UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E DIELÉTRICA DE
COMPOSTOS FERROELÉTRICOS $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ (R = La, Ba)**

São Carlos

2011

ALEXANDRE MESQUITA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E DIELÉTRICA DE
COMPOSTOS FERROELÉTRICOS $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ (R = La, Ba)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para a obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadores: Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro
Prof. Dr. Alain Michalowicz

São Carlos

2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO,
PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

M582s Mesquita, Alexandre
Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de
compostos ferroelétricos $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$ (R=La, Ba) /
Alexandre Mesquita ; orientador Valmor R. Mastelaro,
Alain Michalowicz . -- São Carlos, 2011.

Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação e Área de
Concentração Interunidades em Ciência e Engenharia de
Materiais) -- Escola de Engenharia de São Carlos,
Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química
de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. Ferroeletricidade. 2. Materiais cerâmicos.
3. Difração por raios X. 4. Espectroscopia de raio X.
I. Título.

UNIVERSITÉ PARIS-EST
Sciences, Ingénierie et Environnement
Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est

Spécialité: Sciences des Matériaux

Synthèse et caractérisation des composés céramiques ferroélectriques $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ (R = La, Ba)

par

Alexandre Mesquita

Thèse en cotutelle entre l'Universidade de São Paulo, São Carlos (Brésil) et
l'Université Paris-Est, Créteil (France)

Soutenue publiquement le 15 Mars 2011 à l'Instituto de Física de São Carlos
(Brésil) en vue de l'obtention du titre de Docteur en Sciences des Matériaux
devant la commission d'examen:

M. Valmor R. MASTELARO
M. Alain MICHALOWICZ
M. Lotfi BESSAIS
Mme. Vera Lúcia ARANTES
M. José Antonio EIRAS
M. Marco Antonio SACIOTTI

Examineur et directeur de thèse
Examineur et directeur de thèse
Président et examinateur
Examineur
Rapporteur et examinateur
Rapporteur

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro e Prof. Dr. Alain Michalowicz, pela incansável e valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade e confiança, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

A todos os colegas do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC), pela amizade, apoio e auxílio.

A todos os colegas da Équipe Spectroscopie d’Absorption des Rayons X et Rayonnement Synchrotron (SAX) pela amizade, apoio e auxílio.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo (IPEN), pelas medidas de difração de raios X em alta temperatura.

Ao Prof. Dr. Claudio Kiminami (DEMa – UFSCar), pelas medidas de DSC.

Ao Prof. Dr. Paulo S. Pizani DF – UFSCar), pelas medidas de espectroscopia Raman.

Ao Dr. Claude Godart (CNRS – ICMPE), por ter possibilitado a preparação de amostras sinterizados pela técnica *spark plasma sintering*.

Ao técnico Rorivaldo de Camargo (LIEC – DQ – UFSCar), pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura com canhão com emissão por efeito de campo.

Aos técnicos do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) José Augusto L. Rocha e Nelson J. H. Gallo, pelos difratogramas de raios X e imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Aos técnicos do CCMC Cássio Domenicucci, Geraldo Frigo, Luis Carash, Manoel Roncon e Dr.^a Maria Inês Barso Bernardi, pela amizade e inestimável apoio técnico.

Aos laboratórios de luz síncrotron LNLS (Brasil), SOLEIL (França) e CLS (Canadá), pela disponibilidade do uso das linhas de difração de raios e absorção de raios X, assim como a seus funcionários pelo apoio prestado durante os experimentos.

À Elisangela M. Miranda e J. Dirceu Vollet F.^o, pelo companheirismo e amizade em todos os momentos.

Às agências de fomento FAPESP e Capes pelo suporte financeiro.

RESUMO

MESQUITA, A. **Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ba}$)**. 2011. 185 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

O titanato e zirconato de chumbo $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ é um material ferroelétrico de estrutura perovskita que tem sido aplicado como transdutores, amplificadores, sensores piezoelétricos, piroelétricos e memórias ferroelétricas. É bem estabelecido que a incorporação de íons de La^{3+} ou Ba^{2+} nos sítios ocupados pelo Pb no sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}$ (PZT), formando os sistemas $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT) e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PBZT), provoca mudanças significativas nas suas propriedades. No entanto, poucos trabalhos tem sido dedicados a esses sistemas contendo altas concentrações de Ti, principalmente no que se refere à estrutura desses materiais. Assim, este trabalho teve por objetivo analisar as propriedades estruturais e suas correlações com as propriedades dielétricas dos sistemas $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ (PLZT100x) e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ (PBZT100x) em função da composição e da temperatura. Foram preparadas amostras cerâmicas por meio de sinterização convencional com x variando entre 0,05 e 0,21 para o sistema PLZT e entre 0,10 e 0,50 para o sistema PBZT. Em relação à estrutura a longa distância, medidas de difração de raios X mostraram uma diminuição no grau de tetragonalidade com o aumento da concentração dos cátions substituintes, que foi atribuída à formação de vacâncias no sítio A (caso do La) e diferença entre o raio iônico (caso do Ba). Estas alterações estruturais em função da composição foram também responsáveis pelo aumento do grau de difusidade das curvas de permissividade dielétrica e pela observação de um estado ferroelétrico relaxor nas amostras contendo altas concentrações de La e Ba. Em relação à estrutura local, os resultados obtidos através da técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) nas bordas K do Ti e L_{III} do Pb mostraram que a incorporação de átomos de La ou Ba à estrutura do PZT leva a uma redução no deslocamento do átomo de Ti em relação ao centro do octaedro TiO_6 e mudanças na ordem local do átomo de Pb. No que tange as composições contendo 21% at. de La e 50% at. de Ba, diferentemente dos resultados de DRX que mostraram uma simetria cúbica, a técnica de XAS mostrou uma simetria local tetragonal. Em bom acordo com os resultados obtidos pela técnica de espectroscopia Raman, espectros EXAFS medidos em altas temperaturas mostraram também que a estrutura local não é compatível com uma estrutura de simetria cúbica. Espectros XANES medidos na borda K do oxigênio revelaram uma redução no grau de hibridização entre os estados $2p$ do O com $6sp$ do Pb à medida que a concentração de La ou Ba aumenta, que estaria relacionada com o surgimento de comportamento relaxor. Amostras cerâmicas densas nanoestruturadas de composição PZT, PLZT11 e PBZT10 foram preparadas pelo método de *spark plasma sintering* (SPS) a fim de analisar a influência do tamanho de grão. Foi verificado que as amostras sinterizadas por SPS apresentam tamanho de grão em torno de 60 nm. A caracterização dielétrica destas amostras mostra que a redução do tamanho de grão causa uma redução no valor de máximo da permissividade dielétrica e características difusas da permissividade em função da temperatura devido ao aumento das regiões de contorno de grão.

Palavras-chave: Materiais ferroelétricos. Materiais relaxores. Titanato e zirconato de chumbo. PZT. Difração de raios X. Espectroscopia de raios X. Espectroscopia de impedância.

ABSTRACT

MESQUITA, A. **Synthesis and characterization of $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ba}$) ferroelectric materials.** 2011. 185 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Lead titanate zirconate ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$) are ferroelectric materials with perovskite structure which has been used as transducers, capacitors, piezoelectric and pyroelectric sensors and ferroelectric memories. The substitution of Pb^{+2} ions by La^{+3} or Ba^{+2} ions in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) system, which leads to the formation of the $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT) and the $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PBZT) systems, induces several changes in the electric and structural properties of these materials. However, PLZT or PBZT systems based on Ti-rich compositions have not been thoroughly investigated and the literature contains few reports concerning their structure. Thus, the main objectives of this doctoral thesis were the synthesis and structural characterization of $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ ferroelectric ceramic samples, with $\text{R} = \text{Ba}$ and La and x between 0.00 to 0.50 (PLZT100x and PBZT100x). The characterization with X-ray diffraction technique of these samples showed a decrease of the tetragonality degree with increase of the doping cation concentration, which was related to the appearance of defects caused by the incorporation of La or Ba cations. These structural modifications were also responsible by the increase of the diffuseness at the dielectric permittivity and a relaxor behavior as a function of the La or Ba concentration. Concerning the local structure, XANES spectra in the absorption edge of various elements in PLZT and PBZT samples were performed. In the cases of Ti K-edge absorption, the doping of La and Ba atoms in the PZT structure leads to a reduction of the displacement of Ti atom in the center of the TiO_6 octahedron. However, even when the crystal structure is cubic, a local octahedron distortion remains. EXAFS measurements in Pb L_{III}-edge and Zr K-edge were performed and also indicate that local structure around lead or zirconium atoms is also affected by the introduction of La and Ba atoms in the PZT structure. In addition, XANES spectra measured at O K-edge revealed a reduction in the hybridization degree between O 2p and Pb 6sp states with the addition of La or Ba atoms to the structure of PZT. It has been shown that hybridization between these states is essential to ferroelectricity and this reduction would be related to the relaxor behavior. PLZT and PBZT systems were also studied depending on the size of particle size in a nanometer scale. Thus samples PZT, PLZT11 and PBZT10 compositions were prepared using the synthesis method of precursor polymers and the process of sintering by spark plasma. A pronounced decrease in the values of maximum permittivity was observed and the dielectric curve as a function of the temperature exhibits a diffuse behavior. This size-induced diffuse phase transition and the reduction of the permittivity magnitude could be related to the differences between the core grain and the grain boundaries.

Keywords: Ferroelectric material. Relaxor material. Lead titanate zirconate. PZT. X-ray diffraction. X-ray absorption spectroscopy. Impedance spectroscopy.

RÉSUMÉ

MESQUITA, A. **Synthèse et caractérisation des composés céramiques ferroélectriques $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ba}$)**. 2011. 185 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Le zirconate titanate du plomb ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$) est un matériau ferroélectrique de structure pérovskite qui est utilisé dans les condensateurs, les capteurs piézoélectriques et pyroélectriques et les mémoires ferroélectriques. La substitution des ions Pb^{+2} par des cations La^{+3} ou Ba^{+2} dans le site du plomb du système $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) conduit à la formation des systèmes $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT) et $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PBZT). Cette substitution induit plusieurs changements dans les propriétés électriques et structurales du système PZT. Cependant, les matériaux PLZT ou PBZT basé sur des compositions riches en Ti n'ont pas été examinées en détail et la littérature contient peu de travaux concernant leur structure. Ainsi les principaux objectifs de cette thèse de doctorat ont été de réaliser la synthèse et la caractérisation structurale et diélectrique des échantillons céramiques ferroélectriques appartenants au système $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ avec $\text{R} = \text{Ba}$ et La et x entre 0,00 et 0,50 (PLZT100x et PBZT100x). Les données fournies par la technique de diffraction des rayons X de ces échantillons ont montré une diminution du degré de tétragonalité avec l'addition de La ou Ba dans la structure en raison de l'apparition de défauts causés par l'incorporation des dopants. Ces modifications de structure ont été également responsables de l'augmentation de diffusivité de la permittivité diélectrique et un comportement relaxeur à haute concentration de La ou Ba . En ce qui concerne la structure locale de ces échantillons, des mesures des spectres XANES au seuil du titane révèlent que l'intégration de La et Ba dans la structure PZT entraîne une diminution du déplacement du titane par rapport au centre de l'octaèdre TiO_6 . Cependant, même lorsque la structure cristallographique est cubique, une distorsion de l'octaèdre subsiste. Les spectres d'absorption EXAFS au seuil L_{III} du plomb et au seuil K du zirconium indiquent que la structure locale autour des atomes de plomb ou de zirconium est également affectée par l'introduction des atomes de La et Ba dans la structure. D'ailleurs, spectres XANES mesurés au seuil K de l'oxygène ont révélé une réduction du degré d'hybridation entre les états $\text{O } 2p$ et $\text{Pb } 6sp$ lors de l'addition des atomes de La ou Ba à la structure de PZT. Il a été montré que l'hybridation entre ces états est indispensable à la ferroélectricité et cette réduction serait liée au comportement relaxeur de ces matériaux. Les systèmes PLZT et PBZT ont été aussi étudiés en fonction de la taille des grains depuis l'échelle micrométrique jusqu'à l'échelle nanométrique. Ainsi les échantillons de compositions PZT, PLZT11 et PBZT10 ont été préparés en utilisant la méthode de synthèse chimique de polymères précurseurs et le processus de frittage par spark plasma. Une diminution marquée dans les valeurs de la permittivité maximale a été observée et la courbe diélectrique en fonction de la température présente un comportement diffus. Cette transition diffuse induite par la taille de grain et la réduction de permittivité maximale pourrait être liée aux différences entre les grains et les frontières des grains.

