

# **UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

## **Processamento e Caracterização de Cerâmicas Eletro-ópticas do sistema ferroelétrico ( $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x$ ) $\text{TiO}_3$**

**Fernando Andrés Londoño Badillo**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

São Carlos - Agosto de 2006

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

L847pc

Londoño Badillo, Fernando Andrés.

Processamento e caracterização de cerâmicas eletro-  
ópticas do sistema ferroelétrico  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  / Fernando  
Andrés Londoño Badillo. -- São Carlos : UFSCar, 2007.  
116 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2006.

1. Física da matéria condensada. 2. Cerâmica  
ferroelétricas. 3. Ferroelétricos. 4. Cerâmica 5. Eletroótica. I.  
Título.

CDD: 530.41 (20<sup>a</sup>)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

ATA DA 97ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

MESTRANDO: **Fernando Andrés Londoño Badillo**  
 DATA: 04/08/2006  
 HORÁRIO: 14:00 h  
 LOCAL: Sala de Seminários "Jorge André Swieca"  
 TÍTULO: *Processamento e Caracterização de Cerâmicas Eletro-Óticas do Sistema Ferroelétrico  $Pb_{1-x}La_xTiO_3$*

**BANCA EXAMINADORA:**

Profa. Dra. Ducinei Garcia (orientadora) - Presidente - DF/UFSCar  
 Profa. Dra. Odila Florêncio - Membro - DF/UFSCar  
 Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro - Membro - IFSC/USP

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do artigo 25 do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, para **Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado** sob o título "*Processamento e Caracterização de Cerâmicas Eletro-Óticas do Sistema Ferroelétrico  $Pb_{1-x}La_xTiO_3$* " do(a) candidato(a) **Fernando Andrés Londoño Badillo**. A sessão foi aberta pelo(a) Presidente da Banca Examinadora – Profa. Dra. Ducinei Garcia. Após a explanação do(a) candidato(a), o(a) presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta para atribuição dos conceitos, os quais transcreeveram:

Profa. Dra. Ducinei Garcia conceito = A  
 Profa. Dra. Odila Florêncio conceito = A  
 Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro conceito = A

De acordo com o parágrafo 1º do artigo 26 do Regimento Interno do PPG-FIS, o(a) candidato(a) foi considerado(a) aprovado(a) com o conceito: A.

Encerrada a sessão secreta, o(a) presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão, e para constar, eu, Benedito Wilson de Oliveira, Secretário do PPG-FIS, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os membros da Banca Examinadora.

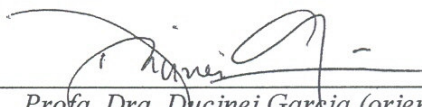
Profa. Dra. Ducinei Garcia  
Presidente  
 Profa. Dra. Odila Florêncio  
Membro  
 Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro  
Membro  
 Benedito Wilson de Oliveira  
Secretário do PPG-FIS

FERNANDO ANDRÉS LONDOÑO BADILLO

Dissertação de Mestrado submetida à  
Coordenação do Programa de Pós-  
Graduação em Física, da Universidade  
Federal de São Carlos, como requisito  
parcial para a obtenção do título de  
Mestre em Física.

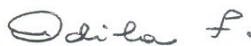
Aprovado em: 04/08/2006.

BANCA EXAMINADORA



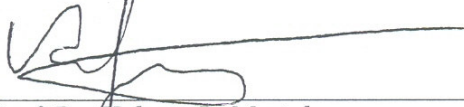
---

*Profa. Dra. Ducinei Garcia (orientadora)*  
*Universidade Federal de São Carlos – DF/UFSCar*



---

*Profa. Dra. Odila Florêncio*  
*Universidade Federal de São Carlos – DF/UFSCar*



---

*Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro*  
*Universidade de São Paulo – IFSC/USP*

Dedico este trabalho a Deus, “quem se manifesta em cada momento de minha vida”. Aos meus pais (Edith e Heraclio), irmã (Nanis) e irmão (Pipe).

À Diana (Esposita) pelo apoio, confiança e amor.

“Il y a à parier que toute idée publique, toute convention reçue, est une sottise, car elle a convenu au plus grand nombre”. Chamfort.

“Pode-se apostar que qualquer idéia pública, qualquer convenção social aceita, é bobagem, porque conveio ao maior número”. Chamfort

## AGRADECIMENTOS

A Deus por manifestar-se em cada momento de minha vida.

À Diana pelo amor, paciência e apoio.

À professora Ducinei Garcia pela amizade, orientação neste trabalho e pela formação acadêmica que me foi dada.

À professora Claudia pelo seu constante apoio, carinho, amizade desde que me orientou na graduação.

Ao professor José Antonio Eiras por suas sugestões e por seus ensinamentos.

Ao grupo de Cristalografia da USP São Carlos, especialmente à professora Yvonne P. Mascarenhas, pela permissão no uso do laboratório de difração de raios X, e ao Sr. José Lopes da Rocha pela realização dos ensaios.

À Gi, Danny, Esmeralda (minha madrinha), Washington e Edith, que acolheram a Diana e a mim como membros de sua família, aqui no Brasil.

Ao Sr. Francisco José Picon que tanto me auxiliou no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (Wagner, Ériton, James, Heinstein, Thalita, Mané, Pepe, Michel, Érica, Alina, Danilo, Fábio, Ricardo, Robson, Luiz Otávio, Rafael, Greice, Lauro e Roman).

Aos professores do departamento de Física da UFSCar que participaram de minha formação acadêmica.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho, entre eles, professora Sonia Gaona (sem sua ajuda eu não estaria no Brasil), meu amigo Jesús Vega, Bruno, Terezinha, Andrei, Wilson... Mencionar todos eles, não seria

possível, não só por ser uma lista extensa, mas também pelo risco de esquecer alguém involuntariamente. Por isso, peço desculpas àqueles que não foram nominalmente lembrados. As contribuições de cada uma, embora de forma diferente, foram imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Finalmente à CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O sistema ferroelétrico titanato de chumbo modificado com lantânio (ou PLT) encontra-se entre os mais conhecidos com estrutura perovskita. Sabe-se, também, por um único trabalho na literatura, que corpos cerâmicos de PLT em composições específicas e preparados adequadamente podem apresentar transparência. Contudo uma análise quantitativa, ou mesmo qualitativa de suas características eletro-ópticas ainda não foi realizada. Por isso, neste trabalho propôs-se a preparação de cerâmicas de PLT para a caracterização e análise da influencia da concentração de lantânio e das condições de processamento em suas propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas, ferroelétricas, ópticas e eletro-ópticas.

Este trabalho utilizou o processo de síntese por reação de estado sólido na obtenção de pós cerâmicos do sistema ferroelétrico de titanato de chumbo modificado com lantânio, utilizando a fórmula nominal  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , com  $0,18 \leq x \leq 0,23$ . Corpos cerâmicos foram densificados pela técnica de prensagem uniaxial a quente, tratamentos térmicos, em forno convencional em atmosfera de  $\text{O}_2$  e  $\text{PbO}$ , foram utilizados para melhora do grau de transmitância das amostras.

Com a análise por difração de raios X observou-se a formação de fase perovskita com simetria tetragonal como majoritária, nos pós com pouca variação do fator de tetragonalidade em função da concentração de lantânio. Para as cerâmicas densificadas, encontrou-se a fase perovskita com simetria tetragonal e uma diminuição acentuada do fator de tetragonalidade com o aumento da concentração de lantânio.

O tamanho médio de grão dos corpos cerâmicos aumentou linearmente com a concentração de lantânio, apresentando dependência distinta para cada composição em relação ao tempo de tratamento térmico.

As propriedades dielétricas e ferroelétricas foram fortemente afetadas pela alta condutividade apresentada pelos corpos cerâmicos densificados com menos de 20h de tratamento térmico. Tal condutividade, assim como a opacidade e a cor avermelhada observada nas amostras, foi associada à presença da fase de  $\text{PbO}$  em forma amorfa nos contornos de grão. Contudo altos valores de transmitância na região do visível e infravermelho próximo e menores perdas dielétricas em baixas frequências puderam ser observadas em amostras com tratamento térmico de 20h, dependendo da concentração de lantânio. Para  $x=0,23$ , a mais alta concentração de



La analisada, os corpos cerâmicos tratados termicamente apresentaram uma redução na transmitância provavelmente devido ao efeito de espalhamento de luz de fases ricas em lantânio precipitado nos contornos de grão (embora não detectadas por difração de raios X).

Pela primeira vez, os coeficientes eletro-ópticos de cerâmicas de PLT puderam ser estimados. Os resultados obtidos mostraram a importância de tratamento térmico pós-prensagem a quente e da concentração de lantânio na obtenção corpos cerâmicos de PLT transparentes com propriedades estruturais, microestruturais, elétricas e ópticas adequadas a aplicações tecnológicas.

## ABSTRACT

The ferroelectric titanate of lead modified with Lanthanum metal system (or PLT) is the most studied of the perovskite structure. It is known that ceramic bodies with specify compositions and adequately chemical preparations can present transparency. However, a quantitative or qualitative analysis of its electro-optics characteristics was not carried through. Therefore, in this work it was ceramic preparation of PLT and the characterization and analysis of concentration of Lanthanum metal and the conditions of processing influence in its microstructural, dielectric, ferroelectrics, optic, structural and electro-optics properties.

In this work the solid state was used in the obtained of PLT, using the nominal formula  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , with  $0.18 \leq x \leq 0.23$ . Ceramic bodies had been firing by the uniaxial Hot Pressing technique. Heat treatments in conventional oven under  $\text{O}_2$  and  $\text{PbO}$  atmosphere, had been used for the improvement of the transmittance of the samples.

In the DRX analysis it was observed formation of perovskite phase with tetragonal symmetry as principal in the powder with little variation of the tetragonalidade factor in function of the Lanthanum metal concentration. For the densified ceramics, it was meet perovskite phase with tetragonal symmetry and an reduction of the tetragonalidade factor of with the increase of the Lanthanum metal concentration.

The grain average size of the ceramic bodies linearly increased with the Lanthanum metal concentration, presenting distinct dependence for each composition in relation to the heat treatment.

The dielectric and ferroelectrics properties had been affected by the high conductivity presented for the ceramic bodies with less than 20h of thermal treatment. Such conductivity, as well as the opacity and the yellow color observed in the samples, was associated with the presence of the phase  $\text{PbO}$  in the grain boundaries. However, high values of transmittance in the next infra-red and visible region and less dielectric losses in low frequencies could have been observed in samples with 20h thermal treatment, depending on the Lanthanum metal concentration. For  $x=0.23$ , the highest concentration of analyzed La, the ceramic bodies thermal treatments presented a reduction in the transmittance, probably due

to the effect of light scattering of rich Lanthanum metal phases precipitated in the grain boundaries (even though it was not detected for DRX).

For the first time, the electro-optic coefficients could have been considered for PLT ceramics. The results had shown the importance of thermal treatment after-hot pressing and the concentration of Lanthanum metal in the obtaining of the transparent ceramic bodies with structural, microstructural, electric and optic properties adjusted for the technological applications.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- 1. Curva de histerese ferroelétrica, típica para materiais ferroelétricos. $P_s$ é a polarização de saturação, $P_r$ é a polarização remanescente e $E_c$ é o campo coercitivo.....	5
Figura 2.2- 1. Estrutura perovskita ( $ABO_3$ ) ideal, com simetria cúbica, em ( $T > T_C$ ). .....	7
Figura 2.3- 1. Diagrama de fases do PLZT à temperatura ambiente(16). As regiões no diagrama representam diferentes fases com estrutura perovskita. FERomb, ferroelétrica romboédrica; AFE, antiferroelétrica; SFE, ferroelétrica que apresenta histerese ferroelétrica tipo slim loop; FEtet, ferroelétrica tetragonal; e PE, paraelétrica. A é uma região com maior presença de efeito Kerr, B, com maior presença de efeito Pockels.....	10
Figura 2.3- 2. Reflexões múltiplas nas interfaces ar/material/ar, resultando em uma transmissão total de 69%, quando se considera material com índice de refração 2,5, como é o caso das cerâmicas ferroelétricas de PLZT(23). .....	13
Figura 2.3- 3. Diagrama de fases parcial do sistema PbO-TiO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (28).	16
Figura 2.3- 4. Transmitância óptica para cerâmicas ferroelétricas do sistema PLT, com fórmula nominal $(Pb_{1-x}La_x)TiO_3$ segundo Yamamoto e colaboradores(10). Os fatores de tetragonalidade, $c/a$ , 1,018, 1,016 e 1,010 referem-se às composições $x=0,16, 0,18$ e $0,20$ , respectivamente.....	17
Figura 3.2- 1. Fluxograma do procedimento seguido para a obtenção e caracterização de cerâmicas de titanato de chumbo modificado com lantânio (PLT). .....	27
Figura 3.3- 1. Representação esquemática do sistema de prensagem uniaxial a quente, utilizada neste trabalho.....	30
Figura 3.3- 2. Representação esquemática do processo de densificação por prensagem uniaxial a quente dos corpos cerâmicos de PLT. A linha continua indica o tempo no qual é mantida a atmosfera de oxigênio.....	31
Figura 3.3- 3. Representação esquemática da montagem experimental com controle de atmosfera de PbO, utilizada nos tratamentos térmicos dos corpos cerâmicos de PLT, após prensagem a quente.....	32
Figura 3.3- 4. Representação esquemática das condições utilizadas nos tratamentos térmicos após prensagem a quente dos corpos cerâmicos de PLT.....	33
Figura 3.7- 1. Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização elétrica dos corpos cerâmicos de PLT.....	37

- Figura 3.8- 1. Representação esquemática, baseada no circuito proposto por Sawyer-Tower, para a caracterização ferroelétrica dos corpos cerâmicos de PLT. ....39
- Figura 3.10- 1. Representação esquemática do retardo de fase óptica gerado pela aplicação de um campo elétrico externo em uma cerâmica ferroelétrica transparente na configuração de efeito eletro-óptico transversal(1). Em particular a situação representa um atraso de fase de  $180^\circ$ . ....40
- Figura 3.10- 2. Representação esquemática do sistema utilizado para medir o efeito eletro-óptico transversal nos corpos cerâmicos de PLT. ....43
- Figura 4.1- 1. Padrões de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos pós calcinados de PLT, para as diferentes concentrações de lantânio. A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria tetragonal análoga ao do  $\text{PbTiO}_3$  (JCPDS ficha # 060452). ....45
- Figura 4.2- 1. Micrografias representativas dos pós de PLT, calcinados a  $850^\circ \text{C}/3\text{h}$ . ....47
- Figura 4.3- 1. Padrões de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PLT, densificados por prensagem a quente. ....48
- Figura 4.3- 2 Parâmetros de rede, a e c, dos corpos cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  densificados por prensagem a quente. Os parâmetros foram calculados a partir dos dados obtidos pelos perfis de DRX da figura 4.3-1. As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos e as barras representam o desvio padrão de cada parâmetro. ....49
- Figura 4.3- 3. Fator de tetragonalidade  $c/a$ , para as cerâmicas de PLT densificadas por prensagem uniaxial a quente. As linhas contínua e pontilhada representam as regressões lineares dos dados obtidos neste trabalho e dos obtidos por Yamamoto e colaboradores(10), respectivamente. ....50
- Figura 4.4- 1. Densidade ideal,  $\rho_{i1}$  e  $\rho_{i2}$ , e aparente,  $\rho_a$ , para os corpos cerâmicos de PLT em função da concentração de lantânio.  $\rho_{i1}$  e  $\rho_{i2}$  são, respectivamente, os valores para a densidade ideal assumindo vacâncias nos sítios A e nos sítios B, da perovskita  $\text{ABO}_3$ , calculadas a partir das fórmulas 2.3-4 e 2.3-5, e dos volumes molares obtidos a partir da análise estrutural. ....52
- Figura 4.5- 1. Micrografias das superfície polida e atacadas termicamente (à esquerda) e de fratura (à direita) das cerâmicas PLT18, PLT19 e PLT20 densificadas por prensagem uniaxial a quente, e obtidas após o primeiro tratamento térmico (TT1). ....54
- Figura 4.5- 2. Micrografias das superfície polida e atacadas termicamente (à esquerda) e de fratura (à direita) das cerâmicas PLT21, PLT22 e PLT23 densificadas por prensagem uniaxial a quente, e obtidas após o primeiro tratamento térmico (TT1). ....55

- Figura 4.5- 3. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente (à esquerda) e de fratura (à direita) das cerâmicas PLT18, PLT19 e PLT20, densificadas por prensagem uniaxial a quente, e obtidas após o terceiro tratamento térmico (TT3). ..... 56
- Figura 4.5- 4. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente (à esquerda) e de fratura (à direita) das cerâmicas PLT21, PLT22 e PLT23, densificadas por prensagem uniaxial a quente, e obtidas após o terceiro tratamento térmico (TT3). ..... 57
- Figura 4.5- 5. Tamanho médio de grão em função da concentração de lantânio para os diferentes tratamentos térmicos (TT1, TT2 e TT3), após densificação por prensagem a quente. As barras representam a dispersão da distribuição do tamanho de grão e, a linha pontilhada, ajuste linear. .... 58
- Figura 4.6- 1. Parte real,  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$ , da permissividade elétrica relativa em função da temperatura, em 1 kHz, para as cerâmicas de PLT prensadas uniaxialmente a quente, após os tratamentos térmicos TT1 e TT3. .... 60
- Figura 4.6- 2. Partes real,  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$ , da permissividade elétrica relativa, em função da temperatura, para as frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz, para os corpos cerâmicos de PLT18, PLT19 e PLT20, após o tratamento térmico TT3. .... 62
- Figura 4.6- 3. Partes real,  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$ , da permissividade elétrica relativa, em função da temperatura, para as frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz, para os corpos cerâmicos de PLT21, PLT22 e PLT23, após o tratamento térmico TT3. .... 63
- Figura 4.6- 4. Parte real,  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$ , da permissividade elétrica relativa em função da temperatura, em 1 kHz, para os corpos cerâmicos de PLT, obtidos após o tratamento térmico TT3. .... 64
- Figura 4.6- 5. Temperatura,  $T_m$  (na qual ocorre o máximo de permissividade elétrica relativa), em função da concentração de lantânio, para os corpos cerâmicos de PLT (após tratamento térmico TT3). Na figura a linha contínua indica o ajuste linear para os pontos experimentais deste trabalho e, a linha tracejada, o ajuste para os da referência (10). .... 65
- Figura 4.6- 6. Temperatura  $T_m$  (na qual ocorre o máximo de permissividade elétrica relativa), em função do fator de tetragonalidade, para os corpos cerâmicos de PLT (após tratamento térmico TT3). A linha contínua indica o ajuste linear para os pontos experimentais deste trabalho e, a tracejada, o ajuste para os da referência (10). 66
- Figura 4.7- 1. Curvas de histerese ferroelétrica para cerâmicas de PLT, prensadas uniaxialmente a quente e obtidas após TT3. Medidas realizadas a temperatura ambiente, em 1Hz. .... 69

- Figura 4.8- 1. Exemplo típico de uma cerâmica ferroelétrica de PLT18, polida opticamente após prensagem a quente e tratamento térmico TT3, com espessura de 600  $\mu\text{m}$  .....70
- Figura 4.8- 2. Transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente, a temperatura ambiente, comparada para o caso dos três tratamentos térmicos realizados após prensagem a quente, (TT1, TT2, TT3) de cada cerâmica de PLT. As amostras polidas opticamente e com 600  $\mu\text{m}$  de espessura. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos. ....71
- Figura 4.8- 3. Transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente, a temperatura ambiente, para as amostras de PLT, prensadas a quente após tratamento térmico: (a) TT1, (b) TT2 e (c) TT3. Amostras polidas opticamente e com 600  $\mu\text{m}$  de espessura. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos. ...73
- Figura 4.9- 1. Curva de intensidade luminosa relativa que passa pelo analisador em função do campo elétrico transversal à direção de propagação da luz, obtida na medida do efeito eletro-óptico transversal, (ver seção 3.10), para as cerâmicas de PLT prensadas a quente, após tratamento térmico TT3. ....77
- Figura 4.9- 2. Coeficiente eletro-óptico linear (Pockels) calculado a partir do ajuste da equação 3.10-15 aos pontos experimentais, nos casos CP1, CP2 e CP3 (citados no texto) para as cerâmicas de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ . ....78
- Figura 4.9- 3. Coeficiente eletro-óptico quadrático (Kerr) calculado a partir do ajuste da equação 3.10-15 aos pontos experimentais, nos casos CK1, CK2 e CK3 (citados no texto) para as cerâmicas de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , prensadas a quente, após tratamento térmico TT3. ....79

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.3- 1. Cronograma histórico do desenvolvimento de cerâmicas ferroelétricas transparentes .....	12
Tabela 3.1- 1. Denominação das composições de titanato de chumbo modificado com lantânio para a fórmula nominal $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , em função da concentração de lantânio, x.....	25
Tabela 3.3- 1. Características dos óxidos precursores utilizados para a síntese de pós de titanato de chumbo modificado com lantânio (PLT).....	28
Tabela 4.1- 1. Parâmetros de rede, $c$ e $a$ , e fator de tetragonalidade ( $c/a$ ) de fase perovskita para as diferentes composições de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , calculados a partir dos dados obtidos pelos perfis de DRX dos pós calcinados (figura 4.1-1).....	46
Tabela 4.4- 1. Valores do parâmetro $\alpha$ , determinados pela equação 2.3-6, para as diferentes composições de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ (no caso das cerâmicas prensadas uniaxialmente a quente).....	53
Tabela 4.6-1. Características dielétricas das cerâmicas de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , prensadas a quente, após o tratamento térmico TT3, em função da frequência e da concentração de La. $T_m$ é a temperatura onde ocorre o máximo da permissividade elétrica relativa, $\epsilon'_m$ ; $\epsilon'_{TA}$ é o valor da permissividade elétrica a temperatura ambiente; e $\text{tg}\delta_m$ e $\text{tg}\delta_{TA}$ são os fatores de perda dielétrica em $T_m$ e a temperatura ambiente, respectivamente.....	67
Tabela 4.8- 1. Transmitância no comprimento de onda de 650 nm para corpos cerâmicos de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ obtidos após o tratamento térmico TT3 e com espessura de 600 $\mu\text{m}$ .....	74
Tabela 4.8- 2. Transmitância em vários comprimentos de onda, para corpos cerâmicos de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , obtidos após tratamento térmico TT3 e com uma espessura de 200 $\mu\text{m}$ .....	75



## SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiv
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>4</b>
2.1 MATERIAIS FERROELÉTRICOS.....	4
2.2 ESTRUTURA PEROVSKITA ABO <sub>3</sub> .....	7
2.3 CERÂMICAS FERROELÉTRICAS TRANSPARENTES (CFT).....	9
2.3.1 Breve histórico da obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes.....	9
2.3.2 Parâmetros envolvidos na transmissão óptica de cerâmicas.....	12
2.3.3 Cerâmicas ferroelétricas de PLT.....	14
2.3.4 Birrefringência e efeito eletro-óptico em CFT.....	19
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>25</b>
3.1 ESCOLHA DA COMPOSIÇÃO.....	25
3.2. PROCEDIMENTO GERAL.....	26
3.3 SÍNTESE DOS PÓS.....	27
3.3.1 Tratamento térmico dos precursores.....	27
3.3.2 Mistura de óxidos, calcinação e moagem.....	28
3.3.3 Conformação.....	29
3.3.4 Densificação.....	29
3.4. DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	33
3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	34
3.6 DENSIDADE POR EMPUXO.....	35
3.7 PERMISSIVIDADE ELÉTRICA.....	35
3.8 HISTERESE FERROELÉTRICA.....	38
3.9 TRANSMITÂNCIA.....	39
3.10 MEDIDAS ELETRO-ÓPTICAS.....	40
<b>4. RESULTADOS.....</b>	<b>44</b>
4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS PÓS.....	44
4.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS PÓS.....	46
4.3 ANÁLISE ESTRUTURAL DAS CERÂMICAS.....	47
4.4 DENSIDADE.....	50
4.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS CERÂMICAS.....	54
4.6 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS.....	59
4.7 MEDIDAS DE HISTERESE FERROELÉTRICA.....	68
4.8 MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA.....	69
4.9 DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES ELETRO-ÓPTICOS.....	75
<b>5. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>80</b>
5.1 CONCLUSÕES.....	80
5.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82

<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>83</b>
<b>ANEXO 1. PRODUÇÃO CIENTÍFICA DERIVADA DESTE TRABALHO.....</b>	<b>87</b>
<b>ANEXO 2 REFINAMENTO DE PARÂMETROS PELO MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS.....</b>	<b>88</b>

# 1 INTRODUÇÃO

---

---

Materiais ferroelétricos são de grande interesse por apresentarem propriedades físicas com alta potencialidade para aplicações tecnológicas em sensores e atuadores<sup>(1)</sup>. Em especial, cerâmicas<sup>†</sup> ferroelétricas destacam-se por apresentar excelentes propriedades (piezoelétricas, piroelétricas, dielétricas e eletro-ópticas, por exemplo), além de poderem ser fabricadas com menor custo do que de monocristais ferroelétricos e possibilitarem um amplo ajuste de composições<sup>(2)</sup>. Contudo, as propriedades de materiais cerâmicos ferroelétricos são fortemente dependentes da rota escolhida para a síntese de pós e do processamento dos corpos cerâmicos. Nesta forma, diferentes técnicas de caracterização (físicas, estruturais, microestruturais e elétricas, entre outras) são utilizadas também com vistas a controlar e adequar o processamento do material cerâmico.

Entre os materiais ferroelétricos com importantes aplicações tecnológicas, encontra-se aqueles a base do sistema zirconato titanato de chumbo, ou simplesmente PZT, que representam uma solução sólida do sistema zirconato de chumbo (PZ) e titanato de chumbo (PT)<sup>(3)</sup>. Este sistema geralmente é usado com um dopante, procurando assim, otimizar suas propriedades para específicas aplicações. Por exemplo, ao dopar PZT com lantânio, há a possibilidade de se obter cerâmicas ferroelétricas transparentes com propriedades ópticas e eletro-ópticas que possibilitam a fabricação de dispositivos como chaveadores ópticos, mostradores digitais, dispositivos de memória óptica, filtros de cor etc<sup>(1)</sup>.

---

<sup>†</sup> Neste trabalho, o termo 'cerâmica' será utilizado para representar materiais inorgânicos não-metálicos, segundo definição de Kingery<sup>(6)</sup>, porém, se referirá apenas à classe de policristais.

No extremo do diagrama de fase do PZT, como será comentado, encontra-se o titanato de chumbo,  $\text{PbTiO}_3$  ou simplesmente PT. Ele foi descoberto como um material ferroelétrico em 1950<sup>(3)</sup>. O PT apresenta uma estrutura do tipo perovskita, análoga a do  $\text{BaTiO}_3$  (BT), porém, com temperatura de transição,  $T_c$ , muito superior (120°C para BT e 490°C para o PT). O alto fator de tetragonalidade ( $c/a = 1,064$ ), a baixa constante dielétrica ( $\epsilon/\epsilon_0 \approx 200$ ) e a relativamente alta temperatura de transição são fatores que sugeriram que o titanato de chumbo pudesse ser utilizado em dispositivos eletrônicos em altas temperaturas e altas freqüências. Entretanto, até a década de 60, o PT foi considerado de pouco interesse tecnológico por ser um material que, na forma cerâmica, se apresentava poroso e que se destruía no resfriamento após a queima, devido a grande distorção da rede durante a transição de fase cúbico-tetragonal. Além disso há grandes dificuldades de se obter PT na forma monocristalina. Os cristais sintetizados geralmente não ultrapassam dimensões de poucos décimos de milímetros<sup>(3)</sup>.

