE-PZT em pó.....	30
TABELA 4.4 - Parâmetros de rede e o fator de tetragonalidade calculados para os pós calcinados de PZT nas várias condições de calcinação.....	33
TABELA 4.5 - Ordem de coerência cristalográfica na direção [101] em nm dos pós de PZT nas várias condições de calcinação.....	34
TABELA 4.6 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica calculados para os corpos cerâmicos de PZT.....	38
TABELA 4.7 - Densidade relativa dos corpos cerâmicos de PZT.....	38
TABELA 4.8 - Parâmetro de rede e ordem de coerência cristalográfica dos pós de La-PZT calcinados a 900 °C / 2 h.....	42
TABELA 4.9 - Parâmetro de rede e ordem de coerência cristalográfica dos pós de Pr-PZT calcinados a 900 °C / 2 h.....	42
TABELA 4.10 - Parâmetro de rede e ordem de coerência cristalográfica dos pós de Nd-PZT calcinados a 900 °C / 2 h.....	42

TABELA 4.11 - Parâmetro de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos pós de La-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h.....	46
TABELA 4.12 - Parâmetro de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos pós de Pr-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h.....	46
TABELA 4.13 - Parâmetro de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos pós de Nd-PZT calcinados a 600 °C / 0,5 h.....	47
TABELA 4.14 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos corpos cerâmicos de 5 % La-PZT.....	51
TABELA 4.15 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos corpos cerâmicos de 5 % Pr-PZT.....	51
TABELA 4.16 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos corpos cerâmicos de 5 % Nd-PZT.....	52
TABELA 4.17 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos corpos cerâmicos de 10 % Pr-PZT.....	54
TABELA 4.18 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos corpos cerâmicos de 20 % Nd-PZT.....	54
TABELA 4.19 - Densidade relativa em % dos corpos cerâmicos de RE-PZT modificados a 5%.....	57
TABELA 4.20 - Densidade relativa em % dos corpos cerâmicos de RE-PZT com modificação máxima.....	57

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. 1 - Esquema de uma estrutura perovskita de composição do tipo $ABO_3$ por VARGAS (2007).....	2
FIGURA 1. 2 - Diagrama de fase da solução sólida de PZT (adaptado de JAFFE et al., 1971).....	3
FIGURA 1. 3 - Diagrama de fases de La-PZT ilustrado por HAERTLING (1999). ....	6
FIGURA 1. 4 Ilustração de (a) grãos antes e depois da formação do corpo verde com formados idênticos (acima) e diferentes (abaixo) e (b) sua comparação com peças de tetris. ....	9
FIGURA 1. 5 - Classificação do processo de sinterização: antes da sinterização e os estágios inicial, intermediário e final da sinterização (adaptado de CHING, 2009).....	10
FIGURA 3. 1 - Fluxograma da síntese de PZT pelo método OPM.....	18
FIGURA 3. 2 - Condições térmicas para a calcinação do pó precursor de PZT.	19
FIGURA 4. 2 - (a) Padrão de raios X e (b) espectro de deslocamento Raman dos pós de PZT nas várias condições de calcinação.....	31
FIGURA 4. 3 - Imagens de MEV das amostras de PZT em pó calcinadas a (a) 700, (b) 600 e (c) 500 °C durante o tempo de 0,5 h.....	34
FIGURA 4. 4 - Imagens de MET das amostras de PZT em pó calcinadas a (a) 700 e (b) 600 °C durante o tempo de 0,5 h. ....	35
FIGURA 4. 5 - Resultados de (a) DRX e (b) espectro de espalhamento Raman dos corpos cerâmicos de PZT nas várias condições de sinterização. ....	37
FIGURA 4. 6 - Padrão de raios X dos pós precursores de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT.....	39
FIGURA 4. 7 - Padrão de raios X das pós de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT calcinadas a 900 °C / 2 h.....	40

FIGURA 4. 8 - Gráfico da intensidade relativa em função da porcentagem de modificação de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT.....	41
FIGURA 4. 9 - Espectro de espalhamento Raman dos pós precursores de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT.....	43
FIGURA 4. 10 - Espectro de espalhamento Raman dos pós de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT calcinadas a 900 °C / 2 h. ....	44
FIGURA 4. 11 - Padrão de raios X das amostras de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h. ....	45
FIGURA 4. 12 - Espectro de espalhamento Raman das amostras de (a) La-, (b) Pr e (c) Nd-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h.....	48
FIGURA 4. 13 - Imagens de MET das amostras em pó de (a) 5 % La- (b) 5 % Pr- e (c) 5 % Nd-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h. ....	48
FIGURA 4. 14 - Imagens de MET das amostras em pó de (a) 20 % La- (b) 10 % Pr- e (c) 20% Nd-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h. ....	49
FIGURA 4. 15 - Padrão de raios X dos corpos cerâmicos de (a) 5 % La-, (b) 5 % Pr- e (c) 5 % Nd-PZT nas várias condições de sinterização. ....	50
FIGURA 4. 16 - Padrão de raios X dos corpos cerâmicos (a) 10% Pr- e (b) 20% Nd-PZT sinterizados nas várias condições de sinterização. ....	53
FIGURA 4. 17 - Espectro de deslocamento Raman dos corpos cerâmicos de (a) 5 % La-, (b) 5 % Pr- e (c) 5 % Nd-PZT nas várias condições de sinterização. ...	55
FIGURA 4. 18 - Espectro de deslocamento Raman dos corpos cerâmicos de (a) 10 % Pr- e (b) 20 % Nd-PZT nas várias condições de sinterização.....	56

## RESUMO

### CERÂMICAS DE PZT MODIFICADAS COM TERRAS RARAS SINTETIZADAS USANDO O MÉTODO DOS COMPLEXOS OXIDANTES DE PERÓXIDO (OPM) E SINTERIZADAS POR MICRO-ONDAS

A solução sólida de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  na sua fase morfotrópica e sua modificação  $(\text{RE}_x\text{Pb}_{1-x})(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3)$  com  $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}$  ou  $\text{Nd}$  e  $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30; 0,38$  e  $0,45$  foram preparados satisfatoriamente pelo método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM), nas quais as soluções sólidas de Pr- e Nd-PZT foram sintetizadas pela primeira vez por essa técnica. A modificação do PZT com RE causou a perda do caráter tetragonal e diminuição da rigidez do octaedro de  $\text{Zr} / \text{TiO}_6$  com o encontro da saturação da cerâmica em 15 % para Pr e 20 % para La e Nd. A otimização da condição de calcinação do pó de PZT para  $600\text{ }^\circ\text{C} / 0,5\text{ h}$  causou a isenção de impurezas na sua estrutura. Além disso, foi observado grãos menos coalescidos com tamanho mais homogêneo com pouca formação de pescoços em relação a outras condições térmicas realizadas. Por outro lado, os pós de RE-PZT calcinados na mesma condição apresentaram impurezas na sua estrutura o que não foi ideal para cristalização completa do pó. Os corpos cerâmicos, realizados a partir destes pós calcinados a  $600\text{ }^\circ\text{C} / 0,5\text{ h}$  com sinterização em forno de micro-ondas em três diferentes condições:  $900\text{ }^\circ\text{C} / 2\text{ h}$ ,  $1000\text{ }^\circ\text{C} / 0,5\text{ h}$  e  $1000\text{ }^\circ\text{C} / 2\text{ h}$ , apresentaram valores de densidade relativa acima de 98 % para o PZT puro e abaixo de 96 % para o RE-PZT sem visualizar mudanças no seu valor entre as diferentes condições de sinterização.

## ABSTRACT

### RARE EARTH MODIFIED PZT CERAMICS SYNTHESIZED USING THE OXIDANT PEROXO METHOD (OPM) AND SINTERING BY MICROWAVE

The  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  solid solution in morphotropic phase and its modified  $(\text{RE}_x\text{Pb}_{1-x})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3)$  with RE = La, Pr or Nd and x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.38 and 0.45 were satisfactorily prepared by oxidant peroxo method (OPM), in which the solid solutions of Pr- and Nd-PZT were first synthesized by this technique. The PZT medication with RE caused the loss of tetragonal character and decreased stiffness of Zr /  $\text{TiO}_6$  octahedra with the meeting of ceramic saturation in 10 % to Pr and 20 % to La and Nd. The optimization of calcination condition of PZT powders at 600 °C / 0.5 h caused to be impurity free in its structure. Furthermore, showed grains less coalesced with size more homogeneous with little necks formation in relation to other thermal conditions performed. On the other hand, the RE-PZT powders calcined in the same condition showed impurities in its structure which was not ideal for complete crystallization of the powder. The ceramic bodies, prepared from these powders calcined at 600 °C / 0.5 h with sintering in microwave oven at three different conditions: 900 °C / 2 h, 1000 °C / 0.5 h and 1000 °C / 2 h, showed relative density values over 98 % for pure PZT and below 96 % for RE-PZT without change in value between the different sintering conditions performed.

## SUMÁRIO

1 - Introdução .....	1
1.1 - Solução Sólida de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT) .....	1
1.2 - Propriedades Ferroelétricas .....	3
1.3 - A Influência da Modificação com Terras Raras (RE) .....	5
1.4 - O Método dos Peroxo Complexo Oxidantes (OPM).....	7
1.5 - Crescimento e Coalescência dos Grãos .....	8
1.6 - Ordem de Coerência Cristalográfica e a Equação de Scherrer .....	11
1.7 - Sinterização por Micro-ondas.....	12
2 - Objetivos .....	14
3 - Procedimento Experimental.....	15
3.1 - Materiais .....	15
3.2 - Síntese dos Pós Precursores.....	16
3.2.1 - Preparação do PZT .....	16
3.2.2 - Preparação do RE-PZT.....	18
3.3 - Calcinação dos Pós Precursores .....	19
3.4 - Preparação dos Corpos Cerâmicos .....	20
3.4.1 - Preparação dos Corpos Verdes.....	20
3.4.2 - Sinterização dos Corpos Verdes.....	20
3.5 - Determinação de Densidade pelo Método Arquimedes .....	21
3.6 - Caracterização dos Pós .....	21
3.7 - Caracterização dos Corpos Cerâmicos .....	23
4 - Resultados e Discussão .....	24
4.1 - Síntese dos Pós Precursores.....	25

4.2 - Calcinação dos Pós Precursores .....	28
4.3 - Caracterização do PZT .....	30
4.3.1 - Otimização da Condição de Calcinação do Pó de PZT .....	30
4.3.2 - Caracterização dos Corpos Cerâmicos de PZT .....	36
4.4 - Caracterização dos Pós de RE-PZT .....	39
4.4.1 - Caracterização por Difração de Raios X .....	39
4.4.2 - Espectroscopia de Espalhamento Raman .....	43
4.4.3 - Preparação dos Pós para a Realização dos Corpos Cerâmicos .....	45
4.5 - Caracterização dos Corpos Cerâmicos de RE-PZT .....	49
4.5.1 - Difração de Raios X .....	50
4.5.2 - Espectroscopia de Espalhamento Raman .....	54
4.5.3 - Densidade das Cerâmicas .....	56
5 - Conclusões .....	58
6 - Referências Bibliográficas .....	59

## 1 - Introdução

A preocupação com o meio ambiente se tornou uma prioridade mundial. Essa preocupação resultou no desenvolvimento de rotas alternativas menos nocivas e mais econômicas para o processamento dos materiais de interesse comercial e tecnológico. O titanato zirconato de chumbo (PZT) tem sido há bastante tempo o principal material para a fabricação de dispositivos eletrônicos e sensoriais por possuir propriedades ferroelétricas, ópticas e magnéticas superiores aos de outros materiais comerciais. Além disso, muitas das propriedades do PZT podem ser alteradas ou melhoradas pela modificação de sua composição ou pelo emprego de uma nova técnica de processamento e síntese, no que inclui na otimização das condições de queima e sinterização dos corpos cerâmicos.

### 1.1 - Solução Sólida de Titanato Zirconato de Chumbo (PZT)

As cerâmicas de titanato zirconato de chumbo ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) são conhecidos por suas excelentes propriedades piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas. Devido a esse fato, o PZT é amplamente utilizado na construção de dispositivos sensores e eletrônicos. Sua estrutura cristalina é do tipo perovskita, com composição genérica do tipo  $\text{ABO}_3$  (FIGURA 1.1), em que os cátions A são denominados elementos modificadores e os cátions B são os formadores de rede. Nesta estrutura, os íons A de raio iônico maiores e de menor valência ocupam os vértices da célula unitária, enquanto que os íons B menores e de maior valência estão localizados dentro dos octaedros de oxigênio.

A perovskita tem uma simetria cúbica que pode apresentar distorções que depende dos elementos modificadores e formadores de rede e do tratamento térmico. Essas distorções ocorrem devido ao deslocamento atômico, no que pode resultar em estruturas tetragonal, romboédrica ou monocíclica.

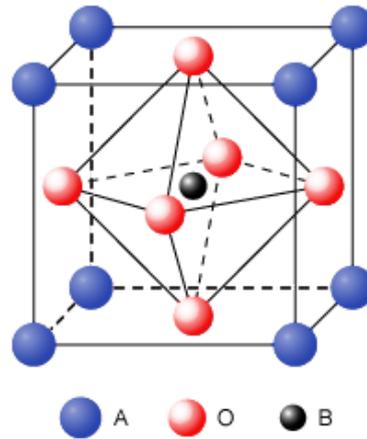


FIGURA 1. 1 - Esquema de uma estrutura perovskita de composição do tipo ABO<sub>3</sub> por VARGAS (2007).

A estrutura cristalina do PZT pode ser modificada pela temperatura e pela composição. Em 1953, JAFFE et al. (1971) propuseram um diagrama de fases para o sistema de solução sólida ternária ferroelétrica do PZT (FIGURA 1.2). Neste diagrama, o titanato de chumbo possui uma estrutura tetragonal, pois o titânio que ocupa o sítio B da perovskita faz com que a rede cristalina fique tensionada na direção [001]. Quando o titânio é substituído pelo zircônio, a estrutura cristalina se tornará romboédrica, pois a rede é tensionada na direção [111]. Na interface dessas duas estruturas encontra-se a região de contorno morfotrópico (MPB), caracterizada pela coexistência das duas estruturas cristalinas. A região do MPB ocorre aproximadamente na proporção 52 / 48 de Zr / Ti, no qual exibe um comportamento ferroelétrico máximo.

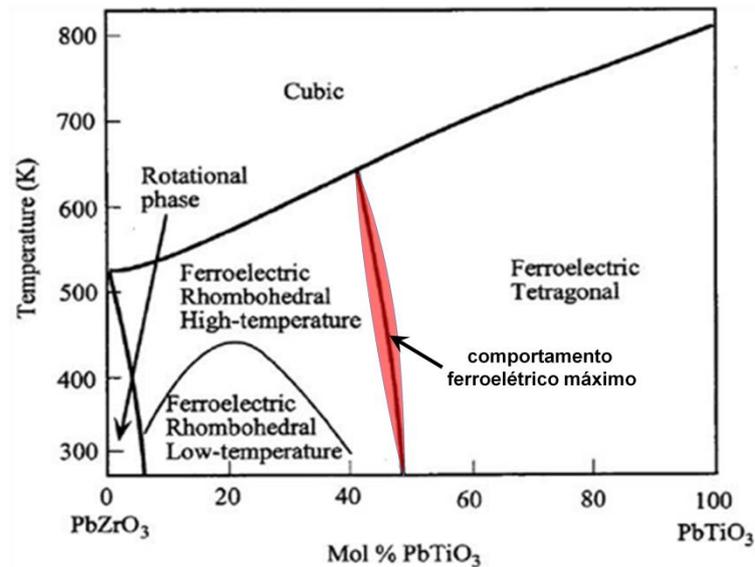


FIGURA 1. 2 - Diagrama de fase da solução sólida de PZT (adaptado de JAFFE et al., 1971).

Recentemente, NOHEDA et al. (2000) relataram a existência de uma fase monoclinica em uma região estreita do diagrama de fases dentro da MPB. A partir desse relato, muitos autores encontraram outras evidências da existência dessa fase monoclinica na MPB a partir de outras técnicas de caracterização.

Devido à simetria das estruturas romboédrica e tetragonal, há a formação espontânea de um dipolo elétrico. No entanto, o PZT não é um condutor elétrico, pois não possui cargas livres para se deslocar pelo material quando um campo elétrico externo é aplicado, ocorre apenas uma orientação do dipolo elétrico.

## 1.2 - Propriedades Ferroelétricas

Como SANTOS (2005) relata sobre a ferroeletricidade, a sua descoberta em sólidos ocorreu em 1912, e em 1921 esse fenômeno foi observado no sal de Rochelle por VALASECK apud SANTOS (2005). As

pesquisas sobre ferroeletricidade ganharam força no início de 1940 devido ao emprego do titanato de bário  $\text{BaTiO}_3$  (BT) na construção de dispositivos sensores e de comunicação durante a II Guerra Mundial. Paralelamente, em 1944, foi descoberto que materiais cerâmicos com estrutura perovskita poderiam ser utilizados como dispositivos ferroelétricos.

Materiais ferroelétricos exibem um momento de dipolo elétrico espontâneo, mesmo na ausência de um campo elétrico externo (HAERTLING, 1999). JAFFE apud SANTOS (2005) mencionou que a alta constante dielétrica do BT origina-se da sua polarização espontânea, especificamente devido ao momento dipolo interno permanente, além de descobrir que o processo de polarização elétrica que alinha os dipolos internos dos domínios dentro da cerâmica é similar ao que ocorre nos monocristais. A partir de 1960, o BT passou a ser substituído pelo PZT por possuir maior estabilidade e polarização remanescente, no que permite maiores modificações sem a perda de suas propriedades elétricas.

Por outro lado, os materiais dielétricos oferecem uma grande resistência à passagem de corrente em comparação ao valor intrínseco dos materiais condutores, cuja propriedade é a polarização das partículas na presença de um campo elétrico. Sua polarização ocorre pelo deslocamento dos centros das cargas positivas e negativas. A constante dielétrica é uma propriedade que expressa a resistência às correntes elétricas e varia proporcionalmente com a capacitância do material como mostra na equação 1.

$$\text{Eq.1} \quad \epsilon = \frac{C}{\epsilon_0} \cdot \frac{d}{S}$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica,  $C$  a capacitância,  $\epsilon_0$  a permissividade no vácuo,  $d$  a espessura do corpo cerâmico e  $S$  a área da superfície da amostra.

O valor máximo da constante dielétrica ocorre na temperatura de transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica, conhecida como temperatura

de Curie ( $T_c$ ). Os materiais ferroelétricos podem possuir um comportamento relaxor de modo que a temperatura de Curie depende da frequência de medida.

### **1.3 - A Influência da Modificação com Terras Raras (RE)**

A inserção de um quarto elemento na cerâmica de PZT faz com que a estrutura cristalina se modifique e melhora suas propriedades elétricas em certos tipos de elementos modificante. A substituição seletiva dos cátions formam vacâncias nos sítios A ou B e, em ambientes redutores, pode ocorrer a redução do  $Ti^{4+}$  para  $Ti^{3+}$  e a formação de vacâncias de oxigênio (CHEN et al., 2005). No entanto, a síntese pelo método OPM ocorre em um ambiente altamente oxidante, o que impede a redução do  $Ti^{4+}$  e a formação de vacâncias de oxigênio (CAMARGO et al., 2009). Um dos possíveis elementos para a modificação da cerâmica de PZT no sítio A da perovskita são as terras raras (RE), elementos cujo tamanho é semelhante ao chumbo, contudo com valência 3+. A inserção de terras raras na composição do PZT pode modificar tanto as suas propriedades estruturais quanto eletrônicas, como mostra no diagrama de fases para o La-PZT na FIGURA 1.3.