Mots clés: Matériau ferroélectrique. Matériau relaxeur. Zirconate titanate du plomb. PZT. Diffraction de rayons X. Spectroscopie d'absorption de rayons X. Spectroscopie d'impédance.

SUMÁRIO

1. Introdução	17
2. Materiais ferroelétricos	21
2.1 Ferroeletricidade	21
2.2 Aspectos históricos da ferroeletricidade	24
2.3 Domínios ferroelétricos	26
2.4 Materiais ferroelétricos de estrutura perovskita	28
2.5 Materiais ferroelétricos relaxores	30
2.6 Influência do tamanho de grão nas propriedades ferroelétricas	34
2.7 O sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ba}$)	36
2.7.1 O sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ ($x = 0$)	36
2.7.2 O sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$	38
2.7.3 O sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{La}$)	39
2.8 O sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Ba}$)	41
3. Materiais e métodos	43
3.1 Preparação das amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ba}$)	43
3.1.1 Preparação das amostras por reação do estado sólido	44
3.1.2 Preparação das amostras pelo método dos precursores poliméricos	47
3.2 Técnicas de caracterização	53
3.2.1 A técnica de Difração de raios X	53
3.2.2 A técnica de Espectroscopia de Impedância	55
3.2.3 A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	57
3.2.4 A técnica de espectroscopia de absorção de raios X	57
3.2.5 A técnica de Espectroscopia Raman	60
3.2.6 Medidas de microscopia eletrônica de varredura	63
4. Resultados e Discussão	65
4.1 Amostras cerâmicas PLZT e PBZT microestruturadas	65
4.1.1 Caracterização estrutural por difração de raios X em função da composição	65
4.1.2 Caracterização por espectroscopia de impedância	70
4.1.3 Caracterização por difração de raios X em função da temperatura	83
4.1.4 Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC)	92
4.1.5 Resumo da análise do processo de transição de fase das amostras PLZT e PBZT	94
4.1.6 Caracterização por espectroscopia de absorção de raios X	96

4.1.6.1 Espectros XANES na borda K do átomo de titânio	96
4.1.6.2 Espectros XANES na borda L _{III} do átomo de bário	102
4.1.6.3 Espectros XANES na borda L _{III} do átomo de zircônio	104
4.1.6.4 Espectros XANES na borda K do átomo de zircônio	107
4.1.6.5 Espectros EXAFS na borda K do átomo de zircônio	110
4.1.6.6 Espectros XANES na borda L _{III} do átomo de chumbo	117
4.1.6.7 Espectros EXAFS na borda L _{III} do átomo de chumbo	119
4.1.6.8 Espectros XANES na borda L _{III} do átomo de titânio	129
4.1.6.9 Espectros XANES na borda K do átomo de oxigênio	131
4.1.7 Caracterização por espectroscopia Raman	134
4.2. Amostras cerâmicas PLZT e PBZT nanoestruturadas	139
4.2.1 Caracterização por difração de raios-X	139
4.2.2 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura	144
4.2.3 Caracterização por espectroscopia de impedância	147
5. Conclusões	153
6. Referências	157
Apêndice	169
A. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	169
A.1 Absorção de fótons pela matéria	169
A.2 Espectroscopia de absorção de raios X	171
A.2.1 Origem do sinal EXAFS	172
A.2.2 A equação EXAFS	173
A.2.3 Análise padrões das oscilações EXAFS	176
A.2.4 Efeito do intervalo em k no sinal EXAFS	180
A.2.5 Espectros XANES	180
A.3 Referências	181
B. Resultados de refinamento pelo método de Rietveld	183

Introdução

Os materiais ferroelétricos tem sido objeto de intensas investigações científicas nos últimos anos devido ao grande espectro de aplicações tecnológicas e na busca de um melhor entendimento das interessantes propriedades apresentadas por esta classe de materiais (1-3). O estudo de suas propriedades ferroelétricas, dielétricas, piroelétricas, piezoelétricas e ópticas tem ampliado cada vez mais o potencial tecnológico desses materiais.

O titanato e o zirconato de chumbo, PbTiO_3 e PbZrO_3 , respectivamente, quando em solução sólida formam o sistema cerâmico de estrutura perovskita conhecido como titanato e zirconato de chumbo, de fórmula estrutural $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT). Os compostos de composição PZT apresentam propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, fazendo com que este sistema apresente importantes aplicações tecnológicas como transdutores, amplificadores, sensores piezoelétricos, piroelétricos e memórias ferroelétricas (4). Devido a sua importância tecnológica e científica, este material tem sido muito estudado nos últimos anos.

Em relação a sua estrutura, o sistema PZT apresenta diferentes fases em função da temperatura e concentração (2). Em altas temperaturas, o composto $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ apresenta uma estrutura cúbica de grupo espacial $Pm-3m$ enquanto que em baixas temperaturas diferentes estruturas cristalinas de menor simetria são formadas devido a deslocamentos nas posições dos cátions, inclinações dos octaedros $(\text{Zr,Ti})\text{O}_6$ e distorções na estrutura (2).

Os compostos do sistema PZT em baixas temperaturas apresentam três diferentes tipos de simetria: ortorrômbica, romboédrica e tetragonal (2). A transição de fase de uma estrutura ferroelétrica (ortorrômbica, romboédrica ou tetragonal) para uma estrutura paraelétrica (cúbica) no sistema PZT segue o comportamento clássico para um ferroelétrico normal.

Tem sido mostrado na literatura que a incorporação de íons de La^{3+} ou de Ba^{2+} nos sítios ocupados pelo Pb no sistema PZT formando os sistemas $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT) e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PBZT), causa mudanças nas propriedades elétricas e estruturais (5). Contudo, a maioria dos trabalhos destes sistemas encontrados na literatura é dedicada ao estudo de composições ricas em zircônio, ou seja, que apresentam estrutura cristalina

romboédrica. Apesar de apresentar interessantes propriedades dielétricas, poucos trabalhos do sistema PLZT com concentrações ricas em titânio são encontrados na literatura (6, 7). Além disso, não é de nosso conhecimento estudos realizados em sistemas PBZT com estrutura cristalina tetragonal.

Um dos efeitos da adição de La ou Ba à estrutura do PZT é o surgimento de um comportamento típico de um material ferroelétrico relaxor (5). Como os materiais ferroelétricos normais, os materiais ferroelétricos relaxores apresentam propriedades elétricas não usuais como alta constante dielétrica e piezoelétrica, fazendo destes potenciais candidatos para capacitores de alta densidade de energia e atuadores (1-3). Os materiais relaxores apresentam como principal característica um comportamento difuso da curva de permissividade dielétrica com a temperatura e uma forte dependência da temperatura de máximo (T_m) com o aumento da frequência aplicada. Entretanto, diferentemente dos ferroelétricos normais, a temperatura T_m não corresponde a uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica (1-3). Apesar de que os primeiros trabalhos relacionados ao estudo dos materiais relaxores terem ocorrido à cerca de 50 anos (8), este tema de pesquisa tem atraído recentemente a atenção de um grande número de pesquisadores não somente devido às interessantes propriedades elétricas apresentadas por esta classe de materiais, mas principalmente pelo desafio de melhor compreender o comportamento relaxor e sua origem.

Um modelo relativamente bem aceito na literatura explica o comportamento relaxor através da existência de regiões nanopolares, de menor simetria estrutural, imersas em uma matriz não polar, de maior simetria estrutural (9). De acordo com dados experimentais, estas regiões nanopolares existem em temperaturas muito acima de T_m e à medida que a temperatura diminui, pode ocorrer um aumento destas regiões nanopolares, sem, entretanto, atingir dimensões suficientes para formar os domínios ferroelétricos característicos dos materiais ferroelétricos clássicos (9). A formação dessas regiões nanopolares, ou seja, a passagem de um material ferroelétrico clássico (normal) para um apresentando um comportamento relaxor, pode ocorrer através da mudança de composição (10), da mudança de tamanho de grão (11, 12) ou da pressão (10).

Não encontramos na literatura trabalhos onde uma correlação entre ordem local, a média e a longa distância e as propriedades elétricas destes dois sistemas ferroelétricos tenha sido realizada.

Tem sido também mostrado na literatura que a redução do tamanho de partículas em materiais ferroelétricos para uma escala nanométrica pode levar o material a apresentar

características relaxoras (12, 13). No estudo do sistema PbTiO_3 nanocristalino foi identificada uma mudança no processo de transição de fase que se torna mais difusa quando da redução do tamanho de partículas para 30 nm (11). Resultados semelhantes foram observados para os sistemas $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$ e BaTiO_3 que apresentavam tamanhos de partículas inferiores a 100 nm (12, 13). Uma explicação aceita para este comportamento está relacionada ao grande número de contornos de grão provenientes da redução da escala de tamanho dos grãos (12, 13). O contorno de grão é uma região não-ferroelétrica de baixa permissividade elétrica. Na literatura a maioria dos trabalhos onde têm sido avaliados os efeitos do tamanho das partículas em escala nanométrica sobre as propriedades ferroelétricas tem sido realizada em amostras na forma de filmes finos. O grande desafio em realizar esse estudo em amostras na forma de cerâmicas está em obter uma amostra de boa qualidade para ser utilizada em medidas elétricas (densidade relativa superior a 90%) sem que ocorra um aumento demasiado do tamanho dos grãos ou das partículas. Ainda que muitos trabalhos tenham sido realizados nesta área de pesquisa, é necessário estender este estudo a sistemas mais complexos com a finalidade de verificar a generalidade ou não dos efeitos já observados em outros sistemas.