Nos idos de 60, mostrou-se que é possível obter cerâmicas de  $\text{PbTiO}_3$  densas e resistentes através da adição de impurezas ou pela formação de soluções sólidas, mas que, no entanto, reduzem o valor de  $T_c$ <sup>(3,4)</sup>. Os resultados obtidos apontaram o PT dopado (em baixas concentrações de aditivos) como um material a ser utilizado em dispositivos piezoelétricos, devido ao seu ainda alto ponto de Curie, baixa constante dielétrica ( $200 < \epsilon' < 1000$ ) e alta anisotropia eletromecânica ( $k_t/k_p > 1$ ), quando comparado ao  $\text{BaTiO}_3$  ou a outras cerâmicas piezoelétricas comerciais. Desde então, as cerâmicas ferroelétricas baseadas em  $\text{PbTiO}_3$  vêm sendo sistematicamente estudadas na forma monolítica e de filmes finos<sup>(4,5,6,7,8,9)</sup>.

Com respeito à obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes a base de PT, um único estudo da década dos 80<sup>(10)</sup>, mostrou que a incorporação de La na

rede perovskita deste material pode originar material cerâmico com alta transmitância (~60% na região do visível e infravermelho) para concentrações entre 18% e 22% em mol de lantânio. Contudo, nesse trabalho, as características eletro-ópticas do material não foram avaliadas.

Assim, o objetivo deste trabalho é caracterizar e analisar a influência da concentração de lantânio e das condições de processamento (no caso, por reação de estado sólido) nas propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas, ferroelétricas, ópticas e eletro-ópticas de cerâmicas de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  (PLT), para  $0,18 \leq x \leq 0,23$  a fim de se estudar as potencialidades de suas características ópticas e eletro-ópticas para aplicações tecnológicas.

A seguir, no capítulo 2, apresenta-se de forma resumida os fundamentos teóricos e uma revisão bibliográfica necessária para a compreensão do trabalho realizado (características gerais dos materiais ferroelétricos e das cerâmicas ferroelétricas transparentes). As técnicas utilizadas para a caracterização dos pós e dos corpos cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  estão descritas no capítulo 3. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos com o sistema PLT. Com estes resultados é analisada a influência do lantânio na matriz PT. No capítulo 5, são expostas as conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros. Finalmente, são apresentados anexos referentes à produção científica derivada deste trabalho e aos cálculos dos parâmetros de rede pelo método de mínimos quadrados tanto dos pós como das cerâmicas.

## 2.FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---

---

### 2.1 MATERIAIS FERROELÉTRICOS

Existem 32 classes cristalinas, nas quais um material pode ser classificado de acordo com os elementos de simetria que possui. Das 32 classes, 11 delas são caracterizadas pela existência de um centro de simetria (chamadas centrossimétricas)<sup>(1)</sup>. As 21 classes cristalinas restantes não possuem centro de simetria (não centrossimétricas), e, à exceção de uma, todas exibem o efeito piezoelétrico. Entre as 20 classes cristalinas que são piezoelétricas, 10 são caracterizadas pelo fato de apresentarem polarização numa direção. Cristais, nestas classes, são chamados de polares devido ao fato de serem polarizados espontaneamente. O valor da polarização, no entanto, é dependente da temperatura; assim, se a temperatura do cristal é alterada, uma mudança na polarização ocorre, e cargas elétricas podem ser observadas nas faces cristalinas que são perpendiculares ao eixo polar. Estas 10 classes cristalinas, que têm um único eixo polar, são também chamadas de piroelétricas. Os cristais ferroelétricos pertencem à classe dos piroelétricos. No entanto, os cristais ferroelétricos constituem uma parte da família piroelétrica para a qual a direção da polarização espontânea pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico externo. É, portanto, uma condição necessária para um cristal ferroelétrico pertencer a alguma das 10 classes polares, mas não condição suficiente, pois a reversibilidade da polarização deve também ocorrer. Pode-se, assim, definir um cristal ferroelétrico como um cristal piroelétrico com polarização reversível.

Um cristal ferroelétrico pode ser visualizado como sendo composto de íons positivos e negativos. Em um certo intervalo de temperatura, as posições de equilíbrio desses íons não são centro-simétricas, formando um dipolo elétrico (estado ferroelétrico). Uma região que apresente um alinhamento uniforme desses dipolos é denominada de domínio ferroelétrico<sup>(11)</sup>.

A ferroeletricidade em um material pode ser caracterizada pela curva de histerese ferroelétrica, na qual se observa o comportamento da polarização em função de um campo elétrico externo oscilante ( $\omega c$ ) (figura 2.1-1). Quando a intensidade do campo elétrico aplicado aumenta, os domínios ferroelétricos se alinham até atingir um valor máximo de polarização (ponto de saturação,  $P_s$ ). Com a diminuição da magnitude do campo elétrico até zero, alguns domínios ainda continuam alinhados na mesma direção, ou seja, o material exibe uma polarização remanescente ( $P_r$ ). Com a inversão do sentido do campo, a polarização no material diminui até chegar a zero. O campo elétrico para o qual isto ocorre é chamado campo coercitivo ( $E_c$ )<sup>(3)</sup>. Aumentando ainda mais o valor do campo, será observada a orientação total dos dipolos neste novo sentido ( $P_s$ ).

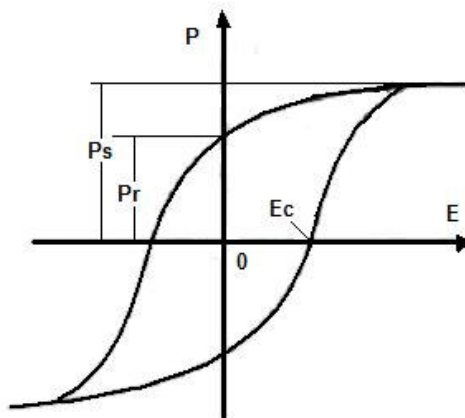


Figura 2.1- 1. Curva de histerese ferroelétrica, típica para materiais ferroelétricos.  $P_s$  é a polarização de saturação,  $P_r$  é a polarização remanescente e  $E_c$  é o campo coercitivo.

Um aumento na temperatura faz com que o material ferroelétrico sofra uma transição de fase de ferroelétrica para paraelétrica, a qual é acompanhada pelo desaparecimento da polarização espontânea e pela mudança de simetria do cristal. A temperatura na qual ocorre a transição de fase é chamada temperatura de Curie,  $T_c$ . Caso a transição de fase seja difusa (isto é, a transição não ocorre em uma temperatura definida  $T_c$ , mas ocorre em um intervalo de temperaturas), e a temperatura na qual aparece o máximo da permissividade elétrica relativa,  $T_m$ , seja altamente dependente da frequência ( $T_m$  aumenta com o incremento da frequência), o material pode ser reconhecido como um relaxor ferroelétrico<sup>(12)</sup>. Materiais ferroelétricos com características relaxoras apresentam nanodomínios ferroelétricos distribuídos numa matriz paraelétrica.

Os materiais ferroelétricos que apresentam  $P_r \neq 0$  (ou seja, têm um eixo polar) são utilizados como elementos piezoelétricos. Particularmente, cerâmicas ferroelétricas além de permitir formatos diferentes, são mais versáteis que os monocristais, pois o eixo poderá ser “criado” em qualquer direção em que se aplicar um campo elétrico suficientemente alto para tal. O processo de ser criar este eixo polar é conhecido como “poling”<sup>(3)</sup>. No caso de ferroelétricos relaxores, cuja histerese ferroelétrica é geralmente do tipo “slim loop” (baixíssimos valores para  $P_r$  e  $E_c$ ), esse eixo polar é apenas induzido enquanto se mantém o campo elétrico aplicado.

Os materiais ferroelétricos podem ser classificados em quatro grupos estruturais: (1) grupo tungstênio-bronze; (2) grupo do octaedro de oxigênio; (3) grupo pirocloro; e (4) grupo estrutura de camadas do bismuto<sup>(1)</sup>. Dos grupos apresentados, o segundo grupo (também conhecido como tipo *perovskita*  $ABO_3$ ) é a categoria mais importante economicamente. A este grupo pertencem as famílias de composição;



BaTiO<sub>3</sub> BT, (Pb,Zr)TiO<sub>3</sub> - PZT, (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> - PLZT, PbTiO<sub>3</sub> - PT, Pb(Mn,Nb)O<sub>3</sub> – PMN, (Pb,La)TiO<sub>3</sub> - PLT, e (Na,K)NbO<sub>3</sub>, as quais representam o grande volume das cerâmicas ferroelétricas produzidas no mundo atualmente<sup>(1)</sup>.

## 2.2 ESTRUTURA PEROVSKITA ABO<sub>3</sub>

A estrutura perovskita (assim chamada por apresentar uma cela unitária semelhante à do mineral CaTiO<sub>3</sub>,<sup>(13)</sup>), com fórmula ABO<sub>3</sub>, na fase paraelétrica ( $T > T_c$ ), consiste em uma cela unitária cúbica contendo cátions metálicos mono ou bivalentes, com maior raio iônico nos vértices do cubo (sítio A), e um cátion menor no centro (sítio B), que representa um metal tetra ou pentavalente, coordenado por ânions oxigênio, os quais estão centrados nas faces formando um octaedro (figura 2.2-1).

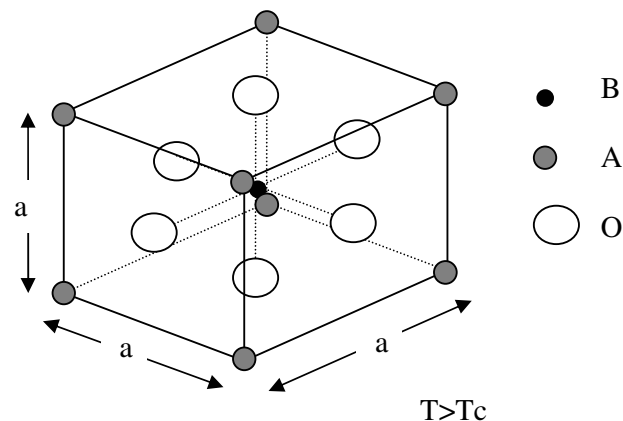


Figura 2.2- 1. Estrutura perovskita (ABO<sub>3</sub>) ideal, com simetria cúbica, em ( $T > T_c$ ).

Goldschmidt<sup>(14)</sup>, baseado no modelo de arranjo cristalino com esferas rígidas, propôs um fator de tolerância,  $t$ , para a estabilidade da estrutura perovskita, definido pela seguinte equação:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.2-1)$$

na qual,  $r_A$  é o raio iônico do cátion A,  $r_B$  é o raio iônico do cátion B e  $r_O$  é o raio iônico do oxigênio. Embora que, para uma perovskita ideal,  $t$  seja igual a um, há um intervalo em torno deste valor para se encontrar materiais estabilizados nessa estrutura<sup>(14)</sup>. Geralmente, para valores maiores que 1,0, a estrutura é ferroelétrica, e para valores menores que 0,95, é não ferroelétrica<sup>(15)</sup>.

Além dos requisitos dos raios iônicos, outra condição necessária em consideração à estrutura perovskita é a eletroneutralidade, isto é, a somatória de cargas dos cátions A e B deve ser igual à carga total dos ânions. Entretanto, deficiência de cátions, tanto nos sítios A como nos sítios B, ou ainda deficiência de oxigênios é bastante freqüente, resultando em materiais defeituosos, não-estequiométricos<sup>(15)</sup>. Muitos sistemas com estrutura perovskita exibem vacâncias no sítio A. Isto se deve ao fato de que o arranjo  $\text{BO}_3$  forma uma rede estável na estrutura perovskita, possibilitando a saída de um cátion grande cujo número de coordenação é igual a doze. As vacâncias metálicas no sítio B não são muito comuns, embora sejam conhecidos alguns exemplos de materiais possuindo este tipo de defeito, isso porque as vacâncias no sítio B não são termodinamicamente favorecidas devido a grande carga e ao pequeno tamanho dos cátions B.

## 2.3 CERÂMICAS FERROELÉTRICAS TRANSPARENTES (CFT)

### 2.3.1 Breve histórico da obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes

Monocristais ferroelétricos têm sido estudados intensivamente para aplicações eletro-ópticas, por causa da alta transparência apresentada, entretanto, limitações como, tamanho, sensibilidade à umidade, falta de uniformidade óptica em áreas grandes, alto custo de síntese, dificuldade de preparação em orientações e estequiometrias químicas definidas, e dificuldade no controle das etapas de processamento e fabricação, levaram ao início das investigações em torno das cerâmicas ferroelétricas transparentes ou CFT<sup>(16,17)</sup>. As CFT são definidas como materiais que, com 200  $\mu\text{m}$  no mínimo de espessura, tenham transmissão óptica de mais de 50%, em comprimentos de onda de 600 nm<sup>(18)</sup>.

Em meados da década dos 70, foi publicado um trabalho apresentando as propriedades ópticas de cerâmicas ferroelétricas transparentes de zirconato titanato de chumbo (PZT) dopado com óxido de bismuto, preparado por mistura de óxidos<sup>(19)</sup>. A técnica de sinterização utilizada foi a de prensagem uniaxial a quente, a qual proporcionou boa transparência na região do visível a esta cerâmica ferroelétrica. Em trabalho posterior, Haertling e Land<sup>(16)</sup> descreveram as propriedades ópticas e eletro-ópticas de uma série de composições do sistema  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ou PLZT, preparadas em condições similares ao PZT dopado com óxido de bismuto, e que apresentavam também boa qualidade óptica, levantando um diagrama de fases completo para este sistema (figura 2.3-1). A partir desse diagrama de fases do PLZT, pode-se observar que a adição de lantânio tende a

reduzir a estabilidade das fases ferroelétricas em favor de uma fase paraelétrica com estrutura cúbica ou antiferroelétrica à temperatura ambiente, dependendo da razão Zr/Ti do sistema PZT.

A solubilidade do lantânio na estrutura do PZT é uma função da composição e está relacionada diretamente com a razão Zr/Ti. Cerâmicas cujas composições contenham grandes concentrações de La, ultrapassando o limite de solubilidade deste cátion na estrutura perovskita do PZT, são facilmente identificadas devido à aparência opaca, em contraste com a transparência característica dos materiais de única fase com simetria cúbica (quando preparados adequadamente). A opacidade está relacionada principalmente pela formação das fases  $\text{La}_2\text{TiO}_7$  ou  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , precipitadas nos contornos de grão das cerâmicas, gerando centros espalhadores de luz.

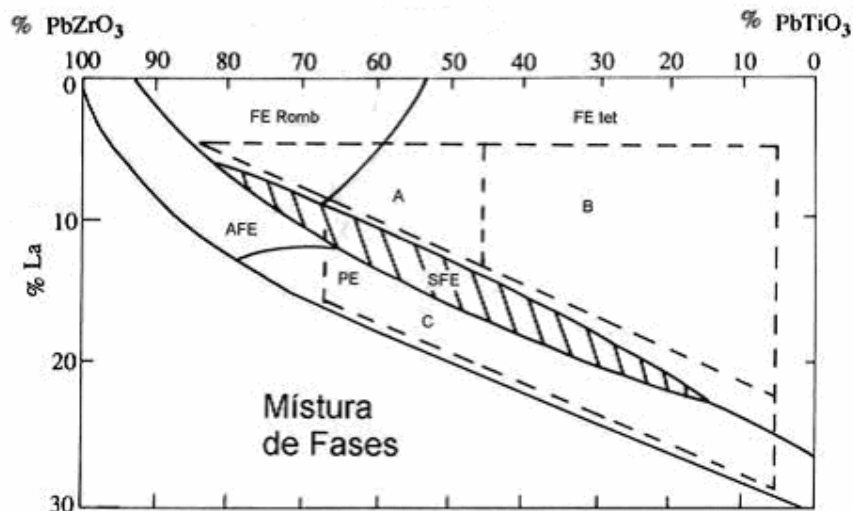


Figura 2.3- 1. Diagrama de fases do PLZT à temperatura ambiente<sup>(16)</sup>. As regiões no diagrama representam diferentes fases com estrutura perovskita. FERomb, ferroelétrica romboédrica; AFE, antiferroelétrica; SFE, ferroelétrica que apresenta histerese ferroelétrica tipo slim loop; FEtet, ferroelétrica tetragonal; e PE, paraelétrica. A é uma região com maior presença de efeito Kerr, B, com maior presença de efeito Pockels.

Em 1972, atmosfera de oxigênio foi utilizada durante o processo de prensagem a quente de cerâmicas de PLZT<sup>(20)</sup>. As propriedades ópticas e microestruturais dessas amostras, quando comparadas com aquelas preparadas sem a utilização de oxigênio durante a sinterização, mostraram-se superiores. Nesse mesmo trabalho, uma metodologia de precipitação química foi proposta para a preparação de pós de PLZT que, aliada à técnica de prensagem uniaxial a quente com atmosfera de oxigênio, resultou na otimização das propriedades ópticas do corpo cerâmico final. Desde então, várias composições e métodos alternativos de processamento vêm sendo testados para a obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT). Um cronograma histórico do desenvolvimento das cerâmicas ferroelétricas transparentes é mostrado na tabela 2.3-1.

Tabela 2.3- 1. Cronograma histórico do desenvolvimento de cerâmicas ferroelétricas transparentes<sup>(17)</sup>.

<b>Ano</b>	<b>Desenvolvimento</b>
1965	Técnicas de prensagem a quente de cerâmicas de PZT dopado.
1966	Medidas das propriedades de espalhamento óptico de materiais ferroelétricos. Definição da dependência com a polarização.
1967	Medidas das propriedades de birrefringência óptica de materiais ferroelétricos. Definição da dependência com a polarização.
1968	Medidas de espalhamento reduzido em PZT dopado com La.
1969	Desenvolvimento de cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLTZ, definição de seu diagrama de fases e de suas propriedades.
1970	Desenvolvimento de técnicas de prensagem a quente com atmosfera de oxigênio.
1970	Desenvolvimento de processamento químico para as cerâmicas ferroelétricas transparentes.
1972	Sinterização de cerâmicas de PLZT com qualidade óptica.
1975	Sinterização de cerâmicas transparentes de PLZT em vácuo/oxigênio.
1977	Desenvolvimento de filmes finos de PLZT [21]

### **2.3.2 Parâmetros envolvidos na transmissão óptica de cerâmicas**

Para se compreender como materiais policristalinos podem transmitir luz, algumas observações devem ser feitas quanto aos fatores físicos envolvidos na transmissão óptica de materiais. Três fatores físicos básicos são responsáveis pelas perdas de intensidade de luz em uma amostra de um material polido: reflexão nas interfaces (ar/material/ar), absorção e espalhamento<sup>(22)</sup>. Se só uma superfície da

cerâmica é considerada, a refletância  $R$ , para a incidência normal à superfície, é obtida pela fórmula de Fresnel<sup>(22)</sup>:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2.3-1)$$

na qual  $n$  é o índice de refração do meio (imerso no ar).

Quando são consideradas as duas superfícies do material imerso no ar, o cálculo das reflexões pode ser analisado como indicado na figura 2.3-2, na qual mostra-se o comportamento de luz incidente em um corpo cerâmico de PLZT, e indica a quantidade da luz transmitida (69%, desprezando-se a absorção) depois de múltiplas reflexões<sup>(23)</sup>.

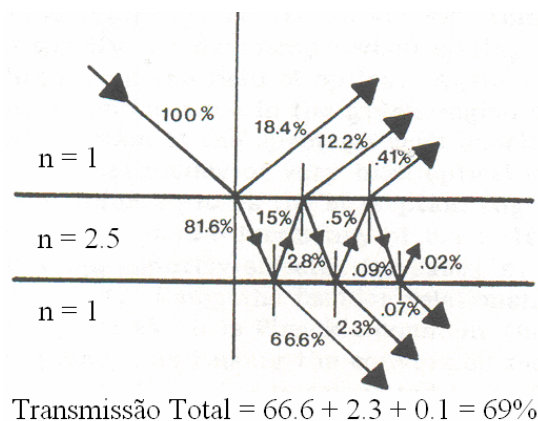


Figura 2.3- 2. Reflexões múltiplas nas interfaces ar/material/ar, resultando em uma transmissão total de 69%, quando se considera material com índice de refração 2,5, como é o caso das cerâmicas ferroelétricas de PLZT<sup>(23)</sup>.

Como comentado, outro fator envolvido na transmissão óptica de materiais é a absorção, a qual está relacionada com as transições eletrônicas entre a banda de condução e a banda de valência do material. Quando a luz incide no material, a energia transferida dos fótons de luz pode promover a passagem dos elétrons da

banda de valência para a banda de condução. Esta passagem de elétrons se origina quando a energia do processo é maior ou igual que a do “gap”, “ $E_g$ ”, que é a diferença entre a energia da mais alta banda de valência e a mais baixa banda de condução. A absorção intrínseca de um material, devida às transições eletrônicas entre a banda de condução e a banda de valência, está relacionada a um comprimento de onda crítico,  $\lambda_c$  (em Å)<sup>(24)</sup>, dado por:

$$\lambda_c = \frac{1,24 \times 10^4}{E_g} \quad (2.3-2)$$

Com respeito à transmissão óptica, a intensidade de luz transmitida,  $I_t$ , por um material transparente de espessura  $t$ , será dada por:

$$I_t = I_i \exp(-\alpha t) \quad (2.3-3)$$

na qual,  $I_i$  é a intensidade de luz incidente e,  $\alpha$ , é o coeficiente de absorção ótica para um dado comprimento de onda ( $\alpha = \alpha(\lambda)$ ). Além disso, fatores extrínsecos podem afetar a transmissão ótica em materiais. Por exemplo, a presença de contornos de grão, poros e trincas favorecem o espalhamento de luz em diversas direções, decrescendo o valor da intensidade transmitida.

### 2.3.3 Cerâmicas ferroelétricas de PLT

O titanato de chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ), ou PT é um material dielétrico de grande importância nas mais diversas aplicações tecnológicas devido às suas propriedades intrínsecas, como ferroeletricidade, piezoeletricidade e piroeletricidade. O material ferroelétrico  $\text{PbTiO}_3$  possui uma elevada temperatura de Curie ( $T_c$ ), de 490 °C, quando comparada a de outros materiais ferroelétricos<sup>(3)</sup>. Associa-se, a esta



temperatura de transição, um elevado fator de tetragonalidade ( $c/a = 1,064$ ) da cela unitária perovskita<sup>(3)</sup>. Porém, como comentado na introdução, devido a esta distorção da rede não é possível obter PT na forma de cerâmica já que se destruí no resfriamento durante o processo de densificação. A incorporação de La na rede cristalina do PT, resulta em variação (redução) na temperatura de transição de fase da matriz,<sup>(4,25)</sup> devido ao decréscimo do fator de tetragonalidade<sup>(25,26,27)</sup>.

Segundo Haertling e Land<sup>(16)</sup>, está previsto que cerâmicas com composições de  $\text{PbTiO}_3$  com concentrações de lantânio próximas a 20%, o material poderia apresentar boa transparência (ver figura 2.3-1, diagrama PLZT). Assim como para o caso do PLZT, a transparência a ser obtida em cerâmicas de PLT seria devido a uma combinação de condições favoráveis geradas pelo cátion dopante, tal como microestrutura adequada e simetria estrutural pseudo-cúbica (a qual geraria baixo espalhamento de luz associado à presença de domínios ferroelétricos).

Segundo os autores da referência. (28), tomando-se por base o diagrama de fases da figura 2.3-3, para o sistema  $\text{PbO-TiO}_2\text{-LaO}_{1,5}$ , para  $\text{Pb/Ti}=1$ , percebe-se uma região monofásica com estrutura perovskita, até a adição de aproximadamente 20% em mol de  $\text{LaO}_{1,5}$ . A partir desta concentração, poderá ocorrer também a formação de uma fase pirocloro ( $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ), para razões  $\text{Pb/Ti}$  próximas, mas menores que 1. Com respeito ao limite de solubilidade para razão de  $\text{Pb/Ti}=1$ , verifica-se na figura 2.3-3, que este pode chegar até 30% em mol de  $\text{LaO}_{1,5}$ . Estes fatores indicam que possíveis composições para obtenção de CFT do sistema  $\text{PbO-TiO}_2\text{-LaO}_{1,5}$  devem se localizar em concentrações entre 18 e 23 % em mol de lantânio, para a razão  $\text{Pb/Ti}$  igual ou próximo a 1.

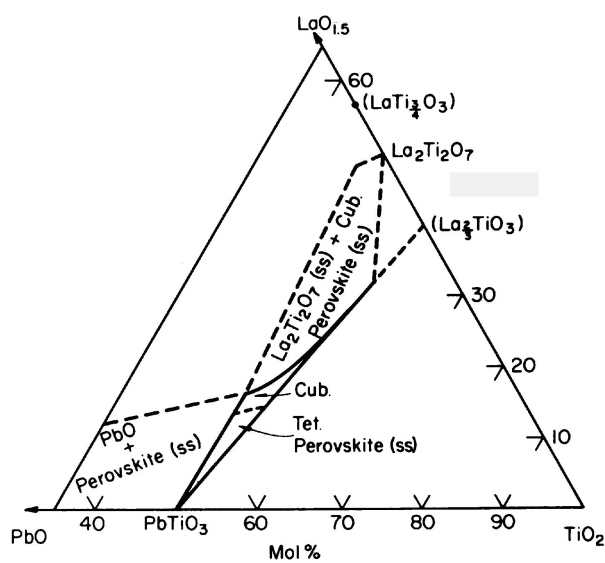


Figura 2.3- 3. Diagrama de fases parcial do sistema  $\text{PbO-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ <sup>(28)</sup>.

Apesar de tema pouco explorado na literatura, confirmou-se que cerâmicas ferroelétricas do sistema PLT também podem ser incluídas na lista das CFT. Em um trabalho publicado no início dos anos 80, Yamamoto e colaboradores<sup>(10)</sup> densificaram corpos cerâmicos de PLT, para diferentes concentrações de lantânio. A preparação dos pós foi realizada por mistura de óxidos e a densificação das cerâmicas foi alcançada por prensagem a quente. Amostras cerâmicas de PLT, com fatores de tetragonalidade de 1,010, 1,016 e 1,018 e espessura de 0,3 mm, apresentaram altos valores de transmitância óptica para comprimentos de onda maiores que 500 nm, como pode-se observar na figura 2.4-4. Contudo, a caracterização ferroelétrica e eletro-óptica desses materiais não foi apresentada na referência (10) e, até os dias atuais, nenhum estudo complementar foi realizado.

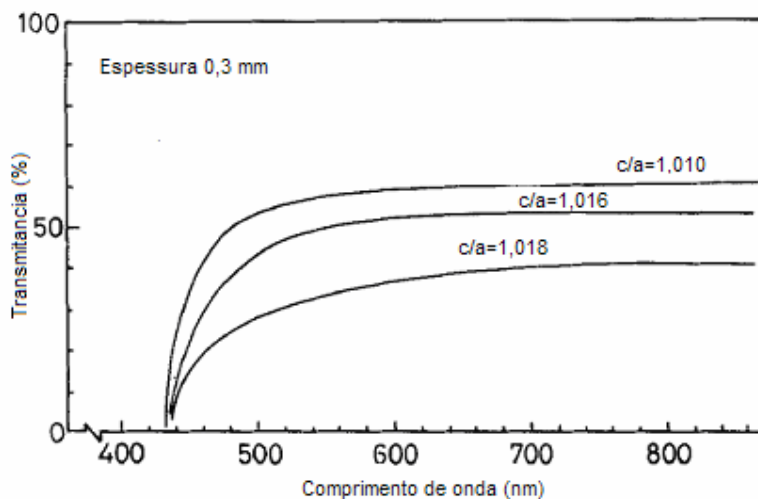
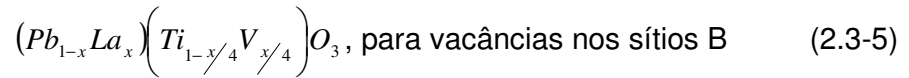
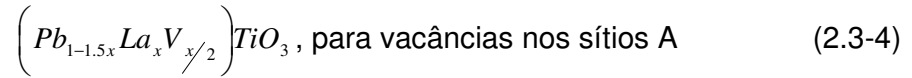
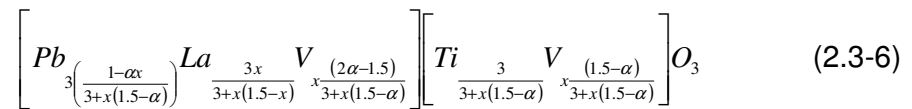


Figura 2.3- 4. Transmittância óptica para cerâmicas ferroelétricas do sistema PLT, com fórmula nominal  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  segundo Yamamoto e colaboradores<sup>(10)</sup>. Os fatores de tetragonalidade,  $c/a$ , 1,018, 1,016 e 1,010 referem-se às composições  $x=0,16$ ,  $0,18$  e  $0,20$ , respectivamente.