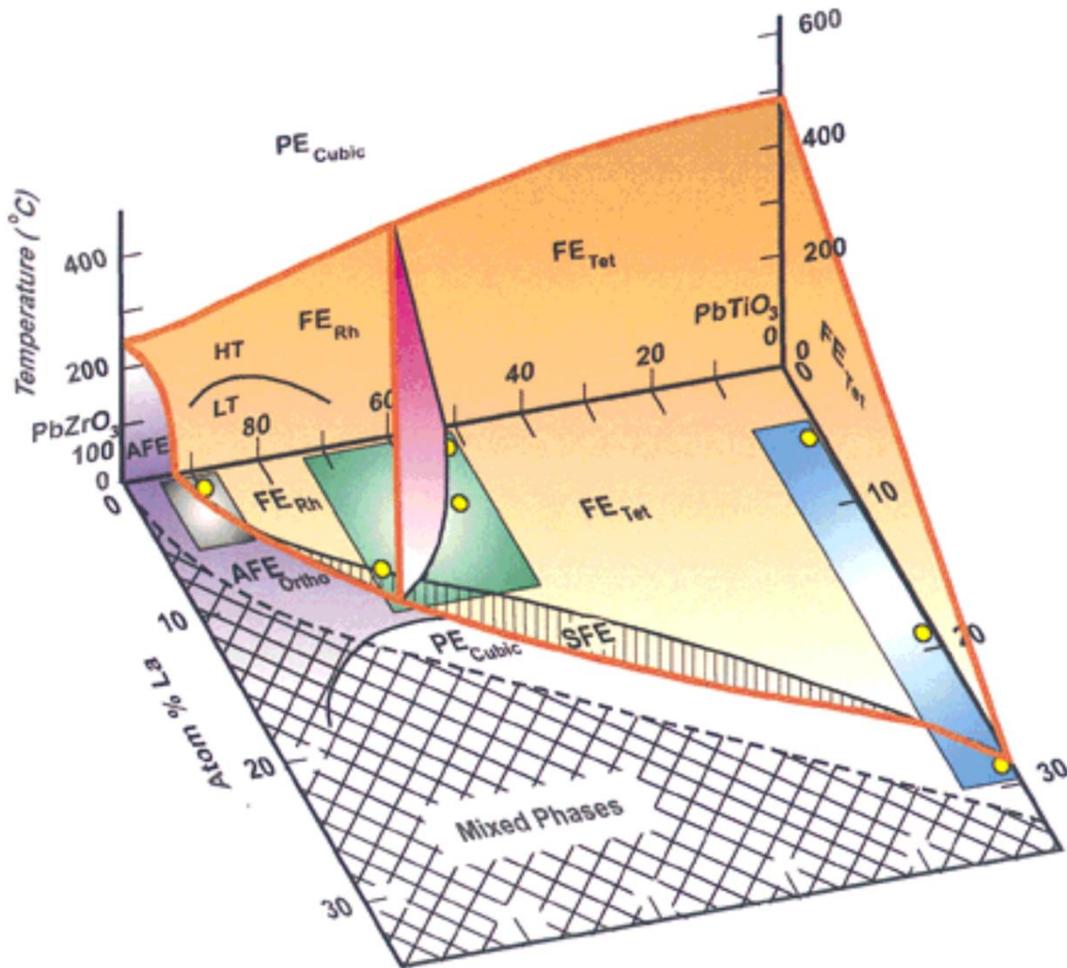


FIGURA 1. 3 - Diagrama de fases de La-PZT ilustrado por HAERTLING (1999).

Os elementos usados nesse trabalho para a modificação do PZT possuem um raio iônico mais próximo aos íons que ocupam o sítio A do que dos cátions do sítio B da perovskita (TABELA 1.1), assim a posição mais provável para a inserção dos íons  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  na estrutura cristalina é o sítio A ocupado pelo chumbo (MAJUNDER et al., 2001). Ao saber que o chumbo possui um raio iônico maior e uma valência menor que os elementos modificantes, é esperada que a estrutura cristalina do PZT com os íons  $\text{RE}^{3+}$  se contraia.

TABELA 1.1 - Raio iônico dos elementos utilizados para a preparação das amostras de RE-PZT\*.

Íon	Raio iônico/Å
Pb <sup>2+</sup>	1,32
La <sup>3+</sup>	1,22
Pr <sup>3+</sup>	1,06
Nd <sup>3+</sup>	1,04
Ti <sup>4+</sup>	0,60
Zr <sup>4+</sup>	0,72
O <sup>2-</sup>	1,32

\*Tabela periódica da SBQ (2009).

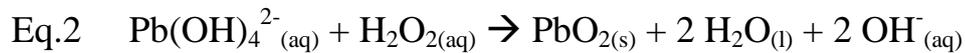
As cerâmicas de PZT podem ser modificadas até certo limite devido à diferença de valência do Pb<sup>2+</sup> e RE<sup>3+</sup>, o que provoca o aparecimento de vacâncias na rede cristalina para a compensação da carga. Nesse momento, ocorre a supersaturação da rede cristalina e o surgimento de fases secundárias.

Muitos trabalhos relatam a diminuição da temperatura de Curie e o aumento da constante dielétrica em corpos cerâmicos de PZT modificados com terras raras (SHARMA et al., 2006). Além disso, em alguns casos, o PZT poderá se tornar um material ferroelétrico relaxor à medida que é aumentado a concentração do modificante ou dopante (PDUNGSAP et al., 2005; SANTOS GUERRA, 2005; UNDOMKAN et al., 2007; YUAN et al., 2008).

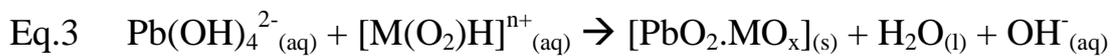
#### 1.4 - O Método dos Peroxo Complexo Oxidantes (OPM)

Uma das novas rotas de síntese, mas ainda pouca estudada para a obtenção de cerâmicas piezoelétricas, é o método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM) proposto por CAMARGO e KAKIHANA (2001). O método OPM é um processo *bottom up* por via úmida para a síntese de nanopartículas de óxidos que contenham chumbo ou bismuto na sua composição. Trabalhos recentes mostraram que o método resulta em pós altamente reativos, com alto grau de pureza e rigoroso controle estequiométrico. Esse método é baseado na

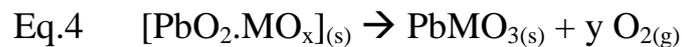
formação do  $\text{PbO}_2$  a partir a reação de oxidação do  $\text{Pb}^{2+}$  em meio básico (Eq. 2) na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



O método propõe a substituição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por um peroxo-hidróxido complexos de um elemento de interesse M (ou peroxo complexo com o cátion M), como mostra a equação 3. Nesta reação, o mecanismo de reação ainda é pouco conhecido, mas sabe-se que o chumbo é oxidado para  $\text{PbO}_2$  e o grupo peróxido ligado ao cátion M é reduzido simultaneamente, o que formará num pó amorfo precursor para o produto de interesse.



A cristalização do material final ocorre após um tratamento térmico (Eq. 4) que reduz o chumbo com liberação do gás  $\text{O}_2$ .



A principal vantagem da rota OPM é a obtenção de pós cerâmicos nanométricos com partículas altamente reativas e de morfologia controlada e utilização de reagentes livres de carbono e haletos, sem a necessidade de utilizar atmosfera inerte. A ausência de qualquer subproduto potencialmente tóxico, o uso exclusivo de água como solvente e a baixa temperatura ( $\sim 600$  °C) utilizada para cristalização dos materiais faz com que esse método represente uma grande vantagem para a síntese de pós com propriedades superiores.

## 1.5 - Crescimento e Coalescência dos Grãos

O tamanho e a forma dos grãos que formam um corpo cerâmico influenciam suas propriedades, por isso é necessário conhecer as características da rota de processamento do material e a sua condição ideal de calcinação. Durante o processo de calcinação Há uma grande competitividade entre os efeitos cinéticos e termodinâmicos, cujos efeitos são o crescimento dos grãos e

sua a coalescência entre seus vizinhos. A coalescência ocorre a partir do transporte de massa dos grãos com a consequente eliminação do contorno de grão, o que gera em grãos de formatos divergentes. Esse efeito é chamado por alguns autores de efeito de formação de pescoços (SHI, 1999a e b). A formação de pescoços antes da consolidação dos corpos cerâmicos compromete a sua densificação, pois o empilhamento aleatório dos grãos com diferentes formatos, no momento da compactação do pó, favorece a formação de poros (FIGURA 1.4 a) o que torna o corpo cerâmico menos denso comparado com cerâmicas preparadas a partir de grão com formas idênticas. Esse fenômeno é semelhante ao empilha aleatório de peças diferentes de tetris (FIGURA 1.4. b).

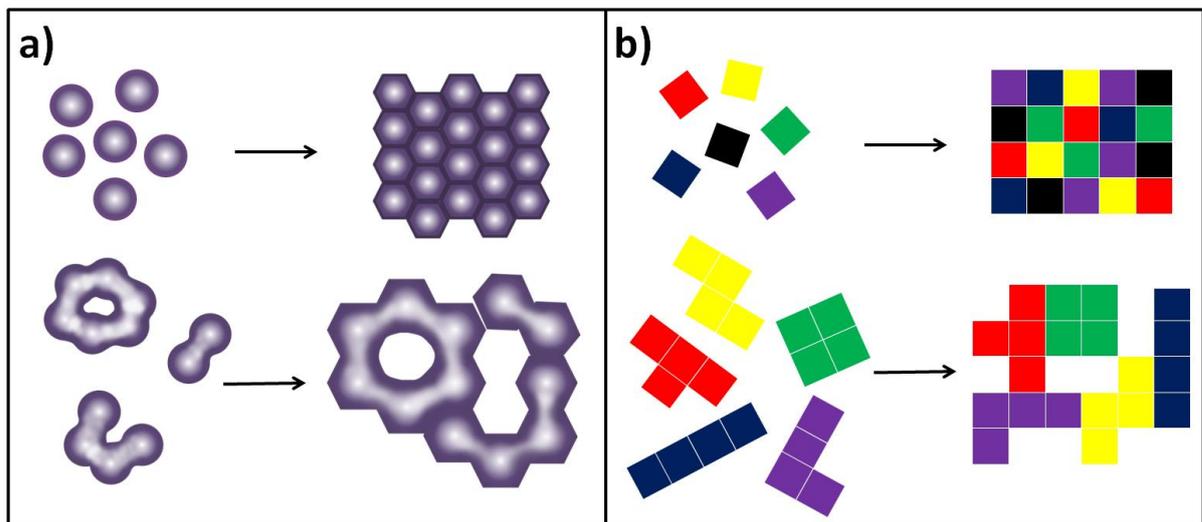


FIGURA 1. 4 Ilustração de (a) grãos antes e depois da formação do corpo verde com formatos idênticos (acima) e diferentes (abaixo) e (b) sua comparação com peças de tetris.

Durante a sinterização, em grãos de formatos não esféricos, pode ocorrer o transporte de massa de uma área de curvatura maior (raio de curvatura menor) para a menor (raio de curvatura maior) até obter seu estado de menor energia, que é o grão em seu formato esférico, que gerará no crescimento do grão. Caso as dimensões dos grãos sejam distintas, o transporte de massa ocorrerá do grão menor para o maior.

O processo de sinterização ocorre em etapas (CHING, 2009). No estágio inicial, há o surgimento dos poros em formatos côncavos. Com o decorrer do tempo, estes poros diminuem com o conseqüente aumento do contorno de grão, devido à transferência de massa, e atinge a fase intermediária caracterizada pelos poros com formatos arredondados. A fase final da sinterização se dá ao isolamento do poro na junção tripla ou o seu desaparecimento devido à formação do contorno de grão.

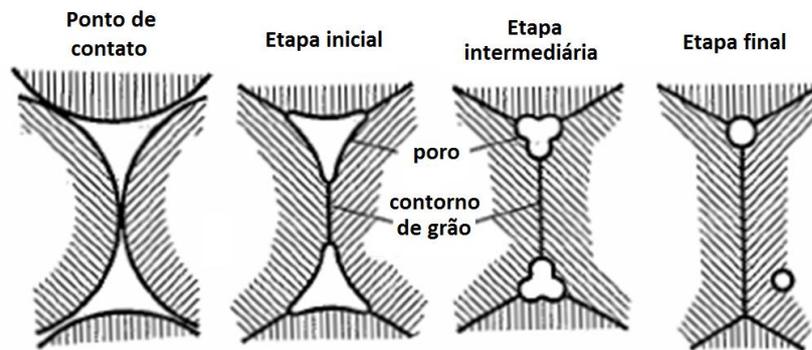


FIGURA 1. 5 - Classificação do processo de sinterização: antes da sinterização e os estágios inicial, intermediário e final da sinterização (adaptado de CHING, 2009).

O efeito de crescimento e de coalescência dos grãos ocorrem de maneira simultânea, portanto é preciso considerar vários fatores que podem influenciar seu comportamento. Há muitos estudos sobre essa questão por tratamentos teóricos, tal como o de GOUVÊA (2004), que realizou simulações com base em modelos geométricos e teóricos sobre o processo de sinterização em materiais cerâmicos preparado com grãos de formatos esféricos. Em seu trabalho, ele afirma que nos momentos iniciais da sinterização ocorre uma intensa densificação, ou seja, a diminuição da área dos poros. Conseqüentemente, ocorre o crescimento da área de contorno de grão, mas há a sua eliminação à medida que ocorre o crescimento dos grãos ao longo do tempo

devido ao efeito da coalescência, o que leva a minimização da energia livre do sistema.

## 1.6 - Ordem de Coerência Cristalográfica e a Equação de Scherrer

Um cristalito ou domínio de coerência cristalográfica compreende um número de células unitárias sistematicamente agrupadas para formar um domínio de difração coerente. Se as células não são idênticas e mostram variações nas posições atômicas, o material é chamado amorfo. Uma amostra cristalina apresenta células individuais altamente organizadas, formada por um grande número de cristalitos. O tamanho de um cristalito pode ser diferente do tamanho de grão observado, pois devido à coalescência dos grãos podem existir vários domínios agrupados em diferentes direções contidos em um único grão ou partícula (JENKINS, 1996).

A determinação do tamanho da ordem de coerência cristalográfica é obtida a partir da largura à meia altura da intensidade da difração de raios X característico do material. Partículas com tamanhos inferiores a 100 nm apresentam intensidades difratadas em valores de  $2\theta$  com grande variação de erro ao valor do ângulo de Bragg, o que causa o alargamento do pico difratado. Este efeito deve-se ao menor número de planos de difração, o que não ocorre o cancelamento dos ângulos próximos ao ângulo de Bragg. O alargamento de pico é relacionado às dimensões do cristalito ou domínio de coerência cristalográfica ( $D_m$ ) da equação 5 empírica derivada por Scherrer em 1918.

$$\text{Eq.5} \quad D_m = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad \text{onde } \beta = \sqrt{B^2 + b^2}$$

onde  $k$  é o fator de forma,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação do feixe incidente usado para a medida,  $\theta$  é o ângulo de Bragg do pico (hkl) em graus,  $\beta$  a alargamento de linha devido ao efeito do cristalito e  $B$  e  $b$  a largura a meia altura

do pico em radianos da amostra de interesse e de uma amostra padrão com  $D_m$  superior a  $1 \mu\text{m}$ .

Apesar da equação de Scherrer ser uma maneira muito prática para determinar o tamanho de domínios, ela não se aplica para tamanhos superiores a  $100 \text{ nm}$  ou muito pequenos, cujo tamanho depende da quantidade mínima de celas unitárias para formar um domínio.

## **1.7 - Sinterização por Micro-ondas**

Há vários fatores que afetam a densidade de corpos cerâmicos, tais como o formato e o tamanho médio dos grãos, a temperatura, taxa e tempo de calcinação e sinterização, a composição do material, a espessura e tipo de cadinho, o tipo de forno dentre outros.

O aquecimento realizado em um forno de micro-ondas, ao contrário de fornos convencionais, é rápido e homogêneo. Esta diferença se deve à origem do aquecimento. Em fornos convencionais, o aquecimento é gerado externamente, o material é aquecido de fora para dentro por condução térmica, o que resulta em um aquecimento não homogêneo. Em fornos de micro-ondas, o aquecimento tem origem na liberação de energia da intensa vibração das ligações químicas que possuem uma energia de vibração. Essa energia compreende dentro do intervalo da frequência de onda das micro-ondas e o material aquece de forma homogênea e rápida.

Devido a um mecanismo bastante particular no forno de micro-ondas, não é qualquer tipo de material que irá aquecer em um forno desse tipo. No caso do PZT, seu aquecimento está diretamente ligado à presença da constante dielétrica, medida da quantidade de energia armazenada no material na forma de campo elétrico, e do fator de perda, medida da energia dissipada dentro do material (MENEZES et al., 2007).

As cerâmicas são, em geral, transparentes às micro-ondas. No entanto, quando aquecidas acima de uma determinada temperatura crítica, passam a absorver eficientemente a radiação de micro-ondas. Para que a cerâmica atinja a temperatura crítica, é necessário adicionar outro material na câmara do forno que absorva eficientemente a energia eletromagnética e aqueça a amostra. Esse material adicional é chamado de susceptor. Neste trabalho foi utilizado o carbetto de silício (SiC).

A proposta desse trabalho visou preparar pós nanométricos de PZT pelo método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM) com composição na região de contorno morfotrópico (MPB) e sua modificação com terras raras (RE = La, Pr e Nd) para buscar a máxima incorporação do elemento de terra rara na rede cristalina. Submeter o pó precursor de PZT em diferentes condições de queima de modo a obter a melhor condição para a calcinação e preparar cerâmicas densas de PZT e RE-PZT por sinterização em forno micro-ondas.

## 2 - Objetivos

Preparar pós cerâmicos de PZT e RE-PZT (RE = La, Pr e Nd) pelo método OPM.

Encontrar a melhor condição de calcinação para o pó precursor de PZT para obter cerâmicas altamente densas.

Encontrar o limite de modificação de RE no PZT.

Observar a influência da modificação de RE nas propriedades estruturais.

### 3 - Procedimento Experimental

#### 3.1 - Materiais

As sínteses das soluções sólidas de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  (PZT) e  $(\text{Pb}_y\text{RE}_{1-y})(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  (RE-PZT) foram realizadas pelo Método dos Peróxidos Oxidantes (OPM). Os reagentes utilizados para a preparação das soluções do peroxo complexo de titânio,  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$  e das soluções das terras raras estão listados na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - Lista de reagentes utilizados para a síntese de PZT e RE-PZT.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante e Grau de Pureza
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	Synth, 65,0 %
Hidróxido de Amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	Neon, 28 – 30 %
Nitrato de Chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich $\geq 99$ %
Nitrato de Zirconila hidratada	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich $\geq 99$ %
Óxido de Lântanio	$\text{La}_2\text{O}_3$	Merck, 99,5 %
Óxido de Neodímio	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	Sigma-Aldrich, 99,9 %
Óxido de Praseodímio	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	Sigma-Aldrich, 99,9 %
Peróxido de Hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2$	Synth, 29 %
Titânio Metálico	Ti	Sigma-Aldrich, 99,98 %

O número de moléculas de água do nitrato de zirconila foi determinado por análise gravimétrica.

## 3.2 - Síntese dos Pós Precursores

Cada composição sintetizada foi realizada em duplicata para a verificação de reprodutibilidade dos resultados.

### 3.2.1 - Preparação do PZT

Em um frasco de Erlenmeyer de 500 mL foram adicionados 1,0 g de titânio em pó, 40,0 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 160,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , medidos em uma proveta de 100 mL. A mistura foi mantida em banho de gelo por 5 h para a preparação do peroxo complexo de titânio.

Separadamente, foram preparadas soluções aquosas de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{ZrO}^{2+}$ , por dissociação dos sais  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada, na proporção estequiométrica em relação ao titânio usado (TABELA 3.2).

TABELA 3.2 - Massa dos reagentes usados para a síntese das soluções sólidas de PZT e RE-PZT.