Assim, o objetivo deste trabalho é analisar as propriedades estruturais e suas correlações com as propriedades dielétricas dos sistemas PLZT e PBZT com concentrações ricas em Ti. Por meio do emprego de técnicas de caracterização como difração de raios X, espectroscopia de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia de impedância, pretende-se investigar os efeitos de substituições heterovalente (La) e homovalente (Ba) nos sítios A de amostras cerâmicas com simetria tetragonal do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ e do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$. Com o intuito de investigar o efeito do tamanho de grãos em escala nanométrica nas propriedades ferroelétricas e estruturais destes sistemas, serão preparadas amostras por meio da técnica de sinterização por *spark plasma* (14).

Materiais ferroelétricos

2.1 Ferroeletricidade

Existe uma classe de materiais cristalinos polares que apresenta num determinado intervalo de temperatura uma polarização espontânea, ou seja, os momentos de dipolo por unidade de volume tendem a alinhar-se mesmo na ausência de um campo elétrico. Estes materiais são denominados de piroelétricos. Os materiais ferroelétricos são um subgrupo dos materiais piroelétricos e apresentam como principal característica o fato de que sua polarização pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico externo. Desta forma, o material deve possuir polarização espontânea e reversibilidade da polarização para ser classificado como um material ferroelétrico.

Assim, os materiais ferroelétricos se diferenciam dos demais dielétricos polares pelo fato de possuírem polarização espontânea e principalmente pela característica de que o vetor polarização pode ser alterado sob a ação de um campo elétrico externo. Enquanto que nos demais materiais dielétricos a polarização é uma função linear do campo elétrico aplicado, nos materiais ferroelétricos a dependência não linear entre a polarização e o campo elétrico aplicado tem como resultado uma curva denominada ciclo de histerese ferroelétrica, a qual é mostrada na Figura 1 (15).

Na Figura 1, três importantes parâmetros são evidenciados:

- P_s é a polarização de saturação ou polarização espontânea, que é a máxima polarização atingida pelo material;
- E_c é o campo coercitivo, no qual a polarização é nula ($P = 0$) quando aplicado;
- P_r é a polarização remanescente, quando o campo externo aplicado é nulo ($E = 0$).

Outra característica intrínseca a materiais ferroelétricos é a existência de uma temperatura de transição de fase, denominada ponto ou temperatura de Curie (T_C). Para valores de temperatura superiores a T_C , o material deixa de ser ferroelétrico e passa a ser denominado paraelétrico (fase paraelétrica), ou seja, não apresenta polarização espontânea.

A propriedade ferroelétrica de um material é gerada por uma pequena distorção da estrutura cristalográfica de sua fase paraelétrica, de maneira que o grau de simetria do material na fase ferroelétrica é sempre menor que na fase paraelétrica. Por exemplo, em estruturas do tipo perovskita, o material possui uma estrutura cúbica em temperaturas superiores à temperatura de Curie. Com o decréscimo da temperatura, ocorre uma distorção com os átomos na cela unitária se deslocando de sua posição centro-simétrica, provocando o surgimento de dipolos elétricos responsáveis pela ferroeletricidade no material (15). Desta forma, pode-se dizer que, quando do aquecimento do material, o ponto de Curie é a temperatura a partir da qual a estrutura cristalina do material se torna mais simétrica.

Figura 1 - Típico ciclo de histerese ferroelétrico (15).

Nas proximidades da temperatura de Curie, as propriedades dielétrica, elástica, óptica e térmica de um material ferroelétrico exibem variações abruptas (15). Por exemplo, a permissividade dielétrica na maioria dos compostos ferroelétricos apresenta o valor máximo em torno do ponto de Curie e acima desta temperatura seu valor apresenta uma dependência com a temperatura governada pela lei de Curie-Weiss (15):

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} + \frac{C}{T - T_0}, \quad (1)$$

onde $\varepsilon_{\max}$ é o valor da permissividade dielétrica em T_C , C é a constante de Curie, T a temperatura e T_0 é uma constante denominada temperatura de Curie-Weiss. Contudo, é

importante ressaltar que a temperatura de Curie-Weiss (T_0) é diferente do ponto de Curie (T_C). A igualdade entre estes dois termos ocorre apenas quando a transição de fase em questão é classificada como transição de fase de segunda ordem, enquanto que em transições de fase de primeira ordem T_0 é menor que T_C . Esta distinção entre transição de fase de primeira e de segunda ordem existe em razão da natureza termodinâmica da transição. As principais diferenças entre estes dois tipos de transição estão indicadas na Figura 2 e na Figura 3. A partir destas Figuras, observa-se que a polarização espontânea diminui de forma abrupta no caso de uma transição de fase de primeira ordem ou lentamente no caso de uma transição de fase de segunda ordem.

Figura 2 - Transição de fase de primeira ordem: energia livre em temperaturas superior (T_2), igual (T_C) e inferior (T_1) ao ponto de Curie (a), polarização espontânea em função da temperatura (b) e dependência do recíproco da susceptibilidade com a temperatura (c). Neste caso, $T_C > T_0$ (15).

Figura 3 - Transição de fase de segunda ordem: energia livre em temperaturas superior (T_2), igual (T_C) e inferior (T_1) ao ponto de Curie (a), polarização espontânea em função da temperatura (b) e dependência do recíproco da susceptibilidade com a temperatura (c). Neste caso, $T_C = T_0$ (15).

2.2 Aspectos históricos da ferroeletricidade

A história da descoberta do fenômeno da ferroeletricidade se estende até meados do século XVII, quando o farmacêutico Ellie Seignette, na cidade francesa de La Rochelle, preparou pela primeira vez em 1665 o composto $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que veio a ser conhecido como sal de Rochelle. Entretanto, por quase 200 anos este composto apenas teve sua utilização em propósitos medicinais. Somente em 1824 David Brewster estudou este material, entre outros, e denominou como piroeletricidade a propriedade física de eletrificação por aquecimento encontrada nestes materiais (16). Posteriormente, em 1880, os irmãos Pierre e Paul-Jacques Curie verificaram que a aplicação de tensões mecânicas provoca uma polarização elétrica no sal de Rochelle, resultando na descoberta da piezoeletricidade (17).

Em 1918 Cady (18) e Anderson (19) observaram uma anomalia nas características piezoelétricas do sal de Rochelle, indicando que o comportamento linear entre polarização e campo já não era válido para regimes de altos campos elétricos. Dois anos depois, Joseph Valasek, estudando as propriedades dielétricas do sal de Rochelle, verificou que a polarização espontânea apresentada pelo material poderia ser invertida pela ação de um campo elétrico externo (20). Pela primeira vez estava sendo descrito o fenômeno da ferroeletricidade. Inicialmente, denominou este fenômeno como eletricidade de Seignette. O termo ferroeletricidade apenas foi adotado na década de 40 em referência ao ferromagnetismo, uma vez que os ciclos de histerese ferroelétrica apresentam semelhança com os ciclos de histerese ferromagnética. A Figura 4 exibe o primeiro ciclo de histerese registrado por Valasek, publicado em seu trabalho seminal sobre ferroeletricidade intitulado *Piezo-electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt*, de 1921.(20)

Logo após a descoberta do efeito ferroelétrico, poucos trabalhos foram realizados com o intuito de estudar a ferroeletricidade (21). A falta de uma interpretação teórica, a pouca reprodutibilidade do sal de Rochelle na fase ferroelétrica e a ausência de uma aplicação tecnológica imediata figuraram entre as razões por este desinteresse inicial. Somente na década de 1940 este quadro se alterou com a descoberta da ferroeletricidade em monocristais de titanato de bário (BaTiO_3), impulsionando a pesquisa nesta área em função das possíveis aplicações deste material na indústria de componentes eletrônicos. Esta descoberta permitiu uma melhor compreensão do fenômeno devido à simplicidade da estrutura do titanato de bário, do tipo perovskita. Até então, apenas o sal de Rochelle e outros fosfatos, como o KDP

(KH_2PO_2) e o ADP ($\text{NH}_4\text{-H}_2\text{PO}_4$), tiveram suas propriedades ferroelétricas investigadas (2, 22).

Figura 4 - Primeiro ciclo de histerese ferroelétrica reportado por J. Valasek.(20)

Na década de 50, Smolenskii e Isupov (23) apresentam a descoberta de uma nova classe de materiais ferroelétricos. Estudando as características físicas de amostras cerâmicas obtidas por solução sólida de $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, verificaram a existência de um comportamento anômalo em suas propriedades ferroelétricas. Os materiais desta nova classe foram denominados como relaxores ferroelétricos.

A polarização estável e a possibilidade de poder ser invertida tornaram os materiais ferroelétricos suscetíveis à construção de memórias para computadores. Contudo, corpos cerâmicos ferroelétricos sintetizados na forma de pastilhas apresentavam um tamanho não favorável para a confecção de memórias. Diante deste obstáculo, intensos esforços foram despendidos até que, em 1983, foram sintetizados corpos policristalinos na forma de filmes finos (24).

Atualmente, além do interesse básico ligado a compreensão do fenômeno, a expansão do campo de aplicações tecnológicas e a evolução das técnicas de processamento de materiais têm mantido a ferroeletricidade como objeto de intenso estudo. Esta classe de materiais tem levado a uma revolução na tecnologia de transdutores, sensores e atuadores utilizados em aplicações como hidrofones, microposicionadores e imagens de ultra-sons (10).

2.3 Domínios ferroelétricos

O deslocamento atômico do centro de simetria numa cela unitária de um material ferroelétrico causa o surgimento de um dipolo elétrico com uma dada orientação. A orientação destes dipolos em uma dimensão de vários parâmetros de rede dentro da rede cristalina leva a uma polarização espontânea no material.

Entretanto, em temperaturas inferiores à temperatura de transição de fase e nenhum campo elétrico aplicado no material, os dipolos elétricos não estão orientados numa mesma direção por toda a estrutura cristalina. Neste caso, eles estão somente orientados uniformemente dentro de uma região de muitos dipolos elétricos (ou celas), denominada domínio ferroelétrico (3). Dentro da rede cristalina, os domínios estão dispostos aleatoriamente, anulando-se, de maneira que a polarização total macroscópica é nula. A aplicação de um campo elétrico externo orienta todos os domínios numa mesma direção, polarizando o material como um todo até um valor máximo (polarização de saturação). Com a remoção do campo elétrico externo, grande parte dos domínios tende a permanecer orientada, produzindo um efeito de memória (polarização remanescente). A orientação de cada domínio também pode apresentar uma configuração na qual os domínios se anulam entre si dependendo da intensidade do campo elétrico aplicado no material (campo coercitivo). A Figura 5 ilustra a orientação dos domínios em função do campo elétrico aplicado num ciclo de histerese ferroelétrica.

De acordo com a estrutura cristalina do material, os domínios ferroelétricos são classificados em função do ângulo que a direção de polarização de um dado domínio forma com a direção de polarização de domínios adjacentes. Para uma estrutura com simetria tetragonal, os domínios adjacentes formam entre si ângulos de 90° ou 180° , enquanto que para a simetria romboédrica formam ângulos de 180° , 71° e 109° (2). Em cerâmicas ferroelétricas com simetria tetragonal verificou-se que $1/3$ dos domínios são de 180° e $2/3$ são de 90° (25). A formação de diferentes tipos de domínios ferroelétricos é resultado de um balanço entre energia elétrica e mecânica (23, 26). Por exemplo, em cerâmicas de estrutura perovskita na fase tetragonal, domínios de 90° minimizam a energia mecânica, enquanto que os domínios ferroelétricos de 180° minimizam a energia elétrica (23).