Devido à substituição heterovalente de parte dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  por íons  $\text{La}^{3+}$ , várias alternativas devem ser consideradas para a obtenção da condição de eletroneutralidade no sistema  $\text{PbO-LaO}_{1,5}\text{-TiO}_2$ . Entre as possibilidades, encontra-se a criação de defeitos pontuais de tipo vacâncias na estrutura cristalina<sup>(28)</sup>. Considera-se que vacâncias catiônicas no PLT podem ser formadas em dois sítios distintos: nos sítios A (sítios do íon chumbo) ou nos sítios B (sítios do íon titânio). Este modelo é baseado no fato de que, devido ao seu elevado tamanho, o íon  $\text{La}^{3+}$  deve ocupar apenas o sítio A da estrutura perovskita<sup>(28)</sup>. Quando o sítio A é o sítio compensador, (para a eletroneutralidade) uma vacância é criada no sítio do  $\text{Pb}^{2+}$  a cada substituição de dois íons  $\text{La}^{3+}$ . Por outro lado, quando o sítio B é o sítio compensador, um sítio vacante é criado no sítio do íon  $\text{Ti}^{4+}$  para cada quatro íons  $\text{La}^{3+}$  que venham a se incorporar à estrutura cristalina do material. As estequiometrias correspondentes das respectivas fórmulas de defeito são:



onde  $V$  é o respectivo sítio vacante. Considerando-se a existência destes dois tipos distintos de vacâncias, em determinada condição termodinâmica, a estequiometria do titanato de chumbo modificado com lantânio pode ser representada da seguinte maneira<sup>(28)</sup>:



onde  $\alpha$  é definido como parâmetro de eliminação de chumbo ( $0,75 < \alpha < 1,50$ ) e,  $x$ , é quantidade de lantânio incorporada ao material<sup>(28,29)</sup>. Cabe aqui dizer que as propriedades do sistema PLT são, então, fortemente dependentes da estequiometria nominal adotada e das condições de processamento que resultam em um equilíbrio específico da estequiometria do produto final, ou seja do valor de  $\alpha$  na equação (2.3-6). Isto também implica na obtenção de cerâmicas que podem conter mais fases do que a desejada, como é o caso da formação da fase pirocloro (La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), como exemplificado no diagrama de fases da figura 2.3-3.

Recentemente, cerâmicas de PLT estão sendo obtidas por outros processos tais como sol-gel<sup>(30,31)</sup> e método hidrotérmico<sup>(32)</sup>. Estes trabalhos apresentam resultados que mostram que o comportamento dielétrico do material pode ser fortemente influenciado pela metodologia de síntese empregada, porém, não apresentam características ópticas dos corpos cerâmicos. Investigações quanto as propriedades ópticas do PLT, contudo, têm sido realizadas em filmes finos desse

material, revelando propriedades ópticas e eletro-ópticas aceitáveis para seu possível uso na fabricação de guias de onda ópticas<sup>(30)</sup>.

### 2.3.4 Birrefringência e Efeito eletro-óptico em CFT

Substâncias que apresentam diferentes índices de refração são denominadas birrefringentes<sup>(33)</sup>. Cristais que apresentam um único eixo óptico, e nos quais, o índice de refração é diferente dos índices de refração dos eixos ortogonais a este, são denominados cristais birrefringentes uniaxiais. Nestes cristais, a quantificação da birrefringência  $\Delta n$  é expressa por:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2.3-7)$$

onde  $n_e$  (denominado índice de refração extraordinário) é o índice de refração de que perceberá uma onda cujo campo elétrico oscila em um plano paralelo ao eixo óptico e,  $n_o$  (denominado índice de refração ordinário), é o índice de refração que perceberá uma onda que oscila paralelamente ao eixo ortogonal ao eixo óptico. Um material cerâmico ferroelétrico normal terá seu eixo extraordinário definido pela direção do eixo polar após o processo de “poling” ou se do tipo relaxor enquanto o campo elétrico bias for aplicado. Ou seja, uma CFT (polarizada ou sob campo elétrico bias) se comportará como um cristal uniaxial birrefringente. Quando a permeabilidade magnética no vácuo é aproximadamente igual à do cristal, o tensor impermeabilidade óptica  $\eta$ <sup>(34)</sup> pode ser descrito como:

$$\eta = \epsilon_o \epsilon_m^{-1} = \epsilon_r^{-1} = n^{-2} \quad (2.3-8)$$

na qual,  $\epsilon_o$ , é a permissividade elétrica no vácuo,  $\epsilon_m$ , a permissividade elétrica do material,  $\epsilon_r$ , a permissividade elétrica relativa e,  $n$  o índice de refração. A indicatriz óptica, ou a elipsóide de índices, pode ser representada pela equação<sup>(34)</sup>:

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} = 1 \quad (2.3-9)$$

Onde x, y, e z são os eixos principais do material e,  $n_1$ ,  $n_2$ , e  $n_3$ , os índices de refração para cada um dos eixos principais, respectivamente.

A aplicação de um campo elétrico E induz uma mudança,  $\Delta\eta_{ij}$ , no tensor impermeabilidade óptica. Para o caso de mudanças pequenas, é razoável limitar-se aos dois primeiros termos do desenvolvimento de  $\Delta\eta_{ij}$  em série de potências de E tal que<sup>(34)</sup>:

$$\Delta\eta_{ij} = \eta(E)_{ij} - \eta(0)_{ij} = r_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l \quad (2.3-10)$$

na qual,  $\eta(E)_{ij}$ , é a impermeabilidade óptica quando da aplicação do campo elétrico,  $\eta(0)_{ij}$ , é a impermeabilidade óptica sem a aplicação do campo elétrico,  $r_{ijk}$ , é o coeficiente eletro-ótico linear (Pockels), e,  $R_{ijkl}$ , é o coeficiente eletro-ótico quadrático (Kerr).

Os tensores  $r_{ijk}$  e  $R_{ijkl}$  podem ser escritos em notação contraída ou matricial ( $r_{ijk} \rightarrow r_{mk}$ ,  $R_{ijkl} \rightarrow R_{mn}$  e  $\Delta\eta_{ij} = \Delta\eta_m$ ), já que sua simetria assim o permite. Portanto, a equação (2.3-10) pode ser representada como<sup>(34)</sup>:

$$\Delta\eta_m = \eta(E)_m - \eta(0)_m = r_{mk} E_k + R_{mkl} E_k E_l \quad \left( \begin{matrix} l,k=1,2e3 \\ m=1,2,3,4,5e6 \end{matrix} \right) \quad (2.3-11)$$

Cerâmicas ferroelétricas podem apresentar tanto o efeito eletro-ótico linear (Pockels), como o efeito eletro-ótico quadrático (Kerr). No caso de considerar-se

somente o efeito Pockels, a variação do tensor impermeabilidade óptica será dada por<sup>(34)</sup>:

$$\Delta\eta_m = \eta(E)_m - \eta(0)_m = r_{mk} E_k \quad \left( \begin{matrix} l,k=1,2e3 \\ m=1,2,3,4,5e6 \end{matrix} \right) \quad (2.3-12)$$

E a elipsóide de índices passará a ser descrita como<sup>(35)</sup>:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{1}{n_1^2} + r_{1k} E_k \right) x^2 + \left( \frac{1}{n_2^2} + r_{2k} E_k \right) y^2 + \left( \frac{1}{n_3^2} + r_{3k} E_k \right) z^2 \\ & + 2r_{4k} E_k yz + 2r_{5k} E_k xz + 2r_{6k} E_k xy = 1 \end{aligned} \quad (2.3-13)$$

Considerando o interesse no estudo dos coeficientes eletro-ópticos em cerâmicas ferroelétricas transparentes, deve-se levar em conta que o material, se pré-polarizado (ou seja, que passou pelo processo de “poling”), apresenta a simetria de um cristal uniaxial ( $\infty$ mm ou 4mm). Então  $n_1 = n_2 \neq n_3$  e matriz de coeficientes eletro-ópticos lineares para este tipo de simetria terá a forma<sup>(35)</sup>:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{42} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.3-14)$$

Para simplificação, se o campo elétrico é aplicado apenas na direção z (ou seja  $E_k = E_3$ ), a equação (2.3-13) toma a forma:

$$\frac{x^2}{n_1'^2} + \frac{y^2}{n_1'^2} + \frac{z^2}{n_3'^2} = 1 \quad (2.3-15)$$

Assim, após da aplicação do campo, a birrefringência no material se modificará, tal que:

$$\Delta n(E) = n_3' - n_1' \quad (2.3-16)$$

E, considerando-se que ao aplicar o campo elétrico as mudanças nos índices de refração são pequenas, tem-se que:

$$\Delta n(E) = n'_3 - n'_1 \approx \Delta n(0) + \delta n(E) \quad (2.3-17)$$

onde  $\Delta n(0)$  é a birrefringência sem o campo elétrico aplicado e,  $\delta \Delta n(E)$ , a mudança provocada na birrefringência devida à aplicação do campo.

Pode-se mostrar que<sup>(35)</sup>:

$$\delta \Delta n(E) = \delta n_3 - \delta n_1 = \frac{1}{2} (n_1^3 r_{13} - n_3^3 r_{33}) E_3 \quad (2.3-18)$$

com: 
$$\delta n_1 = -\frac{n_1^3}{2} r_{13} E_3, \text{ e} \quad (2.3-19)$$

$$\delta n_3 = -\frac{n_3^3}{2} r_{33} E_3 \quad (2.3-20)$$

Portanto, a birrefringência total no efeito Pockels, para uma cerâmica ferroelétrica polarizada com simetria  $\infty mm$  será dada por:

$$\Delta n(E) = \Delta n(0) + \delta \Delta n(E) = (n_3 - n_1) + \frac{1}{2} (n_1^3 r_{13} - n_3^3 r_{33}) E_3 = (n_3 - n_1) + P E_3 \quad (2.3-21)$$

onde P é o coeficiente eletro-óptico efetivo linear Pockels.

Por sua vez, considerando-se apenas o efeito eletro-óptico Kerr (observado em meios centrossimétricos ou em cerâmicas ferroelétricas de tipo “slim loop”), o tensor impermeabilidade óptica será dado por:

$$\Delta \eta_m = \eta(E)_m - \eta(0)_m = R_{mkl} E_k E_l \quad \left( \begin{matrix} l, k=1, 2e3 \\ m=1, 2, 3, 4, 5e6 \end{matrix} \right) \quad (2.3-22)$$

Ao aplicar-se um campo elétrico o elipsóide de índices será modificado, tal que:



$$\begin{aligned}
& \left(\frac{1}{n^2} + R_{1kl}E_kE_l\right)x^2 + \left(\frac{1}{n^2} + R_{2kl}E_kE_l\right)y^2 \\
& + \left(\frac{1}{n^2} + R_{3kl}E_kE_l\right)z^2 + 2\left(\frac{1}{n^2} + R_{4kl}E_kE_l\right)yz \\
& + 2\left(\frac{1}{n^2} + R_{5kl}E_kE_l\right)xz + 2\left(\frac{1}{n^2} + R_{6kl}E_kE_l\right)xy = 1
\end{aligned} \tag{2.3-23}$$

Utiliza-se, para este caso, a seguinte matriz de coeficientes eletro-ópticos quadráticos<sup>(35)</sup>:

$$\begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} & 0 & 0 & 0 \\ R_{21} & R_{11} & R_{13} & 0 & 0 & 0 \\ R_{31} & R_{31} & R_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & R_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{66} \end{bmatrix} \tag{2.3-24}$$

Para simplificação, se um campo elétrico é aplicado apenas na direção z, a equação (2.3-21) toma a forma<sup>(35)</sup>:

$$\left(\frac{1}{n^2} + R_{13}E_3^2\right)x^2 + \left(\frac{1}{n^2} + R_{13}E_3^2\right)y^2 + \left(\frac{1}{n^2} + R_{33}E_3^2\right)z^2 = 1 \tag{2.3-25}$$

A birrefringência induzida,  $\Delta n(E)$ , neste caso pode ser avaliada como:

$$\Delta n(E) = n'_3 - n'_1 = \Delta \delta n(E) \tag{2.3-26}$$

onde: 
$$\frac{1}{n'_3} = \frac{1}{n^2} + R_{13}E_3^2 \tag{2.3-27}$$

$$\frac{1}{n'_3} = \frac{1}{n^2} + R_{33}E_3^2 \tag{2.3-28}$$

Considerando que, ao aplicar-se o campo elétrico, as mudanças nos índices de refração são pequenas, têm-se que:

$$\delta n_3 = -\frac{n^3}{2}R_{13}E_3^2 \tag{2.3-29}$$

$$\delta n_1 = -\frac{n^3}{2} R_{33} E_3^2 \quad (2.3-30)$$

onde  $\delta n_3$ , é a mudança do índice de refração na direção de aplicação do campo elétrico, e  $\delta n_1$  é a mudança do índice de refração nas direções perpendiculares ao campo aplicado.

A partir das equações (2.3-24) e (2.3-25), têm-se que<sup>(35)</sup>:

$$n'_1 = n + \delta n_1 = n - \frac{1}{2} n^3 R_{13} E_3^2 \quad (2.3-31)$$

$$n_3 = n + \delta n_3 = n - \frac{1}{2} n^3 R_{33} E_3^2 \quad (2.3-32)$$

Finalmente, a birrefringência, de uma cerâmica ferroelétrica transparente com simetria pseudo-cúbica (ou histerese do tipo “slim loop”), gerada pela aplicação de um campo elétrico  $E_3$  externo, para o caso do efeito eletro-óptico Kerr, será dada por<sup>(35)</sup>:

$$\Delta n(E) = \Delta \delta n(E) = \frac{1}{2} n^3 (R_{13} - R_{33}) E_3^2 = n^3 K E_3^2 \quad (2.3-33)$$

onde  $K$  é o coeficiente eletro-óptico efetivo Kerr.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 ESCOLHA DA COMPOSIÇÃO

A fórmula nominal utilizada para a síntese dos pós de titanato de chumbo modificado com lantânio foi:

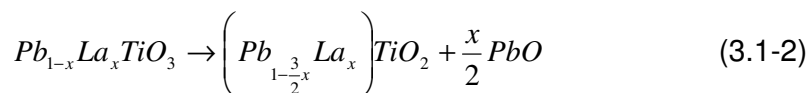


com  $0,18 \leq x \leq 0,23$ . As concentrações e as denominações utilizadas encontram-se na tabela 3.1-1.

Tabela 3.1- 1. Denominação das composições de titanato de chumbo modificado com lantânio para a fórmula nominal  $(Pb_{1-x}La_x)TiO_3$ , em função da concentração de lantânio, x.

Concentração de La e denominação para as composições $(Pb_{1-x}La_x)TiO_3$					
x=0,18	x=0,19	x=0,20	x=0,21	x=0,22	x=0,23
PLT18	PLT19	PLT20	PLT21	PLT22	PLT23

A fórmula  $(Pb_{1-x}La_x)TiO_3$ , assume que o cátion  $La^{+3}$  incorpora-se à rede cristalina do  $PbTiO_3$  ocupando apenas os sítios  $Pb^{+2}$  (ou A da perovskita  $ABO_3$ ). Tal consideração é razoável tendo em vista que nunca se observou a ocupação de lantânio em outro sítio. No ponto de vista da eletronegatividade, tal fórmula pode ser considerada como sendo uma que assume vacâncias apenas nos sítios de  $Pb^{+2}$ , contudo, considerando-se que há um excedente de  $x/2$  moles de  $PbO$ , ou seja:



A fórmula 3.1-2 também foi utilizada por Yamamoto e colaboradores<sup>(10)</sup>, especialmente para evitar alterações estequiométricas por perdas de óxido de chumbo, que volatiliza a partir de 850° C durante o tratamento térmico (tal como calcinação e sinterização).

O intervalo de  $0,18 \leq x \leq 0,23$  escolhido foi baseado nas discussões expostas na seção 2.3.3, por ser o mais indicado para a obtenção de cerâmicas transparentes de PLT.

## **3.2 PROCEDIMENTO GERAL**

Neste trabalho, adotou-se o procedimento geral apresentado no fluxograma da figura 3.2-1, no qual mostra-se cada uma das etapas seguidas para a obtenção de corpos cerâmicos de PLT. O procedimento inicia-se com os pós precursores tratados previamente, que são, então, misturados na estequiometria desejada, calcinados e caracterizados. Após essas etapas, os pós passam pela moagem, e são conformados. Os corpos cerâmicos são, então, densificados por prensagem a quente e depois tratados termicamente em forno convencional, sob atmosfera de PbO e O<sub>2</sub>. Daí os corpos densificados são caracterizados em relação as suas propriedades estruturais, microestruturais, dielétricas, ferroelétricas ópticas e eletro-ópticas. Os detalhes de cada etapa estão descritos nas seções seguintes.

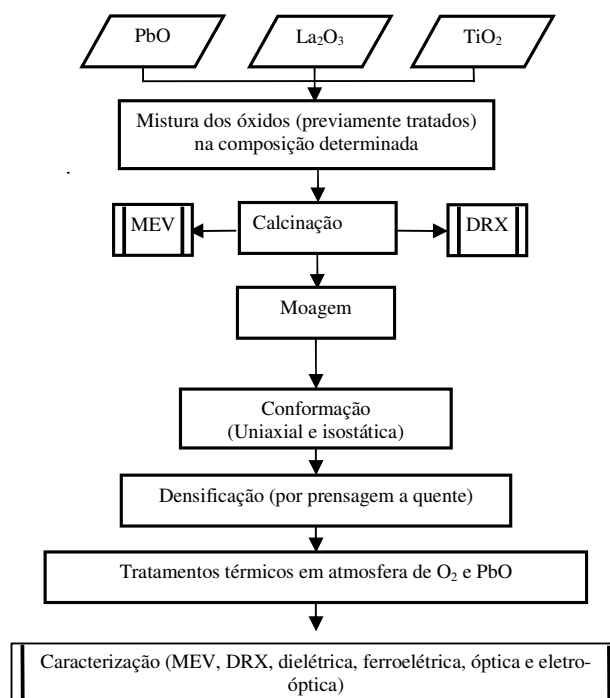


Figura 3.2- 1. Fluxograma do procedimento seguido para a obtenção e caracterização de cerâmicas de titanato de chumbo modificado com lantânio (PLT).

## 3.3 SÍNTESE DOS PÓS

### 3.3-1 Tratamento térmico dos precursores

No tratamento térmico dos precursores procurou-se retirar possíveis impurezas orgânicas, e cristalizar e/ou estabilizar-se fases para garantir a reprodutibilidade das características do produto final. As características dos óxidos precursores utilizados para a síntese de pós de titanato de chumbo modificado com lantânio (PLT) são apresentados na tabela 3.3-1. Nesta tabela também se descreve o objetivo da realização de cada tratamento térmico.

Tabela 3.3- 1. Características dos óxidos precursores utilizados para a síntese de pós de titanato de chumbo modificado com lantânio (PLT).

Óxido	Fabricante	Pureza (%)	Objetivo do TT
PbO	Aldrich	99,3	Estabilização de fase e retiro de impurezas inorgânicas
TiO <sub>2</sub>	Aldrich	99,9+	Eliminação de impurezas orgânicas
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich	99,9	Eliminação de impurezas orgânicas

Depois de tratados, todos os óxidos precursores foram peneirados a 120 MESH, para desaglomeração, já que partículas de tamanho pequeno são desejáveis para aumentar a reatividade (quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial), particularmente na formação de soluções sólidas.

### 3.3-2 Mistura de óxidos, calcinação e moagem

Os óxidos precursores (PbO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>), foram pesados nas proporções desejadas, de acordo com a composição nominal, descrita na seção 3.1, em uma balança (Microwa Swiss CH-9428, com 0,1mg de precisão). A mistura foi realizada durante 3h, a uma velocidade de 200 rpm, em moinho giratório, utilizando-se frascos de polietileno contendo cilindros de zircônia. Água destilada foi usada como meio líquido para a mistura. O objetivo desta etapa foi alcançar uma alta miscibilidade entre os precursores óxidos. A massa resultante foi seca em uma estufa (~120°C durante 24h).

Com o objetivo de promover-se a formação da fase perovskita de PLT, foi realizado o processo de calcinação que consistiu em aquecer o material até a temperatura de 850°C, por 3h. Estas condições foram escolhidas a partir da experiência já adquirida para composições semelhantes em trabalhos anteriores no

GCFerr da UFScar. Os pós calcinados foram novamente colocados em frascos com água destilada no moinho giratório, por 3h, a velocidade de 200 rpm. A partir destas condições, conseguiu-se pós com distribuição de tamanho de partículas micrométricas, adequada à preparação de cerâmicas para aplicações eletro-eletrônicas. O pó calcinado e moído, de cada composição, foi retirado do frasco e, novamente, seco em estufa a  $\sim 120^{\circ}\text{C}$ , e, finalmente, desaglomerado, macerando-o em um almofariz e passando-o em peneira a 120 MESH.

### **3.3-3 Conformação**

Para a conformação dos pós em amostras cilíndricas (14 mm de diâmetro e 10 mm de espessura), adicionou-se material ligante (Polivinil Butiral, ou PVB), diluído em acetona. A conformação se deu a frio, através de prensagem uniaxial (65 Mpa), e isostática (90 MPa). Posteriormente, as amostras “verdes” foram submetidas a uma temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ , por 30 min, para a retirada do material ligante.

### **3.3-4 Densificação**

Aplicou-se a técnica de densificação por prensagem uniaxial a quente (PUQ), já que possibilita a obtenção de corpos cerâmicos altamente densos. Foi utilizada uma prensa uniaxial a quente marca Thermal Technology, modelo HP22-0614-SC. Um desenho esquemático da montagem utilizada para o processo de prensagem uniaxial a quente está representado na figura 3.3-1.

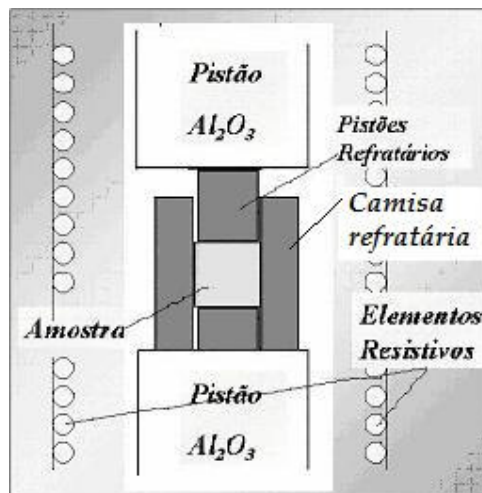


Figura 3.3- 1. Representação esquemática do sistema de prensagem uniaxial a quente, utilizada neste trabalho.

Para se estimar as condições de temperatura e tempo de densificação por prensagem uniaxial a quente utilizadas neste trabalho, foi realizado um estudo de densificação convencional (forno tipo mufla), tendo como variantes tempo e temperatura. Estudos adicionais sobre o tempo de aplicação da pressão foram realizados na própria prensa a quente, utilizando-se pressão máxima fixa de 6,2 MPa.

Uma representação esquemática do processo de densificação por PUQ das amostras de PLT esta representado na figura 3.3-2. A temperatura foi elevada a uma taxa 5° C/min até alcançar 1000° C. A partir desta temperatura a taxa de aquecimento foi de 2° C/min até atingir-se uma temperatura de 1220° C, que foi mantida por 10h. A pressão, por sua vez, foi elevada a uma taxa de subida de 0,2 MPa/min até alcançar-se 6,2 MPa, que foi mantida por 2h. Atmosfera de oxigênio com pressão de 30 kPa, foi utilizada a partir do momento que se atingiu a temperatura de 1000° C, apenas sendo removida durante o resfriamento.



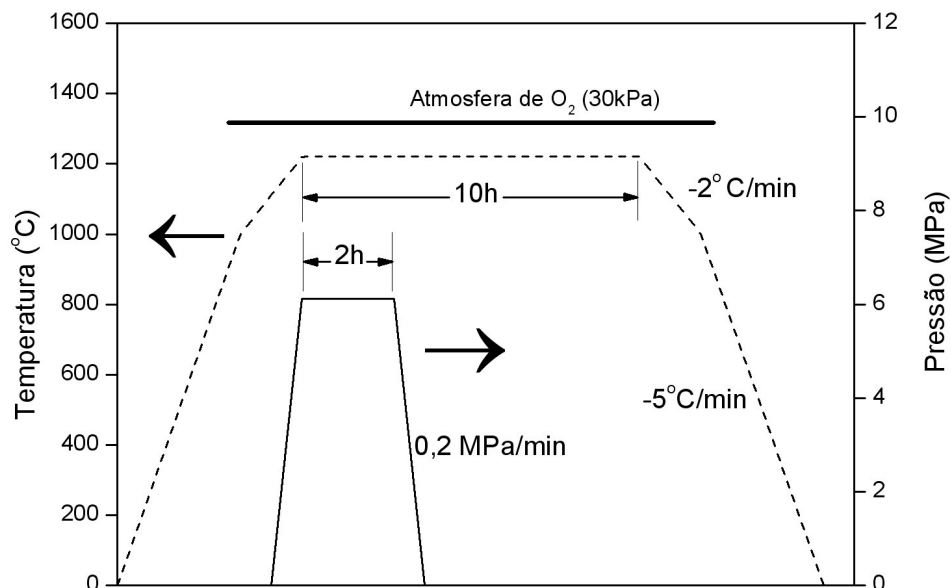


Figura 3.3- 2. Representação esquemática do processo de densificação por prensagem uniaxial a quente dos corpos cerâmicos de PLT. A linha contínua indica o tempo no qual é mantida a atmosfera de oxigênio.

Devido à opacidade e da cor avermelhada apresentadas pelas amostras prensadas a quente, tratamento térmico em forno convencional foi realizado para eliminação da possível causa de oxido de chumbo em forma amorfa nos contorno de grão. Realizou-se o tratamento térmico em uma montagem como a representada na figura 3.3-3. A amostra foi colocada sobre uma camada de pó do mesmo material em uma base de alumina. O conjunto foi coberto com um cadinho de alumina e vedado com um pó de controle de atmosfera de PbO (PZ+Z<sup>‡</sup>) misturado com álcool polivinílico, diluído em água a 15%. Embora a perda de PbO em excesso fosse a

<sup>‡</sup> PZ + Z é um pó preparado a partir da fórmula  $\text{PbZrO}_3 + 10\%$  em peso de  $\text{ZrO}_2$

meta, este procedimento foi para assegurar uma pressão de PbO nas amostras, a fim de se evitar perdas de óxido de chumbo.

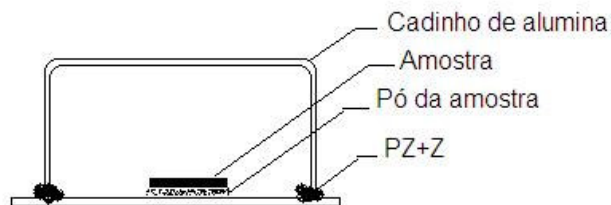


Figura 3.3- 3. Representação esquemática da montagem experimental com controle de atmosfera de PbO, utilizada nos tratamentos térmicos dos corpos cerâmicos de PLT, após prensagem a quente.