	$m_{Ti}/g$	$m_{Pb(NO_3)_2}/g$	$m_{ZrO(NO_3)_2}/g$	$m_{RE_2O_3}/g$
PZT-1	1,0316	14,8917	7,4893	-
PZT-2	0,8545	12,3164	6,2080	-
5%La-PZT-1	1,1999	16,4215	9,2081	0,4252
5%La-PZT-2	1,0028	13,7230	7,6959	0,3562
10%La-PZT	0,1925	2,6474	1,4813	0,1432
15%La-PZT	0,1208	1,5021	0,8811	0,1312
20%La-PZT-1	1,0457	12,0540	8,0263	1,4820
20%La-PZT-2	1,0071	11,6068	7,7290	1,4276
30%La-PZT	0,1594	1,6221	1,1621	0,3436
38%La-PZT	0,1222	1,1035	0,8908	0,3350
45%La-PZT	0,1200	0,9543	0,8738	0,3816
5%Pr-PZT-1	1,0122	13,8526	7,7676	0,3746
5%Pr-PZT-2	1,1011	15,0687	8,4501	0,4072
10%Pr-PZT-1	1,0079	13,0681	7,7347	0,7471
10%Pr-PZT-2	1,0113	13,1112	7,7607	0,7491
15%Pr-PZT	0,1310	1,6051	0,9470	0,1435
30%Pr-PZT	0,1194	1,2094	0,8772	0,2752
38%Pr-PZT	0,1360	1,2133	0,9927	0,3846
45%Pr-PZT	0,1240	0,9886	0,9244	0,4145
5%Nd-PZT-1	1,0037	13,7358	7,7028	0,3671
5%Nd-PZT-2	1,0285	14,0755	7,8933	0,3768
10%Nd-PZT	0,1649	2,1470	1,2649	0,1254
15%Nd-PZT	0,1803	2,2101	1,3839	0,1988
20%Nd-PZT-1	1,0112	11,6540	7,7600	0,7419
20%Nd-PZT-2	1,0098	11,6378	7,7493	0,7393
30%Nd-PZT	0,1458	1,4706	1,1195	0,3207
38%Nd-PZT	0,1417	1,2657	1,0301	0,3946
45%Nd-PZT	0,1230	0,9746	0,9440	0,4052

O peroxo complexo de titânio foi transferido para um béquer de 3 L e as soluções aquosas de  $Pb^{2+}$  e  $ZrO^{2+}$  foram misturadas e transferidas para um funil de adição. A solução de chumbo e zircônio foi lentamente adicionada sobre a solução de peroxo complexo de titânio mantida em banho de gelo e sob constante agitação, formou-se o precipitado precursor de PZT de cor alaranjada. O produto reacional foi filtrado a vácuo e o precipitado foi lavado com água deionizada para a eliminação de íons nitratos presentes na solução e mantidos

em uma estufa à 75 °C para a eliminação da água. Para obter o pó com grãos menores e homogêneos, o pó seco foi macerado em um almofariz e pistilo de ágata e posteriormente peneirado em uma peneira de alumínio de abertura de 160 mesh (109  $\mu\text{m}$ ). Esse procedimento garantirá a queima homogênea na etapa da calcinação. A FIGURA 3.1 ilustra resumidamente o processo de preparação do PZT.

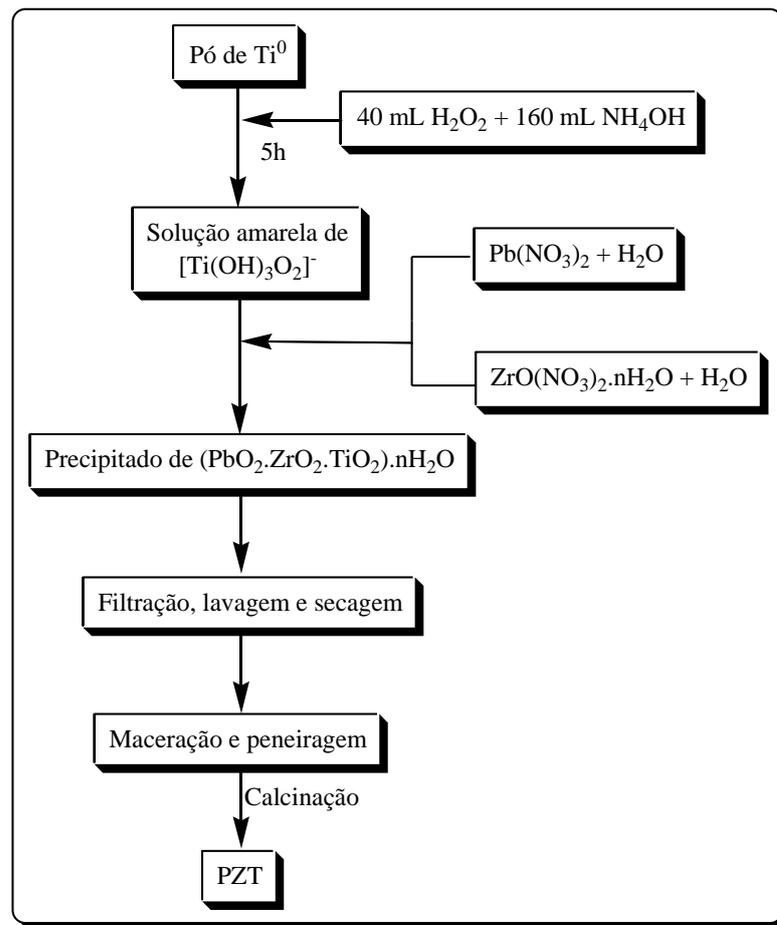


FIGURA 3. 1 - Fluxograma da síntese de PZT pelo método OPM.

### 3.2.2 - Preparação do RE-PZT

O RE-PZT foi sintetizado de forma similar ao PZT, porém com o acréscimo da solução da terra rara. A solução de terra rara foi feita com a dissolução do óxido da terra rara calcinada a 400 °C / 2 h em 5 mL  $\text{HNO}_3$

levemente aquecido, cuja solução foi adicionada juntamente à solução aquosa de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{ZrO}^{2+}$ .

### 3.3 - Calcinação dos Pós Precursores

Os pós precursores de cada síntese foram calcinados a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h para confirmar se a síntese pelo método OPM formará o material desejado e utilizá-lo como referência para outras condições de queima.

Para analisar o tamanho das partículas dos pós de PZT, os pós precursores foram calcinados entre  $500$  e  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por tempos variados de 0,5 h até 1,5 h (FIGURA 3.2). Estas condições térmicas foram adotadas a partir dos resultados encontrados por GONÇALVES (2011), em que foi preparado cerâmicas de PZT de mesma composição 52 / 48 de Zr / Ti pela mesma rota de síntese com calcinação a  $700\text{ }^\circ\text{C} / 2\text{ h}$ , o que gerou resultados de densidade relativa e constante dielétrica de 99 % e 18000. Entretanto, seus grãos apresentaram-se com formatos diferentes e grande formação de pescoços. Os tratamentos térmicos foram realizados em duplicata para verificar a confiabilidade dos resultados.

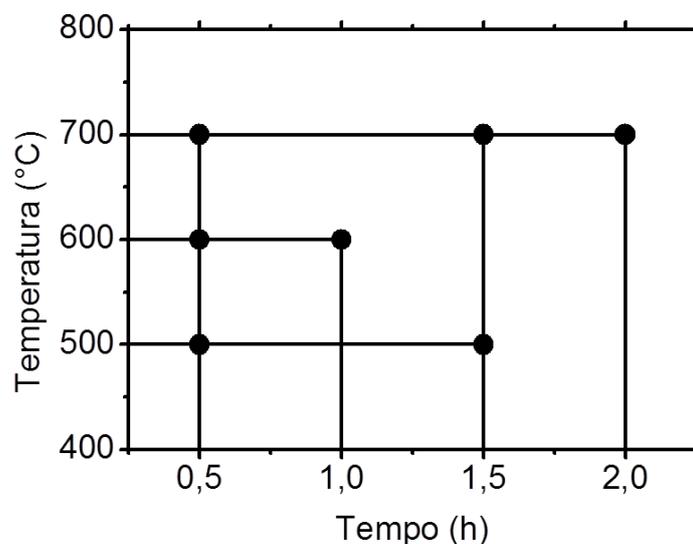


FIGURA 3. 2 - Condições térmicas para a calcinação do pó precursor de PZT.

A calcinação de todas as amostras foi feita em cadinhos de zircônia com tampa e vedados com pasta de alumina, com taxa de aquecimento e resfriamento a 10 °C / min.

### **3.4 - Preparação dos Corpos Cerâmicos**

Os pós precursores utilizados para preparar os corpos cerâmicos foram as amostras com o tratamento térmico que apresentaram o menor tamanho de partícula e menor formação de pescoços para a amostra de PZT.

#### **3.4.1 - Preparação dos Corpos Verdes**

Os corpos verdes foram preparados com o uso de 0,4 g da amostra em pó em uma prensa uniaxial com utilização de um molde de 10 mm de diâmetro. Foi aplicado uma força de prensagem de 0,5 ton para obter o formato de pastilhas. Essas pastilhas foram prensadas isostaticamente e colocadas individualmente em dedeiras cirúrgicas seladas com a isenção de ar em seu interior. Essas dedeiras foram colocadas submersas em álcool isopropílico numa câmara de pressão de 5 cm de diâmetro com aplicação de uma força de pressão de 30 ton durante 1 minuto.

#### **3.4.2 - Sinterização dos Corpos Verdes**

Os corpos verdes foram sinterizados em triplicata em forno de micro-ondas com taxa de aquecimento a 25 °C / min e resfriamento a 10 °C / min em três condições diferentes: 900 °C / 0,5 h, 1000 °C / 2 h e 1000 °C / 0,5 h com o intuito de analisar a influência da condição térmica de sinterização.

### 3.5 - Determinação de Densidade pelo Método Arquimedes

De acordo com o princípio de Arquimedes, o empuxo hidrostático é igual ao peso do volume de fluido deslocado no processo de imersão. Em uma porção de um líquido em repouso, de volume  $V$  e limitada por uma superfície  $S$ , atuam pressões diferenciadas sobre sua superfície à maneira que atuariam num corpo sólido colocado no seu lugar, além das forças devidas à pressão hidrostática, sobre a porção  $V$  do líquido atua o seu próprio peso. A força total que atua sobre essa porção do líquido é nula e, conseqüentemente, a resultante das forças de pressão tem o mesmo valor e sentido contrário que o peso do volume  $V$  do líquido. Se o lugar desse volume de líquido for ocupado por um corpo sólido, não haverá mudança no valor da resultante e, dessa forma, o empuxo hidrostático, que é o seu resultado final, ainda será igual ao peso do volume de líquido deslocado pelo corpo no processo de imersão. A partir desse princípio, é possível determinar a densidade do corpo cerâmico a partir da seguinte equação:

$$\text{Eq.6} \quad d_c = \left( \frac{m_c}{m_c - m_{AP}} \right) \cdot d_L$$

onde  $m_c$  é a massa do corpo sólido seco,  $m_{AP}$  a massa aparente do corpo sólido imerso no líquido e  $d_L$  a densidade do líquido. O líquido utilizado foi a água deionizada com a verificação constante da temperatura durante a pesagem. Por ter um grande desvio de erro, as medidas foram executadas em quadruplicatas e verificadas a confiabilidade dos valores pelo teste estatístico Q.

### 3.6 - Caracterização dos Pós

A caracterização foi realizada em todos os pós precursores de cada síntese executada, dos pós calcinados em todas as condições de calcinação e dos pós de todas as composições. Para a caracterização estrutural das amostras foi

feita a difração de raios X (DRX) à temperatura ambiente. O equipamento utilizado foi o difratômetro Rigaku DMax/2500PC. Foi utilizada a radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , com intervalo de  $2\theta$  de 5 a  $75^\circ$  e passo de  $0,02^\circ / \text{min}$ . A partir do padrão de raios X dos materiais cristalinos traçados no programa Origin Pro 8.0, calcularam-se os parâmetros de rede pelo programa UnitCell e o domínio de coerência cristalográfica pela equação de Scherrer. A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada como técnica auxiliar para verificação estrutural a curta distância, foi empregado a espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) para os pós de PZT calcinados nas diferentes temperaturas e espectroscopia de espalhamento micro-Raman para todos os pós de RE-PZT. O equipamento de FT-Raman utilizado foi o espectrômetro Bruker RFS100, com laser na região do infravermelho de comprimento de onda de 1064 nm. O equipamento micro-Raman utilizado foi um espectrômetro Horiba Jobin Yvon modelo HR550, equipado com laser de íon argônio de comprimento de onda 514,5 nm e microscópio óptico Olympus BX41. A morfologia das amostras foi observada por imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) com utilização de um microscópio Carl Zeiss, Alemanha, Supra 35-VP a 2 kV e também pela microscopia eletrônica de transmissão (MET) com utilização do microscópio Philips CM200. Foram analisados os pós utilizados para a preparação dos corpos cerâmicos por MEV e MET. 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 ultrassom durante 10 min, e o posterior gotejamento de 30  $\mu\text{L}$  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  $\mu\text{L}$  das amostras foram depositadas em uma grade de cobre coberta com uma fina camada de carbono.

### **3.7 - Caracterização dos Corpos Cerâmicos**

Todos os corpos cerâmicos foram caracterizados estruturalmente da mesma forma que os pós com utilização da espectroscopia micro-Raman para todos os corpos cerâmicos. A densidade teórica foi adquirida com a divisão da massa e o volume da cela unitária que foi calculada a partir do padrão de raios X pelo programa UnitCell.

## 4 - Resultados e Discussão

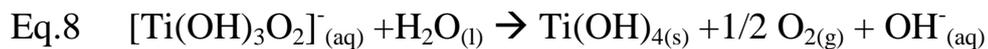
Para a realização do trabalho, foi feito um planejamento para alcançar os objetivos. Primeiramente, a síntese dos pós nanométricos de PZT na proporção 52 / 48 de Zr / Ti e RE-PZT foi realizada com a mesma proporção de Zr / Ti com modificações de terra raras (RE = La, Pr e Nd) na faixa de 5 a 45 %. Uma parte do pó precursor de cada síntese foi calcinada a 900 °C durante 2 h, para a obtenção do produto desejado e encontrar a máxima saturação da rede com terras raras. Em uma segunda etapa, foi realizado o estudo para encontrar a melhor condição térmica para a calcinação. As condições térmicas tiveram como base o trabalho feito por GONÇALVES (2011), em que utilizou o mesmo método de síntese com calcinação do pó precursor a 700 °C / 2 h para o preparo do corpo cerâmico em forno micro-ondas e obteve bons resultados de constante dielétrica ( $\epsilon = 18000$ ). No entanto, os grãos apresentaram-se disformes devido à grande difusão de matéria entre os grãos vizinhos, com formação de pescoços. Ao observar esse fato, a proposta do presente trabalho foi cristalizar em temperatura e tempo menores em busca de tamanhos de grãos cristalinos menores e com formato uniforme. Encontrado as modificações de 10 % para Pr e 20 % para La e Nd como a proporção máxima para a inserção na rede cristalina e 600 °C / 0,5 h como a melhor condição de calcinação para o PZT, foram preparados os corpos cerâmicos de PZT, 5 % RE-PZT e as percentagens máximas para cada elemento modificante com seus pós calcinados a 600 °C / 0,5 h. As condições de sinterização foram escolhidas a uma temperatura e tempo inferiores às utilizadas em trabalhos anteriores, pois não há a preocupação de eliminar haletos e substâncias orgânicas adquiridos durante a síntese no processo de sinterização.

#### 4.1 - Síntese dos Pós Precursores

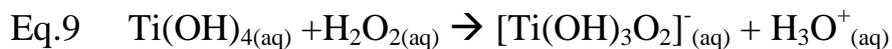
Segundo KAKIHANA et al. (2010), a preparação do peroxo complexo de titânio, de formulação  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$ , consiste na reação do titânio metálico em pó com peróxido de hidrogênio na presença de amônia (Eq. 7). Essa reação resultará em uma solução amarela característica do peroxo complexo de titânio.



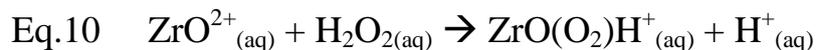
No entanto, o peroxo complexo de titânio é instável à temperatura ambiente e resulta em um precipitado branco de hidróxido de titânio ou o dióxido de titânio hidratado (Eq. 8).



Para mantê-lo estável, é necessário excesso de peróxido de hidrogênio para dissolver o hidróxido de titânio como mostra na equação 9.

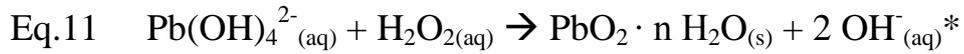


De acordo com CAMARGO et al. (2001), é possível preparar o peroxo complexo de oxizircônio de forma similar ao de titânio a partir da reação de íons zirconila ( $\text{ZrO}^+$ ) e do peróxido de hidrogênio (Eq. 10).



No entanto, em condições alcalinas, os íons  $\text{ZrO}^{2+}$  hidrolisam rapidamente para  $[\text{ZrO} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ , um precipitado branco e insolúvel, o que impede na preparação conjunta do peroxo complexo de titânio e oxizircônio (CAMARGO et al., 2001). Uma alternativa para preparar o PZT pelo método OPM é por meio de uma solução aquosa de íons  $\text{ZrO}^{2+}$  incorporada à solução aquosa de íons chumbo (II) neutra ou levemente ácida que será adicionada sobre a solução básica de  $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$ . Quando a solução aquosa de íon chumbo entra em contato com a solução de peroxo complexo de titânio, há a formação da espécie de  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$  que é oxidado na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , onde há a liberação de

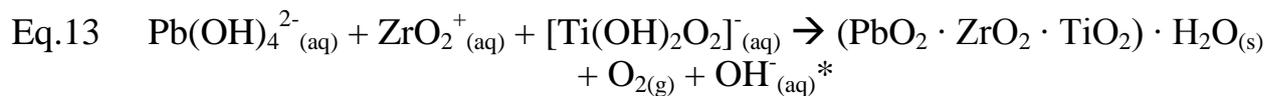
grande quantidade de energia e formação de um óxido amorfo e hidratado de  $\text{PbO}_2$  conforme mostra a equação 11.



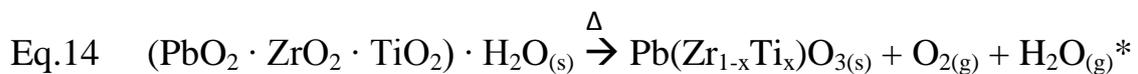
A solução aquosa de íons zirconila precipitará na forma de  $\text{ZrO}_2$  hidratado ao entrar em contato com a solução de peróxido complexo de titânio, pois o peróxido é reduzido (Eq. 12).



O consumo de peróxido de hidrogênio para a oxidação dos íons chumbo e zirconila faz com que o pH da solução diminua, o que beneficia a formação de dióxido de titânio, como visto na equação 8. A reação simultânea das equações 8, 11 e 12 resulta na formação do pó precursor amorfo com as proporções estequiométricas desejadas (Eq. 13).



Para obter o produto final, o pó precursor é submetido a tratamento térmico (Eq. 14), no qual faz com que os íons chumbo (IV) sejam reduzidos a chumbo (II) e ocorre conseqüente liberação de gás oxigênio excedente. Simultaneamente a esse fenômeno, há a formação de octaedros de titânio ou zircônio.

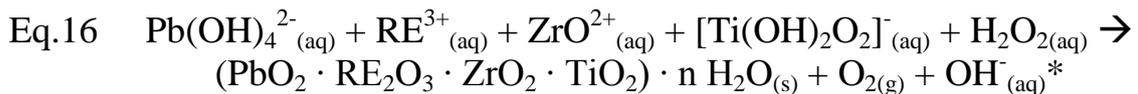


Para a preparação do RE-PZT, o procedimento é semelhante à do PZT. Para obter a quantidade estequiométrica dos elementos de terra rara, seus óxidos ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) foram previamente calcinados a  $400 \text{ }^\circ\text{C} / 2 \text{ h}$ , pois estes absorverem facilmente o  $\text{CO}_2$  do ar (ABRAÃO, 1994). Para a inserção do elemento modificante no procedimento de síntese, há o acréscimo da solução aquosa do íon modificante que são preparadas com a abertura de seus respectivos óxidos com ácido nítrico. A valência dos íons em solução aquosa de todas as terras raras é 3+ até mesmo para o praseodímio onde há a presença das

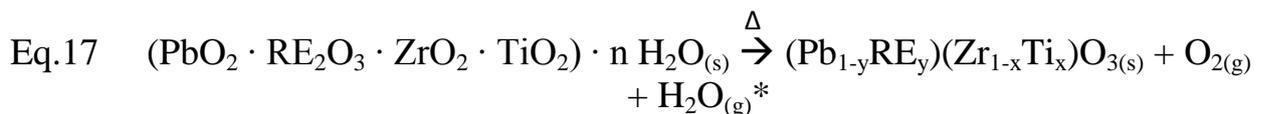
valências 3+ e 4+ em seu óxido, pois os íons  $\text{Pr}^{4+}$  são altamente instáveis nessa condição e reduzem-se facilmente para  $\text{Pr}^{3+}$ . A reação se baseia na precipitação de  $\text{RE}^{3+}$  como hidróxido ou óxido hidratado (Eq. 15).