A região que separa dois domínios ferroelétricos é denominada parede de domínio. Sua existência ocorre em virtude da necessidade na continuidade dos vetores deslocamento e

campo elétrico entre dois domínios (27, 28). Existem dois modelos que explicam na distorção destes vetores as paredes de domínios. Um deles considera que os vetores de polarização sofrem uma gradual rotação entre dois domínios adjacentes, sem mudança na magnitude (3). O outro afirma que há uma gradual redução na magnitude do vetor polarização até anular-se, seguido de um aumento da magnitude na direção do vetor polarização do domínio seguinte (29). A Figura 6 representa esquematicamente os domínios de 90° e 180°, e suas respectivas paredes de domínios (AA' e BB'), encontrados em cristais ferroelétricos com simetria tetragonal.

Figura 5 – Orientação dos domínios num ciclo de histerese ferroelétrica (30).

Figura 6 - Representação esquemática dos domínios e paredes de domínios de 90° e 180° em um material ferroelétrico com simetria tetragonal (3).

2.4 Materiais ferroelétricos de estrutura perovskita

Os materiais cerâmicos que apresentam propriedades ferroelétricas são encontrados em quatro tipos de configurações estruturais. Esta diferenciação ocorre em relação à cela unitária do cristal, onde são observadas as estruturas cristalinas do tipo tungstênio-bronze, pirocloro, camadas de bismuto e octaedros de oxigênio.

O grupo dos octaedros de oxigênio é também chamado perovskita, nome inicial dado ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) descoberto em 1839 nos Montes Urais na Rússia por Gustav Rose e teve seu nome originado do mineralogista russo L. A. Perovski. Dentre os quatro grupos citados, este é o mais estudado em razão de suas aplicações tecnológicas fundamentadas não apenas em suas propriedades ferroelétricas, mas também por manifestar, em alguns materiais deste grupo, ferromagnetismo e supercondutividade (31).

A estrutura perovskita possui fórmula química ABO_3 , onde A e B são cátions metálicos e O é o átomo de oxigênio. O átomo A pode ser monovalente, divalente ou trivalente, enquanto que o átomo B pode ser trivalente, tetravalente ou pentavalente (2), sendo que o raio do cátion A é maior que o raio do cátion B . A cela unitária típica de uma estrutura perovskita pode ser visualizada na Figura 7.

Figura 7 - Cela unitária de uma estrutura tipo perovskita (a) e a mesma visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b) (30).

Neste tipo de estrutura, na fase cúbica, os átomos do sítio A ocupam os vértices do cubo, ao passo que os cátions B ocupam seu centro. Os ânions oxigênio se situam no centro das faces do cubo, formando, junto aos átomos do sítio B , a estrutura dos octaedros BO_6 . Outra maneira de visualizar a estrutura cúbica perovskita é em termos dos octaedros (Figura 7

(b)), na qual estes tem seus centros situados nos oito vértices do cubo e unidos entre si por seus vértices. Este tipo de estrutura forma um sítio em seu centro, ocupado pelo cátion A.

Os sítios A podem ser caracteristicamente ocupados por átomos de Pb, Ba, Ca e Sr, enquanto que os átomos de Ti, Nb, Mg e Ta ocupam em geral os sítios B. Estes átomos são exemplos de cátions encontrados em compostos ferroelétricos e sua combinação deve satisfazer a estabilidade da estrutura. Neste sentido, Goldschmidt (32) efetuou estudos ainda na década de 1920 e estabeleceu um fator de tolerância que é dado pela expressão:

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

onde r_A , r_B e r_O são os raios iônicos dos elementos que ocupam os sítios A, B e O, respectivamente, na estrutura perovskita. Um átomo é considerado estável numa estrutura perovskita cúbica quando este fator de tolerância é próximo a um.

Contudo, a estrutura cúbica é apenas observada na fase paraelétrica para a maioria dos materiais ferroelétricos de estrutura perovskita. Em baixas temperaturas, este tipo de simetria é alterada em função de deslocamentos do cátion menor em relação ao eixo do octaedro de oxigênio (15). A redução de simetria na cela unitária é de extrema importância no que diz respeito à propriedade ferroelétrica uma vez que esta redução de simetria é responsável pelo fenômeno da ferroeletricidade.

Em temperaturas inferiores à temperatura de Curie, materiais de estrutura perovskita podem apresentar estrutura tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica na fase ferroelétrica. Na fase tetragonal, cujo grupo pontual é $4mm$, o deslocamento atômico ocorre na direção [001], sendo esta a direção da polarização nesta situação. Na fase ortorrômbica, de grupo pontual $mm2$, a direção do eixo polar é paralela à direção [110], enquanto que a direção [111] é a direção de polarização numa cela unitária romboédrica (grupo pontual $3m$) de um material de estrutura perovskita. Estas possíveis direções da polarização numa cela unitária de um material ferroelétrico normal displacivo são apresentadas na Figura 8.

Figura 8 - Direção do vetor polarização dentro de uma cela de estrutura do tipo perovskita de simetria cúbica (a), tetragonal (b), ortorrômbica (c) e romboédrica (d) (15).

Entre os compostos clássicos que apresentam este tipo de estrutura estão os materiais de composição BaTiO_3 , PbTiO_3 e SrTiO_3 . Uma vasta gama de outros compostos com propriedades otimizadas ou mesmo novas pode ser obtida a partir da adição de outros íons à composição destes materiais. A introdução de diferentes íons numa estrutura perovskita ocasiona mudanças na estrutura destes compostos responsáveis por alterações nas suas propriedades físicas modificando suas características piezoelétricas, dielétricas e ferroelétricas (33). Entre estas mudanças estruturais estão os defeitos decorrentes de diferenças de valência entre os cátions substituintes e os formadores de rede. Para manter a neutralidade do material e o balanço entre cargas, ocorre a formação de vacâncias e dependendo do tipo de substituição, o elemento dopante pode ser denominado doador ou aceitador. Doadores seriam os elementos que são incorporados na estrutura com valência maior que o cátion substituído, induzindo a formação de vacâncias no sítio *A* e/ou *B* (33). No caso de uma substituição em que o elemento substituinte apresenta valência menor que o cátion substituído, ocorre a formação de vacâncias de oxigênio e este tipo de elemento substituinte é denominado aceitador (33).

2.5 Materiais ferroelétricos relaxores

Dentre os materiais ferroelétricos, existe um grupo cuja transição ferro-paraelétrica não ocorre em uma temperatura definida. Diferentemente do que ocorre para materiais ferroelétricos clássicos, os quais apresentam um valor definido de T_C , existe uma faixa de temperatura na qual a transição de fase se estende, não havendo exatamente uma temperatura de transição de fase ferro-paraelétrica, mas uma temperatura onde a constante dielétrica é máxima (T_m). Este tipo de transição é denominado na literatura de transição de fase difusa, ainda que hoje se saiba que não necessariamente ocorra uma transição de fase para alguns materiais (9). Outra característica importante observada nesse tipo de material ferroelétrico é a dependência da temperatura de máximo da constante dielétrica com a frequência do campo elétrico aplicado (relaxação dielétrica). Os materiais que apresentam tais características são denominados materiais ferroelétricos relaxores. A Figura 9 mostra a parte real da constante dielétrica em função da temperatura em diferentes frequências para um dado relaxor ferroelétrico (a), contrastando com um ferroelétrico normal (b).

Além de apresentarem um comportamento difuso da permissividade dielétrica relativa e uma dependência da temperatura de máximo com a frequência, os ferroelétricos relaxores não podem ser descritos pela lei de Curie-Weiss. Nesse caso, a constante dielétrica para temperaturas superiores a T_m pode ser descrita por uma lei de Curie-Weiss modificada (15):

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{\max}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad (3)$$

onde $\epsilon_{\max}$ é o máximo valor da constante dielétrica, C' é a constante de Curie para materiais ferroelétricos relaxores, T a temperatura, T_m a temperatura em $\epsilon_{\max}$ e γ é um descritor do grau de difusidade da transição. Para γ igual a 1, a Equação 2 se aplica a um material ferroelétrico normal, ao passo que para γ igual a 2, trata-se do caso de uma transição de fase completamente difusa, enquanto que para γ apresentando valores entre 1 e 2 a lei de Curie-Weiss modificada é válida para sistemas que exibem um intermediário grau de difusidade.

Figura 9 - Parte real da constante dielétrica em função da temperatura para (a) um dado material ferroelétrico relaxor (34) e (b) para um ferroelétrico normal (9).

Em materiais ferroelétricos relaxores, apenas em temperaturas bem acima de T_m o material apresenta comportamento típico de um estado paraelétrico como em materiais ferroelétricos normais. A partir de resultados de medidas do índice de refração em materiais relaxores, Burns e Dacol (35) observaram que numa determinada temperatura (denominada temperatura de Burns ou T_B) há uma quebra do comportamento linear da variação do índice de refração em função da temperatura, o que seria esperado apenas em T_C em materiais ferroelétricos normais. Estes autores associaram esta mudança com o surgimento de nanoregiões polares numa matriz paraelétrica, os nanodomínios ferroelétricos. A temperatura

de Burns também é definida como a temperatura em que o inverso da permissividade dielétrica não segue mais uma relação linear com a temperatura durante o processo de resfriamento, não seguindo a lei de Curie-Weiss. De fato, no resfriamento os materiais relaxores sofrem uma transição do estado paraelétrico para um estado ergódico, e então de um estado ergódico para um estado não-ergódico (36). O estado ergódico ocorre na temperatura de Burns, bem acima de T_m e é caracterizado pela existência de nanodomínios não correlacionados e randomicamente distribuídos numa matriz paraelétrica (36). O estado não-ergódico ocorre na região próxima de T_m e em geral é preservado em baixas temperaturas. Nele, os nanodomínios interagem somente numa escala intermediária sem a formação de domínios ferroelétricos necessários para caracterizar o material como ferroelétrico normal (36).

A explicação para o comportamento relaxor em materiais ferroelétricos de estrutura perovskita tem sido atribuída à existência de uma desordem composicional ou frustrações das interações responsáveis pela ferroeletricidade (5). A existência de íons de diferentes tamanhos e valências e a polarizabilidade nos sítios *A* e *B* da rede produzem defeitos dipolares introduzindo um grau de desordem composicional, levando a uma descontinuidade nas interações de longo alcance que levam a formação do estado ferroelétrico. Flutuações na composição conduzem ao surgimento de regiões com fase ferroelétrica com diferentes composições e diferentes temperaturas de transição de fase. Entretanto, a presença de impurezas dipolares em determinados sítios da rede pode induzir dipolos em celas unitárias vizinhas e formar nanoregiões polares (nanodomínios), que existem a temperaturas bem acima do máximo da constante dielétrica. Os nanodomínios apresentam menor simetria estrutural e estão imersos em uma matriz não polar, de maior simetria estrutural. Como já mencionado anteriormente, estas regiões nanopolares existem em temperaturas muito acima de T_m e à medida que a temperatura diminui, pode ocorrer um aumento destas regiões nanopolares sem, entretanto, atingir dimensões suficientes para formar os domínios ferroelétricos característicos dos materiais ferroelétricos clássicos.