A figura 3.3-4 ilustra as etapas correspondentes aos tratamentos térmicos adotados após a prensagem a quente das amostras, indicando as condições utilizadas para temperatura, o tempo e a atmosfera de oxigênio. Após o primeiro tratamento térmico (TT1), foram caracterizadas algumas propriedades dos corpos cerâmicos, verificando-se características ópticas e elétricas não apropriadas para medidas eletro-ópticas. Não obstante, uma melhora na transmitância óptica, em relação aquela das cerâmicas apenas prensadas uniaxialmente a quente foi observada. Portanto, decidiu-se aplicar, no mesmo corpo cerâmico, tratamento térmico adicional (TT2). Após este tratamento, a transmitância óptica apresentou melhora significativa, contudo, a caracterização eletro-óptica ainda não pode ser realizada. Finalmente, um terceiro tratamento térmico (TT3) foi adotado, alcançando-se assim, características adequadas na cerâmica para a medida dos coeficientes eletro-ópticos.

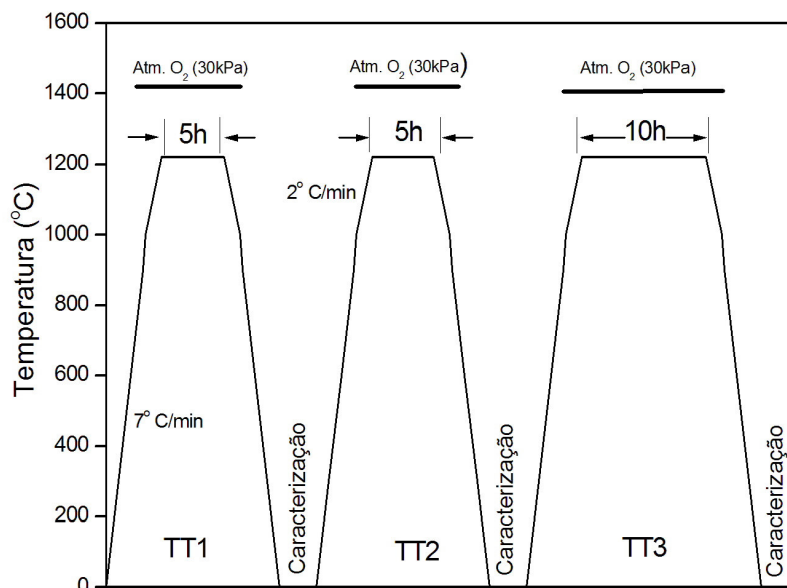


Figura 3.3- 4. Representação esquemática das condições utilizadas nos tratamentos térmicos após prensagem a quente dos corpos cerâmicos de PLT.

### 3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise das fases constituintes do material estudado e de seus respectivos parâmetros de rede foi realizada através da técnica de difração de raios X, tanto para o pó como para as amostras cerâmicas. As cerâmicas foram maceradas com o objetivo de se eliminar uma possível orientação preferencial. Utilizou-se os serviços do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (USP), que conta com um difratômetro Rigaku com radiação  $\text{CuK}\alpha$ . Para a identificação das fases utilizou-se fichas padrões JCPDS dos reagentes e dos compostos utilizados. Os parâmetros de rede foram calculados a partir do refinamento estrutural, utilizando-se os padrões de DRX e um programa por mínimos quadrados, elaborado por Pinheiro e Mascarenhas<sup>(36)</sup>. Com os valores refinados dos parâmetros foi

possível analisar quantitativamente a evolução estrutural da cela unitária do PLT em função da concentração de lantânio, como também possibilitou o cálculo das densidades ideais,  $\rho_{i1}$ , e  $\rho_{i2}$ . Estas, foram calculadas com base nos volumes molares ( $V_M = a^2 \cdot c$ ) e da massa moleculares ( $M$ ) para as fórmulas:

$$\left( \left( Pb_{1-1.5x} La_x V_{x/2} \right) TiO_3 \right), \text{ para o caso de } \rho_{i1} \quad (2.3-4)$$

$$\left( Pb_{1-x} La_x \right) \left( Ti_{1-x/4} V_{x/4} \right) O_3 \text{ para o caso de } \rho_{i2} \quad (2.3-5)$$

para posterior comparação com os valores de densidade aparente.

### 3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para análise da forma e tamanho de partículas dos pós e grãos das amostras densificadas, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. A caracterização microestrutural foi realizada no próprio departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM 5800 LV. Os ensaios foram realizados no modo SEI (de detecção de elétrons secundários).

Para as micrografias de superfície polida, os corpos cerâmicos foram polidos com pasta de diamante (3  $\mu\text{m}$ ) e atacados termicamente a 1175  $^{\circ}\text{C}$ , por 1 min., a uma taxa de subida e descida de 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para revelar-se os grãos. As micrografias de superfície de fratura foram obtidas a partir de corpos cerâmicos que foram literalmente quebrados.

Com o auxílio de um programa computacional de análise de imagens, foi possível avaliar-se o tamanho médio dos grãos, bem como sua largura de

distribuição, a partir das micrografias das superfícies polidas dos corpos cerâmicos densificados.

### 3.6 DENSIDADE POR EMPUXO

Os valores da densidade podem oferecer uma idéia da qualidade do processamento cerâmico. Baixos valores de densidade são geralmente atribuídos à presença de poros, que podem causar nas cerâmicas: perdas dielétricas, sensibilidade à umidade e opacidade, entre outros.

Através do princípio de Arquimedes, determinou-se a densidade (ou relação massa/volume) dos corpos cerâmicos de PLT. Para isto bastou considerar-se o peso do corpo inicialmente imerso no ar,  $W(a)$ , e posteriormente, o peso, dentro de um fluido com densidade conhecida,  $W(f)$ . A densidade aparente,  $\rho_a$ , do material foi determinada por:

$$\rho_a = \frac{W(a) \cdot \rho(f)}{W(a) - W(f)} \quad (3.6-1)$$

na qual,  $\rho(f)$  é a densidade do fluido (neste caso, água, a temperatura ambiente).

Neste trabalho, utilizou-se um sistema comercial para medida de densidade por empuxo acoplado a uma balança (Sartorius, modelo BP 210D).

### 3.7 PERMISSIVIDADE ELÉTRICA

Uma característica importante de materiais ferroelétricos é seu comportamento da permissividade elétrica (parte real e imaginária) em função da temperatura e da frequência<sup>(37)</sup>. Para se medir a permissividade elétrica das cerâmicas de PLT, estas foram preparadas na forma de discos ( $\Phi=5\text{mm}$ ) de

superfícies planas, com área  $S$ , separadas por uma distância  $d$ . Nas faces foram depositados eletrodos de ouro para gerar contatos ôhmicos. Desta forma, a amostra pode ser considerada como um capacitor de placas planas e paralelas, cuja capacitância,  $C$ , é dada por<sup>(37)</sup>:

$$C = \epsilon_o \epsilon' \frac{S}{d} \quad (3.7-1)$$

na qual  $\epsilon_o$  é a permissividade elétrica do vácuo ( $8,85 \times 10^{-12}$  F/m) e  $\epsilon'$ , a relativa do material. Considerando-se um campo senoidal de frequência angular  $\omega$ , da forma  $E = E_o e^{j\omega t}$ , aplicado a este capacitor e supondo-o real, ou seja condutor, a densidade de corrente total é dada por<sup>(37)</sup>:

$$i = (j\omega\epsilon + \sigma)E \quad (3.7-2)$$

onde o termo  $j\omega\epsilon E$  corresponde à densidade de corrente de deslocamento e o termo  $\sigma E$ , a densidade de corrente de condução, sendo  $\sigma$  a condutividade<sup>(37)</sup>.

Como:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (3.7-3)$$

onde a parte real,  $\epsilon'$ , e a parte imaginária,  $\epsilon''$ , da permissividade dielétrica relativa podem ser obtidas considerando-se a amostra como um circuito RC paralelo. Como a admitância complexa é dada por<sup>(37)</sup>:

$$Y = G + jB \quad (3.7-4)$$

com  $B = \omega C$ , das equações (3.7-1) e (3.7-2) pode-se encontrar as relações:

$$\epsilon' = \frac{B d}{\omega S \epsilon_o} \quad (3.7-5)$$

$$\varepsilon'' = \frac{G d}{\omega S \varepsilon_0} \quad (3.7-6)$$

A partir das equações (3.7-5) e (3.7-6), a perda dielétrica pode ser definida como:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{G}{B} \quad (3.7-2)$$

As medidas de permissividade elétrica consistiram em determinar a parte real ( $\varepsilon'$ ) e imaginária ( $\varepsilon''$ ) da permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência. Para isso utilizou-se um analisador de impedância HP modelo 4194A, acoplado a um criostato (de fabricação caseira) e interfaceado a um microcomputador, conforme esquema representado na figura 3.7-1. O intervalo de temperatura usado nas medidas foi de 25 a 300°C. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 3°C/mim.

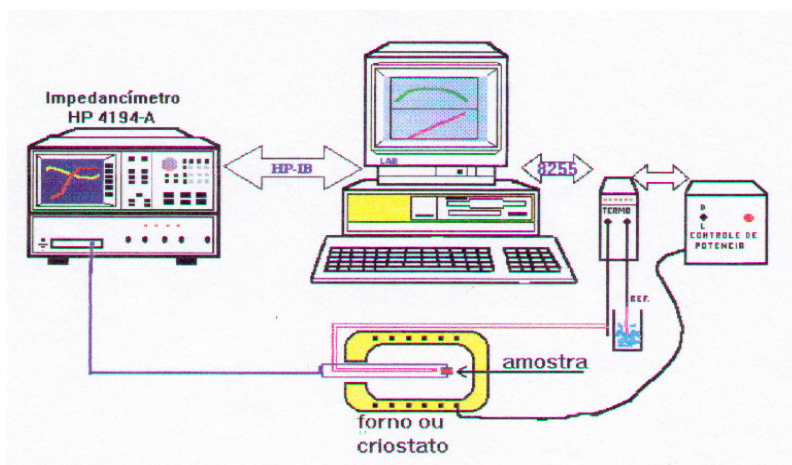


Figura 3.7- 1. Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização elétrica dos corpos cerâmicos de PLT<sup>§</sup>.

<sup>§</sup> Sistema desenvolvido pelo Dr. Everaldo N. Moreira, com interfaceamento, adaptado para HP VEE 5.0 pelo Dr. Ivair Aparecido dos Santos.

### 3.8 HISTERESE FERROELÉTRICA

Uma das caracterizações elétricas mais representativas em materiais ferroelétricos é a medida da polarização ( $P$ ) quando um campo elétrico alternado ( $E$ ) é aplicado ao material, também chamada de medida da histerese ferroelétrica<sup>(38)</sup>. Neste trabalho utilizou-se um circuito proposto por Sawyer-Tower<sup>(3)</sup> (figura 3.8-1), para a obtenção das curvas  $P$  versus  $E$ . Neste circuito, os capacitores,  $C_R$  e  $C_A$  (capacitor de referência e o que representa a amostra, respectivamente) estão em série e, portanto, armazenam a mesma carga  $Q$  em suas placas. Assim,

$$Q = C_R V_R = C_A V_A \quad (3.8-1)$$

onde  $V_R$  e  $V_A$  são as diferenças de potencial nos capacitores  $C_R$  e  $C_A$ , respectivamente. Como a diferença de potencial sobre o capacitor de referência,  $V_R$ , é dada por:

$$V_R = \frac{Q}{C_R} \quad (3.8-2)$$

a polarização  $P$ , é igual à densidade de carga superficial,  $\sigma'$ , tal que:

$$P \approx D = \sigma' = \frac{Q}{S} \quad (3.8-3)$$

onde  $S$  é a área da superfície do capacitor (área da amostra), e  $D$  é o deslocamento elétrico. Então, das equações (3.8-1), (3.8-2) e (3.8-3) pode-se encontrar que:

$$P = \frac{C_R V_R}{S} = \frac{C_A V_A}{S} \quad (3.8-4)$$

Por sua vez, o campo elétrico aplicado na amostra (com espessura  $d$ ) pode ser determinado a partir de:



$$E = \frac{V_A}{d} \quad (3.8-5)$$

Neste trabalho utilizou-se um gerador de sinais HP33120A, amplificado (amplificador Trek610D) medindo-se  $V_R$  e  $V_A$  através de um osciloscópio digital (HP55645A), interfaceado a um computador. As amostras foram preparadas nas mesmas condições daquelas preparadas para as medidas dielétricas.

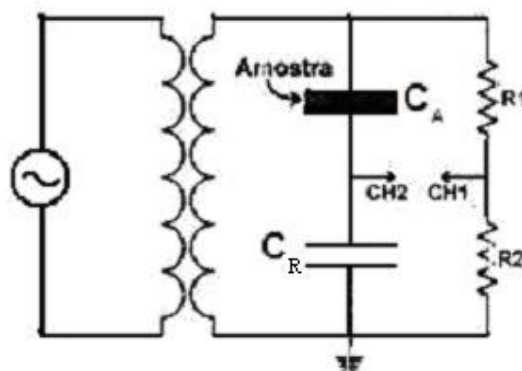


Figura 3.8- 1. Representação esquemática, baseada no circuito proposto por Sawyer-Tower, para a caracterização ferroelétrica dos corpos cerâmicos de PLT.

### 3.9. TRANSMITÂNCIA

Para as medidas de transmitância nas amostras estudadas, utilizou-se um espectrofotômetro (Micronal-B582), com intervalo de comprimentos de onda de 200 a 1000nm. A varredura do espectro visível largo (que abrange também uma região do infravermelho e do ultra-violeta próximos) se deu na temperatura ambiente e com passos de 50 nm no comprimento de onda. Para a realização destas medidas, amostras cerâmicas com 600  $\mu\text{m}$  de espessura foram polidas opticamente (com pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$ ).

### 3.10 MEDIDAS ELETRO-ÓPTICAS

O efeito eletro-óptico foi caracterizado pela modulação da intensidade de luz com base em uma montagem análoga à mostrada na figura 3.10-1<sup>(1)</sup>. Um feixe luminoso, polarizado linearmente, incide sobre o elemento birrefringente (no caso, uma cerâmica ferroelétrica transparente). A componente do campo elétrico da onda incidente, que oscila paralelamente ao campo elétrico externo aplicado é defasada com relação à componente que oscila perpendicularmente a este campo elétrico. A onda, na saída do material, estará polarizada elípticamente<sup>\*\*</sup>. No caso de uma defasagem de  $180^\circ$  (ou  $\lambda/2$ ), por exemplo, a onda resultante estará novamente linearmente polarizada, contudo, com seu eixo de polarização girado de  $90^\circ$  com relação à direção de polarização da onda incidente. Neste caso, o campo elétrico aplicado é denominado de “campo de meia-onda”<sup>(39)</sup>.

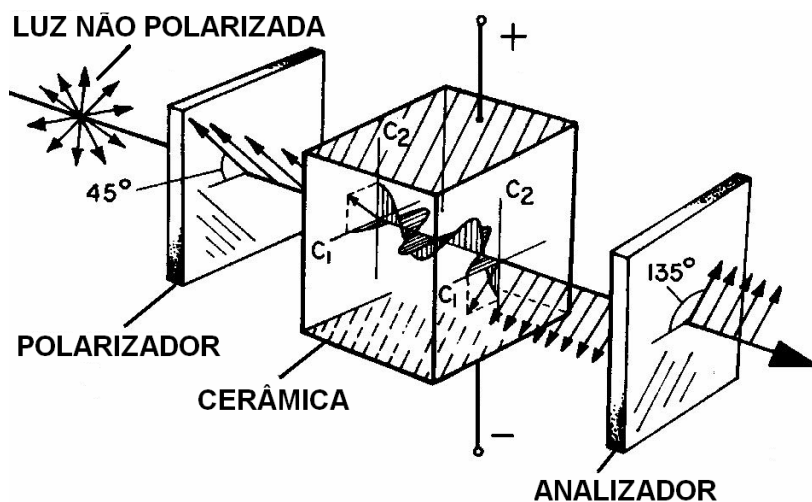


Figura 3.10- 1. Representação esquemática do retardo de fase óptica gerado pela aplicação de um campo elétrico externo em uma cerâmica ferroelétrica transparente na configuração de efeito eletro-óptico transversal<sup>(1)</sup>. Em particular a situação representa um atraso de fase de  $180^\circ$ .

<sup>\*\*</sup> Para ângulos de defasagem diferentes de múltiplos inteiros de  $\pi/2$ .

Assim, ao incidir-se uma onda da forma<sup>(39)</sup>:

$$E_{inc} = E_o \cos \omega t \quad (3.10-1)$$

como representado na figura 3.5-1, polarizada linearmente a 45° com respeito o eixo vertical, as componentes x e y para o campo elétrico incidente depois de atravessar o polarizador são respectivamente:

$$E_x = \sqrt{2}/2 E_o \cos(\omega t) \text{ e} \quad (3.10-2)$$

$$E_y = \sqrt{2}/2 E_o \cos(\omega t) \quad (3.10-3)$$

Ao percorrer uma distância  $\ell$  (espessura da amostra), as duas componentes apresentam uma diferença no caminho óptico que gera um deslocamento de fase de:

$$\delta = 2\pi \frac{\ell}{\lambda} \Delta n \quad (3.10-4)$$

na qual,  $\lambda$  é o comprimento de onda no vácuo e  $\Delta n$ , a birrefringência no material. Neste caso, as componentes da onda incidentes podem ser consideradas como duas funções harmônicas periódicas com a diferença de fase  $\delta$ , tal que:

$$E_x = \sqrt{2}/2 E_o \cos(\omega t) \text{ e} \quad (3.10-5)$$

$$E_y = \sqrt{2}/2 E_o \cos(\omega t + \delta) \quad (3.10-6)$$

Por sua vez, o feixe luminoso emergente apresentará um campo elétrico, resultante da composição de  $E_x$  e  $E_y$  dado por:

$$E_{emer} = \frac{E_o}{\sqrt{2}} [\cos(\omega t) - \cos(\omega t + \delta)] \quad (3.10-7)$$

Como a intensidade do feixe luminoso incidente,  $I_{inc}$ , e, emergente,  $I_{emer}$ , são obtidas através da média temporal de  $E_{inc}^2$  e  $E_{emer}^2$ , respectivamente, tem-se que:

$$I_{inc} = \langle E_{inc}^2 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi\omega} E_o^2 \cos^2(\omega t) dt}{\int_0^{2\pi\omega} dt} = \frac{E_o^2}{2} \quad (3.10-8)$$

$$I_{emer} = \langle E_{emer}^2 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi\omega} \frac{E_o^2}{2} [\cos(\omega t) - \cos(\omega t + \delta)]^2 dt}{\int_0^{2\pi\omega} dt} = \frac{E_o^2}{2} \text{sen}^2(\delta/2) \quad (3.10-9)$$

Assim a intensidade do feixe luminoso emergente, em termos da intensidade incidente, é dada por:

$$I_{emer} = I_{inc} \text{sen}^2(\delta/2) \quad (3.10-10)$$

Como discutida na seção 2.1, materiais não centro-simétricos, podem apresentar o efeito eletro-óptico linear e o quadrático em diferentes proporções, tal que a birrefringência total no material,  $\Delta n$  é:

$$\Delta n = \Delta n_p + \Delta n_K = (PE + KE^2) \quad (3.10-11)$$

onde  $P$  e  $K$  são coeficientes que dependem dos efeitos eletro-óptico linear e quadrático, respectivamente, assim como as birrefringências  $\Delta n_p$  e  $\Delta n_K$ .

Lembrando que os coeficientes  $P$  e  $K$ , para materiais cerâmicos dependem da simetria cristalina do material, estes podem ser expressados através das relações (2.3-21) e (2.3-33):

$$P = \frac{1}{2}(n_1^3 r_{13} - n_3^3 r_{33}) \quad (3.10-12)$$

$$K = \frac{1}{2}n^3(R_{13} - R_{33}) \quad (3.10-13)$$

$\Delta n$  produz uma diferença de fase entre as duas componentes ortogonalmente polarizadas que pode ser escrita como:

$$\delta = \frac{2\pi l}{\lambda}(PE + KE^2) \quad (3.10-14)$$

Tem-se que, após substituir 3.10-14 em 3.10-10:

$$I_{emer} = I_{inc} \text{sen}^2 \left( \frac{\pi \ell}{\lambda} (PE + KE^2 + f) \right) \quad (3.10-15)$$

onde  $f$  representa a birrefringência inicial,  $n_1 - n_3$ , gerada quando o material está pré-polarizado.

Para a realização das medidas do efeito eletro-óptico em que se mede a intensidade luminosa cujos pontos experimentais são ajustados com a equação (3.10-15), utilizou-se um sistema composto de dois polarizadores cruzados, uma fonte de alta tensão (PHYWE), uma fonte de luz laser (633nm/20mW- JDS-UNIPHASE MODELO 1135) e um sensor óptico (MELLES GRIOT), como representado na figura 3.10-2. As amostras utilizadas foram polidas opticamente até ficarem com as faces paralelas (e com espessura de 600  $\mu\text{m}$ ), e eletrodos de tinta prata foram depositados para contato elétrico.

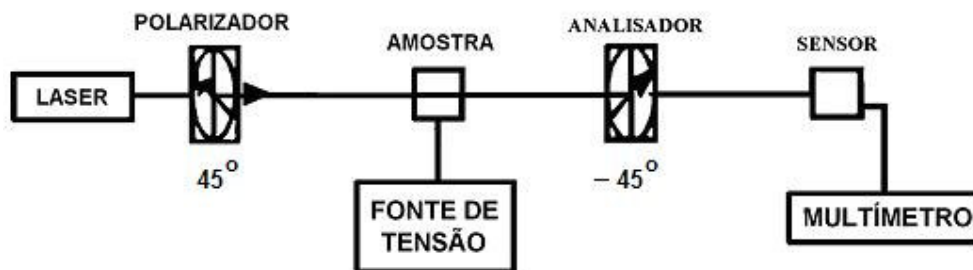


Figura 3.10- 2. Representação esquemática do sistema utilizado para medir o efeito eletro-óptico transversal nos corpos cerâmicos de PLT.

## 4 RESULTADOS

---

---

### 4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS PÓS

A figura 4.1-1 apresenta os padrões de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos pós de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  calcinados a  $850^\circ\text{C}/3\text{h}$ , para  $0,18 \leq x \leq 0,23$ . Observa-se, nesta figura, que os padrões são muito semelhantes entre si, apresentando como fase majoritária à estrutura perovskita com simetria tetragonal, já esperada para materiais a base de  $\text{PbTiO}_3$ . Nos difratogramas também percebe-se picos de baixa intensidade que não pertencem à fase perovskita. Eles foram identificados como sendo as fases  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ficha JCPDS #220369) e  $\text{PbO}$  massicot (JCPDS #030577). A presença de fase  $\text{PbO}$  pode estar associada ao excesso desse elemento nas composições (ver seção 3.1, equação 3.1-2), deliberadamente colocado para compensar as perdas por volatilização de  $\text{PbO}$  que poderiam ocorrer durante o processo de queima do material, em altas temperaturas. Resultados similares têm sido publicados na literatura<sup>(25,26)</sup>. Com respeito à fase  $\text{La}_2\text{O}_3$ , sua presença se deve possivelmente ao fato de que a temperatura de calcinação dos pós não ser suficientemente alta para a difusão e incorporação do íon La na rede cristalina do PT.

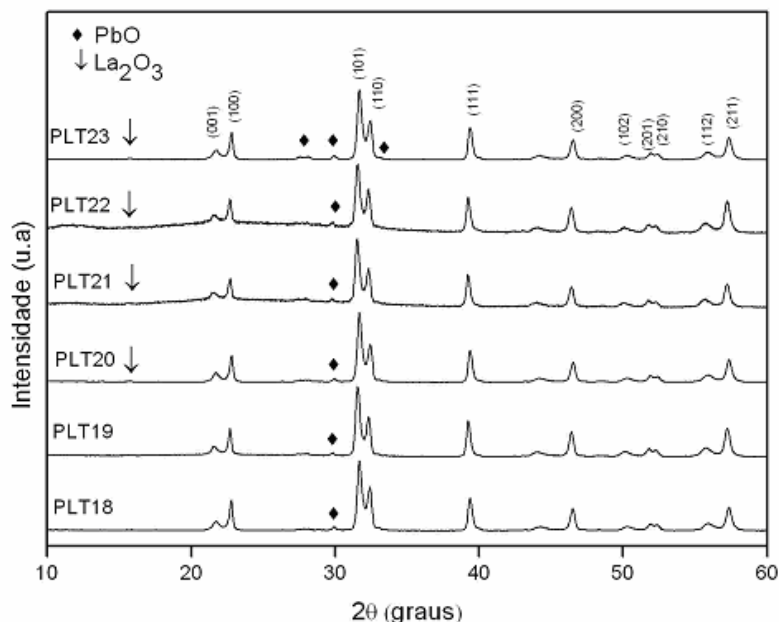


Figura 4.1- 1. Padrões de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos pós calcinados de PLT, para as diferentes concentrações de lantânio. A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria tetragonal análoga ao do  $\text{PbTiO}_3$  (JCPDS ficha # 060452).

Na figura 4.1-1 pode-se observar que a separação entre os picos (001) e (100), que caracteriza facilmente a distorção tetragonal da rede do PT, é praticamente a mesma, independentemente da concentração do elemento modificador La. Ou seja, a adição de lantânio não está proporcionando variações estruturais significativas na cela unitária do PT, no caso dos pós calcinados. Isto possivelmente é devido ao fato de que, para a temperatura praticada na calcinação dos pós, não ocorre uma completa e/ou total reação entre seus constituintes.

Com base nos difratogramas da figura 4.1-1, estimou-se (ver seção 3.4 e anexo II) a dependência dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , e da razão  $\frac{c}{a}$ , de fase perovskita com a concentração de La para todas as composições, no caso dos pós calcinados, como apresentada na tabela 4.1-1. Confirma-se daí, que os pos

calcinados não apresentam variações sistemáticas de seus parâmetros estruturais com a concentração de  $La^{+3}$ .

Tabela 4.1- 1. Parâmetros de rede,  $c$  e  $a$ , e fator de tetragonalidade ( $c/a$ ) de fase perovskita para as diferentes composições de  $(Pb_{1-x}La_x)TiO_3$ , calculados a partir dos dados obtidos pelos perfis de DRX dos pós calcinados (figura 4.1-1).

Parâmetros <sup>+</sup>	x=0,18	x=0,19	x=0,20	x=0,21	x=0,22	x=0,23
$a$ (Å)	3,905 (1)	3,910(1)	3,903(1)	3,911(1)	3,912(1)	3,903(0)
$c$ (Å)	4,099(1)	4,111(1)	4,102(1)	4,119(1)	4,119(1)	4,101(1)
$c/a$	1,050(2)	1,051(2)	1,051(2)	1,053(2)	1,052(2)	1,051(1)

<sup>+</sup> O número entre parênteses representa o desvio padrão do último dígito, tal que, por exemplo,  $c=4,099(1)$  Å =  $(4,099 \pm 0,001)$  Å.

## 4.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS PÓS

Na figura 4.2-1 encontram-se micrografias representativas dos pós de PLT, calcinados a 850° C/3h. Percebe-se que, para todas as composições, há partículas com formas irregulares, aparência de agregados, e tamanhos médios na faixa de micron. Além disso, não se observou uma tendência de variação na distribuição da forma ou do tamanho de partícula em função da concentração de lantânio.