A solução aquosa de íons lantânio (III), praseodímio (III) ou neodímio (III) em quantidade estequiométrica em relação ao chumbo, é acrescentada juntamente à solução aquosa de chumbo e zircônio a serem gotejados lentamente sobre a solução de peroxo complexo de titânio (Eq. 16). Há a formação de um óxido hidratado amorfo de RE-PZT com a precipitação dos íons de  $\text{RE}^{3+}$  juntamente com o  $\text{ZrO}^{2+}$  e a oxidação do  $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$  na presença da solução básica do peroxo complexo de titânio.



Com o tratamento térmico, ocorre a redução do  $\text{Pb}^{4+}$  para  $\text{Pb}^{2+}$ , a formação dos octaedros de titânio ou zircônio como na equação 14 e a eliminação de  $\text{O}_2$  gasoso. Todas essas reações resultam na formação do pó de RE-PZT na sua forma cristalina (Eq. 17).



\*Equações não balanceadas para o hidrogênio e oxigênio

A substituição de íons chumbo (II) por um elemento de terra rara faz com que haja um desbalanceamento de carga, o que causa a necessidade de formar vacâncias na estrutura. Muitos trabalhos relatam que, para obter o equilíbrio de carga, é esperado encontrar vacâncias na estrutura cristalina nos sítios A, B ou do oxigênio. CHEN et al. (2005), por meio de análises quantitativas de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) e de ressonância de spin eletrônico (ESR) do PLT sintetizado pelo método sol-gel, propuseram a possibilidade da ocorrência de redução do  $\text{Ti}^{4+}$  em  $\text{Ti}^{3+}$  para a compensação de

carga. No entanto, a rota OPM é uma síntese que apresenta uma grande quantidade de oxigênio, o que torna o ambiente químico altamente oxidante, o que descartaria a possibilidade de geração de vacâncias de oxigênio (CAMARGO et al., 2011).

## 4.2 - Calcinação dos Pós Precursores

Antes de realizar o tratamento térmico dos pós precursores, é necessário caracterizá-los e verificar a viabilidade da síntese. O padrão de raios X (FIGURA 4.1. a) não exibem um padrão de difração característico do PZT. Além disso, no espectro Raman (FIGURA 4.1. b) há a ausência de organização na amostra devido à presença de um único modo vibracional com largura a meia altura ampla. Todos esses sinais são bem característicos em materiais amorfos o que indica que a sua síntese pela rota OPM foi possível.

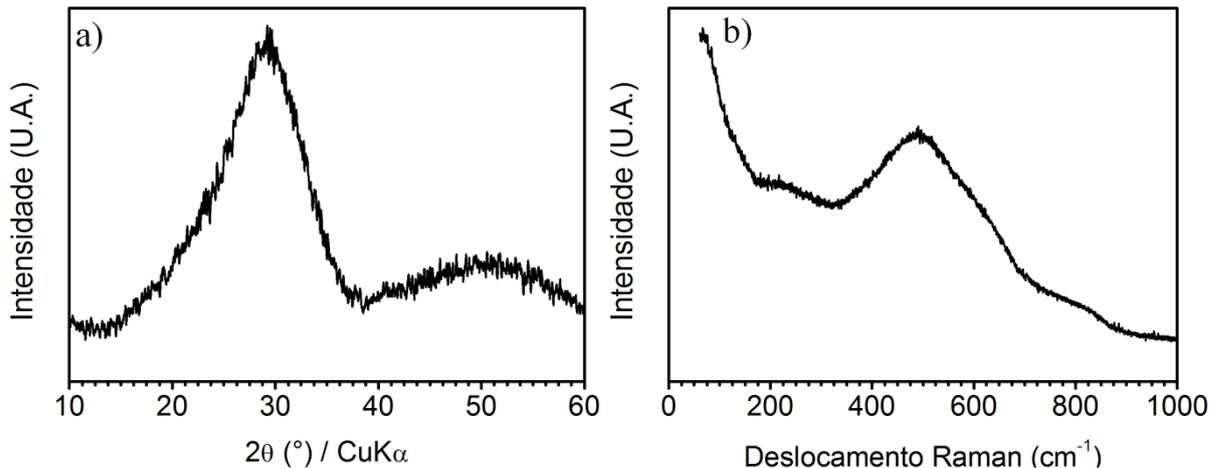


FIGURA 4. 1 - (a) Padrão de raios X e (b) espectro de espalhamento Raman do pó precursor de PZT.

Todas as calcinações foram feitas a partir de 0,2 g do pó precursor com o intuito de analisar cada condição térmica realizada (FIGURA 3.2). As massas da amostra em pó antes e depois da calcinação foram medidas e foi

calculado a sua razão, perda de massa (TABELA 4.1), para verificar alguma mudança nas diferentes condições de queima. A partir dos valores calculados, não foram observados grandes mudanças dentro do erro experimental entre as diferentes condições térmicas. A perda de massa tem origem da liberação de O<sub>2</sub> formada durante a calcinação como foi mostrado na equação 14.

TABELA 4.1 - Valores de perda de massa durante a calcinação em % das amostras de PZT em pó nas várias condições de calcinação.

	0,5 h	1 h	1,5 h	2 h
900 °C	-	-	-	18 ± 5
700 °C	16 ± 1	-	15 ± 1	16 ± 1
600 °C	13 ± 1	14 ± 1	-	-
500 °C	13 ± 1	-	12 ± 1	-

O fato da condição térmica necessária para cristalização dos pós de RE-PZT não ser bem conhecida, se fez necessário o cálculo da perda de massa apresentada na TABELA 4.2 para analisar o comportamento de queima em relação à modificação. De modo geral, as amostras de 5% até 20 % RE não apresentaram alteração no seu valor entre eles e acima dessa concentração a perda de massa aumentou.

TABELA 4.2 - Valores de perda de massa durante a calcinação a 900 °C / 2 h em % das amostras de RE-PZT em pó.

% RE	La	Pr	Nd
5	24 ± 5	24 ± 2	23 ± 2
10	20 ± 1	26 ± 5	21 ± 0
15	21 ± 1	26 ± 3	21 ± 2
20	23 ± 3	-	22 ± 5
30	27	25	20 ± 1
38	42	24	20
45	36	30	26

Com a alteração na condição de queima para 600 °C / 0,5 h (TABELA 4.3), não foi observado mudanças nos valores de perda de massa da mesma forma como foi analisado na calcinação das mesmas em condições

térmicas maiores. Isso indica que o motivo da perda de massa dos pós nas diferentes condições de queima possui o mesmo tipo e quantidade de formação de espécies gasosas.

TABELA 4.3 - Valores de perda de massa durante a calcinação a 600 °C / 0,5 h em % das amostras de RE-PZT em pó.

% RE	La	Pr	Nd
5	24 ± 2	27 ± 4	22 ± 4
10	-	25 ± 0	-
20	25 ± 3	-	23 ± 3

Ao observar a inalteração da perda de massa das amostras de RE-PZT nas modificações de até 20 % e na mudança de condição de queima em relação ao de PZT, observa-se a eliminação de todo o oxigênio em excesso presente no pó precursor para adquirir o produto final e a manutenção da composição estequiometria do material nas amostras de 5 até 20 % de modificação.

### 4.3 - Caracterização do PZT

#### 4.3.1 - Otimização da Condição de Calcinação do Pó de PZT

Na realização da calcinação do pó amorfo de PZT nas diferentes condições térmicas indicadas na FIGURA 3.2, estas amostras foram analisadas estruturalmente por DRX e espectroscopia de espalhamento Raman. Nos resultados de DRX (FIGURA 4.2. a), a calcinação do pó amorfo a 900 °C / 2 h apresentou um padrão correspondente ao do PZT na proporção 52 / 48 de Zr / Ti, de acordo com a ficha cristalográfica ICSD-97059. Esse padrão se mantém ao longo das diferentes condições térmicas na faixa de temperatura compreendida de 600 - 700 °C. No entanto, os pós calcinados a 500 °C apresentaram fases adicionais referentes ao  $Zr_5Ti_7O_{24}$  de estrutura ortorrômbica

e ao  $\text{PbO}_2$  de estrutura cúbica, de acordo com as fichas cristalográficas PDF#34-0209 e PDF#50-1430 respectivamente. Verificou-se o aumento da razão sinal / ruído, cujo comportamento se deve à presença de material amorfo, o que justifica o menor valor da perda de massa em relação às outras condições de queima visto na TABELA 4.1.

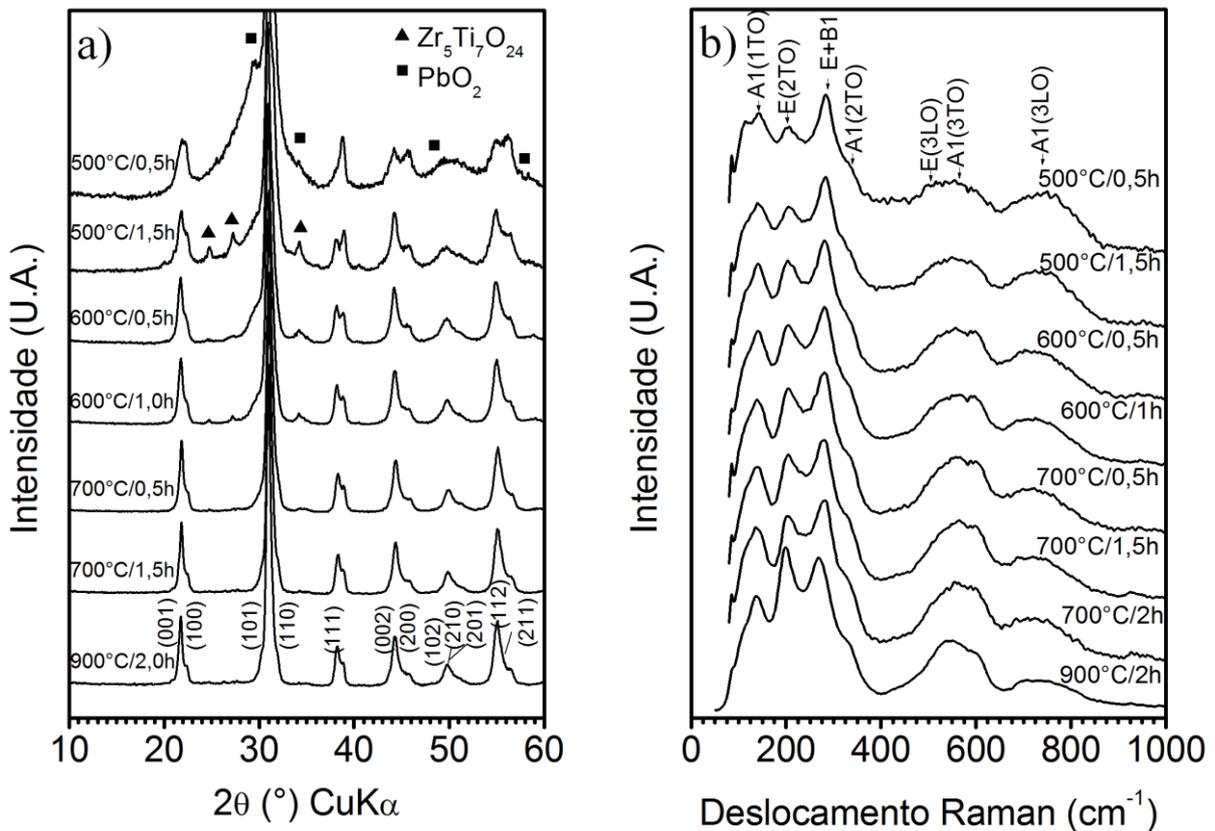


FIGURA 4. 2 - (a) Padrão de raios X e (b) espectro de deslocamento Raman dos pós de PZT nas várias condições de calcinação.

Para fazer um complemento das análises estruturais, foi analisado o espectro de espalhamento Raman. Foram encontrados os mesmos modos vibracionais característicos do PZT encontrados por BURNS e SCOTT (1970) entre outros trabalhos, como indicados na FIGURA 4.2. b, em que apresenta modos vibracionais mais característicos à estrutura tetragonal do que à romboédrica. Este conjunto de modos vibracionais possui o mesmo perfil em todas as condições de calcinação. No entanto, observou-se um ligeiro

deslocamento para maiores número de onda dos modos vibracionais dentro da região compreendida em 100 a 300  $\text{cm}^{-1}$  à medida que ocorre menor fornecimento de energia de calcinação. Nos pós tratados termicamente a 500 °C ocorre o aumento da razão sinal / ruído, no que indica a presença de material amorfo. Na amostra calcinada a 500 °C / 0,5 h verifica-se uma intensidade em torno de 100  $\text{cm}^{-1}$ , um dos modos vibracionais característicos do  $\text{PbO}_2$  (CAI et al., 2011) as mesmas conclusões encontrada nos resultados de DRX.

Devido à divisão de picos dos modos vibracionais, principalmente nos fônons de baixa energia, e ao grande número de sobreposições dos modos vibracionais nos espectros de espalhamento Raman, encontrou-se grandes dificuldades em identificar cada modo no espectro. Tamanha dificuldade que FRANTTI et al. (2013) consegue identificar os modos irreduzíveis E(TO), B1 e A1(TO) separadamente ao realizar uma caracterização minuciosa dos modos vibracionais dos cristais de PZT em diferentes temperaturas e direções cristalinas.

Com os resultados de DRX, foi possível calcular, pelo programa UnitCell e pela equação de Sherrer (Eq. 5), os parâmetros de rede e o domínio de coerência cristalográfica ( $D_m$ ) na direção [101]. Apesar da solução sólida de PZT possuir as estruturas romboédrica e tetragonal, os parâmetros de rede foram calculados a partir da equação de uma estrutura tetragonal por ser a estrutura mais expressiva e foi considerado as posições do ponto de máximo de cada intensidade de acordo com os índices de Miller descritos na ficha cristalográfica para cada intensidade. A partir dos parâmetros de rede foi calculado o fator de tetragonalidade, que é a razão dos parâmetros  $c$  e  $a$ , um comparativo universal que independe do tipo de composição do material. Se o seu valor for mais próximo à 1, a estrutura se aproximará mais para o cúbico, por outro lado se o valor for maior que 1 apresentará uma estrutura mais tetragonal. Os parâmetros de rede (TABELA 4.4) logo revelam que todas as amostras tratadas a 500 °C e a

700 °C /0,5 h mostraram uma estrutura tende à cúbica e o aumento do volume da rede, ou seja, ocorreu a expansão da rede devido à extensão do parâmetro a.

TABELA 4.4 - Parâmetros de rede e o fator de tetragonalidade calculados para os pós calcinados de PZT nas várias condições de calcinação.

T /°C	t /h	a /Å	c /Å	c/a	Vol. da rede /Å <sup>3</sup>
900	2,0	4,032	4,121	1,022 ± 0,000	66,9 ± 0,2
700	2,0	4,015	4,103	1,022 ± 0,000	66,1 ± 0,0
700	1,5	4,044	4,091	1,012 ± 0,001	66,9 ± 0,3
700	0,5	4,069	4,082	1,003 ± 0,000	67,6 ± 0,1
600	1,0	4,008	4,103	1,024 ± 0,005	65,9 ± 0,3
600	0,5	4,015	4,101	1,025 ± 0,006	66,0 ± 0,3
500	1,5	4,089	4,092	1,001 ± 0,001	68,4 ± 0,2
500	0,5	4,066	4,084	1,005 ± 0,001	67,6 ± 0,3

Nos cálculos do domínio de coerência cristalográfica ( $D_m$ ), seu valor diminui à medida que há a diminuição do tempo de aquecimento e principalmente da temperatura de calcinação (TABELA 4.5). No entanto, como foi visto nos difratogramas anteriores (FIGURA 4.2), em todas as amostras calcinadas a 500 °C ocorrem o surgimento de diferença de fase, o que possibilita a existência de intensidades superpostas juntamente com a intensidade (101). Este fato pode gerar um aumento da largura a meia altura desta, o que distorce os cálculos do  $D_m$  (101). Além disso, a diminuição do seu caráter tetragonal e da cristalização incompleta do material, as condições térmicas a 500 °C deixa de ser condições candidatas para a preparação dos corpos cerâmicos. Devido a essas conclusões, o menor  $D_m$  encontrado é de 17,1 nm em PZT calcinados à 600 °C, condição essa a melhor em relação às outras realizadas nesse trabalho.

TABELA 4.5 - Ordem de coerência cristalográfica na direção [101] em nm dos pós de PZT nas várias condições de calcinação.

	0,5 h	1,0 h	1,5 h	2,0 h
900 °C	-	-	-	30,8 ± 1,2
700 °C	21,6 ± 0,3	-	22,2 ± 0,4	24,4 ± 0,1
600 °C	17,1 ± 1,3	17,1 ± 0,2	-	-
500 °C	8,7 ± 1,4	-	14,0 ± 1,3	-

Como ocorreu uma maior variação nos valores da ordem de coerência cristalográfica com a alteração da temperatura de calcinação do que o tempo de aquecimento, as amostras nas diferentes temperaturas de calcinação durante o menor tempo de queima foram caracterizadas morfologicamente por MEV (FIGURA 4.3). As imagens de MEV possibilita a visualização do tamanho e forma dos grãos. Através destas imagens, observa-se que a amostra calcinada a 700 °C / 0,5 h (FIGURA 4.3. a) apresentou grãos difundidos, no qual foi encontrada na sua etapa intermediária de sinterização comentada na seção 1.5. Nas amostras tratadas a 500 °C / 0,5 h (FIGURA 4.3. c) o material apresentou os menores tamanhos de grãos, porém não é possível visualizar a definição do contorno de grão. Além do mais, não há uma homogeneidade morfológica o que confirmou nas análises anteriores em que todo o material amorfo não foi convertido em PZT cristalino e houve a formação de diferença de fases. As amostras que apresentaram grãos de menor tamanho médio e formatos mais homogêneos foram as tratadas a 600 °C / 0,5 h (FIGURA 4.3. b).

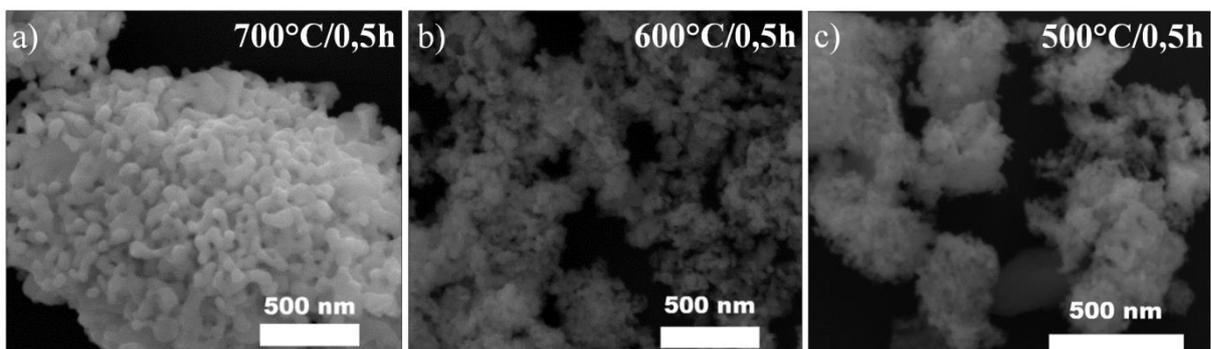


FIGURA 4. 3 - Imagens de MEV das amostras de PZT em pó calcinadas a (a) 700, (b) 600 e (c) 500 °C durante o tempo de 0,5 h.

Uma ferramenta complementar à análise morfológica dos grãos, estes foram visualizados por MET (FIGURA 4.4) para obter o contraste dos grãos. Nestas imagens, observou-se menor formação de pescoços, contraste e tamanho dos grãos nas amostras tratadas a 600 °C / 0,5 h em relação a 700 °C / 0,5 h. Além disso, no pó calcinado a 700 °C / 0,5 h mostra que seu grão é composto de outros grãos menores e apresenta poros com formatos arredondados, um indicativo do processo intermediário da sinterização, o que foi confirmado nas imagens de MEV.