Baseada na distribuição e interação dos nanodomínios de matérias ferroelétricos relaxores, foi proposta uma expressão que descreve a permissividade elétrica em função da temperatura no entorno do ponto de máximo (34):

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\max}}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta} \right)^\xi} \quad (4)$$

onde ξ indica o carácter da transição de fase ($\xi = 1$ é relativo a uma transição de fase para um ferroelétrico normal e $\xi = 2$ é relativo a uma transição de fase completamente difusa; valores entre 1 e 2 para qual dos dois tipos de transição o material se aproxima), Δ é o parâmetro de difusidade da transição (relacionado com a largura do pico da permissividade em função da temperatura), $\epsilon_{\max}$ é o valor máximo da parte real da permissividade e T_m é o valor da temperatura em $\epsilon_{\max}$ (34).

Nos materiais ferroelétricos relaxores, a polarização remanescente e a polarização de saturação diminuem para valores desprezíveis em temperaturas muito maiores que a temperatura de máximo da permissividade dielétrica, ao passo que nos materiais ferroelétricos normais em T_C ambas são nulas. As diferenças referentes à polarização em função da temperatura na região de transição de fase entre os materiais ferroelétricos normais e relaxores estão resumidas na Figura 10. O ciclo de histerese ferroelétrica também apresenta consideráveis alterações quando são comparados os ferroelétricos normais e os relaxores, como pode ser notado na Figura 11. Os relaxores apresentam um ciclo de histerese bastante estreito e o baixo valor da polarização remanescente se deve ao fato de que os domínios podem readquirir seu estado de orientação aleatório quando o campo elétrico é removido.

Figura 10 - Polarização remanescente ou de saturação em função da temperatura na transição de fase para (a) materiais ferroelétricos relaxores e (b) ferroelétricos normais (9).

Figura 11 - Ciclo de histerese ferroelétrica para (a) um material relaxor ferroelétrico e (b) um material ferroelétrico normal (9).

2.6 Influência do tamanho de grão nas propriedades ferroelétricas

O tamanho das partículas de um material pode ser modificado através da mudança da composição ou através da variação do método síntese. Diferentes trabalhos têm mostrado que alterações na composição do material podem levar à alteração do tamanho de grão, causando obviamente mudanças em suas propriedades (15). A preparação de um material na forma de filmes finos também pode também levar a uma redução drástica do tamanho de partículas do material (33).

A utilização de alguns métodos químicos de preparação, tais como sol-gel, hidrotermal, gel de ácido esteárico, etc. têm permitido a obtenção de materiais nanocristalinos na forma de pó (37). Esses materiais vêm sendo sistematicamente estudados devido à influência das dimensões das partículas em suas propriedades físicas e químicas (37).

Desde a década de 50, o efeito do tamanho de grão nas propriedades ferroelétricas tem sido estudado (38), principalmente aquelas relacionadas aos efeitos sobre a transição de fase ferro-paraelétrica. No sistema BaTiO_3 , com amostras cerâmicas com tamanho de grãos da ordem de micrômetros ($1 - 5 \mu\text{m}$), foi registrado que a diminuição do tamanho de grão provoca um aumento no valor da temperatura de Curie, um decréscimo no máximo da constante dielétrica e um alargamento do pico da constante dielétrica em função da temperatura (39). Foi mostrado também nessas amostras que o comportamento em temperaturas superiores a T_C tem o grau de difusidade alterado em virtude da redução do tamanho de grão. Para o sistema $\text{Pb}_{1-\alpha x}\text{La}_x\text{TiO}_{3+x(1,5-\alpha)}$ com tamanho de grão entre 0,8 e 10,9 μm , o resultado observado foi o mesmo com relação ao máximo da constante dielétrica e ao pico da constante dielétrica em função da temperatura e foi observada neste sistema uma redução na temperatura de Curie (40). Em outros sistemas foi observado um acréscimo na temperatura de transição de fase com a redução do tamanho de grão (41). As alterações na temperatura de transição de fase foram atribuídas ao surgimento de tensões internas de compressão decorrentes da redução do tamanho de grão em uma ordem comparável ao tamanho do domínio ferroelétrico. Tais tensões seriam análogas a uma pressão hidrostática aplicada sobre a amostra (40).

Os efeitos causados pela redução do tamanho de grão são ainda mais acentuados quando o tamanho é inferior a 1 μm ou situa-se na faixa de dezenas a centenas de nanômetros. Estudos experimentais têm mostrado a existência de dois tamanhos de grão que causam forte

influência nas propriedades ferroelétricas (37). Estes dois tamanhos de grão são esquematizados na Figura 12. O primeiro deles, que ocorre quando o tamanho de grão é inferior a $1\ \mu\text{m}$, é caracterizado por uma transição de uma estrutura de multidomínios para uma estrutura de monodomínio. Nos filmes finos de PbTiO_3 , este tamanho é da ordem de 40 nm (42), ao passo que para amostras na forma de pó de composição BaTiO_3 é cerca de 100 nm (43) e em filmes finos de composição $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ é da ordem de 31 nm (44). A existência deste tamanho crítico é explicada na literatura pela minimização da energia total de uma estrutura de domínio (45).

O segundo tamanho de partícula se refere ao desaparecimento do comportamento ferroelétrico, relacionado com a mudança para uma simetria de cela cúbica em sistemas de estrutura perovskita tetragonal. Segundo Junquera *et al.*, este tamanho crítico é verificado em filmes finos de BaTiO_3 com espessura de 2,4 nm, ou seja, uma espessura de aproximadamente seis celas unitárias (46). Este tamanho crítico também é observado em filmes finos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ que apresentam espessura da ordem de 4 nm (47), enquanto que para filmes finos de PbTiO_3 , a espessura mínima para a presença de uma fase ferroelétrica estável é igual 1,2 nm (ou três celas unitárias) (48). Estes resultados indicam, portanto, que o tamanho crítico varia de um sistema para outro, bem como depende da forma de preparação do material.

Figura 12 - Descrição esquemática do efeito do tamanho de grão na estrutura de domínio ferroelétrica. Adaptado da referência (37).

Outro efeito associado ao tamanho de partícula é a mudança de um comportamento ferroelétrico normal para um comportamento ferroelétrico com características relaxoras. No estudo do sistema PbTiO_3 nanocristalino (11), foi mostrado que para tamanho de partículas de aproximadamente 80 nm, o coeficiente de difusidade é igual a 1,0, enquanto que para tamanho de partícula em torno de 30 nm, é igual a 1,5. No estudo de Ziebert *et al.* (12) para o

sistema $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$, foi observado que partículas inferiores a 100 nm levam a um coeficiente de difusidade igual a 2,0.

2.7 O sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ba}$)

2.7.1 O sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ ($x = 0$)

O titanato e o zirconato de chumbo, PbTiO_3 e PbZrO_3 , respectivamente, quando em solução sólida formam o sistema cerâmico de estrutura perovskita conhecido como titanato zirconato de chumbo, de fórmula estrutural $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ (PZT). O PZT apresenta excelentes propriedades ferroelétricas e piezoelétricas fazendo com que este sistema apresente importantes aplicações tecnológicas, tais como transdutores, amplificadores, sensores piezoelétricos, piroelétricos e memórias ferroelétricas (49). Devido a sua importância tecnológica e científica, este material tem sido muito estudado nos últimos anos.

O diagrama de fase do sistema PZT é apresentado na Figura 13. Em altas temperaturas, os compostos do sistema $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$ apresentam uma estrutura cúbica grupo espacial $Pm3m$ (P_C), independentemente da composição. Já em baixas temperaturas, diferentes estruturas cristalinas de menor simetria são formadas devido a deslocamento nas posições dos cátions, inclinações dos octaedros $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_6$ e distorções na estrutura.

Os compostos formados em baixas temperaturas cristalizam-se em três diferentes tipos de redes cristalinas: ortorrômbica, romboédrica e tetragonal. A fase que apresenta estrutura ortorrômbica, a qual exibe propriedade antiferroelétrica, é formada em composições com pequenas quantidades de titânio, inferiores a $y = 0,10$. Para composições de titânio superiores a aproximadamente $y = 0,50$, observa-se uma fase ferroelétrica com estrutura tetragonal de grupo espacial $P4mm$ (F_T). Nas composições entre $y = 0,10$ até em torno de $y = 0,50$ observam-se duas fases ferroelétricas com simetria romboédrica, sendo uma fase de baixa temperatura ($F_{R(LT)}$) com simetria do grupo espacial $R3c$ e outra de alta temperatura ($F_{R(HT)}$), pertencente ao grupo espacial $R3m$. Na região do diagrama de fases entre 0,46 e 0,51, que corresponde á região de fase morfotrópica (MPB), é observada a coexistência das fases

ferroelétricas de simetrias romboédrica, tetragonal e monoclínica (M) de grupo espacial Cm (50).

Figura 13 - Diagrama de fases do sistema PZT (a) e detalhe da região de fase morfotrópica (MPB) (b) (50). P_C indica a fase paraelétrica de simetria cúbica, $F_{R(HT)}$ e $F_{R(LT)}$ correspondem às fases ferroelétricas de composições com simetria romboédrica de alta e baixa temperatura, respectivamente, F_T corresponde à fase ferroelétrica de simetria tetragonal e M corresponde à fase ferroelétrica de simetria monoclínica.

A transição de fase de uma estrutura ferroelétrica (ortorrômbica, romboédrica ou tetragonal) para uma estrutura paraelétrica (cúbica) no sistema PZT segue o comportamento clássico para um ferroelétrico normal, ou seja, é bem definida em uma temperatura específica (T_C), a constante dielétrica não apresenta dependência com a temperatura e acima de T_C segue a Lei de Curie-Weiss. Entretanto, a disposição aleatória dos íons isovalentes Zr^{+4} e Ti^{+4} nos sítios B da rede originam flutuações locais na composição e distribuições não homogêneas de tensões na estrutura. Desse modo, era de se esperar que a transição de fase de uma estrutura ferroelétrica para a estrutura paraelétrica não fosse característica de um ferroelétrico normal e sim de um comportamento relaxor (51). Contudo, mesmo que exista um alargamento da transição de fase em comparação com os compostos puros, a similaridade quanto à valência e polarizabilidade dos íons torna possível ao PZT manter uma capacidade de construir ordem de longo alcance (interações dos dipolos), de modo que o estado relaxor não é observado e o PZT apresenta comportamento ferroelétrico normal para todo intervalo de composições.

Considerando as composições do diagrama de fase do sistema PZT que apresentam ferroeletricidade, pode-se dividir o sistema em composições do lado rico em zircônio e do lado com maior quantidade titânio. Por exemplo, a composição $PbZr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$ (PZT 65/35) é uma representante do lado rico em zircônio. A composição $PbZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$ (PZT 40/60) está

do lado do diagrama de fase rico em titânio e sofre transição da fase cúbica para uma fase ferroelétrica tetragonal a qual envolve uma grande deformação da rede.