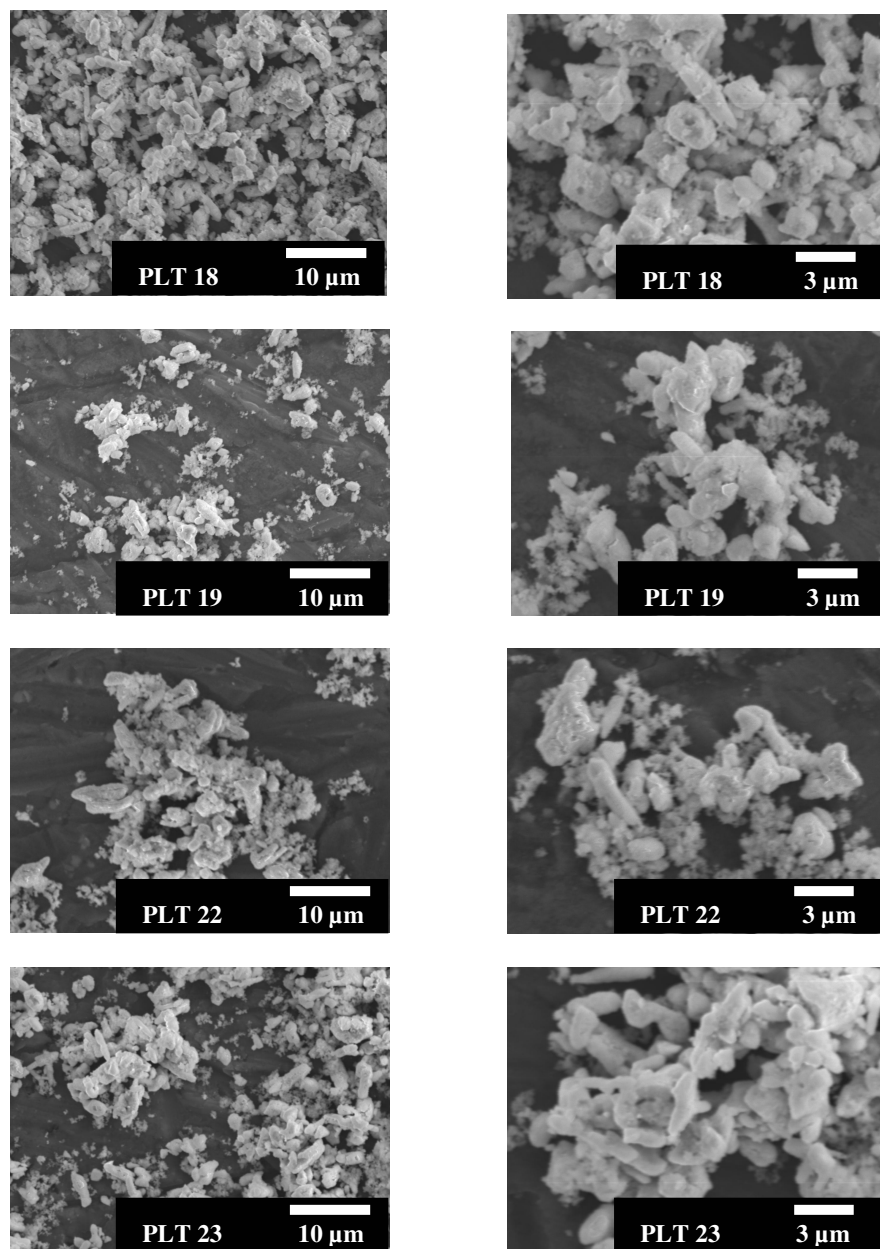


Figura 4.2- 1. Micrografias representativas dos pós de PLT, calcinados a 850° C/3h.

### 4.3 ANÁLISE ESTRUTURAL DAS CERÂMICAS

A figura 4.3-1 apresenta os padrões de difração de raios X das cerâmicas PLT, densificadas por prensagem a quente, para as diferentes concentrações de lantânio. Observou-se que todas as composições apresentam, como única fase, a de estrutura perovskita com simetria tetragonal. Não foi detectada a fase cristalizada de

PbO ou mesmo referente aos planos cristalográficos da fase  $\text{La}_2\text{O}_3$ , como no caso dos pós calcinados (figura 4.1-1). Pode-se observar a aproximação que ocorre entre os picos referentes aos planos cristalográficos (001) e (100) e (002) e (200), a medida que se aumenta a concentração de lantânio, indicando tendência para uma estrutura com simetria cúbica. Possivelmente isto ocorre devido à melhor incorporação do cátion  $\text{La}^{+3}$  à rede do  $\text{PbTiO}_3$  quando o material passou por temperaturas mais altas como a de sinterização. Assim, justifica-se possivelmente o desaparecimento dos picos de fase  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos difratogramas das amostras prensadas a quente. Por sua vez a fase óxido de chumbo, encontrada nos pós calcinados, deve ter se alojado em finas películas ou em uma fase amorfa nos contornos de grão dos corpos cerâmicos densificados, como já observado por Goo e colaboradores em cerâmicas de PZT<sup>(40)</sup>.

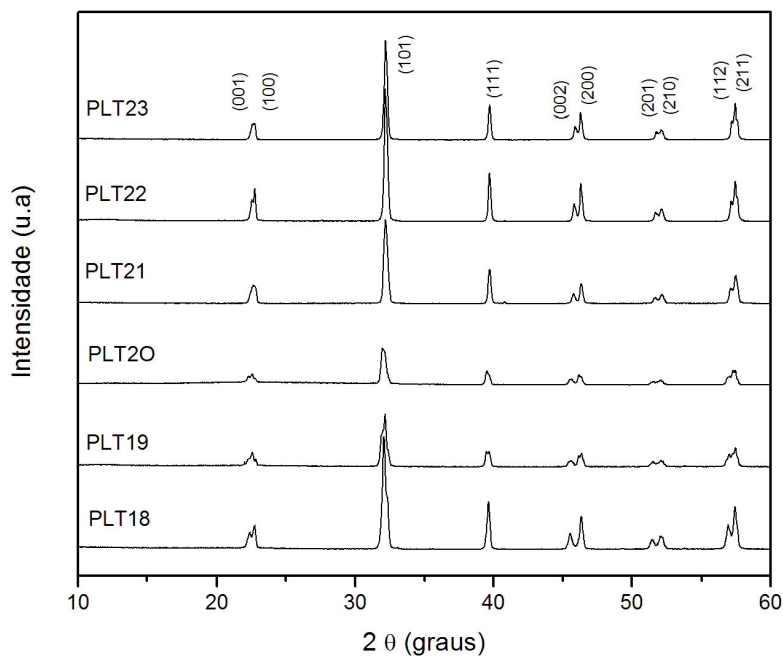


Figura 4.3- 1. Padrões de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PLT, densificados por prensagem a quente.

A figura 4.3-2 representa a evolução dos parâmetros estruturais em função da concentração de La dos corpos cerâmicos de PLT prensados a quente, calculados a partir dos dados obtidos pelos perfis de DRX da figura 4.3-1. Nota-se uma diminuição no valor do parâmetro  $c$  e um aumento no parâmetro  $a$ , com o aumento da concentração de lantânio. Isto confirma a tendência de transição de fase para uma estrutura cúbica quando se aumenta a concentração de lantânio. Este resultado está em concordância com aqueles publicados na literatura, em trabalhos anteriores que analisaram as características estruturais do sistema  $\text{PbTiO}_3$  com a adição de  $\text{La}^{(25,31,41)}$ .

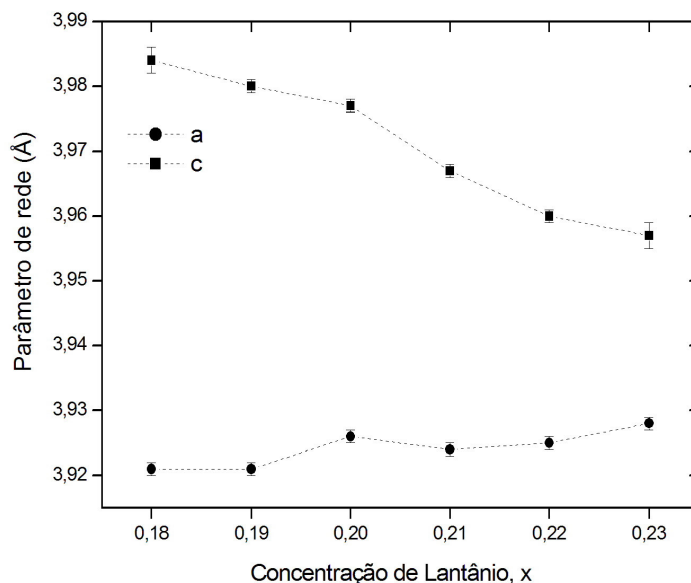


Figura 4.3- 2 Parâmetros de rede,  $a$  e  $c$ , dos corpos cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  densificados por prensagem a quente. Os parâmetros foram calculados a partir dos dados obtidos pelos perfis de DRX da figura 4.3-1. As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos e as barras representam o desvio padrão de cada parâmetro.

A figura 4.3-3 mostra a dependência do fator de tetragonalidade,  $\frac{c}{a}$ , em função da concentração lantânio, para as cerâmicas densificadas por prensagem a

quente. Observa-se que a razão,  $c/a$ , diminui praticamente de forma linear ao aumentar a concentração de La. Este comportamento é similar ao publicado por Yamamoto e colaboradores<sup>(10)</sup>, como pode ser visto pela concordância dos resultados desta referência com os apresentados neste trabalho.

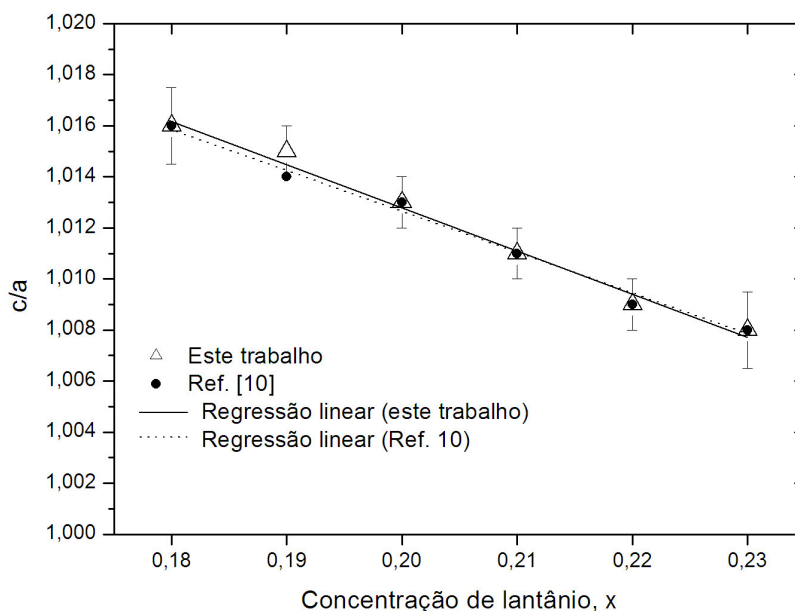


Figura 4.3- 3. Fator de tetragonalidade  $c/a$ , para as cerâmicas de PLT densificadas por prensagem uniaxial a quente. As linhas contínua e pontilhada representam as regressões lineares dos dados obtidos neste trabalho e dos obtidos por Yamamoto e colaboradores<sup>(10)</sup>, respectivamente.

## 4.4 DENSIDADE

O comportamento da densidade aparente,  $\rho_a$ , e das ideais  $\rho_{i1}$ , e  $\rho_{i2}$ , calculadas a partir das equações 2.3-4 e 2.3-5 (ver seção 2.3.3), em função da concentração de lantânio para as cerâmicas de PLT densificadas por prensagem

uniaxial a quente,<sup>††</sup>, é apresentado na figura 4.4-1. Observa-se, nesta figura, que, à medida que se aumenta a quantidade de lantânio, os valores das densidades ideais diminuem, sendo esta diminuição mais acentuada para o caso daqueles calculados a partir da equação 2.3-4, ou seja que assumem vacâncias apenas nos sítios A (ou  $Pb^{+2}$ ). Isto indica que a presença de vacâncias no sítio A, tem maior influência nos valores de densidade que quando se geram vacâncias no sítio B. Ao analisar-se o comportamento do valor da densidade aparente,  $\rho_a$ , pode-se ver que este oscila entre 7,35 e 7,45 g/cm<sup>3</sup>, com uma leve tendência a aumentar seu valor quando se aumenta a concentração de La. Ao comparar-se os valores da densidade aparente com os valores das densidades ideais, observa-se que estes últimos estão mais próximos aos valores das densidades ideais calculados a partir da fórmula 2.3-4. Isto indica que, para as cerâmicas aqui obtidas, devam prevalecer as vacâncias nos sítios A sobre as vacâncias nos sítios B, fato que pode ser devido à volatilização do óxido de chumbo, quando o material é sujeito a temperaturas superiores a 1000 °C<sup>(25,26)</sup>, como foi o caso.

---

<sup>††</sup> Não foi possível se determinar a densidade aparente para os corpos cerâmicos prensados a quente, após tratamento térmico TT1 (ver figura 4.1-5), porque eram de tamanho muito pequeno, gerando erros sistemáticos nas medições de densidade pelo método de Arquimedes.

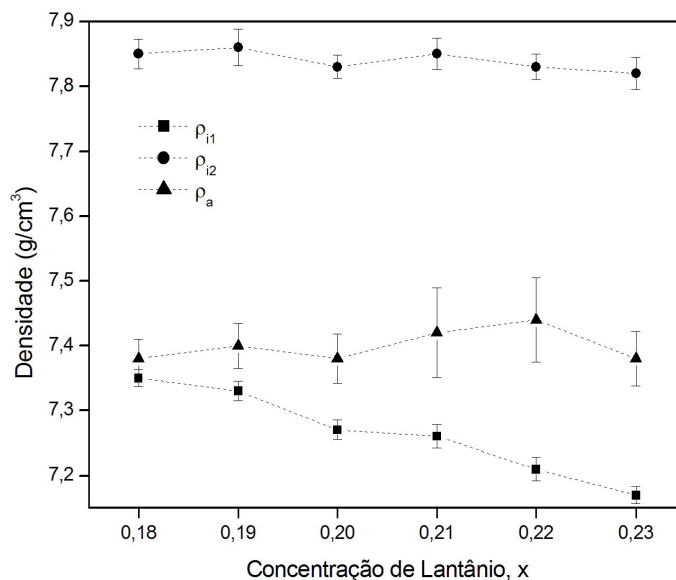


Figura 4.4- 1. Densidade ideal,  $\rho_{i1}$  e  $\rho_{i2}$ , e aparente,  $\rho_a$ , para os corpos cerâmicos de PLT em função da concentração de lantânio.  $\rho_{i1}$  e  $\rho_{i2}$  são, respectivamente, os valores para a densidade ideal assumindo vacâncias nos sítios A e nos sítios B, da perovskita  $ABO_3$ , calculadas a partir das fórmulas 2.3-4 e 2.3-5, e dos volumes molares obtidos a partir da análise estrutural.

Observa-se, também na figura 4.4-1, que, ao aumentar-se a concentração de  $La^{+3}$  no PLT, aumenta a diferença entre os valores das densidades calculadas pela expressão 2.3-4 e os obtidos para a densidade aparente. Tal fato pode ser por causa do aumento da concentração de fase PbO devido ao excesso que se origina da fórmula nominal adotada (ver seção 3.1). Além disso, Hennings e Hardtl<sup>(42)</sup> sugeriram que, para concentrações acima de 10% em mol de lantânio em cerâmicas de PT, também são formadas vacâncias de  $Ti^{+4}$ , além das de  $Pb^{2+}$ . Ou seja, o aumento de vacâncias nos sítios de titânio, também pode ser uma das razões desse resultado.

Na tabela 4.4-1 estão indicados os valores de  $\alpha$  obtidos com base na equação 2.3-6. Este parâmetro, segundo Kim e colaboradores<sup>(43)</sup>, dá um indicativo sobre o possível tipo de vacâncias gerado nas cerâmicas de PLT. Neste trabalho, observou-se que o parâmetro  $\alpha$  diminui com o aumento na concentração de La. Os valores observados indicam uma maior presença de vacâncias nos sítios A, concordando com a análise feita quanto aos valores observados para a densidade aparente (seção 4.4). Ao comparar-se estes valores aos da literatura, por exemplo com aqueles obtidos pela referência (43) (na qual se apresenta maior concentração de vacâncias nos sítios A) no caso da composição  $x= 0,20$ , percebe-se uma significativa diferença que pode ser devida ao procedimento seguido para a densificação dos corpos cerâmicos, (já que as amostras cerâmicas da referência (43) foram densificadas convencionalmente e sem atmosfera rica em óxido de chumbo).

Tabela 4.4- 1. Valores do parâmetro  $\alpha$  , determinados pela equação 2.3-6, para as diferentes composições de  $(Pb_{1-x}La_x)TiO_3$  (no caso das cerâmicas prensadas uniaxialmente a quente).

Composição $x=$	Parâmetro $\alpha$ *
0,18	1,457(3)
0,19	1,395(4)
0,20	1,347(6) 1,497 ref (43)
0,21	1,285(5)
0,22	1,210(6)
0,23	1,243(9)

\* O número entre parênteses representa o desvio padrão no último dígito, tal como foi exemplificado na tabela 4.11.

## 4.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS CERÂMICAS

Nas figuras 4.5-1 a 4.5-4 são apresentadas micrografias de superfície polida e atacada termicamente e de fratura das cerâmicas de PLT, para as diferentes concentrações de lantânio. Por simplificação e por mérito de representatividade a análise microestrutural das cerâmicas foi restrita às amostras obtidas depois do primeiro e do terceiro tratamento térmico (TT1 e TT3, representados na figura 3.3-4).

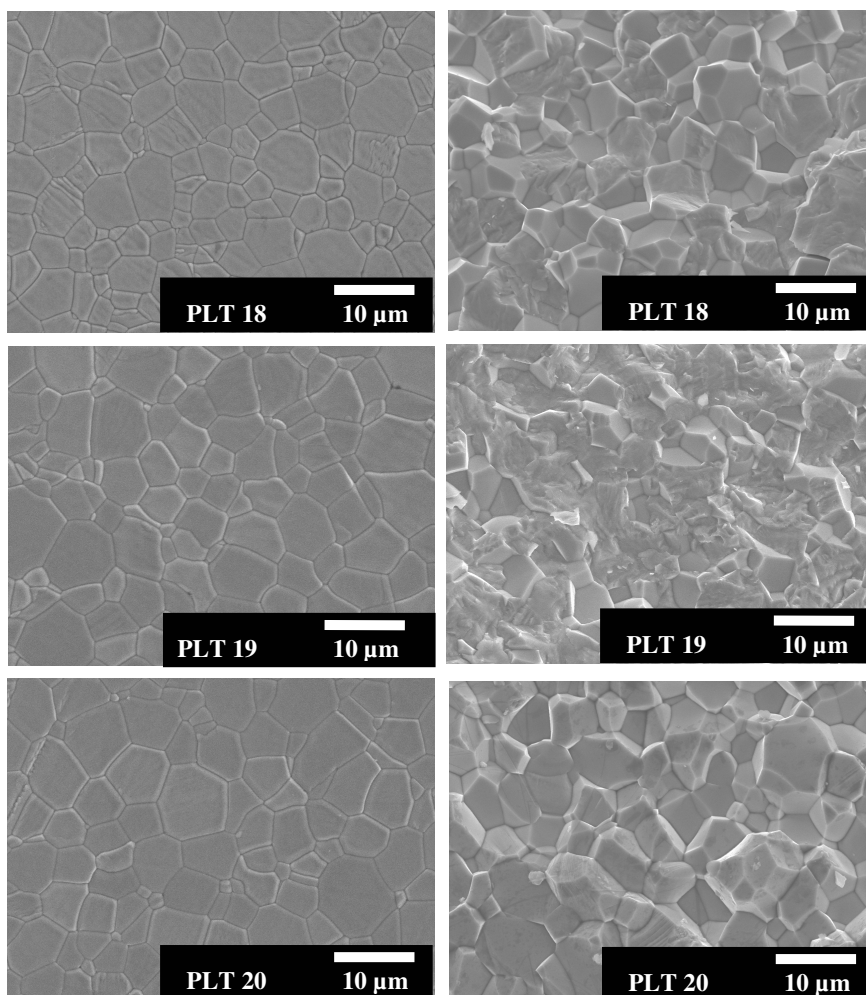


Figura 4.5- 1. Micrografias das superfície polida e atacadas termicamente (à esquerda) e de fratura (à direita) das cerâmicas PLT18, PLT19 e PLT20 densificadas por prensagem uniaxial a quente, e obtidas após o primeiro tratamento térmico (TT1).



As micrografias das figuras 4.5-1 e 4.5-2, das amostras com tratamento térmico TT1, mostram microestruturas uniformes, com grãos orientados aleatoriamente e, praticamente, sem porosidade. Pode observar-se, também, a presença de fratura transgranular e intergranular em proporções independentes da concentração de lantânio (micrografias à direita), sendo a presença de fratura intergranular mais freqüente.

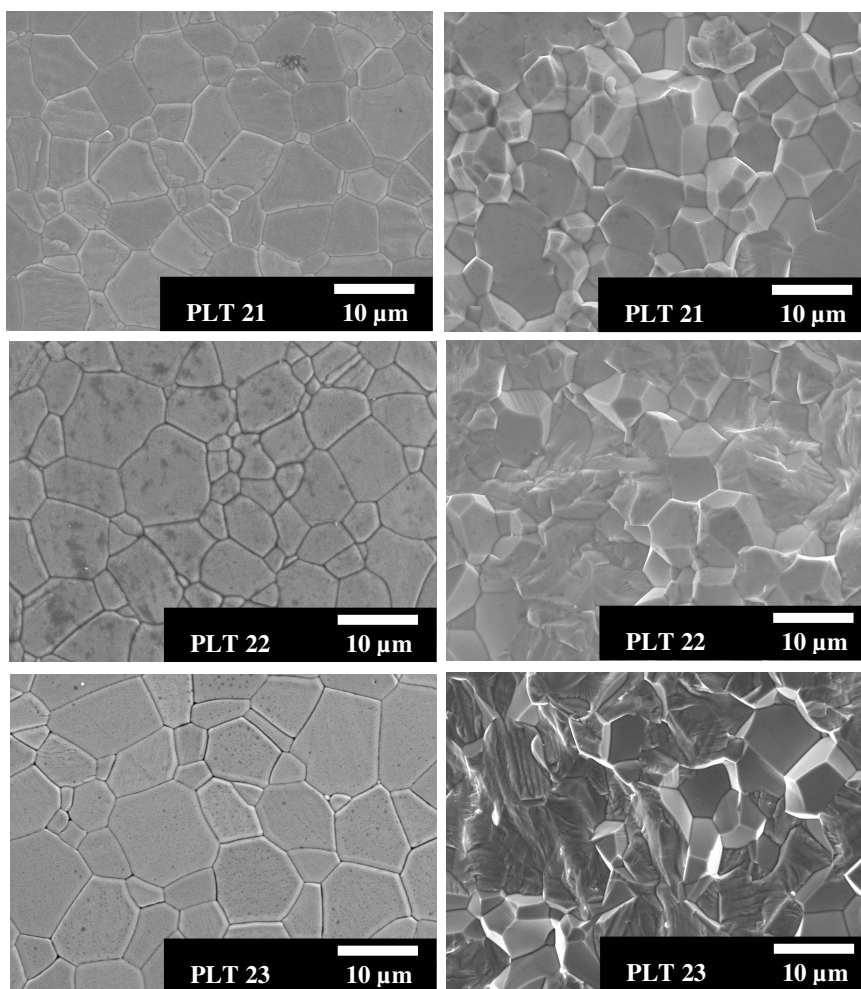


Figura 4.5- 2. Micrografias das superfície polida e atacadas termicamente (à esquerda) e de fratura (à direita) das cerâmicas PLT21, PLT22 e PLT23 densificadas por prensagem uniaxial a quente, e obtidas após o primeiro tratamento térmico (TT1).

As micrografias das figuras 4.5-3 e 4.5-4, das amostras com tratamento térmico TT3, mostram microestruturas uniformes, com grãos orientados aleatoriamente, semelhantes às das figuras 4.5-1 e 4.5-2.

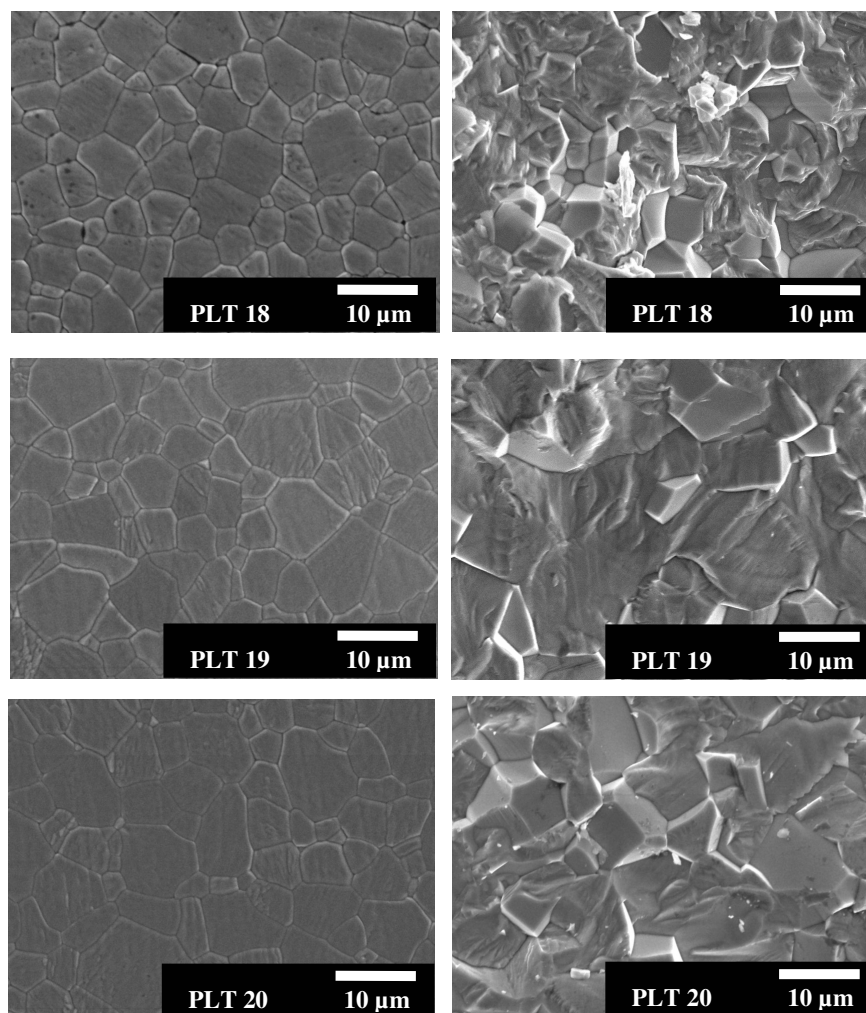


Figura 4.5- 3. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente (à esquerda) e de fratura (à direita) das cerâmicas PLT18, PLT19 e PLT20, densificadas por prensagem uniaxial a quente, e obtidas após o terceiro tratamento térmico (TT3).