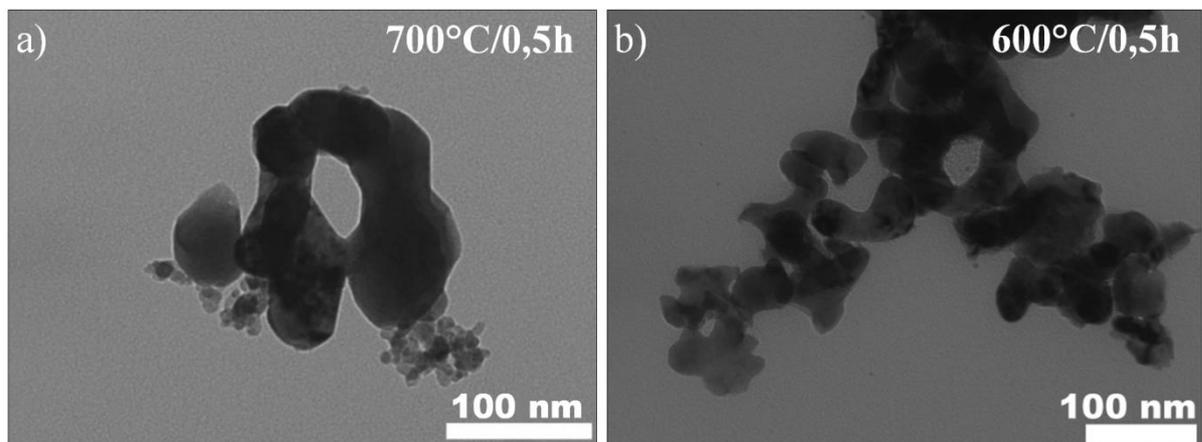


FIGURA 4. 4 - Imagens de MET das amostras de PZT em pó calcinadas a (a) 700 e (b) 600 °C durante o tempo de 0,5 h.

Com base nas caracterizações realizadas nos pós de PZT em diferentes condições, conclui-se que a melhor condição de queima encontrada para a cristalização completa do PZT é a 600 °C / 0,5 h. Esta condição térmica possibilitou obter pós cristalinos de PZT com composição dentro da região MPB na ausência de fases secundárias, com caráter tetragonal predominante e grãos de menor tamanho e homogeneidade de forma.

### 4.3.2 - Caracterização dos Corpos Cerâmicos de PZT

Ao adquirir a melhor condição de calcinação, todo o pó amorfo de PZT foi calcinado a  $600\text{ }^{\circ}\text{C} / 0,5\text{ h}$  para ser utilizado como material no preparo dos corpos cerâmicos sinterizado por micro-ondas. No processo de sinterização, foi realizado em três diferentes de condições:  $900\text{ }^{\circ}\text{C} / 2\text{ h}$ ,  $1000\text{ }^{\circ}\text{C} / 0,5\text{ h}$  e  $1000\text{ }^{\circ}\text{C} / 2\text{ h}$ .

Tanto nos resultados de DRX como nos de Raman (FIGURA 4.5), a realização da sinterização mostrou que as intensidades são as mesmas em relação ao pó ( $600\text{ }^{\circ}\text{C} / 0,5\text{ h}$ ), porém com picos mais definidos o que indica uma maior organização das partículas. Além disso, os sinais são mais intensos ainda em condições a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , não foi observado diferenças em tempos diferentes. Por outro lado, com o estreitamento do pico, já se pode afirmar o aumento do domínio de coerência cristalográfica ocasionado pelo crescimento e sinterização dos grãos.

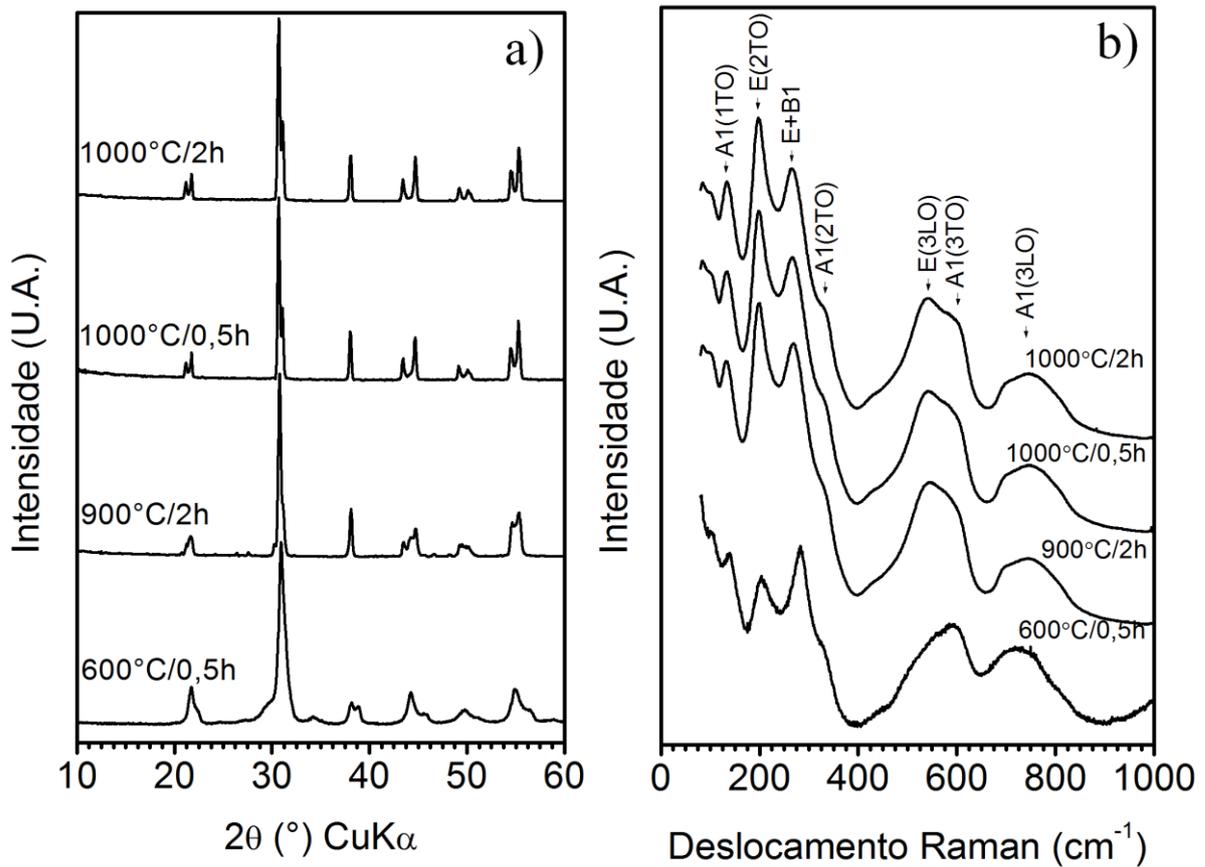


FIGURA 4. 5 - Resultados de (a) DRX e (b) espectro de espalhamento Raman dos corpos cerâmicos de PZT nas várias condições de sinterização.

Com relação aos parâmetros de rede (TABELA 4.6), houve o aumento dos parâmetros  $a$  e  $c$  em comparação ao pó (600 °C / 0,5 h). Isso reflete diretamente no aumento do volume da rede. O fator de tetragonalidade revela que não houve alteração no seu caráter estrutural, ou seja, houve o crescimento da estrutura cristalina com a ausência da sua deformação. Esse efeito é devido à difusão dos materiais para a diminuição dos poros no processo de sinterização. Como já se esperava ao analisar o padrão de raios X, há o aumento do  $D_m$  (101) à medida que aumenta a temperatura, devido à crescente organização dos seus planos cristalinos. A diferença de tempo não alterou o valor de  $D_m$  (101) dentro do erro experimental, o que mostra que o tempo de sinterização não influencia na sua organização cristalina.

TABELA 4.6 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica calculados para os corpos cerâmicos de PZT.

T /°C	t /h	a /Å	c /Å	c/a	Vol. da rede /Å <sup>3</sup>	D <sub>m</sub> (101) /nm
1000	2,0	4,0563	4,1620	1,0258 ± 0,0002	68,48 ± 0,09	48 ± 8
1000	0,5	4,0593	4,1613	1,0252 ± 0,0004	68,56 ± 0,02	44 ± 1
900	2,0	4,0561	4,1512	1,0234 ± 0,0000	68,28 ± 0,02	28 ± 3
600	0,5	4,0154	4,1009	1,0248 ± 0,0061	65,97 ± 0,28	17 ± 1

Ainda foi observado que os corpos cerâmicos sinterizados a 900 °C / 2 h possuem os mesmo valores de parâmetros estruturais, mas com o D<sub>m</sub> (101) maior que os pós calcinados na mesma condição de queima (TABELA 4.4) com excessão à taxa de aquecimento.

Os resultados de densidade relativa (TABELA 4.7) revelaram corpos cerâmicos com densidades relativas superiores a 98 %, sem mostrar mudanças no seu valor entre as diferentes condições de sinterização, o que mostra ainda a alta reatividade dos pós mesmo após da pré-cristalização do mesmo.

TABELA 4.7 - Densidade relativa dos corpos cerâmicos de PZT.

T /°C	t /h	Densidade relativa /%
1000	2,0	98,1 ± 2,1
1000	0,5	98,7 ± 0,8
900	2,0	98,7 ± 0,4

Os resultados encontrados para as cerâmicas são muito semelhantes aos de GONÇALVES (2011), foi observado que a mudança da condição de queima de 700 °C / 2 h para 600 °C / 0,5 h na calcinação do pó precursor não ocasionou grandes alterações na densidade das cerâmicas, apesar de ter apresentado tamanho de grão menor.

## 4.4 - Caracterização dos Pós de RE-PZT

### 4.4.1 - Caracterização por Difração de Raios X

Os pós amorfos de PZT nas suas várias porcentagens de modificação com os respectivos elementos de terra rara permite o acompanhamento de suas mudanças estruturais e morfológicas. Ao caracterizar os pós amorfos por DRX (FIGURA 4.6) verificou-se o surgimento de fases secundárias vindas da cristalização de composições indesejados para composições com maiores modificações. Além disso, as intensidades remanescentes são os mesmos para diferentes porcentagens, mas diferentes em relação aos elementos modificantes. Por outro lado, não foram encontrados diferenças nos resultados de DRX em relação às outras composições se descartar os sinais mais definidos.

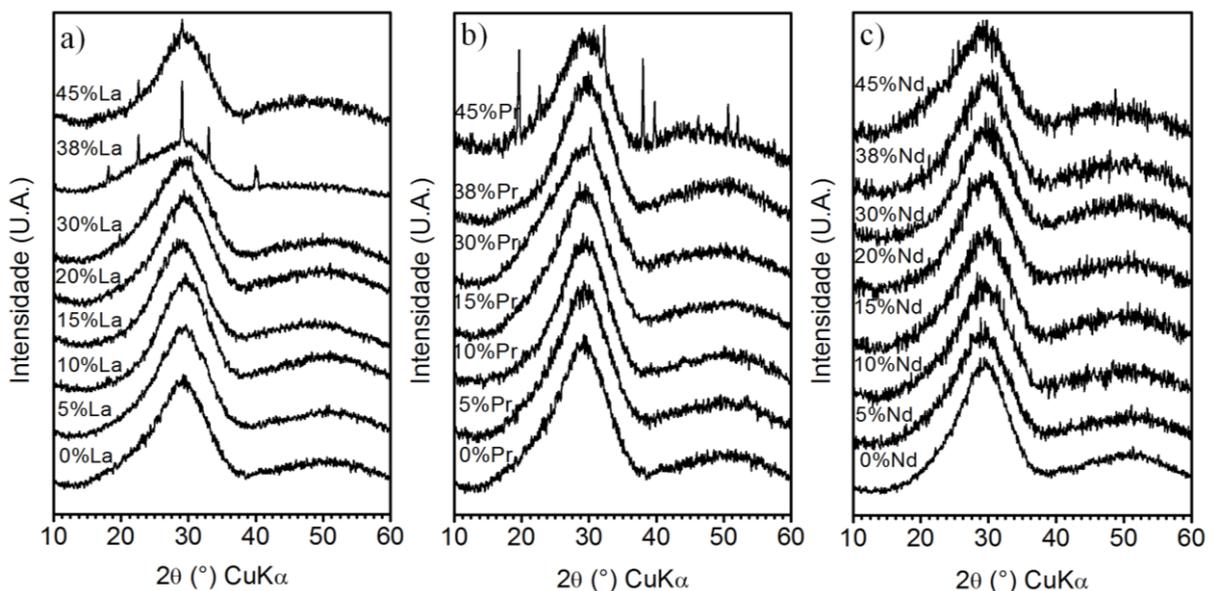


FIGURA 4. 6 - Padrão de raios X dos pós precursores de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT.

No tratamento térmico a 900 °C / 2 h, a modificação com lantânio (La-PZT) (FIGURA 4.7. a) mostrou certos picos com deslocamento para

maiores ângulos que superpoem-se com as intensidades vizinhas. Esse comportamento pode indicar a contração da rede cristalina com a diminuição dos parâmetros de rede e alteração no seu caráter tetragonal para uma estrutura pseudocúbica como foi denominado em trabalhos anteriores (FRANTTI, 2008). Nas modificações superiores a 20 % surge novas intensidades características ao  $\text{PbO}_2$  na sua fase cúbica. Esse fenômeno ocorre devido à supersaturação, ou seja, o momento em que os íons lantânio predominará na ocupação do sítio B. Além disso, por possuir uma valência maior que o chumbo, há o surgimento de vacâncias ao longo da estrutura para o balanceamento de carga e a expulsão do chumbo na rede na forma de  $\text{PbO}_2$ . Esse efeito também é observado nas modificações feitas acima de 15 % de Pr e 20 % de Nd (FIGURA 4.7. b-c). Essas composições são as máximas modificações preparadas com a rede cristalina saturada. Mais uma observação que deve ser levado em conta, é que a porcentagem máxima de modificação encontrada no La-PZT é coerente com o diagrama de fases apresentado por HAERTLING (1999) (FIGURA 1.3).

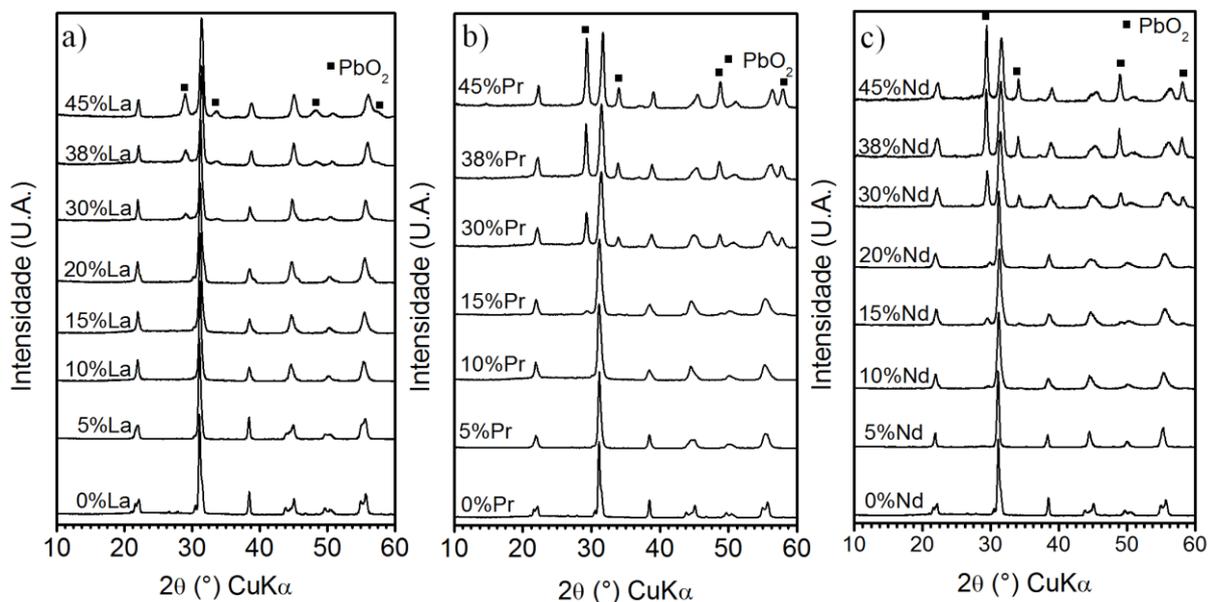


FIGURA 4. 7 - Padrão de raios X das pós de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT calcinadas a 900 °C / 2 h.

Esse limite de modificação foi definido ao realizar um gráfico da intensidade relativa, a razão da intensidade de  $\text{PbO}_2$  e a da amostra, em função da porcentagem de modificação (FIGURA 4.8), onde se observa que ao atingir a saturação da rede, a intensidade relativa aumenta linearmente. O gráfico de Pr-PZT (FIGURA 4.8. b) apresenta saturação máxima em torno de 15 % Pr. No entanto, para a preparação dos corpos cerâmicos, foi escolhida a de 10 % para ter garantia de que a amostra não possua impurezas de  $\text{PbO}_2$ .

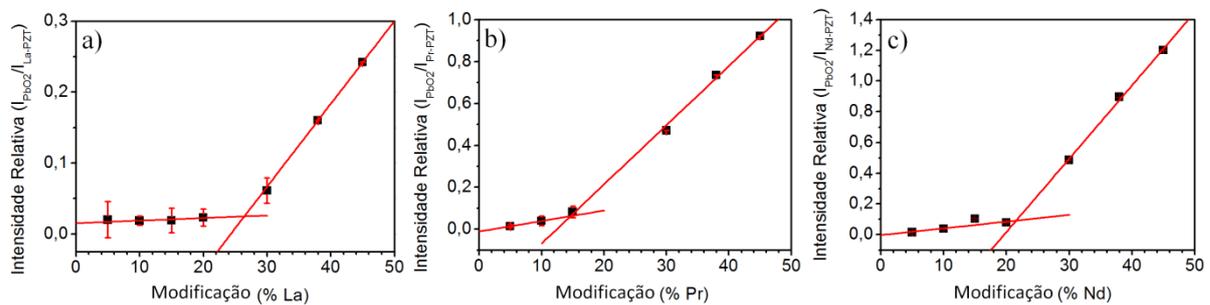


FIGURA 4. 8 - Gráfico da intensidade relativa em função da porcentagem de modificação de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT.

Além disso, a regressão linear dos pontos acima da modificação máxima de saturação mostra uma inclinação de reta maior à medida que aumenta o número atômico do elemento modificante, influenciado pela diminuição do raio iônico e aumento da eletronegatividade, o que torna a ligação com o oxigênio com cátion no sítio A mais forte e conseqüente diminuição do volume da rede com a eliminação de chumbo.

Os valores do parâmetro de rede e o domínio de coerência cristalográfica na direção [101] calculados para o La-PZT (TABELA 4.8) indicam que a modificação do PZT com o lantânio alterou seus parâmetros estruturais. No entanto ocorre a perda do caráter tetragonal e se torna uma estrutura pseudocúbica a partir de 10 % de La. A diminuição do volume da rede confirmou a contração da rede sugerida e a diminuição do  $D_m$  (101) na modificação a 5 % não apresentou mais alteração em modificações superiores.

TABELA 4.8 - Parâmetro de rede e ordem de coerência cristalográfica dos pós de La-PZT calcinados a 900 °C / 2 h.

Amostra	a / Å	c / Å	c/a	Vol. da rede / Å <sup>3</sup>	D <sub>m</sub> (101) /nm
PZT	4,0300	4,1200	1,0220 ± 0,0003	66,9 ± 0,2	31 ± 1
5%La-PZT	4,0663	4,1079	1,0187 ± 0,0004	67,9 ± 1,5	20 ± 6
10%La-PZT	4,0556	4,0556	1,0003 ± 0,0004	66,7 ± 0,1	20 ± 1
15%La-PZT	4,0434	4,0547	1,0028 ± 0,0007	66,5 ± 0,2	17 ± 2
20%La-PZT	4,0392	4,0506	1,0028 ± 0,0022	66,3 ± 0,4	16 ± 4

Da mesma forma que foi observado para o La-PZT, as amostras de Pr-PZT (TABELA 4.9) também apresentaram perda do caráter tetragonal e diminuição do volume da rede e do D<sub>m</sub> (101), porém o fator de tetragonalidade varia de maneira mais branda em comparação ao de La-PZT.