2.7.2 O sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$

A incorporação do íon La^{+3} na composição do PbTiO_3 tem sido utilizada como um meio na obtenção de amostras densas e de boa qualidade no que tange a aplicação de suas propriedades dielétricas (5). É bem estabelecido que quando a quantidade de lantânio é superior a 25 %, o material passa a se comportar como um relaxor. A modificação observada no caráter elétrico é seguida por um decréscimo linear da temperatura de Curie, de 463 °C no composto PbTiO_3 para - 50 °C para a amostra contendo 30% at. de La (5). A diferença de valências entre os íons Pb e La provoca um desbalanço de cargas e é essencial uma compensação de cargas para manter a neutralidade no material. Esta compensação em geral acontece por meio da formação de vacâncias nos sítios do Pb ou Ti.

Estudos de difração de raios X realizados na amostra contendo 30 at. % de La caracterizada como relaxora mostraram a existência de uma transição de fase espontânea (sem a aplicação de campo elétrico) de uma estrutura cúbica para uma estrutura tetragonal em uma temperatura inferior à temperatura de máximo da permissividade dielétrica (5). Foi observado também que essa transição de fase leva a uma mudança do estado relaxor (estrutura cúbica) para um estado ferroelétrico normal (estrutura tetragonal). Do ponto de vista da ordem local, medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) mostraram a existência de uma distorção local ao redor do átomo de titânio em todo o intervalo de composição e da temperatura, sendo observado um pequeno decréscimo do grau de distorção local à medida que se aumentava a concentração de lantânio (5). Assim, de acordo com as medidas de XAS, independente de a amostra apresentar uma estrutura cúbica ou tetragonal e de ser ou não relaxora, os átomos de titânio estariam deslocados do seu centro de simetria.

2.7.3 O sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ($R = \text{La}$)

A incorporação de íons La^{+3} nos sítios A no titanato zirconato de chumbo ($\text{PbZr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ou PZT), formando o sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT) leva a mudanças interessantes nas propriedades elétricas e estruturais da matriz PZT (52). Este sistema tem sido muito estudado e uma quantidade significativa de trabalhos pode ser encontrada na literatura (53-57). Foi observado que em baixas temperaturas e em função da concentração de titânio, o composto PZT pode apresentar uma estrutura romboédrica ou ortorrômbica ou tetragonal. A substituição dos íons Pb por íons La para formar o composto $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT) provoca alterações no diagrama de fases do sistema PZT, conforme mostra a Figura 14 (52). A maioria dos trabalhos sobre o sistema PLZT foi realizada em composições com uma maior concentração de zircônio, ou seja, composições representadas no lado esquerdo do eixo PZ-PT no diagrama de fases. Essas amostras apresentam uma estrutura romboédrica à temperatura ambiente, como pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 - Diagrama de fases do sistema PLZT (52).

Para as composições $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ que apresentam uma estrutura romboédrica, a quantidade mínima de lantânio necessária para que seja observada uma transição de fase ferro-paraelétrica relaxora é de aproximadamente 8% (5). Em relação à

existência de um comportamento relaxor para composições com maiores concentrações de Ti, ou seja, as amostras PLZT com estrutura tetragonal, poucos trabalhos foram realizados. Neste intervalo de composições, Dai e colaboradores (6) verificaram que para concentrações de La entre 0 e 8% a transição de fase apresenta características similares de uma transição de fase normal e que um comportamento relaxor foi observado em composições contendo entre 12 e 21% at. de La. Para a composição com x igual a 0,12, esses autores verificaram a existência de uma transformação espontânea de relaxor para ferroelétrico normal em uma temperatura abaixo de T_m . Do ponto de vista estrutural, essa transformação corresponde a uma transformação de fase de cúbica para tetragonal. Assim, para a amostra com $x = 0,12$, esses autores observaram o mesmo comportamento para a amostra contendo 30% at. de lantânio no sistema PLT. Entretanto, para as composições contendo entre 15 e 21% de lantânio, as amostras apresentaram comportamento relaxor similar ao apresentado por amostras PLZT de estrutura romboédrica sem apresentar um fenômeno de transição de fase espontânea.

Dai *et al.* (6, 58, 59) afirmam tratar-se de um processo de transição de fase espontânea, onde ocorre a mudança de um comportamento relaxor para um comportamento normal, ou seja, há a mudança de um estado nanopolar para um estado ferroelétrico de longo alcance (micrométrico). Segundo estes autores, este comportamento não é observado em amostras ricas em Zr e estaria relacionado com tensões internas causadas pelo grau de tetragonalidade, o qual interferiria na energia livre diminuindo a estabilidade termodinâmica das regiões polares (6). Como o grau de tetragonalidade torna-se maior com o decréscimo da temperatura, a energia livre de um estado ferroelétrico de longo alcance seria menor que para a situação de regiões nanopolares, resultando em uma transição espontânea para um estado ferroelétrico de longo alcance (6). Na Figura 15 é mostrado o comportamento dielétrico para a amostra com 12% at. La que apresentaria esta transição de fase espontânea. De acordo com Dai *et al.*, a variação de T_m nesta amostra na fase relaxora é de em torno de 10 °C entre as frequências de 100 Hz e 1 MHz.

Cabe destacar que algumas dessas conclusões a respeito do sistema PLZT foram obtidas somente a partir de dados de variação da permissividade elétrica com a temperatura e que apenas no caso do estudo da amostra com x igual a 0,12 foi realizado um estudo estrutural através da técnica de difração de raios X. Ao nosso conhecimento, nenhuma análise da estrutura a curta distância foi realizada com essa série de amostras.

Esses resultados obtidos por Dai e colaboradores (6) com amostras do sistema PLZT mostram que o fenômeno de transição de fase espontânea acompanhada de uma transição do

caráter ferroelétrico do material (de relaxor para ferroelétrico normal), além de depender da composição da amostra, pode depender também de sua estrutura cristalográfica.

Figura 15 – Parte real da permissividade dielétrica em função da temperatura referente à amostra de composição PLZT12/40/60 extraída da referência (6).

2.8 O sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ ($R = \text{Ba}$)

Tem sido também observado que a adição de Ba^{2+} em substituição ao Pb^{2+} na matriz PZT também leva a alterações significativas em suas propriedades ferroelétricas e piezoelétricas (52). Mais especificadamente, no caso da substituição do íon Pb pelo Ba no composto $\text{PbZr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ (PZT 65/35), observou-se um comportamento dielétrico similar ao observado nas amostras do sistema PLZT (52). Entretanto, nesse caso, somente em amostras contendo mais que 30% at. de Ba o caráter relaxor foi observado, mostrando que a quantidade de bário necessária para que o comportamento relaxor possa ser observado no sistema PBZT é muito maior que a quantidade de La (~ 8% no sistema PLZT) (5). Essa diferença entre o sistema PBZT e PLZT não é ainda bem compreendida e tem se assumido que possa estar relacionada a não criação de vacâncias no sistema PBZT, pois a substituição do íon Pb^{2+} pelo íon Ba^{2+} é isovalente. Assim, a presença de vacâncias, apesar de não ser um elemento indispensável para a observação do caráter relaxor em um material ferroelétrico, apresenta uma importante contribuição no que tange o intervalo de composição que o efeito é observado (10).

Recentemente, foi realizado um estudo sistemático das propriedades estruturais e elétricas do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ rico em zircônio (5, 60, 61). De acordo com as medidas de difração de raios X nas amostras desse sistema contendo 30 e 40 % at. Ba que apresentam um comportamento relaxor, a estrutura foi caracterizada como cúbica em todo o intervalo de temperatura analisado. Assim, contrariamente ao observado nas medidas de difração de raios X realizadas nas amostras dos sistemas PLT e PLZT, não se observou nenhum processo de transição de fase espontânea em temperaturas abaixo de T_m . Por outro lado, do ponto de vista da ordem local analisada através da técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS), também não foi observada nenhuma variação na estrutura local do octaedro TiO_6 , que apresenta a mesma magnitude de distorção independente da composição da amostra. A existência dessas diferenças estruturais não é ainda bem compreendida.

Com relação às composições ricas em titânio do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$, ou seja, composições com $y > 0,5$ e que apresentam estrutura tetragonal, não é de nosso conhecimento a existência de trabalhos na literatura.

Materiais e métodos

3.1 Preparação das amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ (R = La, Ba)

A fim de estudar o efeito de substituição no sítio A (Pb) por átomos de La e Ba, foram inicialmente preparadas amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ (R = La, Ba) nas seguintes composições:

- $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ com x variando de 0 a 0,50 (PBZT100x);
- $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ com x variando de 0 a 0,21 (PLZT100x).

A escolha pela composição de titânio com $y = 0,60$ se deve ao fato de que os resultados obtidos com esse conjunto de amostras contendo bário e ricas em titânio serão confrontados com os obtidos com as amostras de composição ricas em zircônia (5). Os resultados das amostras contendo lantânio serão comparados com os da literatura no que tange o comportamento relaxor das amostras e os processos de transição de fase espontânea. Além disso, uma vez que a matriz base é a mesma, o estudo desses dois sistemas possibilitará uma avaliação do efeito da substituição do átomo de Pb^{2+} por um átomo homovalente (Ba^{2+}) e heterovalente (La^{3+}) sobre as propriedades físicas dessas amostras. Assim, corpos cerâmicos nas composições acima citadas foram preparados pelo método de reação do estado sólido e sinterização convencional em forno elétrico.

A fim de avaliar a influência da redução do tamanho de partícula sobre as propriedades ferroelétricas dos sistemas PLZT e PBZT, foram preparados pós precursores em escala nanométrica utilizando o método dos precursores poliméricos para as composições com mesma razão Zr/Ti e sítio A (Pb) substituído por 11% at. La, 10% at. Ba e sem substituição. Estes pós foram utilizados como precursores na preparação de corpos cerâmicos utilizando o método de *spark plasma sintering*.

A descrição das duas rotas de preparação de amostras dos sistemas PLZT e PBZT é apresentada nas próximas seções.

3.1.1 Preparação das amostras por reação do estado sólido

O método de reação do estado sólido consiste na mistura de diferentes compostos, como carbonatos e nitratos que se decompõem nos óxidos durante o processo de calcinação, em geral em álcool isopropílico, formando assim o material cerâmico. O processo de calcinação, que é realizado em temperaturas entre 800 e 900 °C, tem a finalidade de promover a reação entre as diferentes espécies atômicas.

A Tabela 1 apresenta a lista dos reagentes óxidos, suas procedências e purezas utilizados na preparação das amostras cerâmicas dos sistemas $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ (PLZT) e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ (PBZT) por reação do estado sólido.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na obtenção das cerâmicas PLZT e PBZT.

Reagente	Procedência	Pureza (%)
PbO	Alfa Aesar	99,99
La_2O_3	Alfa Aesar	99,999
BaCO_3	Alfa Aesar	99,95
ZrO_2	Alfa Products	99+
TiO_2	Merck	99

O processo de preparação do pó precursor utilizado na sinterização dos corpos cerâmicos consistiu na mistura por moagem dos reagentes em frasco de polietileno juntamente com esferas de zircônia estabilizadas com ítrio (1 mm de diâmetro) e álcool isopropílico durante cinco horas. Em seguida, a mistura foi seca a 90 °C em estufa e calcinada por quatro horas à temperatura de 850 °C. Os pós calcinados foram submetidos a um novo processo de moagem nas mesmas condições do primeiro processo. Após secagem, os pós foram compactados na forma de pastilhas para o processo de sinterização.