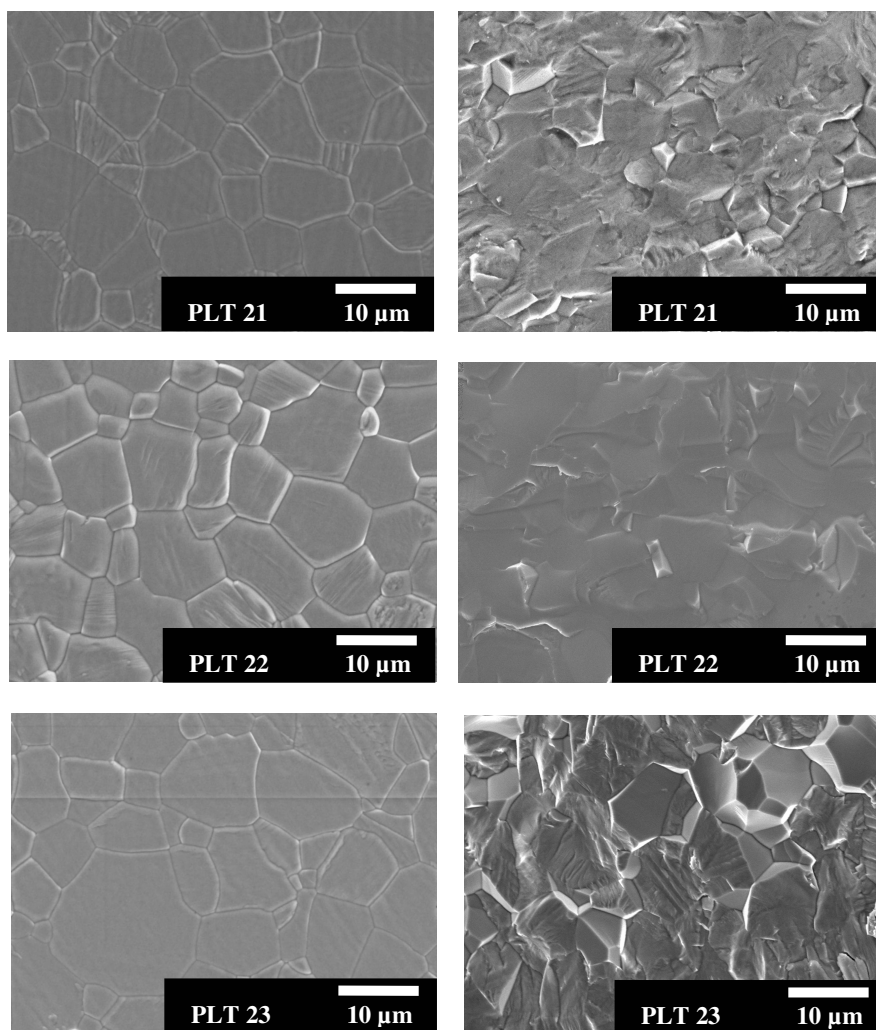


Figura 4.5- 4. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente (à esquerda) e de fratura (à direita) das cerâmicas PLT21, PLT22 e PLT23, densificadas por prensagem uniaxial a quente, e obtidas após o terceiro tratamento térmico (TT3).

Comparando as micrografias de superfície de fratura das figuras 4.5-1 e 4.5-2 com as das figuras 4.5-3 e 4.5-4, para cada concentração de La, é possível observar-se maior presença de fratura transgranular para as micrografias obtidas após o tratamento térmico TT3. Pode-se também deduzir que o aumento da fratura transgranular após o terceiro tratamento térmico representa um aumento na resistência mecânica na interface de contato dos grãos do material. Isto pode ter

ocorrido em virtude da eliminação (provavelmente por evaporação) de óxido de chumbo nos contornos de grão pelo tratamento térmico mais prolongado.

Uma análise quantitativa do tamanho médio de grão, em função da concentração de lantânio e dos tratamentos térmicos, para as cerâmicas de PLT prensadas uniaxialmente a quente é apresentada na figura 4.5-5. Nesta figura, ao analisar-se a influência da concentração de  $\text{La}^{+3}$  no PLT, observa-se um aumento linear no tamanho de grão com o aumento na concentração de lantânio para todos os tratamentos térmicos. Se os resultados para os valores médios de tamanho de grão são analisados em função do tratamento térmico, percebe-se que quanto maior a concentração de lantânio, maior tempo de tratamento térmico se faz necessário para que ocorra uma variação efetiva de tamanho de grão.

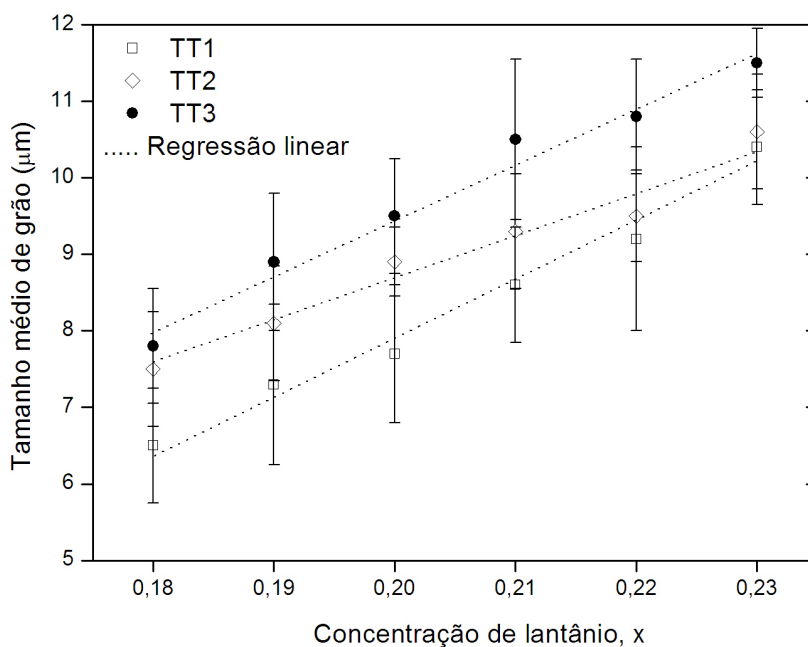


Figura 4.5- 5. Tamanho médio de grão em função da concentração de lantânio para os diferentes tratamentos térmicos (TT1, TT2 e TT3), após densificação por prensagem a quente. As barras representam a dispersão da distribuição do tamanho de grão e, a linha pontilhada, ajuste linear.

## 4.6 PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

Nas figuras 4.6-1 as partes real,  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$  da permissividade elétrica relativa, em 1 kHz, são apresentadas para os diferentes corpos cerâmicos de PLT, densificados por prensagem uniaxial a quente (no caso e por razão de representatividade, obtidos após os tratamentos TT1 e TT3). Todas as curvas apresentam uma transição de fase difusa, sendo a difusividade desta transição maior para as amostras PLT21, PLT22 e PLT23, obtidas após o tratamento térmico TT1. Ao comparar-se o efeito do tratamento térmico TT3 ao do TT1 quanto aos valores de  $\epsilon'$ , observa-se que esta diminui notoriamente para todas as cerâmicas, à exceção da PLT20. Quanto aos valores de  $\epsilon''$ , estes mantêm quase o mesmo valor para as amostras PLT18, PLT19 e PLT20. No entanto, os valores de  $\epsilon''$ , para PLT21, PLT22 e PLT23, diminuem com o tratamento térmico TT3. Também se pode verificar que a faixa de temperatura na qual ocorre o máximo da permissividade elétrica real passa a ter valores menores após a aplicação do tratamento térmico TT3 às cerâmicas. Ou seja, uma característica geral para todas as amostras de PLT, desenvolvidas neste trabalho, foi a diminuição da condutividade, associada à diminuição de  $\epsilon''$ , com os tratamentos térmicos. Isto indicaria que o possível excesso de PbO nos contornos de grão estaria sendo eliminado com os tratamentos térmicos.

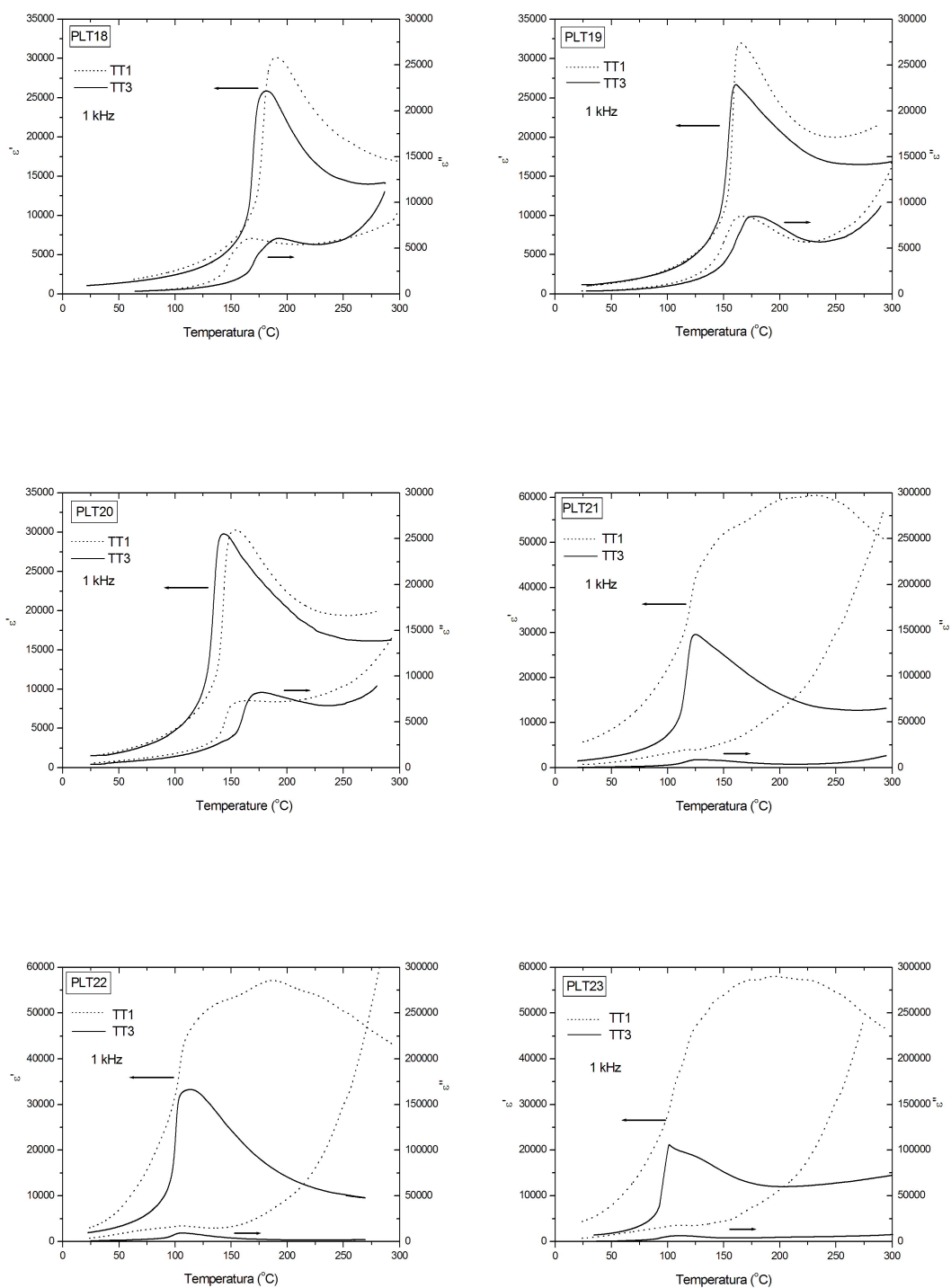


Figura 4.6- 1. Parte real,  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$ , da permissividade elétrica relativa em função da temperatura, em 1 kHz, para as cerâmicas de PLT prensadas uniaxialmente a quente, após os tratamentos térmicos TT1 e TT3.

Pelas curvas da figura 4.6-2, observa-se o comportamento da permissividade real e imaginária  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ , respectivamente, em função da temperatura, para os corpos cerâmicos densificados por prensagem uniaxial a quente e obtidos depois do tratamento térmico TT3, para diversas frequências. Vê-se que o valor real e imaginário da permissividade diminui, sensivelmente para altas temperaturas, na maioria dos casos (a exceção da parte real das amostras PLT22 e PLT23) com o aumento da frequência, para toda a faixa de temperatura. Vê-se que há aumento considerável de  $\epsilon''$  para baixas frequências a altas temperaturas, provavelmente devido à influência de condutividade dc. Tal condução pode estar associada a defeitos<sup>(44)</sup> ou à presença de PbO nos contornos de grão (como já foi previsto por outros resultados). Não obstante, a não-estequiometria, quase sempre observada em ferroelétricos do tipo  $ABO_3^{(3)}$ , contribui para o aumento da concentração de elétrons ou de buracos, sendo estas concentrações tão pronunciadas que, em intervalos de temperatura comumente utilizados, a condução eletrônica chega a superar a condução iônica nesses materiais<sup>(45)</sup>.

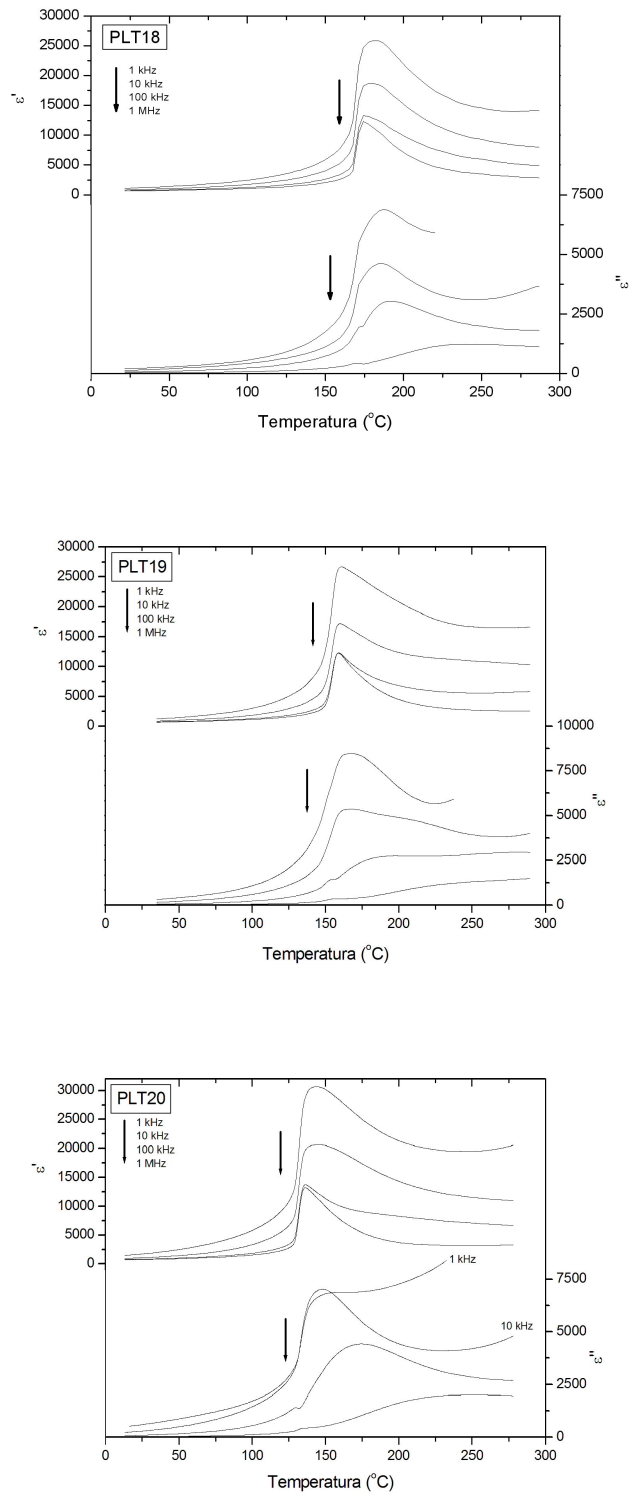


Figura 4.6- 2. Partes real,  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$ , da permissividade elétrica relativa, em função da temperatura, para as frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz, para os corpos cerâmicos de PLT18, PLT19 e PLT20, após o tratamento térmico TT3.



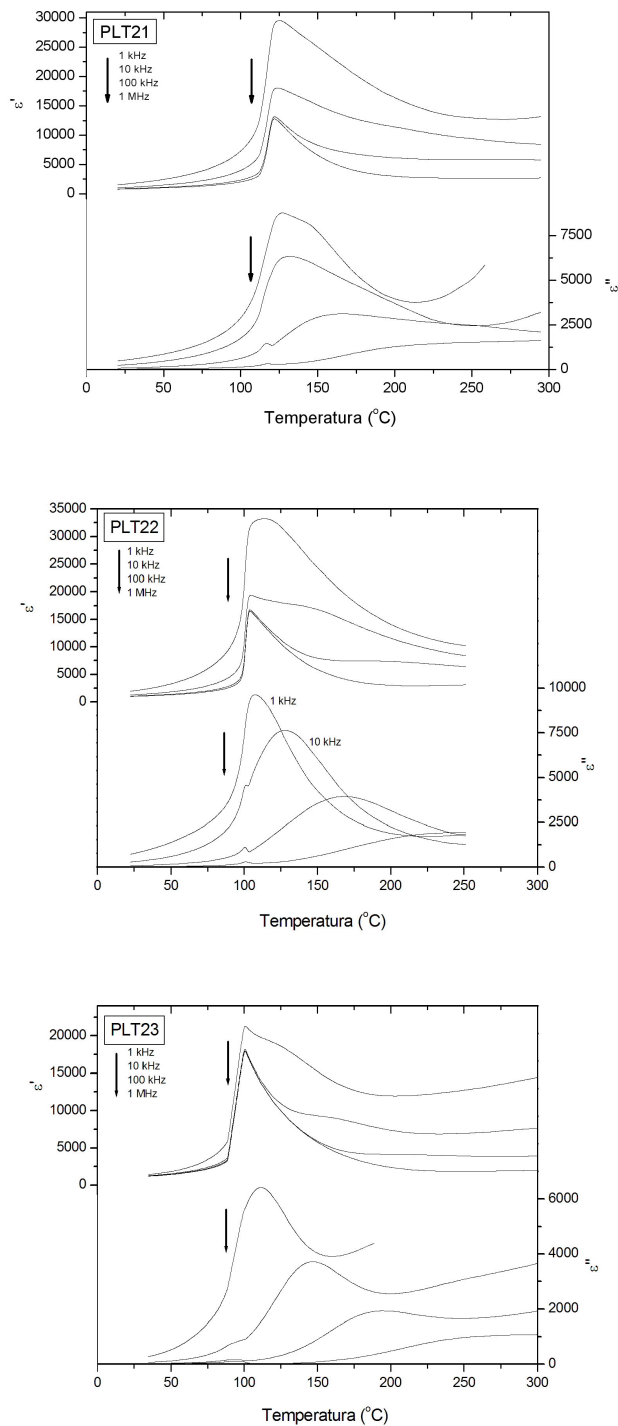
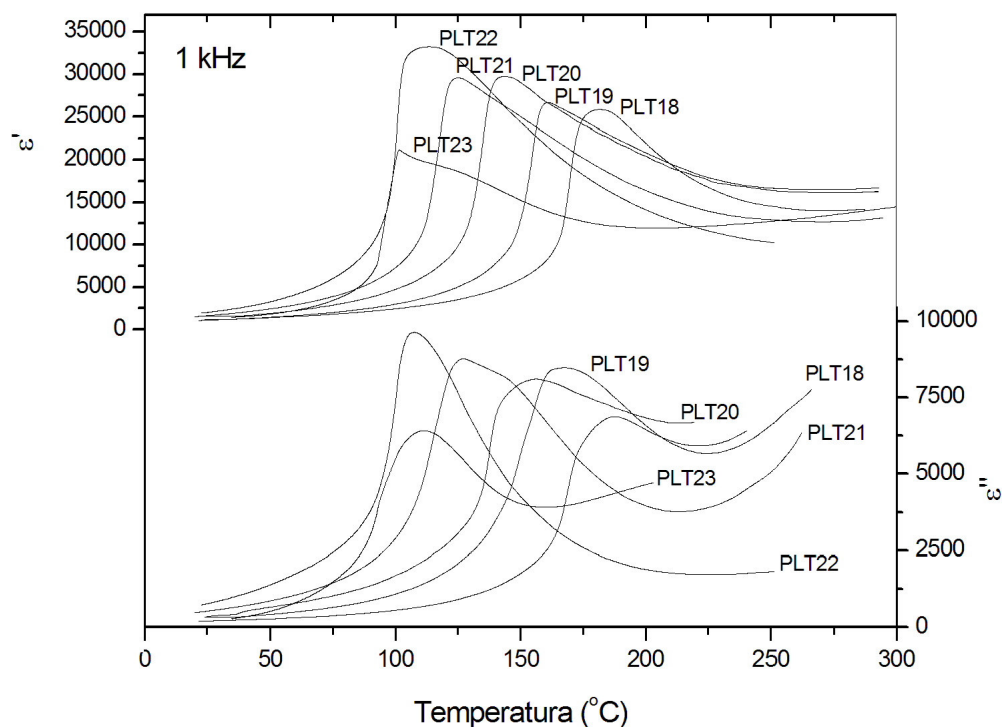


Figura 4.6- 3. Partes real,  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$ , da permissividade elétrica relativa, em função da temperatura, para as frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz, para os corpos cerâmicos de PLT21, PLT22 e PLT23, após o tratamento térmico TT3.

A figura 4.6-4 apresenta as curvas obtidas para as partes real,  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$ , da permissividade elétrica respectivamente, em função da temperatura, em 1 kHz, a fim de comparação entre as diferentes composições de PLT. Observa-se que, para todas as composições, à exceção da amostra PLT23, a permissividade elétrica relativa,  $\epsilon'_m$  em temperaturas próximas a  $T_m$  aumenta com a adição de lantânio. Igual comportamento é apresentado por  $\epsilon''_m$  para todas as composições a exceção das amostras PLT20 e PLT23.



Fi

gura 4.6- 4. Parte real,  $\epsilon'$ , e imaginária,  $\epsilon''$ , da permissividade elétrica relativa em função da temperatura, em 1 kHz, para os corpos cerâmicos de PLT, obtidos após o tratamento térmico TT3.

Na figura 4.6-5 apresenta-se o comportamento de  $T_m$  em função da concentração de La, nas amostras  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ . Nota-se que  $T_m$  diminui com o

aumento da concentração de lantânio com uma dependência praticamente linear, tanto para os pontos experimentais obtidos neste trabalho, como para os da referência (10), também indicados no gráfico.

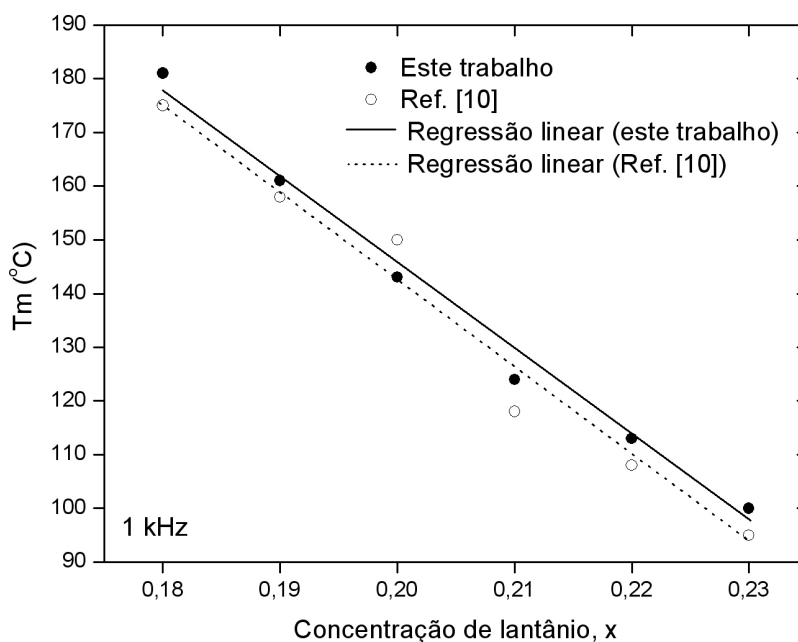


Figura 4.6- 5. Temperatura,  $T_m$  (na qual ocorre o máximo de permissividade elétrica relativa), em função da concentração de lantânio, para os corpos cerâmicos de PLT (após tratamento térmico TT3). Na figura a linha contínua indica o ajuste linear para os pontos experimentais deste trabalho e, a linha tracejada, o ajuste para os da referência (10).

Na figura 4.6-6 observa-se o valor da temperatura em que ocorre o valor máximo valor de permissividade elétrica relativa,  $T_m$ , obtidos a partir das curvas das figuras 4.6-2 e 4.6-3 após o TT3 em 1 kHz, em função do fator de tetragonalidade, para as diferentes composições de PLT. Os valores obtidos por Yamamoto e colaboradores<sup>(10)</sup>, também são apresentados. Percebe-se que uma regressão linear ajusta-se bem para ambos casos, com parâmetros muito próximos.

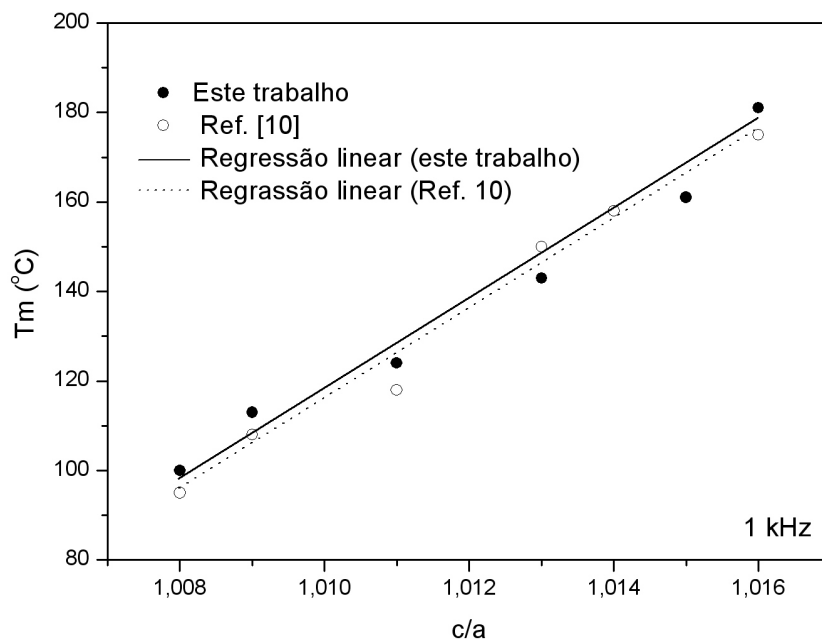


Figura 4.6- 6. Temperatura  $T_m$  (na qual ocorre o máximo de permissividade elétrica relativa), em função do fator de tetragonalidade, para os corpos cerâmicos de PLT (após tratamento térmico TT3). A linha contínua indica o ajuste linear para os pontos experimentais deste trabalho e, a tracejada, o ajuste para os da referência (10).

A tabela 4.6-1 resume alguns parâmetros importantes quanto às características dielétricas das cerâmicas de PLT, em função da frequência e da concentração de La. Por esta tabela verifica-se que a frequência do campo elétrico de medida afeta as propriedades elétricas do material, devido (como já discutido) à influência da condutividade dc. As perdas dielétricas, por exemplo, diminuem a altas frequências, contudo sem uma dependência sistemática com a concentração de La.

Tabela 4.6-1. Características dielétricas das cerâmicas de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , prensadas a quente, após o tratamento térmico TT3, em função da frequência e da concentração de La.  $T_m$  é a temperatura onde ocorre o máximo da permissividade elétrica relativa,  $\epsilon'_m$ ;  $\epsilon'_{TA}$  é o valor da permissividade elétrica a temperatura ambiente; e  $\text{tg}\delta_m$  e  $\text{tg}\delta_{TA}$  são os fatores de perda dielétrica em  $T_m$  e a temperatura ambiente, respectivamente.