TABELA 4.9 - Parâmetro de rede e ordem de coerência cristalográfica dos pós de Pr-PZT calcinados a 900 °C / 2 h.

Amostra	a / Å	c / Å	c/a	Vol. da rede / Å <sup>3</sup>	D <sub>m</sub> (101) /nm
PZT	4,0300	4,1200	1,0220 ± 0,0003	66,9 ± 0,2	31 ± 1
5%Pr-PZT	4,0527	4,0783	1,0084 ± 0,0042	67,1 ± 0,2	18 ± 2
10%Pr-PZT	4,0425	4,0645	1,0057 ± 0,0003	66,6 ± 0,4	15 ± 2
15%Pr-PZT	4,0340	4,0562	1,0055 ± 0,0013	66,4 ± 0,3	15 ± 3

Para as amostras de Nd-PZT (TABELA 4.10), o aumento da modificação também diminuiu o volume da rede e o D<sub>m</sub> (101), porém ocorre uma pequena perda do caráter tetragonal a 5 % de Nd, cujo fator se manteve ao longo do aumento da quantidade de Nd.

TABELA 4.10 - Parâmetro de rede e ordem de coerência cristalográfica dos pós de Nd-PZT calcinados a 900 °C / 2 h.

Amostra	a / Å	c / Å	c/a	Vol. da rede / Å <sup>3</sup>	D <sub>m</sub> (101) /nm
PZT	4,030	4,120	1,022 ± 0,000	66,9 ± 0,2	31 ± 1
5%Nd-PZT	4,036	4,073	1,009 ± 0,003	67,0 ± 0,3	15 ± 3
10%Nd-PZT	4,026	4,065	1,010 ± 0,001	66,5 ± 0,0	16 ± 1
15%Nd-PZT	4,012	4,053	1,010 ± 0,001	66,4 ± 0,5	16 ± 3
20%Nd-PZT	4,034	4,067	1,008 ± 0,006	66,2 ± 0,3	18 ± 1

Apesar de verificar um comportamento esperado para todas as amostras modificadas, não houve o aumento da taxa de diminuição do volume de rede com o aumento do número atômico dos elementos modificantes.

#### 4.4.2 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

Nos espectros Raman realizados dos pós precursores (FIGURA 4.9) não há presença de modos vibracionais, o que indica a ausência de organização periódica em todos os pós, sinais característicos de pós amorfos.

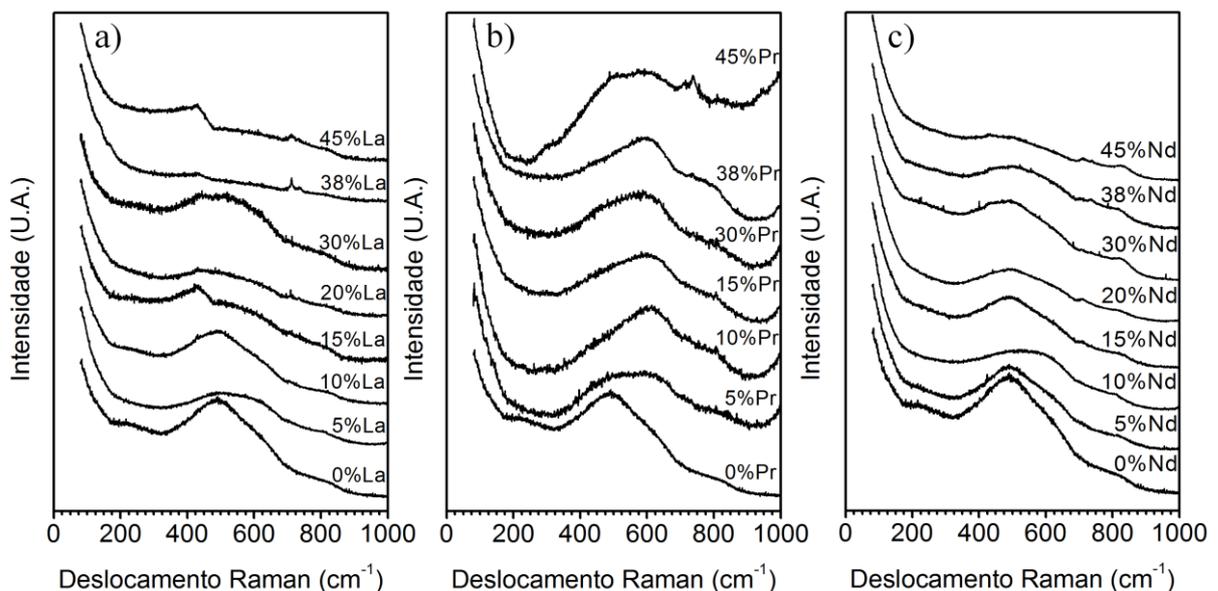


FIGURA 4. 9 - Espectro de espalhamento Raman dos pós precursores de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT.

No tratamento térmico das amostras a 900 °C / 2 h, os espectros Raman mostraram que à medida que há o aumento da modificação nas amostras de La-PZT (FIGURA 4.10. a), há a diminuição de intensidade dos modos vibracionais E(2TO) e A1(2TO) próximos a 250 e 340  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, que se referem à tetragonalidade, e o alargamento da banda devido ao crescimento de intensidades de outra estrutura cristalina como a pseudocúbica,

como já foi observado nos resultados de DRX. Entretanto, para as amostras de Pr-PZT e Nd-PZT (FIGURA 4.10. b-c) é observado comportamento semelhante para os mesmos modos vibracionais, contudo ainda é possível visualizar o modo vibracional A1(2TO) sem realizar uma deconvolução dos picos, ou seja, ocorre a mudança de estrutura, mas o seu caráter tetragonal se mantém como foi concluído ao calcular o fator de tetragonalidade das suas respectivas amostras.

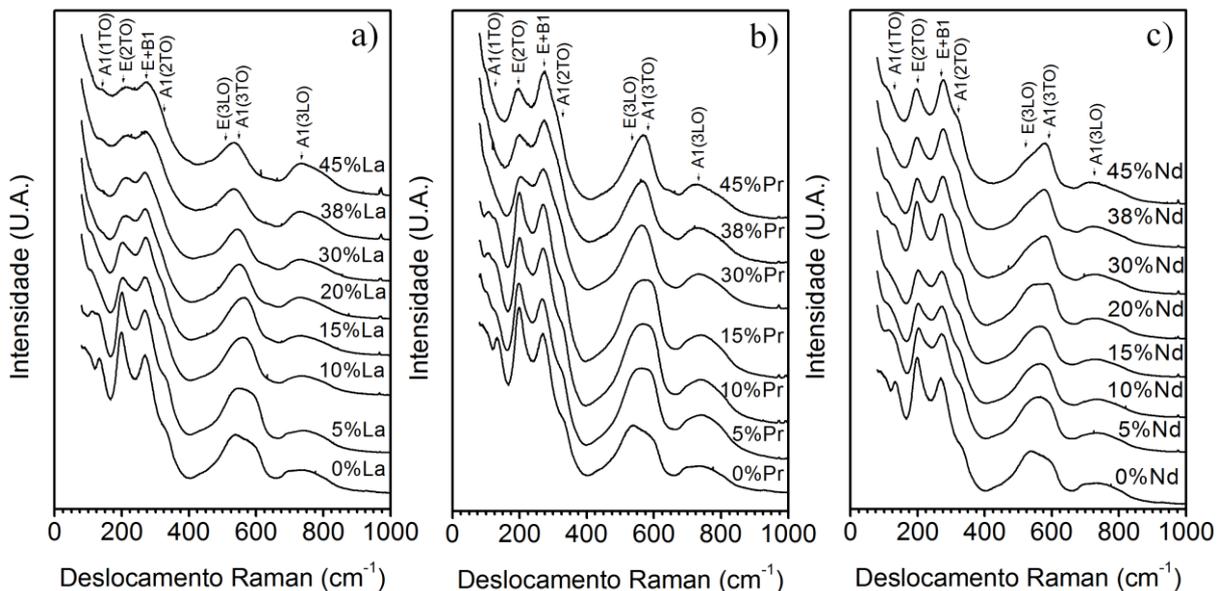


FIGURA 4. 10 - Espectro de espalhamento Raman dos pós de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT calcinadas a 900 °C / 2 h.

Além disso, observa-se de modo geral o deslocamento da posição dos modos vibracionais na região compreendida entre 500 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao octaedro de  $\text{Zr}/\text{TiO}_6$ , para números de onda menores, o que mostra uma necessidade menor de energia para que as ligações  $\text{Zr}/\text{Ti}-\text{O}$  vibrem devido ao aumento da distância de ligação ocasionado pela mudança das posições atômicas com a presença do elemento modificante.

Apesar de ter encontrado diferenças de fases em altas concentrações de modificante nos resultados de DRX, este não foi observado nos espectros

Raman, cujos modos vibracionais devem estar superpostos juntamente com as intensidades referentes ao PZT.

#### 4.4.3 - Preparação dos Pós para a Realização dos Corpos Cerâmicos

Com a preparação satisfatória das amostras de RE-PZT com modificação de 5 % até suas respectivas saturações pela rota OPM, estes pós amorfos foram calcinados a 600 °C / 0,5 h. Este procedimento foi realizado com o intuito de comparar as amostras de RE-PZT com a amostra de PZT puro desde o sua forma em pó até o corpo cerâmico.

Pelas análises estruturais, dos padrões de raios X, a evolução dos picos de todos os elementos modificantes (FIGURA 4.11) refere-se ao  $\text{PbO}_2$  cúbico e somente para o Nd-PZT (FIGURA 4.11. c), o  $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$  ortorrômbico. Isto indica que o fornecimento de menor energia facilita na expulsão do chumbo da rede cristalina. Para o Nd-PZT a condição de calcinação foi insuficiente para a sua completa cristalização.

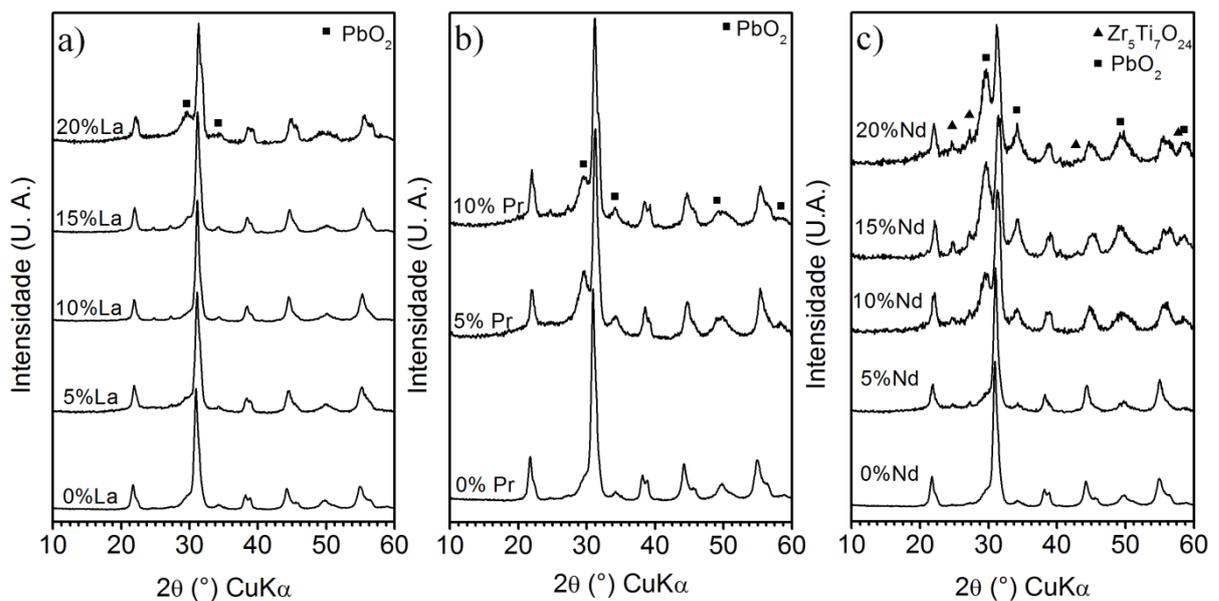


FIGURA 4. 11 - Padrão de raios X das amostras de (a) La-, (b) Pr- e (c) Nd-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h.

Com os cálculos dos parâmetros estruturais para as amostras de La-PZT (TABELA 4.11), observa-se apenas a diminuição do parâmetro  $a$ , o que refletiu diretamente na perda do caráter tetragonal com exceção à amostra 20 % La-PZT, que possui o mesmo valor do PZT puro, acontecimento esse não esperado. A causa desse efeito deve-se à dificuldade de localizar a posição exata das intensidades para os cálculos dos parâmetros de rede. Por outro lado, há o aumento do volume de rede somente em relação ao PZT puro e os valores de  $D_m(101)$  diminuem à medida que há o aumento da modificação.

TABELA 4.11 - Parâmetro de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos pós de La-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h.

Amostra	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$c/a$	Vol. da rede $/\text{Å}^3$	$D_m(101) / \text{nm}$
PZT	4,015	4,101	$1,025 \pm 0,006$	$66,0 \pm 0,3$	$17,1 \pm 1,3$
5%La-PZT	4,055	4,075	$1,005 \pm 0,003$	$67,3 \pm 0,2$	$14,1 \pm 1,4$
10%La-PZT	4,059	4,086	$1,007 \pm 0,002$	$67,3 \pm 0,1$	$15,0 \pm 0,0$
15%La-PZT	4,055	4,067	$1,003 \pm 0,000$	$66,9 \pm 0,2$	$14,2 \pm 0,0$
20%La-PZT	4,034	4,131	$1,024 \pm 0,000$	$67,2 \pm 0,2$	$13,8 \pm 0,9$

Da mesma forma, nas amostras de Pr-PZT (TABELA 4.12) também foram observados a perda do caráter tetragonal, diminuição do valor de  $D_m(101)$  e aumento do volume da rede. Além disso, o valor do fator de tetragonalidade da amostra de 10 % Pr-PZT é maior que o de 5 % Pr-PZT, visto ter o mesmo motivo encontrado para o 20 % La-PZT.

TABELA 4.12 - Parâmetro de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos pós de Pr-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h.

Amostra	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$c/a$	Vol. da rede $/\text{Å}^3$	$D_m(101) / \text{nm}$
PZT	4,015	4,101	$1,025 \pm 0,006$	$66,0 \pm 0,3$	$17,1 \pm 1,3$
5%Pr-PZT	4,047	4,066	$1,005 \pm 0,003$	$66,9 \pm 0,3$	$11,3 \pm 1,9$
10%Pr-PZT	4,040	4,104	$1,016 \pm 0,005$	$67,0 \pm 0,7$	$11,3 \pm 0,9$

Nas amostras de Nd-PZT (TABELA 4.13), foi observado o mesmo problema para o fator de tetragonalidade a partir de 10 % de modificação. Além disso, ocorre o aumento do volume de rede, diminuição do fator de tetragonalidade e do valor de  $D_m$  (101) de modo semelhante em relação aos outros elementos modificantes.

TABELA 4.13 - Parâmetro de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos pós de Nd-PZT calcinados a 600 °C / 0,5 h.

Amostra	a /Å	c /Å	c/a	Vol. da rede /Å <sup>3</sup>	$D_m(101)$ /nm
PZT	4,015	4,101	1,025 ± 0,006	66,0 ± 0,3	17 ± 1
5%Nd-PZT	4,062	4,107	1,011 ± 0,006	67,8 ± 0,9	12 ± 2
10%Nd-PZT	4,034	4,127	1,023 ± 0,005	67,2 ± 0,3	10 ± 2
15%Nd-PZT	3,998	4,142	1,036 ± 0,009	66,2 ± 0,2	7 ± 1
20%Nd-PZT	4,034	4,121	1,022 ± 0,004	67,1 ± 1,0	10 ± 2

Ao analisar por espectroscopia de espalhamento Raman (FIGURA 4.12), é revelado o alargamento e diminuição de intensidade dos modos vibracionais à medida que aumenta a proporção de RE / Pb, o que mostra a diminuição de ordenamento da rede cristalina já esperado ao apresentar a diminuição do  $D_m$  (101), devido ao aumento do fragmento de sequência de átomos que se repetem ao longo da estrutura causado pela substituição dos íons  $Pb^{2+}$  com  $RE^{3+}$  no sítio A e pode surgir também vacâncias na estrutura para a compensação de carga. Para todos os elementos modificantes foi observada a mudança gradual da estrutura tetragonal para pseudocúbica. Este fato evidencia a imprecisão nos cálculos dos parâmetros de rede e o fator de estrutura para as amostras de RE-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h.

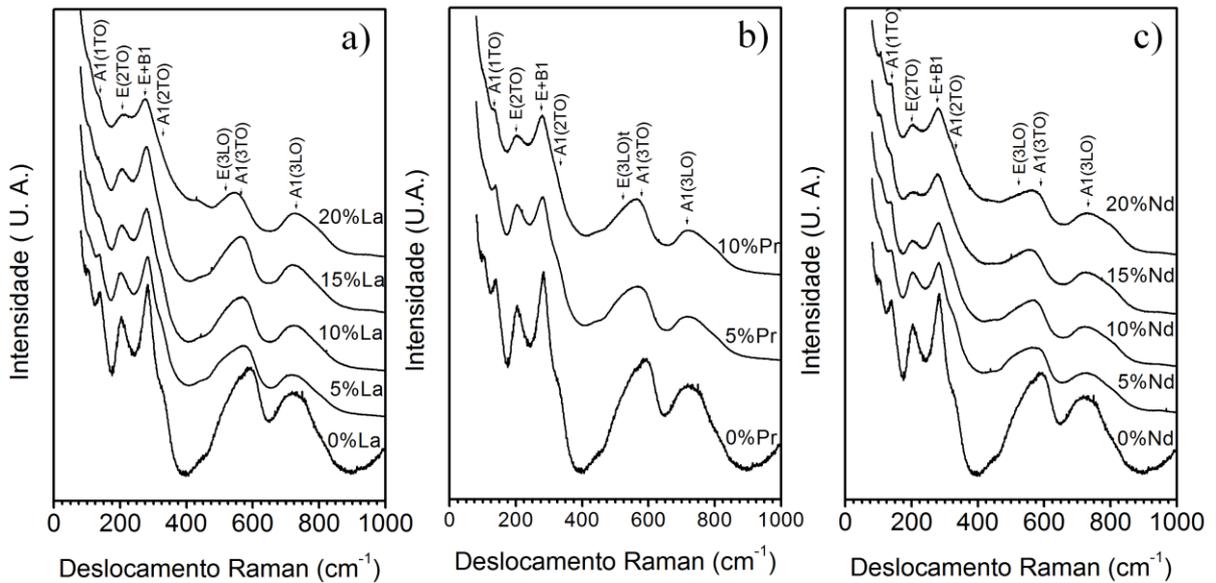


FIGURA 4. 12 - Espectro de espalhamento Raman das amostras de (a) La-, (b) Pr e (c) Nd-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h.

Nas imagens de MET das amostras de 5 % RE-PZT (FIGURA 4.13) observou-se grãos menos coalescidos e, conseqüentemente, mais homogêneos em comparação à imagem feita do PZT puro (FIGURA 4.4. b). É esperada uma densificação maior ao preparar seus respectivos corpos cerâmicos devido a esse fato. Além disso, o tamanho dos grãos não se alterou em relação ao PZT, o que não surpreendeu, visto que não havia muitas mudanças nos parâmetros estruturais.

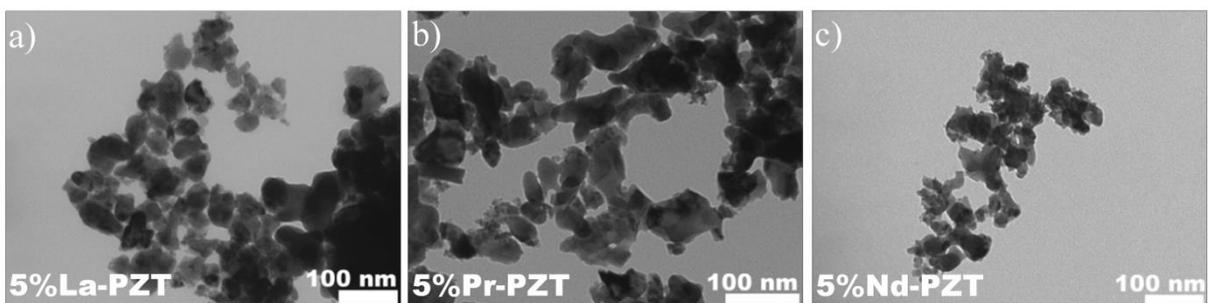


FIGURA 4. 13 - Imagens de MET das amostras em pó de (a) 5 % La- (b) 5 % Pr- e (c) 5 % Nd-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h.