A compactação dos pós tem por objetivo dar forma ao corpo cerâmico e aumentar a área de contato entre as partículas na sinterização. Para a compactação, os pós foram misturados a uma pequena quantidade de ligante orgânico (neste caso, o álcool polivinílico) em solução aquosa e prensados uniaxialmente (100 kgf/cm³ ou 10 MPa) sob a forma de pastilhas com diâmetro de 6 mm e espessura de 1 mm. Em seguida, foi realizado um tratamento térmico a 400 °C durante quatro horas a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min visando a eliminação do ligante orgânico.

O processo de sinterização consiste no tratamento térmico de pó compactado de modo a formar um sólido mecanicamente estável, denso e homogêneo (62). A principal força motriz para o processo de sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema, que atua em nível atômico por meio das diferenças de curvaturas que ocorrem nas superfícies das partículas. Isso pode ser conseguido reduzindo a área superficial das interfaces do compactado (crescimento do grão), e também pela substituição das interfaces do sólido com gás pela interface de menor energia, ou seja, sólido com sólido (densificação). Assim, da combinação do crescimento de grão e densificação, obtém-se as variações microestruturais que levam ao processo de sinterização.

O comportamento dos corpos cerâmicos durante a sinterização pode ser dividido em três estágios: o inicial, no qual ocorre a formação dos contornos de partícula, pescoços e também o arredondamento dos poros abertos interconectados; o intermediário, quando ocorre um grande fechamento de poros acompanhado de uma alta taxa de densificação; e o estágio final, onde ocorre um acentuado crescimento do tamanho de grão e fechamento de poros residuais com pequena taxa final de densificação.

Durante o estágio inicial de sinterização ocorre um fluxo de defeitos através do contato (pescoço) formado entre as partículas. Esse fluxo de defeitos é diretamente proporcional ao fluxo de átomos na direção oposta, o que resulta na formação do pescoço. O movimento dos átomos se dá por um gradiente de pressão no sólido em regiões próximas às superfícies de diferentes curvaturas e por diferenças nas concentrações de vacâncias. São vários os mecanismos de transporte de massa que contribuem para a sinterização, entre eles: difusão volumétrica (via retículo cristalino), difusão superficial, difusão através dos contornos de partículas, fluxo viscoso e evaporação/condensação. Qualquer combinação desses processos é possível em todos os estágios de sinterização, e em todos os casos a força motriz é a redução da energia livre total do sistema (63).

A Tabela 2 apresenta a temperatura de sinterização utilizada na preparação das amostras cerâmicas de cada composição dos sistemas PLZT e PBZT. O tempo de sinterização para todas as composições foi de duas horas e a taxa de aquecimento foi de 5 °C/min em forno elétrico. Também são apresentados na Tabela 2 os valores da densidade relativa das amostras, a qual foi determinada pela razão da densidade empírica pela densidade teórica (ρ_s/ρ_x). Este cálculo foi realizado através dos parâmetros de rede da cela unitária determinados por difração de raios X, cujos valores são apresentados na seção 4.1.1.

A medida de densidade das amostras cerâmicas foi realizada considerando o método de Arquimedes, o qual utiliza como fundamento o princípio do empuxo. Nesta técnica, a densidade é calculada a partir da equação:

$$\rho_s = \frac{m}{m - m_l} \rho_l, \quad (5)$$

onde m é a massa da amostra, m_l é a massa da amostra aferida com a amostra submersa num líquido e ρ_l é a densidade do líquido. Nesta medida, água destilada foi utilizada como líquido.

Tabela 2 – Temperatura de sinterização e densidade relativa das amostras PLZT e PBZT.

Amostra	Temperatura de sinterização (°C)	ρ_s/ρ_x (%)
PbZr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PZT)	1100	95,6
Pb _{0,95} La _{0,05} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PLZT5)	1100	96,6
Pb _{0,89} La _{0,11} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PLZT11)	1100	97,2
Pb _{0,88} La _{0,12} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PLZT12)	1150	97,6
Pb _{0,87} La _{0,13} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PLZT13)	1150	96,4
Pb _{0,86} La _{0,14} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PLZT14)	1150	95,1
Pb _{0,85} La _{0,15} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PLZT15)	1150	95,0
Pb _{0,79} La _{0,21} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PLZT21)	1200	95,0
Pb _{0,90} Ba _{0,10} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PBZT10)	1100	95,0
Pb _{0,80} Ba _{0,20} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PBZT20)	1100	97,3
Pb _{0,75} Ba _{0,25} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PBZT25)	1150	95,1
Pb _{0,70} Ba _{0,30} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PBZT30)	1150	97,0
Pb _{0,65} Ba _{0,35} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PBZT35)	1150	96,4
Pb _{0,60} Ba _{0,40} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PBZT40)	1150	98,1
Pb _{0,50} Ba _{0,50} Zr _{0,40} Ti _{0,60} O ₃ (PBZT50)	1200	95,2

De forma a evitar a volatilização do chumbo nas amostras durante o processo de sinterização, foi adotado um procedimento que consiste em manter as amostras fechadas num cadinho de alumina durante todo o processo (63). A vedação do cadinho é feita utilizando-se uma pasta composta de pó de zirconato de chumbo e uma quantidade de álcool polivinílico suficiente para tornar esta mistura moldável para vedação, como está ilustrado na Figura 16. O zirconato de chumbo é utilizado para esse fim em razão de sua capacidade em volatilizar

PbO mais facilmente que o próprio PLZT ou PBZT no intervalo de temperatura no qual ocorre a sinterização. Neste intervalo, ocorre a precipitação de ZrO_2 e a eliminação de PbO, levando a formação de uma atmosfera rica em PbO dentro do cadinho em que a amostra está condicionada. Assim, a volatilização de Pb na amostra é reduzida, evitando grandes alterações na estequiometria do sistema.

Figura 16- Procedimento de sinterização para evitar perdas de Pb na estequiometria.

O zirconato de chumbo foi preparado a partir de óxido de chumbo (PbO) e dióxido de zircônio (ZrO_2) na proporção de 1:1 em mol dos cátions, mais 10% em massa de ZrO_2 (PZ + Z). Sob a amostra dentro do cadinho foi colocada certa quantidade de pó da própria amostra de modo a evitar qualquer alteração composicional provocada pelo contato da amostra com a placa de alumina.

3.1.2 Preparação das amostras pelo método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos foi utilizado a fim de preparar amostras nanoestruturadas dos sistemas PLZT e PBZT na forma de pó. Este método foi proposto por Pechini (64) e está baseado na formação de uma rede polimérica orgânica obtida através da preparação de uma solução viscosa que é convertida em um gel termoplástico com a concentração dessa solução. O objetivo é reduzir a mobilidade dos cátions, distribuindo-os homogeneamente na cadeia polimérica. A imobilização dos cátions em uma cadeia polimérica rígida possibilita a redução da segregação dos metais, particularmente durante o processo de decomposição do polímero em altas temperaturas (65).

O método dos precursores poliméricos é fundamentado na quelação ou complexação dos cátions por um ácido hidrocarboxílico. O processo de complexação ocorre com a reação em uma solução aquosa entre os sais metálicos e o ácido carboxílico, em geral ácido cítrico, formando um citrato metálico. A esta solução, é adicionado um di-álcool, como o etilenoglicol. O grupo hidroxila alcoólico (-OH) reage com o grupo ácido carboxílico (-COOH), tendo como produtos desta reação água e um produto dímero do éster. Esta reação ocorre sucessivamente e é formada então a cadeia polimérica por meio de uma reação de esterificação. Neste processo, portanto, o ácido cítrico é um agente quelante e o etilenoglicol um agente polimerizante.

Posteriormente, o poliéster é submetido a tratamento térmico entre 300 °C e 400 °C para que ocorra sua pirólise, com a conseqüente eliminação de material orgânico e água. Nesta etapa, existe a possibilidade da formação de uma fase intermediária de um carbonato misto dependendo dos íons metálicos presentes no poliéster (66, 67). Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada, são realizados tratamentos térmicos subseqüentes em temperaturas de acordo com os cátions constituintes do óxido metálico esperado.

Amostras dos sistemas PLZT e PBZT contendo respectivamente 11% at. de lantânio (PLZT11) e 10% at. de bário (PBZT10) foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos visando a obtenção de amostras cerâmicas nanoestruturadas. Além dessas composições, foi também preparada a amostra de composição PZT com a mesma razão Zr/Ti igual a 40/60 (PZT). A escolha por estas composições deve-se ao fato de que, segundo a literatura, elas não apresentam comportamento relaxor quando os grãos que as formam apresentam um tamanho micrométrico (5).

Para tanto, foi preparada uma solução aquosa de citrato de titânio, na qual o ácido cítrico é dissolvido inicialmente em água, seguido da adição do isopropóxido de titânio. Este procedimento foi realizado mantendo a solução sob agitação constante a uma temperatura de aproximadamente 70 °C.

Separadamente, foi realizada a dissolução em água de ácido cítrico para a complexação dos cátions La^{3+} ou Ba^{2+} e Pb^{2+} . À solução de citrato de titânio foi adicionado o nitrato de lantânio hexahidratado ou acetato de bário e o acetato de chumbo trihidratado, nesta ordem, a uma temperatura de aproximadamente 70 °C sob agitação constante. A escolha por estes reagentes deve-se ao fato de serem solúveis em água e devido à fácil eliminação dos íons nitrato e acetato. Neste processo, o ácido cítrico e os sais metálicos foram adicionados à solução de maneira que a relação metal:ácido cítrico fosse de 1:3 em mol.

O próximo passo na síntese foi o ajuste do pH em torno de 4 com hidróxido de amônio (NH_4OH) para a prevenção da precipitação do citrato de chumbo. Com a solução ainda sob agitação, foi adicionado etilenoglicol na proporção de 40:60 em massa com relação ao ácido cítrico a uma temperatura de aproximadamente 70 °C. Através deste procedimento, ocorreu uma reação de poliesterificação. Em seguida, foi elevada a temperatura da solução para 150 °C para a eliminação de água, formando uma resina polimérica, contendo os cátions metálicos. A Tabela 3 apresenta os reagentes utilizados, seus respectivos fornecedores e graus de pureza.

Para a obtenção das amostras na forma de pó, as resinas foram inicialmente submetidas a um tratamento térmico à 400 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min durante quatro horas em atmosfera ambiente para eliminação de parte da cadeia polimérica. Após este tratamento, seguiu-se a calcinação das amostras à 600 °C durante 2 h à uma taxa de 10 °C/min em atmosfera ambiente para eliminação de toda a cadeia carbônica e cristalização.

Tabela 3 - Reagentes utilizados na obtenção das resinas.