Composição $x=$	1kHz					10 kHz					100 kHz				
	$T_m$	$\epsilon'_m$	$\epsilon'_{TA}$	$\text{tg}\delta_m$	$\text{tg}\delta_{TA}$	$T_m$	$\epsilon'_m$	$\epsilon'_{TA}$	$\text{tg}\delta_m$	$\text{tg}\delta_{TA}$	$T_m$	$\epsilon'_m$	$\epsilon'_{TA}$	$\text{tg}\delta_m$	$\text{tg}\delta_{TA}$
<b>0,18</b>	180	25877	1072	0,25	0,19	180	18698	823	0,24	0,15	174	13279	689	0,14	0,09
<b>0,19</b>	161	27390	1214	0,31	0,27	157	17260	868	0,28	0,19	157	12739	722	0,11	0,08
<b>0,20</b>	144	30681	1473	0,21	0,35	144	20654	962	0,33	0,24	137	13782	774	0,13	0,10
<b>0,21</b>	126	29620	1519	0,29	0,31	122	18166	1014	0,32	0,23	122	13293	828	0,10	0,01
<b>0,22</b>	113	33257	1947	0,27	0,37	104	19420	1272	0,24	0,24	103	16808	1057	0,04	0,09
<b>0,23</b>	100	21373	1429	0,26	0,20	100	18259	1277	0,05	0,06	100	18088	1229	0,01	0,02

## 4.7 MEDIDAS DE HISTERESE FERROELÉTRICA

A figura 4.7-1 mostra as curvas de histerese ferroelétrica, a temperatura ambiente, em 1 Hz, das cerâmicas de PLT, obtidas após o tratamento térmico TT3. Como não foi possível aplicar campos elétricos para atingir a polarização de saturação (devido à quebra dielétrica das cerâmicas), as curvas de histerese ferroelétrica apresentadas limitam-se a campos elétricos de aproximadamente 30 kV/cm. Observa-se, uma influência marcante da condutividade, determinada pelo arredondamento presente na parte superior e inferior das curvas. Observa-se que este efeito é maior nas amostras com maior concentração de lantânio. Isso é aparentemente contraditório com os dados obtidos nas medidas dielétricas (seção 4.6), que mostraram perdas dielétricas menores para tais composições. Não obstante, as medidas dielétricas foram realizadas sob campo elétrico de baixa intensidade, ao contrario das de histerese. Observa-se uma tendência geral de aumento da polarização remanescente,  $P_r$ , com o aumento da concentração de lantânio, enquanto o campo coercitivo,  $E_c$ , diminui entre  $0,18 \leq x \leq 0,20$ , volta a subir e decresce novamente entre  $0,21 \leq x \leq 0,23$ . Os valores absolutos de  $P_r$  e de  $E_c$  porém, não são representativos já que os ensaios não foram realizados sob a condição de saturação.

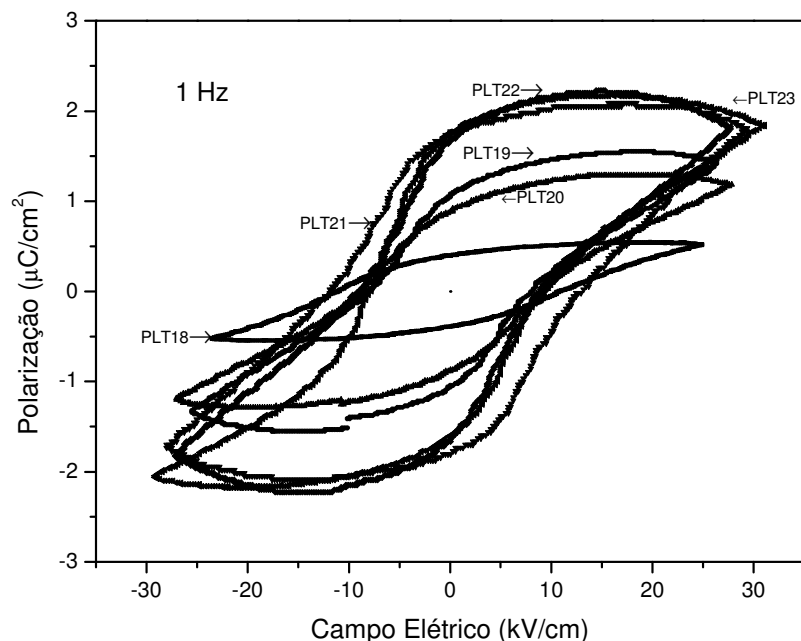


Figura 4.7- 1. Curvas de histerese ferroelétrica para cerâmicas de PLT, prensadas uniaxialmente a quente e obtidas após TT3. Medidas realizadas a temperatura ambiente, em 1Hz.

## 4.8 MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA

A obtenção de alta transparência no espectro que abarca o visível é uma necessidade básica para a utilização de um material ferroelétrico cerâmico como dispositivo eletro-óptico. As cerâmicas obtidas neste trabalho, principalmente após o tratamento térmico TT3, apresenta-se translúcidas ou transparentes. A figura 4.8-1 mostra a fotografia de uma cerâmica ferroelétrica de PLT, obtida após o tratamento térmico TT3.

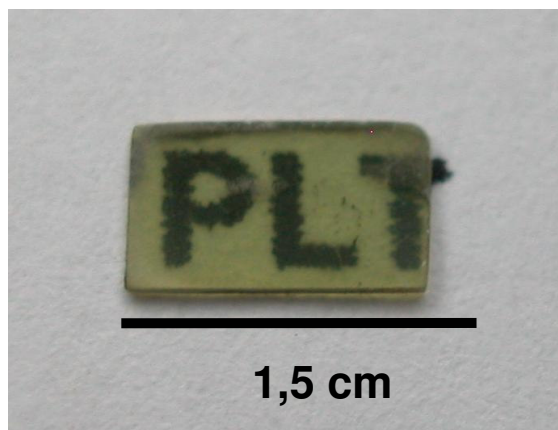


Figura 4.8- 1. Exemplo típico de uma cerâmica ferroelétrica de PLT18, polida opticamente após prensagem a quente e tratamento térmico TT3, com espessura de 600  $\mu\text{m}$ .

A figura 4.8-2 apresenta as curvas de transmitância, em função do comprimento de onda da luz incidente e dos tratamentos térmicos, na região do visível ao infra-vermelho próximo, para as cerâmicas de PLT, desenvolvidas neste trabalho. Nota-se um aumento na transmitância com os tratamentos térmicos, à exceção da cerâmica PLT23. Este aumento da transmitância é mais acentuado para altos comprimentos de onda. Observa-se também maior aumento de transmitância entre TT1 e TT2, para as cerâmicas PLT18, PLT19 e PLT20. Isto pode estar relacionado com maior redução de excesso de PbO nos contornos de grão e/ou ao maior crescimento do tamanho de grão entre TT1 e TT2 do que entre TT2 e TT3, figura 4.5-5 discutido anteriormente (ver seção 4.5). Contudo, como as amostras PLT21 e PLT22 mostram respectivamente um aumento da transmitância similar entre os tratamentos térmicos TT1 a TT2 e TT2 a TT3, a hipótese da influência do tamanho de grão fica descartada. Portanto, pode-se atribuir este aumento na transmitância especialmente à redução da quantidade de PbO nos contornos de grão. A precipitação de fases secundárias, ricas em lantânio, nas composições com maiores concentrações deste elemento modificador, esperada no diagrama de fases



deste material (ver figura 2.3-3) e que não pode ser observada pelos padrões de difração de raios X, pode estar sendo induzida gerando espalhamento de luz que mascara o efeito benéfico da redução de fase PbO entre TT2 e TT3, especialmente observado na amostra PLT23.

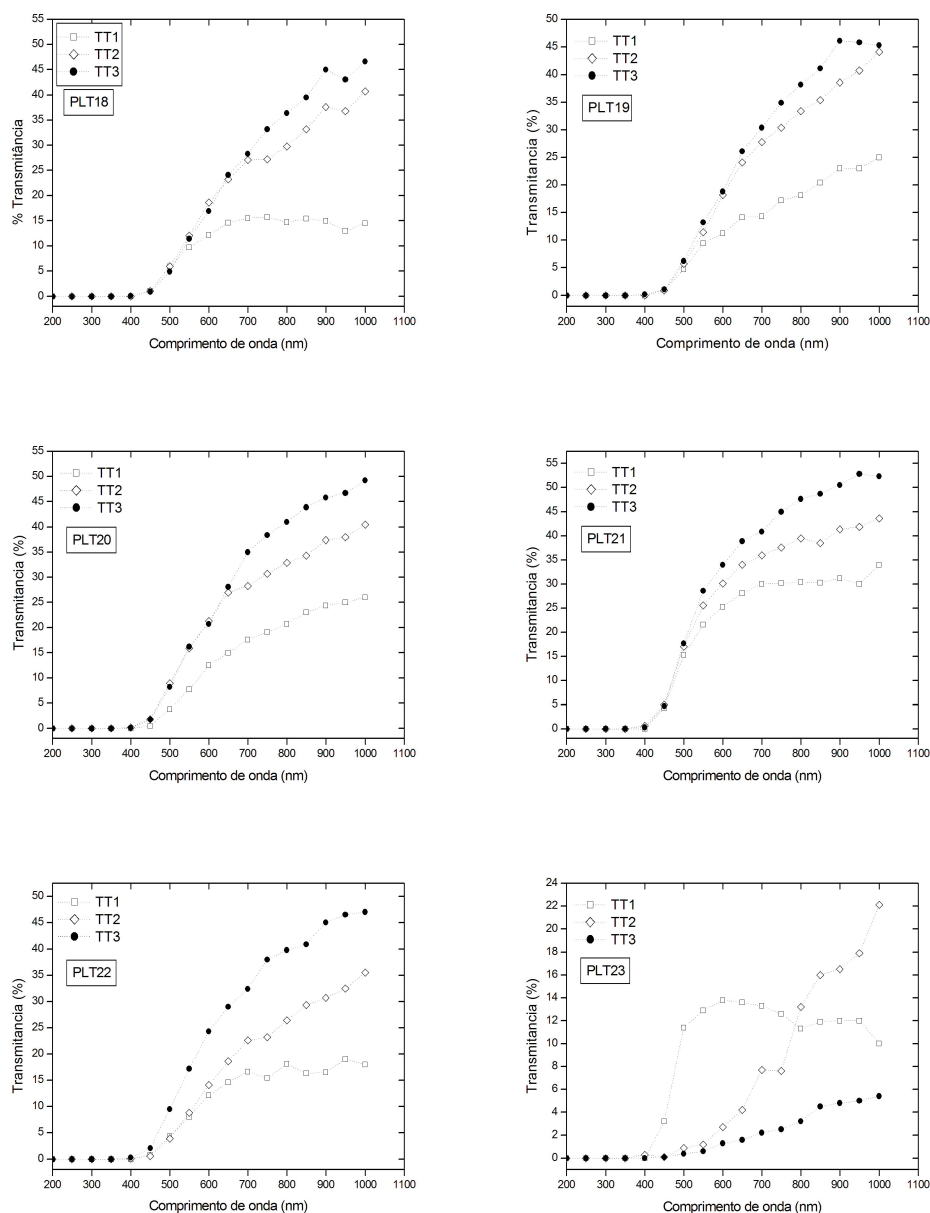


Figura 4.8- 2. Transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente, a temperatura ambiente, comparada para o caso dos três tratamentos térmicos realizados após prensagem a quente, (TT1, TT2, TT3) de cada cerâmica de PLT. As amostras polidas opticamente e com 600  $\mu\text{m}$  de espessura. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.

A influência da concentração de lantânio em função do comprimento de onda da luz incidente na transmitância das cerâmicas de PLT, depois de cada tratamento térmico, pode ser analisada a partir da figura 4.8-3. Observa-se pela figura 4.8-3(a), cerâmicas com menor concentração de La (PLT18 – PLT20) apresentam valores superiores de transmitância do que aquelas com altas concentrações (à exceção da PLT21). Isto pode ser um indício de que, para o tratamento térmico TT1, os centros espalhadores de origem extrínseca (por exemplo, excesso de PbO nos contornos de grão e presença de fases precipitadas com o aumento de La) têm maior influência que os de origem intrínseca (domínios ferroelétricos). Para as amostras obtidas após tratamento térmico TT2 (figura 4.8-3(b)) observa-se um aumento da transmitância para todos os corpos cerâmicos (à exceção da PLT23), isto devido possivelmente à maior eliminação de PbO nos contornos de grão e ao aumento de tamanho de grão (diminuindo o número total de grãos e sua influência como centro espalhador). A figura 4.8-3(c) mostra os valores de transmitância para as amostras obtidas após o tratamento térmico TT3, nota-se valores altos de transmitância para as cerâmicas PLT20 e PLT21 provavelmente por gerarem menor espalhamento por domínios ferroelétricos (menores  $\frac{c}{a}$ ) ou por fases segregadas. A baixa transmitância da amostra PLT23 pode ser justificada exatamente por presença de fases segregadas a base de lantânio (embora não detectadas por DRX) já que o caráter ferroelétrico desta composição seria o mais fraco entre todas, contribuindo muito pouco ao espalhamento por domínios.

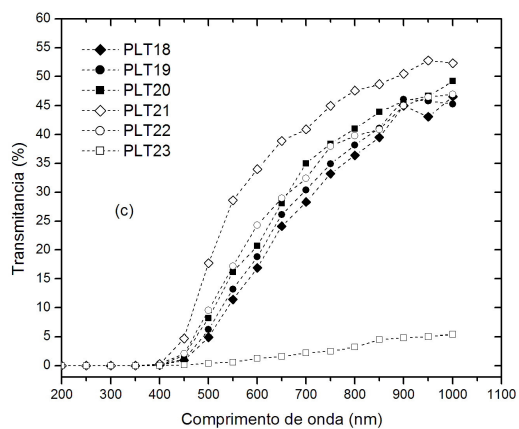
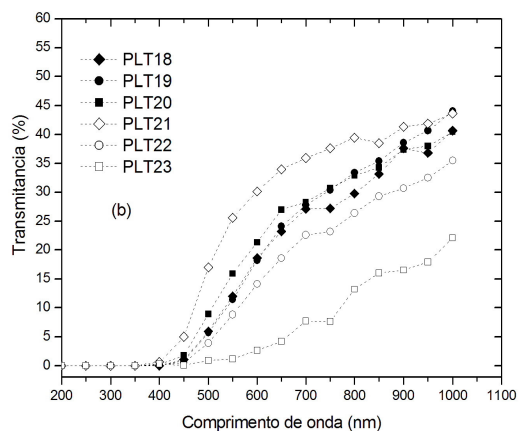
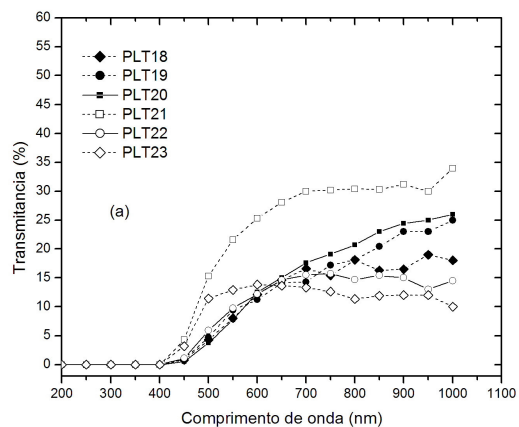


Figura 4.8- 3. Transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente, a temperatura ambiente, para as amostras de PLT, prensadas a quente após tratamento térmico: (a) TT1, (b) TT2 e (c) TT3. Amostras polidas ópticamente e com 600  $\mu\text{m}$  de espessura. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.

Para aplicações práticas (por exemplo, com lasers comerciais) é interessante analisar a transmitância para comprimentos de onda de 650 nm nas amostras cerâmicas de PLT. Os valores obtidos encontram-se na tabela 4.8-1.

Tabela 4.8- 1. Transmitância no comprimento de onda de 650 nm para corpos cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  obtidos após o tratamento térmico TT3 e com espessura de 600  $\mu\text{m}$ .

<b>Composição</b>	
<b>x=</b>	<b>Transmitância (%)<sup>+</sup></b>
<b>0,18</b>	22
<b>0,19</b>	24
<b>0,20</b>	26
<b>0,21</b>	38
<b>0,22</b>	27
<b>0,23</b>	1

<sup>+</sup> O desvio padrão foi de  $\pm 1$  para todos os casos.

Com o objetivo de analisar a definição de cerâmica ferroelétrica transparente para os corpos desenvolvidos neste trabalho, foi analisada a transmitância em amostras com espessura de 200  $\mu\text{m}$  (tabela 4.8-2). Pode-se concluir que a cerâmica de PLT21 é a mais próxima da definição de cerâmica ferroelétrica transparente (ver seção 2.3), por apresentar transmitância de 50% na região do visível ao infravermelho próximo.

Tabela 4.8- 2. Transmitância em vários comprimentos de onda, para corpos cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , obtidos após tratamento térmico TT3 e com uma espessura de 200  $\mu\text{m}$ .

Composição  x=	Transmitância (%) <sup>†</sup>			
	$\lambda(\text{nm})$			
	600	650	800	1000
<b>0,18</b>	42	45	47	49
<b>0,19</b>	42	48	52	56
<b>0,20</b>	43	46	50	54
<b>0,21</b>	49	50	56	57
<b>0,22</b>	45	45	46	49
<b>0,23</b>	8	-	-	-

<sup>†</sup> O desvio padrão foi de  $\pm 1$  para todos os casos.

Uma característica comum entre as composições é que o comprimento de onda no qual se observa o início de transmissão de luz (comprimento de onda crítico  $\lambda_c$ ), na ordem de 400 nm, o que resulta em um valor para o gap de energia de aproximadamente 3,1 eV (segundo a equação 2.3-2). Este valor é comparável aquele esperado para outras CFT ( $E_g=3.3$  eV)<sup>(25)</sup>.

## 4.9 DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES ELETRO-ÓPTICOS

Para a análise dos coeficientes eletro-ópticos, foram realizados ajustes usando o modelo descrito na seção 3.10. Na determinação dos coeficientes eletro-ópticos foram realizadas três medidas para cada corpo cerâmico. A partir dessas

medidas, três considerações foram tomadas para o cálculo dos coeficientes eletro-ópticos, como descritas a seguir:

- C1: Utilizou-se para a análise, os pontos experimentais de uma só medida.
- C2: Utilizou-se como pontos para a análise a média de todas as medidas realizadas.
- C3: Usou-se como pontos experimentais os obtidos de uma medida, mas retirando-se aqueles de maior campo (pontos experimentais superiores a 800 kV/m), devido a que para altos campos, os valores de condutividade poderiam afeitar os dados medidos.

Na figura 4.9-1 encontram-se as curvas da intensidade relativa da luz em função do campo elétrico para os diferentes corpos cerâmicos de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  (com  $x=0,18$ , até  $0,22$ ) obtidos depois do tratamento TT3. (à exceção de  $x=0,23$  devido à baixa transmitância da amostra).

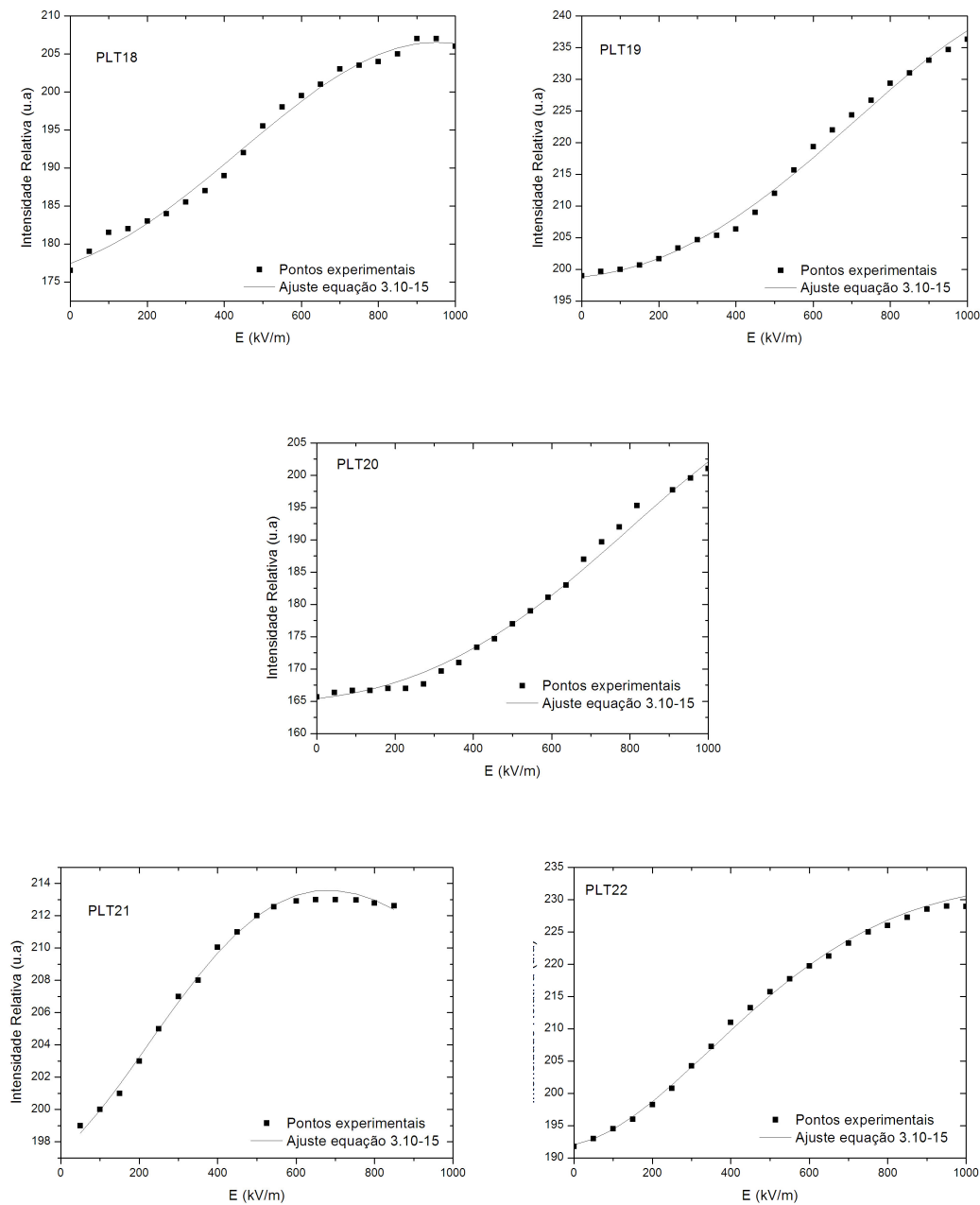


Figura 4.9- 1. Curva de intensidade luminosa relativa que passa pelo analisador em função do campo elétrico transversal à direção de propagação da luz, obtida na medida do efeito eletro-óptico transversal, (ver seção 3.10), para as cerâmicas de PLT prensadas a quente, após tratamento térmico TT3.

A partir das considerações C1, C2 e C3 foram obtidos os valores dos coeficientes Pockels CP1, CP2 e CP3, respectivamente. Estes não mostram uma dependência em função da concentração de lantânio, porém é de destacar que, a amostra PLT21, que alcançou maior transmitância após o tratamento térmico TT3, foi a que apresentou maior valor do coeficiente Pockels. Os valores observados são menores do que os do coeficiente eletro-óptico linear encontrado para cerâmica de PLZT, que fica em torno de  $1 \times 10^{-10} \text{ m/V}$ <sup>(1)</sup>, mas similares aos observados para filmes finos de PLT ( $\sim 0,5 \times 10^{-10} \text{ m/V}$ )<sup>(46)</sup>.

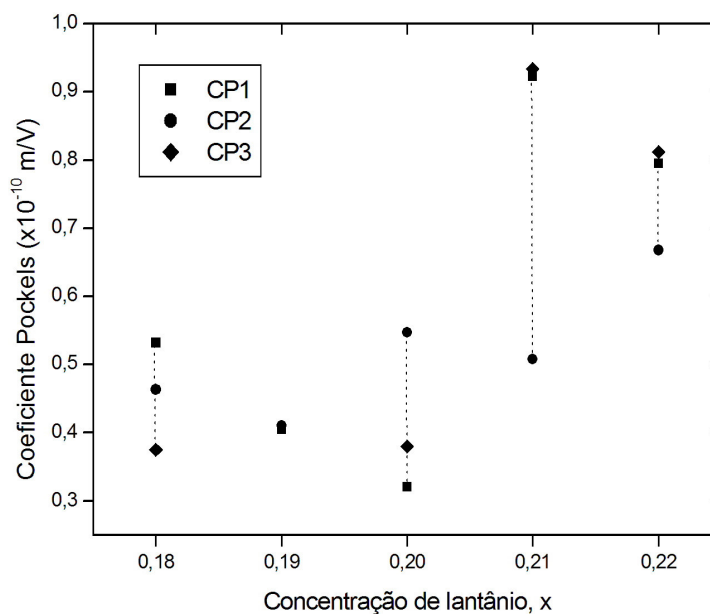


Figura 4.9- 2. Coeficiente eletro-óptico linear (Pockels) calculado a partir do ajuste da equação 3.10-15 aos pontos experimentais, nos casos CP1, CP2 e CP3 (citados no texto) para as cerâmicas de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ ., prensadas a quente, após tratamento térmico TT3.

A partir das considerações C1, C2 e C3 também foram obtidos os valores dos coeficientes eletro-ópticos quadráticos Kerr, CK1, CK2 e CK3 respectivamente. Os valores do coeficiente que são apresentados na figura 4.9-3, não apresentam uma relação entre concentração de La e o valor do coeficiente. Estes valores são



inferiores aqueles apresentados pela cerâmica de PLZT, que são entre  $3-9 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{V}^2$ <sup>(1)</sup>.

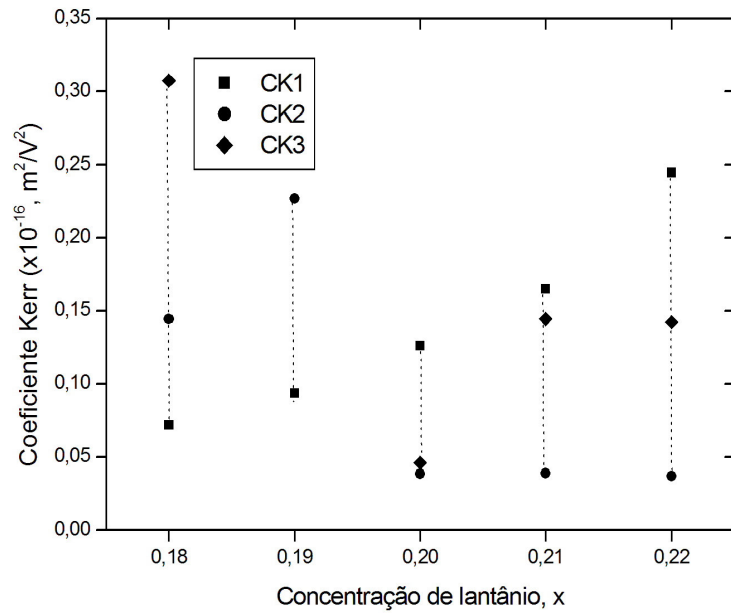


Figura 4.9- 3. Coeficiente eletro-óptico quadrático (Kerr) calculado a partir do ajuste da equação 3.10-15 aos pontos experimentais, nos casos CK1, CK2 e CK3 (citados no texto) para as cerâmicas de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , prensadas a quente, após tratamento térmico TT3.

# 5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

---

---

## 5.1 CONCLUSÕES

Cerâmicas de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , PLT, foram estudadas para as composições  $0,18 \leq x \leq 0,23$ . Análise de difração de raios X revelou para todos os corpos cerâmicos densificados por prensagem uniaxial a quente, a formação de fase única perovskita, sendo que a incorporação do lantânio na rede do PT pode ser comprovada pela redução da distorção na cela unitária.

Os resultados microestruturais mostraram um aumento no tamanho de grão com o aumento do conteúdo de lantânio, assim como uma microestrutura caracterizada pela baixa concentração de poros.