Para as amostras com maiores modificações (FIGURA 4.14), o formato dos grãos apresentou-se mais heterogêneo em relação às modificações de 5 %, devido à sua maior coalescência e presença de fases secundárias de  $Zr_5Ti_7O_{24}$  na amostra de 20 % Nd-PZT e de  $PbO_2$  em todas as composições observadas nos padrões de raios X (FIGURA 4.11). Espera-se que para essas composições ocorra uma menor densificação em relação às modificações de 5 %.

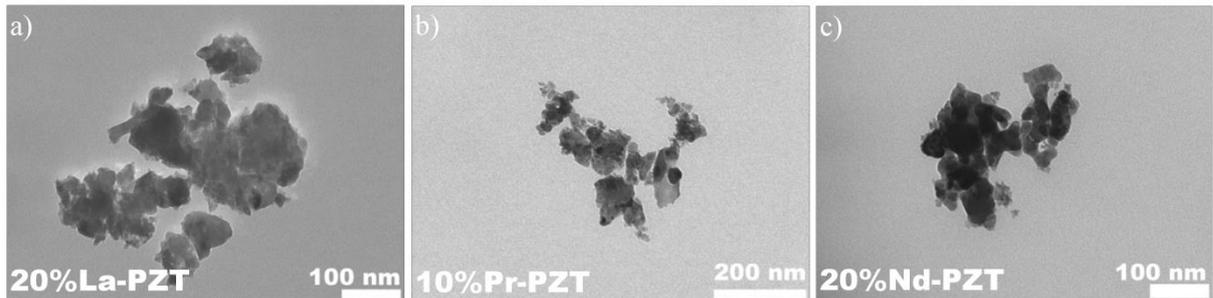


FIGURA 4. 14 - Imagens de MET das amostras em pó de (a) 20 % La- (b) 10 % Pr- e (c) 20% Nd-PZT calcinadas a 600 °C / 0,5 h.

Apesar da condição térmica a 600 °C / 0,5 h não ser ideal para a calcinação completa dos pós de Re-PZT, por não apresentarem estrutura monofásica para suas respectivas modificações, com presença constante de fases adicionais como o  $PbO_2$  cúbico, houve a continuidade da preparação dos corpos cerâmicos com o intuito de comparação com o PZT puro.

#### 4.5 - Caracterização dos Corpos Cerâmicos de RE-PZT

Os corpos cerâmicos de RE-PZT foram preparados em triplicata da mesma maneira que preparada para o de PZT puro. Utilização de seus respectivos pós calcinados a 600 °C / 0,5 h e sinterização em micro-ondas em três diferentes condições: 900 °C / 2 h, 1000 °C / 0,5 h e 1000 °C / 2 h.

### 4.5.1 - Difração de Raios X

A FIGURA 4.15 ilustra o padrão de raios X dos corpos cerâmicos de RE-PZT nas diferentes condições de sinterização e de seus respectivos pós de partida calcinados a 600 °C / 0,5 h. Houve um aumento da intensidade dos picos em comparação ao dos pós utilizados para a preparação dos corpos cerâmicos. Para 5 % La-PZT (FIGURA 4.15. a), observou-se que somente na condição a 1000 °C / 0,5 h houve o surgimento de uma única intensidade a 27° que pode pertencer ao La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na sua fase cúbica, de acordo com a ficha cristalográfica PDF# 65-3185. Esse fenômeno pode ter ocorrido com a ineficiência da entrada do La na rede cristalina em condições de fornecimento rápido de energia.

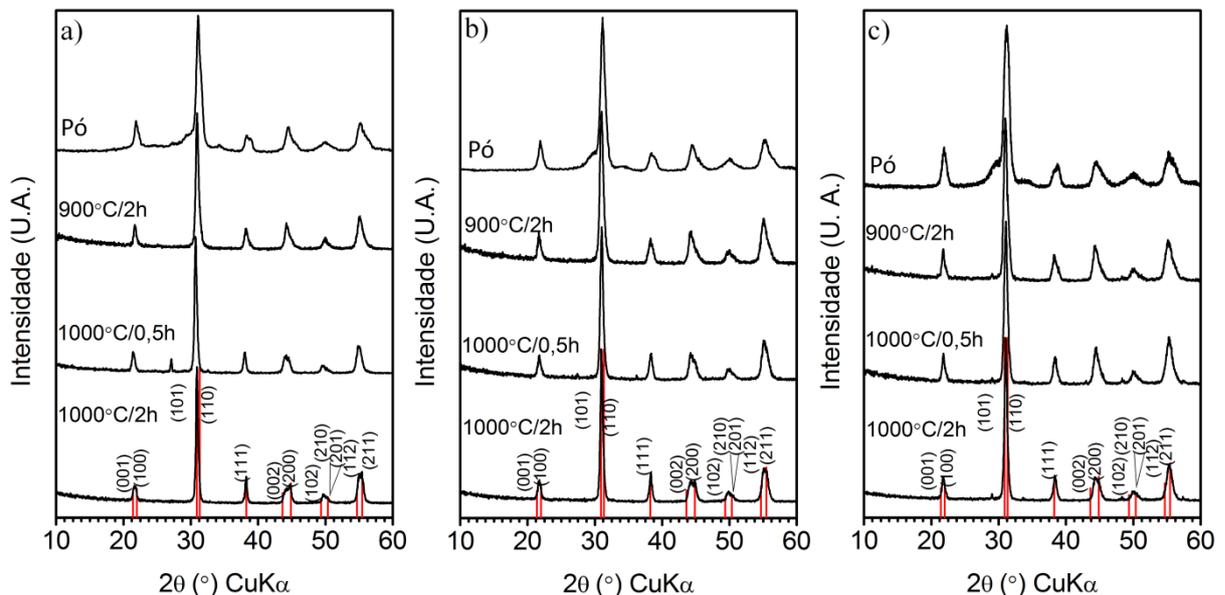


FIGURA 4. 15 - Padrão de raios X dos corpos cerâmicos de (a) 5 % La-, (b) 5 % Pr- e (c) 5 % Nd-PZT nas várias condições de sinterização.

Ao calcular o parâmetro de rede observa-se que, nos corpos cerâmicos de 5 % La-PZT (TABELA 4.14), o caráter tetragonal e o  $D_m$  (101) aumenta sem alteração do volume de rede à medida que há o aumento da temperatura e tempo de sinterização. Ao comparar os parâmetros de estrutura na condição de sinterização com a de calcinação a 900 °C / 2 h (TABELA 4.8),

percebeu-se valores semelhantes de volume de rede, porém um  $D_m$  (101) maior na condição de calcinação em relação à de sinterização, o mesmo comportamento observado nas amostras de PZT puro.

TABELA 4.14 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos corpos cerâmicos de 5 % La-PZT.

T /°C	t /h	a /Å	c /Å	c/a	Vol. da rede /Å <sup>3</sup>	$D_m(101)$ /nm
600	0,5	4,055	4,075	1,005 ± 0,003	67,3 ± 0,2	14,1 ± 1,4
900	2,0	4,075	4,093	1,004 ± 0,002	68,0 ± 0,1	16,5 ± 0,6
1000	0,5	4,063	4,097	1,008 ± 0,003	67,4 ± 0,6	18,9 ± 0,5
1000	2,0	4,056	4,103	1,012 ± 0,001	67,5 ± 0,2	20,8 ± 0,8

Ao verificar esses mesmos parâmetros para o 5 % Pr-PZT (TABELA 4.15), não ocorreu mudanças na estrutura cristalina, embora o  $D_m$  (101) tenha crescido à medida que foi sinterizado em temperatura e tempo maiores. Ao comparar os parâmetros de estrutura na condição de sinterização com a de calcinação a 900 °C / 2 h (TABELA 4.9), foi revelado semelhanças nos parâmetros estruturais, contudo o  $D_m$  (101) é maior na condição de calcinação em relação à de sinterização.

TABELA 4.15 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos corpos cerâmicos de 5 % Pr-PZT.

T /°C	t /h	a /Å	c /Å	c/a	Vol. da rede /Å <sup>3</sup>	$D_m(101)$ /nm
600	0,5	4,047	4,066	1,005 ± 0,003	66,9 ± 0,3	11,3 ± 1,9
900	2,0	4,048	4,094	1,010 ± 0,000	67,1 ± 0,2	13,3 ± 0,0
1000	0,5	4,049	4,069	1,007 ± 0,002	66,8 ± 0,4	16,8 ± 0,5
1000	2,0	4,048	4,092	1,011 ± 0,001	67,1 ± 0,1	18,7 ± 0,2

Para as amostras de 5 % Nd-PZT (TABELA 4.16), não ocorreu mudanças na estrutura cristalina, embora o  $D_m$  (101) tenha crescido à medida que há a sinterização em temperatura e tempo maiores. Ao comparar os parâmetros de estrutura na condição de sinterização com a de calcinação a

900 °C / 2 h (TABELA 4.10), foi revelado valores semelhantes em relação aos parâmetros estruturais.

TABELA 4.16 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos corpos cerâmicos de 5 % Nd-PZT.

T /°C	t/h	a /Å	c /Å	c/a	Vol. da rede /Å <sup>3</sup>	D <sub>m</sub> (101) /nm
600	0,5	4,062	4,107	1,011 ± 0,006	67,8 ± 0,9	11,9 ± 2,5
900	2,0	4,067	4,083	1,004 ± 0,002	67,5 ± 0,1	14,1 ± 0,3
1000	0,5	4,040	4,080	1,010 ± 0,003	66,6 ± 0,1	13,6 ± 0,5
1000	2,0	4,051	4,082	1,008 ± 0,001	67,0 ± 0,0	16,0 ± 0,4

Nos corpos cerâmicos preparados com RE-PZT com maiores modificações verificou-se, pelos resultados de DRX para a amostra com 10 % Pr-PZT (FIGURA 4.16. a), o desaparecimento dos picos indesejáveis de PbO<sub>2</sub> encontrados no padrão de DRX nos pós calcinados à 600 °C / 0,5. Para os corpos cerâmicos de 20 % Nd-PZT (FIGURA 4.16. b) a fase secundária ainda se manteve na amostra com menor intensidade de Zr<sub>5</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>24</sub> na sinterização a 900 °C / 2 h e de PbO<sub>2</sub> em todas as sinterizações realizadas a 1000 °C.

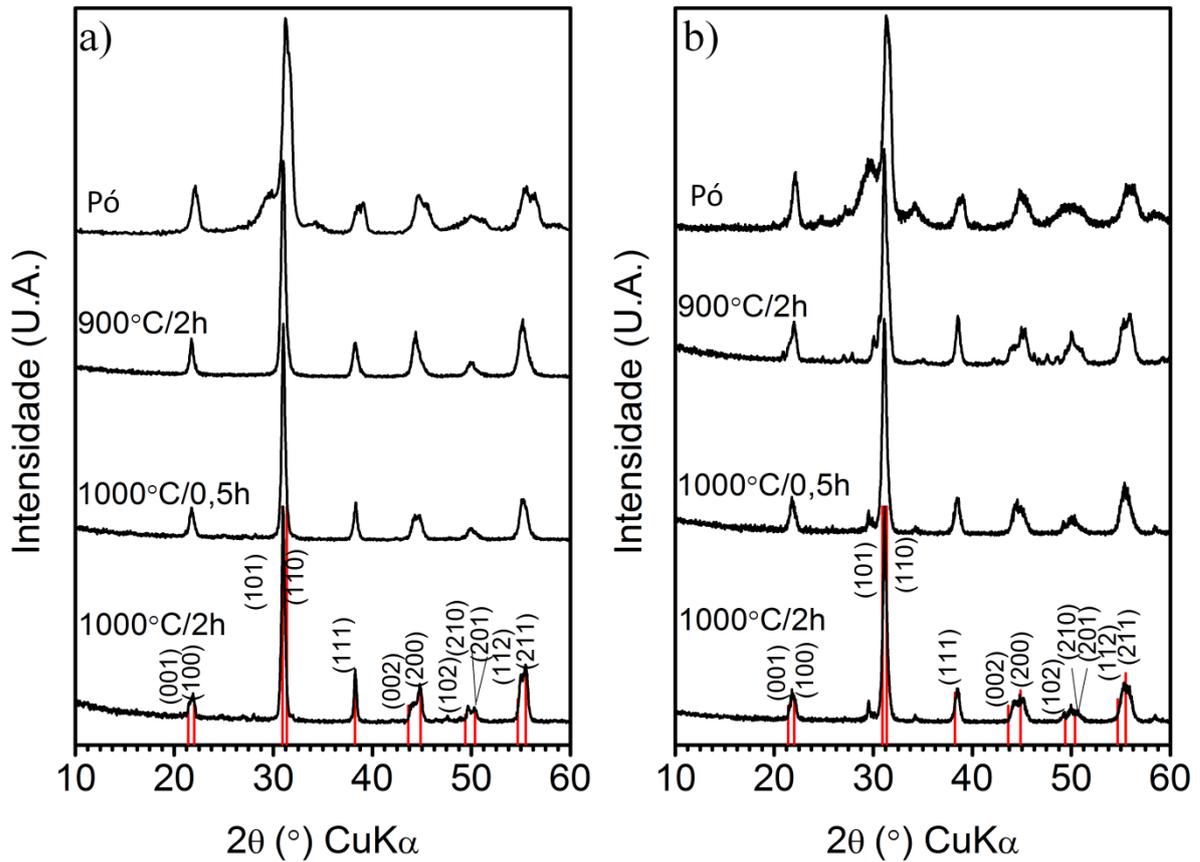


FIGURA 4. 16 - Padrão de raios X dos corpos cerâmicos (a) 10% Pr- e (b) 20% Nd-PZT sinterizados nas várias condições de sinterização.

Ao calcular os parâmetros estruturais, observa-se para os corpos cerâmicos de 10 % Pr-PZT (TABELA 4.17) o mesmo comportamento observado nas cerâmicas de 5 % Pr-PZT (TABELA 4.15). Os valores de fator de tetragonalidade e volume da rede são os mesmos nas diferentes condições de sinterização. No entanto, o tamanho de  $D_m$  (101) é maior nas amostras de maior modificação. Ao comparar os parâmetros de estrutura na condição de sinterização com a de calcinação a 900 °C / 2 h (TABELA 4.9), foi observado valores semelhantes dos parâmetros estruturais com uma pequena diminuição no  $D_m$  (101).

TABELA 4.17 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos corpos cerâmicos de 10 % Pr-PZT.

T /°C	t /h	a /Å	c /Å	c/a	Vol. da rede /Å <sup>3</sup>	D <sub>m</sub> (101) /nm
600	0,5	4,040	4,104	1,016 ± 0,005	67,0 ± 0,7	11,3 ± 0,9
900	2,0	4,069	4,084	1,004 ± 0,001	67,6 ± 0,2	16,8 ± 0,0
1000	0,5	4,055	4,089	1,008 ± 0,000	67,1 ± 0,1	20,3 ± 0,2
1000	2,0	4,045	4,104	1,015 ± 0,000	67,2 ± 0,1	21,0 ± 0,7

Para as amostras de 20 % Nd-PZT (TABELA 4.18), não foi observado grandes mudanças na diminuição do fator de tetragonalidade e aumento no D<sub>m</sub> (101) em relação ao do pó. Ao comparar os parâmetros de estrutura na condição de sinterização com a de calcinação a 900 °C / 2 h (TABELA 4.10), foi apresentado os mesmos valores dos parâmetros estruturais com um pequeno aumento no D<sub>m</sub> (101).

TABELA 4.18 - Parâmetros de rede e a ordem de coerência cristalográfica dos corpos cerâmicos de 20 % Nd-PZT.

T /°C	t /h	a /Å	c /Å	c/a	Vol. da rede /Å <sup>3</sup>	D <sub>m</sub> (101) /nm
600	0,5	4,034	4,121	1,022 ± 0,004	67,1 ± 1,0	9,8 ± 2,1
900	2,0	4,024	4,085	1,015 ± 0,005	66,2 ± 0,2	16,8 ± 0,0
1000	0,5	4,040	4,081	1,010 ± 0,001	66,6 ± 0,1	20,3 ± 0,2
1000	2,0	4,038	4,085	1,012 ± 0,001	66,6 ± 0,1	21,0 ± 0,7

#### 4.5.2 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

Em todos os espectros de espalhamento Raman dos corpos cerâmicos de 5 % RE-PZT (FIGURA 4.17) observou-se um aumento da intensidade esperada em comparação à do pó que foi gerado os mesmos, mas não foi observado diferenças entre eles, somente o surgimento de um sinal a ~870 cm<sup>-1</sup> na amostra de 5 % La-PZT sinterizada a 1000 °C / 0,5 h, que pode estar diretamente ligado à fase secundária encontrada nos resultados de DRX.

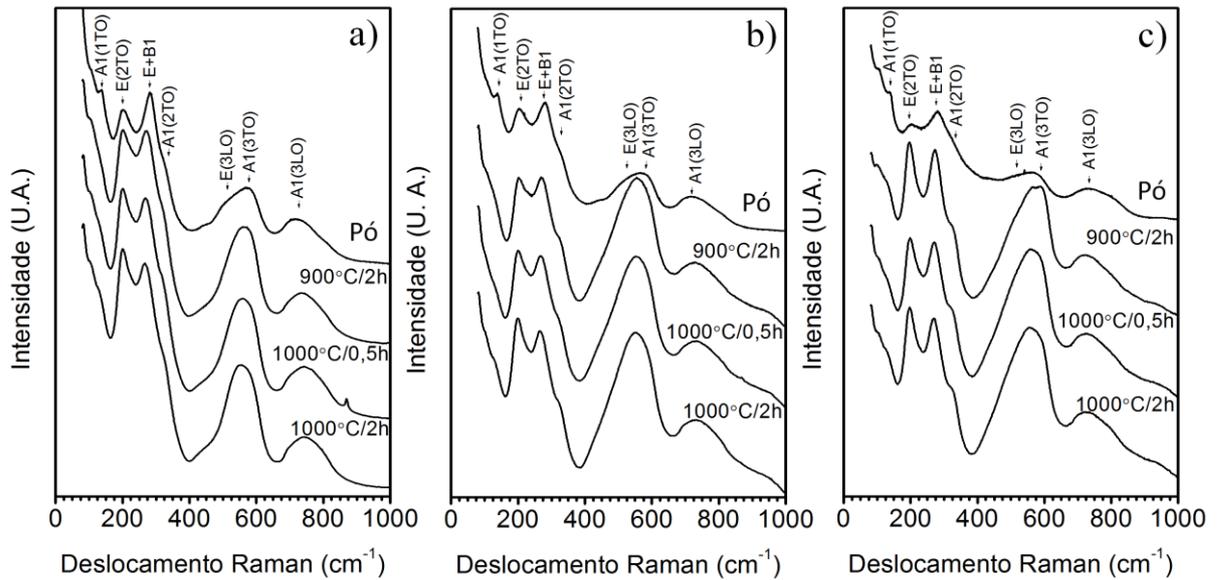


FIGURA 4. 17 - Espectro de deslocamento Raman dos corpos cerâmicos de (a) 5 % La-, (b) 5 % Pr- e (c) 5 % Nd-PZT nas várias condições de sinterização.

Para as amostras com maiores modificações de terras raras (FIGURA 4.18) também não foi observado alteração entre as diferentes condições de sinterização e o aumento da intensidade esperada em comparação à do pó que foi gerado os mesmos. Além disso, ao verificar os corpos cerâmicos de 20 % Nd-PZT o modo vibracional A1(2TO) é mais intenso que o de 10 % Pr-PZT, que representa a presença da estrutura tetragonal.

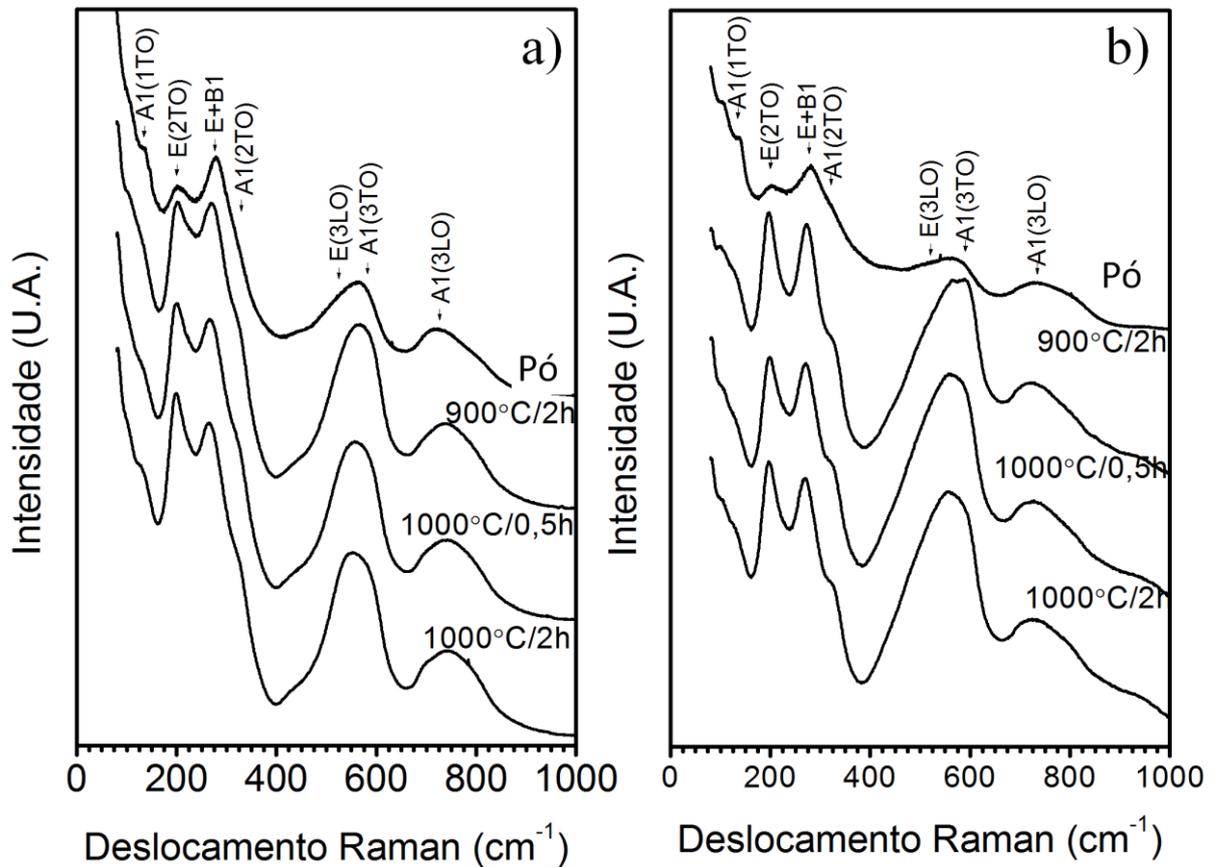


FIGURA 4. 18 - Espectro de deslocamento Raman dos corpos cerâmicos de (a) 10 % Pr- e (b) 20 % Nd-PZT nas várias condições de sinterização.

#### 4.5.3 - Densidade das Cerâmicas

Ao realizar o cálculo da densidade relativa dos corpos cerâmicos de 5 % RE-PZT (TABELA 4.19), observa-se uma boa densificação, sem alteração de densificação entre as condições de sinterização. Entretanto, a densificação não foi tão alta quanto ao do PZT puro que apresentou valores superiores a 98 %, comportamento este esperado, pois a condição de queima é ideal para o PZT e não para o RE-PZT, uma vez que a condição térmica ideal para a calcinação é intrínseco do material. Além disso, a modificação do PZT altera suas propriedades ferroelétricas, no que diminui o ciclo de histerese e absorverá uma energia menor das micro-ondas. Devido a isso, para melhorar a sinterização das amostras de RE-PZT necessitará de uma temperatura maior que a utilizada para

o PZT puro. Observa-se também uma tendência de diminuição da densidade relativa com o aumento do número atômico do elemento modificante.

TABELA 4.19 - Densidade relativa em % dos corpos cerâmicos de RE-PZT modificados a 5%.

T /°C	t /h	5 % La	5 % Pr	5 % Nd
1000	2,0	97,6 ± 1,3	96,2 ± 0,1	92,2 ± 0,6
1000	0,5	97,4 ± 2,7	97,2 ± 0,6	93,2 ± 0,6
900	2,0	96,6 ± 0,7	96,9 ± 1,9	92,5 ± 0,6

Para as maiores modificações (TABELA 4.20), os valores da densidade relativa também não se alteraram entre as diferentes condições de sinterização. Não se observou alteração na densificação ao aumentar a quantidade de modificante para os corpos cerâmicos de 10 % Pr-PZT, mas uma melhora para o 20 % Nd-PZT, entretanto essa variação pode ter influência devido a presença de fases secundárias.

TABELA 4.20 - Densidade relativa em % dos corpos cerâmicos de RE-PZT com modificação máxima.

T /°C	t /h	10 % Pr	20 % Nd
1000	2,0	97,0 ± 0,9	95,4 ± 2,8
1000	0,5	96,4 ± 0,3	95,5 ± 0,7
900	2,0	97,9 ± 0,0	97,4 ± 0,8

## 5 - Conclusões

O método OPM foi reprodutível para preparação de todas as amostras sintetizadas, mesmo para os pós que até então nunca haviam sido preparadas com esse método, como o Pr- e Nd-PZT onde permitiu a substituição dos elementos de terras raras com o chumbo no sítio A na rede cristalina de PZT em até 20 % para lantânio e neodímio e 10% para praseodímio. A condição 600 °C / 0,5 h foi a melhor encontrada para a calcinação dos pós nanométricos de PZT, em que obteve menores tamanho de partícula e formação de pescoços, cuja temperatura e tempo de queima são menores em relação ao que os outros autores normalmente utilizam. A melhor condição de queima refletiu em bons resultados na preparação dos corpos cerâmicos de PZT, no que refletiu em corpos cerâmicos com densidades relativas acima de 98 % em todas as condições de sinterização realizadas. Na modificação do PZT com RE houve alteração nas propriedades estruturais e morfológicas com perda do caráter tetragonal, contração da rede cristalina, desordenamento da posição atômica, o que tornou o octaedro de Zr/TiO<sub>6</sub> menos rígido e diminuição da ordem de coerência cristalográfica. No entanto, não foram observadas mudanças de tamanho de grãos nos diferentes tipos e proporções de modificação dos pós de PZT. A condição de calcinação a 600 °C / 0,5 h não foi ideal para os pós nanométricos de RE-PZT para maiores modificações. Esta condição forneceu energia insuficiente para a cristalização total, o que causou segregação de fases, como o PbO<sub>2</sub> e Zr<sub>5</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>24</sub>. Apesar da presença de fases secundárias no pós de RE-PZT, seus corpos cerâmicos apresentaram cerâmicas com densidades relativas acima de 92 %, valor menor que o PZT puro. Esta diminuição se deu devido à presença de vacâncias para a compensação de carga e menor absorção da energia das micro-ondas. Os dados estruturais dos pós calcinados a 900 °C / 2 h são os mesmos dos corpos cerâmicos sinterizados na mesma condição, contudo o D<sub>m</sub> (101) é maior para o corpo cerâmico, o que mostra a importância da pré-calcinação dos pós amorfos para o preparo dos corpos cerâmicos no que favorece na diminuição do D<sub>m</sub> (101).

## 6 - Referências Bibliográficas

- ABRAÃO, A. "Química e Tecnologia das Terras-raras". Série Tecnologia Mineral, 66. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994. 212 p.
- BOREASU, I. Structural, Electrical and Optical Properties of Ferroelectric Thin Films Based on PZT Compositions. Braga. Universidade do Minho, 2003. Tese de doutoramento, 177 p.
- 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.
- BURNS, G. & SCOTT, B. A. "Raman spectra of polycrystalline solids; application to the  $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  system". Phys. Rev. Lett., **25** : 17, 1970.
- BURNS, G. & SCOTT, B. A. "Lattice modes in ferroelectric perovskites:  $\text{PbTiO}_3$ ". Phys. Rev. B, **7** : 7, 1973.
- CAI, Y.; ZHANG, C. & FENG, Y. P. "Dielectric and lattice dynamics of  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ -type  $\text{TiO}_2$ : the role of soft phonon modes in pressure-induced phase transition to baddeleyite-type  $\text{TiO}_2$ ". Phys. Rev. B, **84** : 094107, 2011.
- CAMARGO, E. R.; BARRADO, 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, 2009.
- CAMARGO, E. R. & KAKIHANA, M. "Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder". Chem. Mater., **13** : 4 1181, 2001.
- CAMARGO, E. R.; POPA, M.; FRANTTI, J. & KAKIHANA, M. "Wet-chemical route for the preparation of lead zirconate: an amorphous carbon- and halide-free precursor synthesized by hydrogen peroxide based route". Chem. Mater., **13** : 3943, 2001.
- CAMARGO, E. R.; SOUZA, F.L. & LEITE, E. R. "Structural and electrical characterization of dense lead zirconate titanate ceramics synthesized by the oxidant-peroxo wet-chemical route". J. Appl. Phys., **96** : 4, 2004.
- CAO, G. Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications. London, Imperial College Press. University of Washington, 2004. 433 p.
- CHEN, J.; XING, X.; YU, R.; DENG, J.; LIU, G. "Microstructural characterization of sol-gel derived  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  ferroelectrics". J. Alloys Compd., **388** : 308, 2005.

CHING, Y. P. Grain Coalescence and Modeling of Nanosized Zirconia in Solid-State Sintering". Singapore. Department of Mechanical Engineering - National University of Singapore, 2009. Doctor thesis, 156 p.

DELUCA, M.; FUKUMURA, H.; TONARI, N.; CAPIANI, C.; HASUIKE, N.; KISODA, K.; GALASSI, C. & HARIMA, H. "Raman spectroscopic study of phase transitions in undoped morphotropic  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ". J. Raman Spectrosc., **42** : 488, 2011.

DOHERTY, R. D.; HUGHES, D. A.; HUMPHREYS, F. J.; JONAS, J. J.; JUUL JENSEN, D.; KASSNER, M. E.; KING, W. E.; MCNELLEY, T. R., MCQUEEN, H. J.; ROLLETT, A. D. "Current issues in recrystallization: a review". Mat. Sci. Eng. A-Struct., **238** : 219, 1997.

FAVORETTO, R.; NETO, W. B.; MASCARENHAS, Y. P.; EIRAS, J. A. & GARCIA, D. "Caracterização de cerâmicas ferroelétricas do sistema PLZT:WO<sub>3</sub> em função das condições de prensagem a quente". Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Curitiba-PR, 2004.

FOSTER, C. M.; LI, Z.; GRIMSDITCH, M.; CHAN, S.-K. & LAM, D. J. "Anharmonicity of the lowest-frequency  $A_1(\text{TO})$  phonon in  $\text{PbTiO}_3$ ". Phys. Rev. B, **48** : 14, 1993.

FRANTTI, J. "Notes of the recent structural studies on lead zirconate titanate". J. Phys. Chem. B, **112** : 21, 2008.

FRANTTI, J.; FUJIOKA, Y.; PURETZKY, A.; XIE, Y.; YE, Z.-G. & GLAZER, A. M. "A statistical model approximation for perovskite solid-solutions: a Raman study of lead-zirconate-titanate single crystal". J. Appl. Phys., **113** : 174104, 2013.

FRANTTI, J. & LANTTO, V. "Raman studies between 11 and 300 K of the effects of Nd additive in ferroelectric lead-titanate ceramics". Phys. Rev. B, **54** : 17, 1996.

FRANTTI, J. & LANTTO, V. "Structural studies of Nd-modified lead zirconate titanate ceramics between 11 and 680 K at the morphotropic phase boundary". Phys. Rev. B, **56** : 1, 1997.

FRANTTI, J.; LAPPALAINEN, J., LANTTO, V.; NISHIO, S. & KAKIHANA M. "Comment on "Monoclinic phase of  $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$  ceramics: Raman and phenological thermodynamic studies"". Phys. Rev. B, **63** : 176102, 2001.

GONÇALVES, M. D. Perovskitas Baseadas no PZT e PLZT Sinterizadas Usando o Método dos Complexos Oxidantes de Peróxido (OPM). São Carlos - SP, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado, 83 p.

GOUVÊA, D. & CASTRO, H. R. "Sintering: the role of interface energies". *Appl. Surf. Sci.*, **217** : 194, 2003.

GOUVÊA, D. "Influência das energias de superfícies e interfaces na densificação durante a sinterização - um modelo geométrico". *Cerâmica*, **50** : 81, 2004.

GUARANY, C. A. Estudo de Transições de Fases Estruturais nos Sistemas PZT e PMN-PT por Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia de Impedância. Bauru - SP, Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais – UNESP, 2009. Tese de Doutorado, 150 p.

HAERTLING, G. H. "Ferroelectric Ceramics: History and Technology". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** : 4, 1999.

HARDTL, K. H. & HENNINGS, D. "Distribution of A-Site and B-Site vacancies in (Pb,La)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** : 5, 1972.

JAFFE, B.; COOK, W. R. & JAFFE, H. "Piezoelectric Ceramics". Academic Press, 1971. London.

JENKINS, R. & SNYDER, R. L. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, John Wiley, 1996. 403 p.

JENKINS, R. X-Ray Techniques: Overview. Encyclopedia of Analytical Chemistry. R. A. Meyers Ed. Chichester, John Wiley & Sons Ltd, 2000. p. 13269-13288.

KAKIHANA, M.; KOBAYASHI, M.; TOMITA, K. & PETRYKIN, V. "Application of water-soluble titanium complexes as precursor for synthesis of titanium-containing oxides via aqueous solution processes". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83** : 11, 2010.

KONG, L. B.; ZHU, W. & TAN, O. K. "Preparation and characterization of Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> ceramics from high-energy ball milling powders". *Mater. Lett.*, **42** : 232, 2000.

KORNEV, I. A.; BELLAICHE, L.; JANOLIN, P.-E.; DKHIL, B. & SUARD, E. "Phase diagram of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> solid solutions from first principles". *Phys. Rev. Lett.* **97** : 157601, 2006.

LIMA, K. C. V.; SOUZA FILHO, A. G.; AYALA, A. P.; MENDES FILHO, J.; FREIRE, P. T. C.; MELO, F. E. A.; ARAÚJO, E. B. & EIRAS, J. A. "Raman study of morphotropic phase boundary in PbZr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> at low temperatures". *Phys. Rev. B*, **63** : 184105, 2001.

MACHADO, A. S. Quantificação do Teor de Char e Finos de Coque no Pó de Balão de Alto-Forno por Difração de Raios X. Porto Alegre - RS, Programa de

Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-UFRGS, 2011. Dissertação de Mestrado.

MAJUMDER, S. B.; ROY, B.; KATIYAR, R. S. & KRUPANIDHI, S. B. "Effect of neodymium (Nd) doping on the dielectric and ferroelectric characteristics of sol-gel derived lead zirconate titanate (53/47) thin films". *J. Appl. Phys.*, **90** : 2975, 2001.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M. & KIMINAMI, R. H. G. A. "Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais". *Cerâmica*, **53** : 1, 2007.

MESQUITA, A. Síntese e Caracterização Estrutural e Dielétrica de Compostos Ferroelétricos  $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$  (R = La, Ba). São Carlos - SP, Programa de Pós-graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais – USP, 2011. Tese de doutorado, 185 p.

NOHEDA, B.; COX, D. E.; SHIRANE, G.; GUO, R.; JONES, B. & CROSS, L. E. "Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ". *Phys. Rev. B* **63** : 014103, 2000.

PANDEY, D.; SINGH, A. K. & BAIK, S. "Stability of ferroic phases in the highly piezoelectric  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics". *Acta Crystallogr. A*, **64** : 192, 2007.

PANG, L.-X.; WANG, H.; ZHOU, D. & YAO, X. "Raman spectroscopy and microwave dielectric properties of  $Zr_{1-x}(Li_{1/4}Nb_{3/4})_xTiO_4$  ceramics". *Jpn. J. Appl. Phys.* **48** : 051403, 2009.

PDUNGSAP, L.; UDOMKAN, N.; BOONYUEN, S. & WINOTAI, P. "Optimized conditions for fabrication of La-dopant in PZT ceramics". *Sensor. Actuat. A-Phys.*, **122** : 250, 2005.

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, 2010.

PINTO, A. H.; SOUZA, F. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & CAMARGO, E. R. "Structural and dielectric characterization of praseodymium-modified lead titanate ceramics synthesized by the OPM route". *Mater. Chem. Phys.*, **130** : 259, 2011.

SANTOS GUERRA, J. de los; BARRANCO, P.; CALDERÓN, F.; GARCIA, D. & EIRAS, J. A. "Substituição do  $Pb^{2+}$  por  $La^{3+}$  na rede cristalina do sistema ferroelétrico PZT (53/47): influência nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas". *Cerâmica*, **51** : 19, 2005.

- SANTOS, M. C. C. dos. *Processamento e Características Piezelétricas de Cerâmicas Utilizadas em Transdutores Eletroacústicos*. Rio de Janeiro - RJ, Programa de Pós-Graduação de Engenharia – UFRJ, 2005. Tese de Mestrado, 158 p.
- SCHMIDT, W. *Materiais Elétricos: Isolantes e Magnéticos*. 2<sup>a</sup> ed. Vol. 2. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1986. 166 p.
- SHARMA, P. K.; OUNAIES, Z.; VARADAN, V. V. & VARADAN, V. K. "Dielectric and piezoelectric properties of microwave sintered PZT". *Smart Mater. Struct.*, **10** : 878, 2001.
- SHARMA, S.; SINGH, R., GOEL, T. C. & CHANDRA, S. "Synthesis, structural and electrical properties of La modified PZT system". *Comp. Mater. Sci.*, **37** : 86, 2006.
- SHI, J. L. "Relations between coarsening and densification and mass transport path in solid-state sintering of ceramics: model analysis". *J. Mater. Res.*, **14** : 4 1378, 1999a.
- SHI, J. L. "Thermodynamics and densification kinetics in solid-state sintering of ceramics". *J. Mater. Res.* **14** : 4 1398, 1999b.
- SURYANARAYANA, C. & NORTON, M. G. *X-ray diffraction: A practical approach*. New York, Plenum Press, 1998. 273 p.
- TING, L.; JUNHONG, L.; WENLONG, D.; CHENYANG, X. & WENLONG Z. "Raman scattering studies on PZT thin films for trigonal-tetragonal phase transition". *J. Semiconductors*, **30** : 8, 2009.
- UDOMKAN, N.; LIMSUWAN, P. & TUNKASIRI, T. "Effect of rare-earth (RE = La, Nd, Ce and Gd) doping on the piezoelectric of PZT (52:48) ceramics". *Int. J. Mod. Phys. B*, **21** : 26, 2007.
- VARGAS, R. A.; CHIBA, R.; ANDREOLI, M. & SEO, E. S. M. "Síntese e caracterização dos pós de  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  e  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ". *Revista Matéria*, **12** : 1, 2007.
- VENKATA RAMANA, M.; ROOPAS KIRAN, S.; RAMAMANO HAR REDDY, N.; SIVA KUMAR, K. V.; MURTHY, V. R. K. & MURTY, B. S. "Investigation and characterization of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  nanocrystalline ferroelectric ceramics: by conventional and microwave sintering methods". *Mater. Chem. Phys.*, **126** : 295, 2011.
- WAKAI, F. & ALDINGER, F. "Equilibrium configuration of particles in sintering under constraint". *Acta Mater.*, **51** : 641, 2003.

YUAN, F.; GAO, F.; WANG, K. F.; DONG, S.; WANG, Y. & LIU, J.-M.  
"Effect of Pr doping on ferroelectric behaviors of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ ". *Int. J. Mod. Phys. B*, **22** : 13 2071, 2008.