Todas as cerâmicas de PLT apresentaram um comportamento difuso do pico de transição de fase ferro-paraelétrico caracterizado pela curva da permissividade elétrica relativa em função da temperatura e altas perdas dielétricas, as quais foram diminuídas após tratamento térmico.

A transmitância das cerâmicas de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ , prensadas uniaxialmente a quente, foi fortemente dependente dos tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio devido possivelmente à redução de fase de PbO nos contornos de grão, a qual não foi detectada através da técnica de DRX.

A transmitância das cerâmicas de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  ( $0,18 \leq x \leq 0,23$ ) após 20h de tratamento térmico, apresentou forte dependência com a concentração de lantânio. Ambas, baixas e altas concentrações de La, no intervalo analisado, não conduziram

a materiais com alta transmitância óptica, contudo por motivos distintos. Para pequenas concentrações de lantânio, a alta birrefringência e as paredes de domínios ferroelétricos provocam grande espalhamento de luz, e nas amostras contendo maiores concentrações de lantânio este efeito é devido a fases precipitadas nos contornos de grão, que provocam opacidade.

Este trabalho é pioneiro na determinação de coeficientes eletro-ópticos de cerâmicas de  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  (com  $0,18 \leq x \leq 0,23$ ), prensadas uniaxialmente a quente.

Os resultados alcançados quanto às propriedades dielétricas, ferroelétricas e eletro-ópticas indica a necessidade de se eliminar os processos condutivos nas cerâmicas de PLT, para sua eventual utilização em aplicações eletro-ópticas

## 5.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Otimização do processo de densificação por prensagem uniaxial a quente das cerâmicas de PLT, incluindo os tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, objetivando a redução da condutividade e aumento da transmitância.

Estudos de diferentes condições de calcinação dos pós com o objetivo de diminuir a condutividade nas cerâmicas obtidas a partir dos mesmos, e também de melhorar a transmitância nas amostras densificadas, a partir da redução da fase PbO excedente para sua eventual utilização em aplicações eletro-ópticas

## 6 REFERÊNCIAS

---

---

- [1] HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
- [2] KINGERY, D. **Introduction to ceramics**. New York: John Wiley and Sons, 1960.
- [3] JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. London (UK): Academic Press, 1971.
- [4] TIEN, T. Y.; CARLSON, W. G. Effect of additives on properties of lead titanate. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 45, n. 12, p. 567-571, 1962.
- [5] UEDA, I.; IKEGAMI, S. Piezoelectric properties of modified PbTiO<sub>3</sub> ceramics., **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 7, n. 3, p. 236, 1968.
- [6] UEDA, I. Effects of additives on piezoelectric and related properties of PbTiO<sub>3</sub> ceramics., **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 11, n. 4, p. 450, 1972.
- [7] YAMAMOTO, T.; IGARASHI, H.; OKAZAKI, K. Internal-stress anisotropies induced by electric-field in lanthanum modified PbTiO<sub>3</sub> ceramics. **Ferroelectrics**, n. 50, p. 599-604, 1983.
- [8] DEVILLIERS, D. R.; SCHMID, H. K. Piezoelectricity and microstructures of modified lead titanate ceramics. **J. Mat. Sci.**, v. 25, n. 7, p. 3215-3220, 1990.
- [9] LEE, E. et al. Effect of double-sided (Pb<sub>0.72</sub>La<sub>0.28</sub>)Ti<sub>0.93</sub>O<sub>3</sub> buffer layers on the ferroelectric properties of Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> thin films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 86, n. 3, 2005.
- [10] YAMAMOTO, T.; IGARASHI, H.; OKAZAKI, K. Dielectric, electromechanical, optical, and mechanical properties of lanthanum-modified lead titanate ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 66, n. 5, 1983.
- [11] XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. New York: Elsevier Science Publishers, 1991.
- [12] SMOLENSKII, G. A. **J. Phys. Soc. Japan.**, v. 28, n. 26, 1970.
- [13] JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**. New York: Dover Publications, 1993.
- [14] MULLER, O.; ROY, R. **The major ternary structural families**. New York: Springer-Verlag, 1974.

- 
- [15] GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparation of perovskite**. Oxford: Pergamon Press, 1969.
- [16] HAERTLING, G. H.; LAND, E. Hot-Pressed (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ferroelectric ceramics for electrooptic applications. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 54, n. 1, p. 1-11, 1971.
- [17] BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics: processing, properties and Application**. New York: Marcell Dekker, 1991.
- [18] KRUMINS, A. Specific solid state transparent ferroelectric ceramics. **Ferroelectrics**, v. 69, p. 1-16, 1986.
- [19] HAERTLING, G. H. Hot-pressed ferroelectric lead zirconate titanate ceramics for electro-optical applications. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 49, n. 6, p. 564-567, 1970.
- [20] HAERTLING, G. H.; LAND, C. E. Recent improvements in optical and electrooptic properties of PLZT ceramics. **Ferroelectrics**, v.3, p. 269, 1972.
- [21] ISHIDA, M.; MATSUNAMI, H.; TANAKA, T. Preparation and properties of ferroelectric PLZT thin films by rf sputtering. **J. Appl. Phys.**, v. 48, n. 3, p. 951-953, 1977.
- [22] JENKIS, F. A.; WHITE, H. E. **Fundamentals of optics**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1987.
- [23] LEVINSON, L. M. **Electronic ceramics: properties, devices, and applications**. New York: Marcell Dekker, 1991.
- [24] LEVI, L. **Applied optics**. New York: John Wiley and Sons, 1982.
- [25] GARCIA, D. **Cerâmicas de titanato de chumbo (PbTiO<sub>3</sub>) dopadas com La, Sr, Nb e Mn: Preparação e Caracterização**. 1989, f. 94. Dissertação (mestrado em física) Universidade de São Paulo, SP, 1989.
- [26] GARCIA, D.; EIRAS, J.A. Piezoelectric and dielectric-properties of some La, Mn modified PbTiO<sub>3</sub> ceramics. **Ferroelectric**, v. 123, p. 51-59, 1991.
- [27] IJIMA, K. et al. Epitaxial growth and the crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties of lanthanum-modified lead titanate thin films. **J. Appl. Phys.**, v. 8, n. 60, p. 2914-2919, 1986.
- [28] HENNINGS D.; ROSENSTEIN G. X-ray structure investigation of lanthanum modified lead titanate with A-site and B-site vacancies **Mat. Res. Bull.**, v. 7, n. 12, p. 1505-1513, 1972.

- 
- [29] ROSSETTI, G.; RODRIGUEZ, M.; NAVROTSKY A. Structure of the defect perovskite  $[\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.10}]\text{TiO}_3$  between 10 and 1023 K. **J. Appl. Phys.**, v. 77, n. 4, p. 1683-1689, 1995.
- [30] BHASKAR, S. et. al. Studies on the structural, microstructural and optical properties of sol-gel derived lead lanthanum titanate thin films. **Mater. Sci. Eng. B.**, v. 87, n. 2, p. 178-190, 2001.
- [31] CHEN, J. et. al. Microstructural characterization of sol-gel derived  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  ferroelectrics. **J. Alloys and Compd.**, v. 388, n. 2, p. 308-313, 2005.
- [32] DENG, Y. et. al. Structural and phonon characteristics of  $\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$  nanocrystals prepared by hydrothermal technique. **Mat. Sci. Eng. B-Solid.**, v. 84, n. 3, p. 248-251, 2001.
- [33] HAERTLING, G. H. Electro-optic ceramics and devices. In: LEVINSON, L. M. (Ed.). **Electronic ceramics**. New York: Marcel Dekker, 1987.
- [34] CABRERA J.; LÓPEZ F.; LÓPEZ J. **Óptica electromagnética**. Espanha: Addison Wesley, 2000. v. 2.
- [35] NEWNHAN R. **Properties of materials anisotropy, simetry, structure**. Oxford: Oxford University, 2005.
- [36] MASCARENHAS, Y P ; PINHEIRO, J M V . Dois programas computacionais uteis em difratometria de raios-x por amostras policristalinas. In: 37<sup>a</sup> Reunião Anual da SBPC, 1985, Belo Horizonte. Ciência e Cultura. São Paulo : Ciência e Cultura, 1985. v. 37. p. 294-294.
- [37] HIPPEL, A. V. **Dielectric material and applications, the technology press of MTI**. New York: John Wiley & Sons, London: Chapman & Hall, 1954.
- [38] SHIRANE, G. E.; HOSHINO, S. J. On the phase transition in lead titanate. **Phys. Soc. Japan.**, v. 6, n. 4, p. 265-270, 1951.
- [39] HECHT, Eugene. **Optica**. Jose Manuel N. V. Rebordao (Trad.). 2 ed. Lisboa: Fundacao Calouste Gulbenkian, 2002. p. 790 p.
- [40] GOO, E. K. W. et. al. Transmission electron microscopy of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ . **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 64, n. 9, p. 517-520, 1981.
- [41] TICKOO, R. et. al. Dielectric and ferroelectric properties of lanthanum modified lead titanate ceramics. **Mat. Sci. Eng. B-Solid.**, v. 94, n. 1, p. 1-7, 2002.
- [42] HENNINGS, D.; HARDTL, K. Distribution of A-Site and B-Site vacancies in  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 55, n. 5, p. 230, 1972.

- 
- [43] KIM, T. JANG, M. and CHO, S. Effects of La doping on the cubic–tetragonal phase transition and short-range ordering in  $\text{PbTiO}_3$ . **J. Appl. Phys.**, v. 91, n. 1, p. 336, 2002.
- [44] TALLAN, N. M., Ed., **Cerâmica and glass: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1974. (A series of monographs, v. 4)
- [45] GLOWER, D.; HECKMAN, R. C. Conduction ionic or electronic in  $\text{BaTiO}_3$ . **J. Chem. Phys.**, v. 41, n. 3, p. 877-879, 1964.
- [46] BOUDRIOUA A.; LOULERGUE C. Electro-optic characterization of  $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$  thin films using prism-coupling technique. **J. Appl. Phys.**, v. 85, n. 3, p. 1780-1783, 1999.



---

## ANEXO 1

### PRODUÇÃO CIENTÍFICA DERIVADA DESTE TRABALHO

LONDOÑO, F. A. . ; GARCIA, D. ; EIRAS, J. A. . Analise na transmissão óptica em cerâmicas ferroelétricas  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  (PLT) em função da concentração de lantânio. In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau. (Poster)

LONDOÑO, F. A. . ; FAVARETTO, R. ; EIRAS, J. A. ; GARCIA, D. . Processing optimization of ferroelectric  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  ceramics aiming optical properties. In: 11th International Meeting on Ferroelectricity, 2005, Foz do Iguaçu. (Poster)

LONDOÑO, F. A. . ; EIRAS, J. A. ; GARCIA, D. . Otimização do processamento de  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ . In: â Jornada Científica da UFSCar, 2005, São Carlos. (Pôster)

LONDOÑO, F. A. . ; EIRAS, J. A. ; GARCIA, D. . Estudo do comportamento óptico e eletro-óptico de cerâmicas ferroelétricas  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$  (PLT), densificadas por prensagem a quente (Pôster)

---

## ANEXO 2

### REFINAMENTO DOS PARÂMETROS DA CELA UNITÁRIA PELO MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS

#### PARA OS PÓS CALCINADOS

- Nome do Material: **PLT18 MATRIZ PURA**
- Formula Química: **Pb<sub>0,18</sub>La<sub>0,82</sub>TiO<sub>3</sub>**
- Sistema Cristalino: tetragonal
- Tipo de Radiação: k-alfa cobre
- Data: 30.08.05

#### 1 PARÂMETROS INICIAIS

3.9067 4.1002

#### DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO

-.00162 -.00087  
 -.00032 -.00017  
 -.00006 -.00003  
 -.00001 -.00000  
 -.00000 -.00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000

#### PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS

3.90670 4.10020 3.90508 4.09933

#### DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS

.00060 .00098

#### MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA

.36135E-06  
 -.13810E-07 .96815E-06

H	K	L	2THETAOBS	2THETACALC	LAMBDA
0	0	1	21.7200	21.6786	1.54180
1	0	0	22.7800	22.7710	1.54180
1	0	1	31.6800	31.6434	1.54180
1	1	0	32.4200	32.4224	1.54180
1	1	1	39.3800	39.3408	1.54180
0	0	2	44.1800	44.1859	1.54180
2	0	0	46.5000	46.5094	1.54180
1	0	2	50.2400	50.2722	1.54180
2	0	1	51.8800	51.8657	1.54180
2	1	0	52.3800	52.3892	1.54180

---

• Nome do Material: **PLT19 MATRIZ PURA**  
 Fórmula Química: **Pb<sub>0,19</sub>La<sub>0,81</sub>TiO<sub>3</sub>**  
 Sistema Cristalino: tetragonal  
 Tipo de Radiação: k-alfa cobre  
 Data: 30.08.05

1 PARÂMETROS INICIAIS  
3.9067 4.1002

DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO

.00368 .01090  
 .00074 .00219  
 .00015 .00044  
 .00003 .00009  
 .00000 .00002  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000

PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS

3.90670 4.10020 3.91039 4.11115

DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS

.00062 .00102

MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA

.38336E-06  
 -.14675E-07 .10393E-05

H	K	L	2THETA OBS	2THETA CALC	LAMBDA
0	0	1	21.6000	21.6155	1.54180
1	0	0	22.7000	22.7397	1.54180
1	0	1	31.5800	31.5759	1.54180
1	1	0	32.3200	32.3772	1.54180
1	1	1	39.2600	39.2659	1.54180
0	0	2	44.0200	44.0522	1.54180
2	0	0	46.4200	46.4426	1.54180
1	0	2	50.1200	50.1353	1.54180
2	0	1	51.7800	51.7745	1.54180
2	1	0	52.3000	52.3127	1.54180
1	1	2	55.7400	55.7194	1.54180
2	1	1	57.2600	57.2463	1.54180

---

• Nome do Material: **PLT20 MATRIZ PURA**  
 Formula Química: **Pb<sub>0,20</sub>La<sub>0,80</sub>TiO<sub>3</sub>**  
 Sistema Cristalino: tetragonal  
 Tipo de Radiação: k-alfa cobre  
 Data: 30.08.05

1 PARÂMETROS INICIAIS  
 3.9067 4.1002

DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO

-.00406 .00183  
 -.00081 .00037  
 -.00016 .00007  
 -.00003 .00001  
 -.00000 .00000  
 -.00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000

PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS

3.90670 4.10020 3.90264 4.10203

DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS

.00049 .00080

MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA

.23596E-06  
 -.90607E-08 .63852E-06

H	K	L	2THETAOBS	2THETACALC	LAMBDA
0	0	1	21.7000	21.6642	1.54180
1	0	0	22.8200	22.7854	1.54180
1	0	1	31.7000	31.6439	1.54180
1	1	0	32.4600	32.4433	1.54180
1	1	1	39.3800	39.3500	1.54180
0	0	2	44.1400	44.1553	1.54180
2	0	0	46.5400	46.5401	1.54180
1	0	2	50.2400	50.2517	1.54180
2	0	1	51.9000	51.8873	1.54180
2	1	0	52.4200	52.4244	1.54180
1	1	2	55.8600	55.8489	1.54180
2	1	1	57.3600	57.3727	1.54180

---

• Nome do Material: **PLT21 MATRIZ PURA**  
 Formula Química: **Pb<sub>0,21</sub>La<sub>0,79</sub>TiO<sub>3</sub>**  
 Sistema Cristalino: tetragonal  
 Tipo de Radiação: k-alfa cobre  
 Data: 30.08.05

1 PARÂMETROS INICIAIS  
 3.9067 4.1002

DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO

.00396 .01870  
 .00079 .00378  
 .00016 .00076  
 .00003 .00015  
 .00000 .00003  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000

PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS

3.90670 4.10020 3.91067 4.11902

DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS

.00049 .00081

MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA

.23625E-06  
 -.90835E-08 .64961E-06

H	K	L	2THETAOBS	2THETACALC	LAMBDA
0	0	1	21.5600	21.5737	1.54180
1	0	0	22.6800	22.7380	1.54180
1	0	1	31.5400	31.5453	1.54180
1	1	0	32.3200	32.3748	1.54180
1	1	1	39.2400	39.2395	1.54180
0	0	2	43.9800	43.9636	1.54180
2	0	0	46.4200	46.4390	1.54180
1	0	2	50.0400	50.0542	1.54180
2	0	1	51.7600	51.7516	1.54180
2	1	0	52.3000	52.3086	1.54180
1	1	2	55.6400	55.6432	1.54180
2	1	1	57.2400	57.2242	1.54180

---

• Nome do Material: **PLT22 MATRIZ PURA**  
 Formula Química: **Pb<sub>0,22</sub>La<sub>0,78</sub>TiO<sub>3</sub>**  
 Sistema Cristalino: tetragonal  
 Tipo de Radiação: k-alfa cobre  
 Data: 30.08.05

1 PARÂMETROS INICIAIS  
 3.9067 4.1002

DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO

.00494 .01407  
 .00099 .00284  
 .00020 .00057  
 .00004 .00011  
 .00000 .00002  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000

PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS

3.90670 4.10020 3.91165 4.11434

DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS

.00053 .00087

MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA

.27619E-06  
 -.10576E-07 .75135E-06

H	K	L	2THETAOBS	2THETACALC	LAMBDA
0	0	1	21.6200	21.5986	1.54180
1	0	0	22.6800	22.7323	1.54180
1	0	1	31.5800	31.5585	1.54180
1	1	0	32.3200	32.3665	1.54180
1	1	1	39.2600	39.2469	1.54180
0	0	2	44.0000	44.0163	1.54180
2	0	0	46.4000	46.4267	1.54180
1	0	2	50.1000	50.0990	1.54180
2	0	1	51.7600	51.7519	1.54180
2	1	0	52.2800	52.2945	1.54180
1	1	2	55.6800	55.6821	1.54180
2	1	1	57.2400	57.2218	1.54180

---

• Nome do Material: **PLT23 MATRIZ PURA**  
 Formula Química: **Pb<sub>0,23</sub>La<sub>0,77</sub>TiO<sub>3</sub>**  
 Sistema Cristalino: tetragonal  
 Tipo de Radiação: k-alfa cobre  
 Data: 30.08.05

1 PARÂMETROS INICIAIS  
 3.9067 4.1002

DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO

-.00322 .00132  
 -.00064 .00026  
 -.00013 .00005  
 -.00003 .00001  
 -.00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000

PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS

3.90670 4.10020 3.90349 4.10152

DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS

.00086 .00141

MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA

.73936E-06  
 -.28347E-07 .19955E-05

H	K	L	2THETAOBS	2THETACALC	LAMBDA
0	0	1	21.7400	21.6669	1.54180
1	0	0	22.8000	22.7804	1.54180
1	0	1	31.7000	31.6421	1.54180
1	1	0	32.4400	32.4360	1.54180
1	1	1	39.3800	39.3455	1.54180
0	0	2	44.2000	44.1611	1.54180
2	0	0	46.5200	46.5295	1.54180
1	0	2	50.2000	50.2544	1.54180
2	0	1	51.9000	51.8788	1.54180
2	1	0	52.4000	52.4122	1.54180
1	1	2	55.8600	55.8491	1.54180
2	1	1	57.3600	57.3625	1.54180

---

**PARA OS CORPOS CERAMICOS**

• Nome do Material: **PLT18 MATRIZ PURA**  
 Formula Química: **Pb<sub>0,18</sub>La<sub>0,82</sub>TiO<sub>3</sub>**  
 Sistema Cristalino: tetragonal  
 Tipo de Radiação: k-alfa cobre  
 Data: 30.08.05

1 PARÂMETROS INICIAIS  
                   3.9106        3.9762

**DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO**

.01089    .00597  
 .00219    .00120  
 .00044    .00024  
 .00009    .00005  
 .00002    .00000  
 .00000    .00000  
 .00000    .00000  
 .00000    .00000  
 .00000    .00000  
 .00000    .00000

**PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS**

3.91060    3.97620    3.92154    3.98430

**DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS**

.00148    .00189

**MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA**

.24892E-05  
 -.89130E-07    .61974E-05

H	K	L	2THETAOBS	2THETACALC	LAMBDA
0	0	1	22.3400	22.3244	1.54180
1	0	0	22.7200	22.6742	1.54180
1	0	1	32.0800	32.0312	1.54180
1	1	1	39.6400	39.6037	1.54180
0	0	2	45.5600	45.5576	1.54180
2	0	0	46.3600	46.3028	1.54180
2	1	0	52.0800	52.1527	1.54180
1	1	2	56.9200	56.9332	1.54180
2	1	1	57.4400	57.4111	1.54180



---

• Nome do Material: **PLT19 MATRIZ PURA**  
 Formula Química: **Pb<sub>0,19</sub>La<sub>0,81</sub>TiO<sub>3</sub>**  
 Sistema Cristalino: tetragonal  
 Tipo de Radiação: k-alfa cobre  
 Data: 30.08.05

1 PARÂMETROS INICIAIS  
 3.9154 3.9772

DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO

.00543	.00264
.00109	.00053
.00022	.00011
.00004	.00002
.00000	.00000
.00000	.00000
.00000	.00000
.00000	.00000
.00000	.00000
.00000	.00000
.00000	.00000

PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS

3.91540	3.97720	3.92084	3.97984
---------	---------	---------	---------

DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS

.00072	.00144
--------	--------

MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA

.51298E-06
-.26426E-07 .20757E-05

H	K	L	2THETAOBS	2THETACALC	LAMBDA
1	0	0	22.5600	22.6783	1.54180
1	0	1	32.1200	32.0437	1.54180
1	1	1	39.6000	39.6166	1.54180
0	0	2	45.5800	45.5859	1.54180
2	0	0	46.3400	46.3115	1.54180
2	1	0	52.1000	52.1627	1.54180
1	1	2	56.9400	56.9612	1.54180
2	1	1	57.4400	57.4265	1.54180
2	0	2	67.0200	67.0097	1.54180
2	2	0	67.5800	67.5750	1.54180

---

• Nome do Material: **PLT20 MATRIZ PURA**  
 Fórmula Química: **Pb<sub>0,20</sub>La<sub>0,80</sub>TiO<sub>3</sub>**  
 Sistema Cristalino: tetragonal  
 Tipo de Radiação: k-alfa cobre  
 Data: 30.08.05

1      PARAMETROS INICIAIS  
       3.9234   3.9772

DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO

.00268   .00027  
 .00054   .00005  
 .00011   .00001  
 .00002   .00000  
 .00000   .00000  
 .00000   .00000  
 .00000   .00000  
 .00000   .00000  
 .00000   .00000  
 .00000   .00000  
 .00000   .00000

PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS

3.92340   3.97720   3.92608   3.97747

DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS

.00062   .00124

MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA

.38741E-06  
 -.19815E-07   .15442E-05

H	K	L	2THETAOBS	2THETACALC	LAMBDA
1	0	0	22.5600	22.6476	1.54180
1	0	1	32.0600	32.0311	1.54180
1	1	1	39.5600	39.5876	1.54180
0	0	2	45.5800	45.6147	1.54180
2	0	0	46.2400	46.2461	1.54180
2	1	0	52.0400	52.0879	1.54180
1	1	2	56.9400	56.9575	1.54180
2	1	1	57.3600	57.3625	1.54180
2	0	2	67.0000	66.9807	1.54180
2	2	0	67.4800	67.4727	1.54180

---

• Nome do Material: **PLT21 MATRIZ PURA**  
 Formula Química: **Pb<sub>0,21</sub>La<sub>0,79</sub>TiO<sub>3</sub>**  
 Sistema Cristalino: tetragonal  
 Tipo de Radiação: k-alfa cobre  
 Data: 30.08.05

1 PARÂMETROS INICIAIS  
 3.9138 3.9590

DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO

.00981 .00841  
 .00197 .00169  
 .00040 .00034  
 .00008 .00007  
 .00002 .00001  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000

PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS

3.91380 3.95900 3.92364 3.96743

DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS

.00084 .00128

MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA

.69869E-06  
 -.19213E-07 .16477E-05

H	K	L	2THETA OBS	2THETA CALC	LAMBDA
1	0	0	22.6800	22.6619	1.54180
1	0	1	32.2000	32.0825	1.54180
1	1	1	39.7200	39.6390	1.54180
0	0	2	45.8000	45.7366	1.54180
2	0	0	46.3600	46.2765	1.54180
2	1	0	52.1400	52.1226	1.54180
1	1	2	57.1200	57.0745	1.54180
2	1	1	57.5000	57.4209	1.54180
2	0	2	67.1200	67.0992	1.54180
2	2	0	67.5800	67.5202	1.54180
2	1	2	71.8400	71.8243	1.54180
2	2	1	72.1000	72.1307	1.54180
1	0	3	75.9000	75.9244	1.54180
3	1	0	76.7800	76.8238	1.54180

---

• Nome do Material: **PLT22 MATRIZ PURA**  
 Fórmula Química: **Pb<sub>0,22</sub>La<sub>0,78</sub>TiO<sub>3</sub>**  
 Sistema Cristalino: tetragonal  
 Tipo de Radiação: k-alfa cobre  
 Data: 30.08.05

1 PARÂMETROS INICIAIS  
3.9154 3.9542

DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO

.00991 .00601  
 .00199 .00121  
 .00040 .00024  
 .00008 .00005  
 .00002 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000

PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS

3.91540 3.95420 3.92534 3.96022

DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS

.00054 .00136

MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA

.28920E-06  
 -.21413E-07 .18600E-05

H	K	L	2THETAOBS	2THETACALC	LAMBDA
0	0	1	22.5400	22.4498	1.54180
1	0	0	22.7000	22.6519	1.54180
1	0	1	32.2200	32.1050	1.54180
1	1	1	39.7200	39.6517	1.54180
0	0	2	45.8600	45.8246	1.54180
2	0	0	46.3400	46.2553	1.54180
2	1	0	52.1200	52.0983	1.54180
1	1	2	57.1200	57.1405	1.54180
2	1	1	57.4600	57.4169	1.54180
2	0	2	67.1600	67.1510	1.54180
2	1	2	71.8600	71.8705	1.54180
2	2	1	72.1000	72.1150	1.54180
3	1	0	76.7800	76.7844	1.54180

---

• Nome do Material: **PLT23 MATRIZ PURA**  
 Formula Química: **Pb<sub>0,23</sub>La<sub>0,77</sub>TiO<sub>3</sub>**  
 Sistema Cristalino: tetragonal  
 Tipo de Radiação: k-alfa cobre  
 Data: 30.08.05

1 PARÂMETROS INICIAIS  
 3.9170 3.9508

DESVIOS DOS PARÂMETROS PARA CADA CICLO DE REFINAMENTO

.01106 .00715  
 .00223 .00144  
 .00045 .00029  
 .00009 .00006  
 .00002 .00001  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000  
 .00000 .00000

PARÂMETROS INICIAIS E REFINADOS

3.91700 3.95080 3.92811 3.95797

DESVIO PADRÃO DOS PARÂMETROS FINAIS

.00112 .00171

MATRIZ VARIANÇA-COVARIANÇA

.12583E-05  
 -.34851E-07 .29203E-05

H	K	L	2THETA OBS	2THETA CALC	LAMBDA
0	0	1	22.6600	22.4628	1.54180
1	0	1	32.2200	32.1026	1.54180
1	1	1	39.7400	39.6400	1.54180
0	0	2	45.9000	45.8522	1.54180
2	0	0	46.3200	46.2209	1.54180
2	0	1	51.7200	51.9748	1.54180
2	1	0	52.1200	52.0590	1.54180
1	1	2	57.1200	57.1493	1.54180
2	1	1	57.4600	57.3859	1.54180
2	0	2	67.1800	67.1455	1.54180
2	2	0	67.3800	67.4332	1.54180
2	1	2	71.8600	71.8587	1.54180
2	2	1	72.0600	72.0680	1.54180
1	0	3	76.1000	76.1063	1.54180
3	1	0	76.7400	76.7206	1.54180