Reagentes	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Isopropóxido de titânio (IV)	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	Alfa Aesar	97
isopropóxido-isopropanol de zircônio	$\text{Zr}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	Alfa Aesar	97
Acetato de chumbo trihidratado	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99
Nitrato de lantânio (III) hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99,9
Acetato de bário	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$	Alfa Aesar	99,9
Ácido cítrico monohidratado	$\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8\cdot \text{H}_2\text{O}$	Synth	99,5
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Aldrich	99

Os pós cerâmicos nanoestruturados obtidos através do método dos precursores poliméricos foram utilizados na obtenção de amostras cerâmicas nanoestruturadas dos sistemas PLZT e PBZT através da técnica de sinterização por *spark plasma* (SPS). Esta técnica de sinterização, relativamente recente na preparação de materiais cerâmicos ferroelétricos, permite a sinterização rápida e a obtenção de um material com alta densidade e um baixo crescimento dos grãos (14). Na Figura 17 é apresentada de forma esquemática esta técnica. O aparato contém um molde de grafite onde o pó a ser sinterizado é colocado. Este

molde está localizado entre dois punções os quais são suscetíveis a uma determinada pressão e que estão acoplados a eletrodos responsáveis pelo pulso de corrente. Inicialmente, é aplicado um pulso de corrente elétrica entre os eletrodos entre os quais está condicionado o pó. Em geral, esta descarga é realizada com a aplicação de uma tensão de cerca de 30 V e uma corrente variando de 600 a 1000 A. Com a descarga, ocorre a densificação do pó a qual é aprimorada com a aplicação de uma pressão externa entre 30 e 100 MPa. A duração de cada pulso de corrente pode variar entre 1 a 300 ms. O tempo total de sinterização depende da composição do material.

Figura 17 – Esquema ilustrativo do processo de sinterização por *spark plasma* (68).

A descarga elétrica através da amostra gera um plasma, ou seja, um gás ionizado entre as partículas do pó. As camadas superficiais das partículas do pó são sujeitas a modificações composicionais no ambiente de plasma, eliminando camadas de óxidos, impurezas superficiais e absorventes que estão presentes na superfície dos pós como resíduo na síntese do pó nanoestruturado (14). Modificações composicionais e fusão na superfície das partículas podem ocorrer num período de tempo muito curto, promovendo um gradiente térmico responsável por um gradiente de tensão, o qual acarretará um processo mais intenso de difusão. A pressão externa aplicada juntamente com a descarga elétrica são mecanismos essenciais no processo de difusão entre as partículas do pó para sua densificação. Além disso,

a pressão externa utilizada aliada ao tempo muito curto de sinterização, são peças chaves na supressão do processo de crescimento dos grãos (14).

Nos últimos anos, este método tem sido aplicado com sucesso na sinterização de cerâmicas ferroelétricas nanoestruturadas apresentando uma alta densidade relativa (13, 69-72). Tem sido verificado que o tamanho de partículas em cerâmicas preparadas por *spark plasma* sofre influência de uma série de variáveis durante o processo tais como tempo de sinterização, pressão aplicada, temperatura de sinterização e taxa de aquecimento (70). O conhecimento prévio destes parâmetros é de fundamental importância na produção de cerâmicas com o tamanho de grão desejado.

Neste trabalho, o aparato utilizado na preparação das amostras por SPS foi o modelo Syntex DR SINTER Lab 515S, o qual permite a aplicação de uma corrente máxima de 1500 A e pertence ao grupo de pesquisas “*Chimie Métallurgique des Terres Rares*, no *Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est*”, (Thiais, França) local onde o aluno de doutorado desenvolveu sua tese em sistema de duplo-diploma.

A fim de obter a melhor condição experimental no processo de sinterização por *spark plasma* das amostras nanoestruturadas, alguns testes de preparação com a amostra de composição PBZT10 foram realizados. Na Figura 18 são apresentadas a variação da taxa de retração e a temperatura no processo de sinterização em função do tempo para a amostra PBZT10.

Figura 18 – Taxa de retração e temperatura no primeiro procedimento de sinterização por *spark plasma* da amostra PBZT10.

No primeiro teste, uma pressão constante de 49,7 MPa foi aplicada durante todo o processo de sinterização. Inicialmente, a amostra foi aquecida a 600 °C com um tempo de 1 min de aquecimento seguido de um patamar de 7 min nesta temperatura. Este aquecimento e patamar foi realizado devido à troca do sensor térmico de um termopar para um pirômetro mais preciso em temperaturas superiores a 1300 °C. A seguir, a amostra foi aquecida à 1100 °C durante 10 min. com um tempo de 7 min de aquecimento e 5 min de resfriamento até temperatura abaixo de 600 °C. A escolha inicial desta temperatura de sinterização deve-se ao fato que as cerâmicas de mesma composição obtidas pelo método convencional são sinterizadas nesta temperatura. Através da Figura 18 é possível verificar que o processo de sinterização tem início em torno de 691 °C após 561 segundos. É possível também observar a variação na taxa de retração indicando a existência de processos secundários na sinterização e que todo o processo de sinterização é concluído em uma temperatura em torno de 1040 °C.

Com o intuito de minimizar estes processos secundários, a pressão aplicada no processo foi mantida até o início do aquecimento após o patamar de 600 °C. Neste ponto, a pressão e a temperatura são aumentadas durante 4 min para 79,5 MPa e 950 °C, respectivamente, num patamar de 10 min seguido por redução de pressão e temperatura durante 5 min nas mesmas condições finais do procedimento anterior. A Figura 19 apresenta a taxa de retração e temperatura neste novo procedimento em função do tempo.

Figura 19– Taxa de retração e temperatura no segundo procedimento de sinterização por *spark plasma* da amostra PBZT10.

É possível observar nesta Figura que os processos secundários foram minimizados e o máximo da taxa de retração foi maior. Assim, este segundo procedimento mostrado na Figura 19 foi aplicado na preparação das amostras PZT, PLZT11 e PBZT10.

3.2 Técnicas de caracterização

Uma vez preparados os corpos cerâmicos sinterizados, estes foram caracterizados por diferentes técnicas como difração de raios X, espectroscopia de impedância, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia de absorção de raios X e espectroscopia Raman. Por meio da técnica de difração de raios X foi realizada a determinação e identificação das fases cristalinas além da determinação dos parâmetros estruturais utilizando o método de Rietveld. A permissividade dielétrica em função da temperatura e em função da frequência foi obtida através da técnica de espectroscopia de impedância. A técnica de calorimetria diferencial de varredura foi utilizada na análise do processo de transição de fase ferro-paraelétrica. A estrutura a nível local foi caracterizada através das técnicas de espectroscopia de absorção de raios X e Raman. A análise microestrutural das amostras do presente trabalho foi obtida por microscopia eletrônica de varredura.

3.2.1 A técnica de Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma técnica extremamente útil para o estudo de materiais cristalinos por permitir o estudo da estrutura cristalina a longa distância e tornando possível a determinação de seus parâmetros de rede, tamanho de cristalitos, além de uma análise quantitativa de fases cristalinas presentes bem como a avaliação do grau de cristalinidade. Neste trabalho, a técnica de DRX foi empregada na análise das amostras cerâmicas sinterizadas as quais foram trituradas na forma de pó. Medidas a temperatura ambiente e em função da composição foram realizadas utilizando um difratômetro automático Rigaku Rotaflex RU200B, radiação K_{α} do cobre (50Kv, 100 mA, 1,5405 Å).

A fim de caracterizar a estrutura das amostras cerâmicas PLZT durante o processo de transição de fase, medidas de difração de raios X em função da temperatura foram realizadas

utilizando um difratômetro Bruker – AXS D8 Advance, radiação K_{α} do cobre (40Kv, 40 mA). Para as amostras PBZT, os difratogramas de raios X em função da temperatura foram obtidos na linha de difração de pó (XPD) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas). Um difratômetro Huber foi utilizado no experimento com comprimento de onda de 1,2397 Å, passo de 0,02° e 0,5 segundos de aquisição por ponto.

Os parâmetros de rede foram obtidos por meio de refinamento dos difratogramas de raios X através do método Rietveld (73-75). O refinamento calcula o difratograma ponto a ponto e é feito com base no método dos mínimos quadrados. Durante o processamento dos dados, são refinados parâmetros estruturais (aqueles que fazem parte do modelo em uso) e não estruturais (aqueles advindos de parâmetros instrumentais). Assim, o uso de um padrão de estrutura conhecida e elevado grau de cristalinidade faz-se necessário. Uma das grandes vantagens deste método é que ele permite refinar simultaneamente e com grande precisão a posição atômica, os parâmetros de ocupação de sítio, os parâmetros do retículo, os parâmetros de alargamento dos picos (tamanho de cristalito e microdeformação), além de *background*, existência de uma fase amorfa e o ajuste de diferentes fases cristalinas existentes na amostra.

No método Rietveld, o refinamento chega ao fim quando o difratograma calculado é o mais próximo possível do difratograma observado e nesta situação, como em todos os processos que utilizam o método dos mínimos quadrados, o quadrado da diferença é mínimo. Para avaliar a qualidade do refinamento, são calculados alguns parâmetros estatísticos e entre eles os principais são R_{Bragg} e χ^2 . O R_{Bragg} é uma porcentagem obtida em função das intensidades e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado. É descrito por:

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|} \quad (6)$$

onde $I_{obs,h}$ e $I_{calc,h}$ são as intensidades observadas e calculadas, respectivamente, para o h -ésimo ponto. O χ^2 é dado por:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (7)$$

onde R_{exp} é uma análise estatística dos dados com intenção de se prever o valor final do refinamento e R_{wp} é o parâmetro ponderado e indica quão bom foi o refinamento. Quanto mais próximo R_{exp} estiver de R_{wp} , melhor será o refinamento. Assim, quanto mais próximo de um estiverem R_{Bragg} e χ^2 , maior qualidade terá o refinamento.

O programa utilizado no refinamento dos dados de difração de raios X das amostras PBZT foi o *General Structure Analysis System* (GSAS) usando a interface gráfica EXPEGUI (76, 77). Os refinamentos de todas as amostras foram iniciados considerando como modelo a estrutura tetragonal do $\text{PbZr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ de grupo espacial $P4mm$ publicada por Frantti *et al.* (78) e a estrutura cúbica do $\text{PbZr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ de grupo espacial $Pm-3m$ publicada por Kuroiwa *et al.* (79).

3.2.2 A técnica de Espectroscopia de Impedância

A caracterização dielétrica das amostras foi realizada via espectroscopia de impedância. Esta técnica tem se tornado uma importante ferramenta na caracterização de materiais ferroelétricos, principalmente em relação à análise do processo de transição de fase elétrico apresentado por esta classe de materiais. Esta técnica permite quantificar e analisar o comportamento de propriedades elétricas da amostra em função do tempo que a amostra é exposta a um campo elétrico externo constante ou da frequência de um campo elétrico externo alternado (80).

Na espectroscopia de impedância, quando um potencial elétrico $V(t) = V_m \sin(\omega t)$ de frequência $f = \omega/2\pi$ é aplicado em uma amostra, esta responde com uma corrente elétrica $i(t) = V_m \sin(\omega t + \theta)$ onde θ é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente elétrica. Define-se então a impedância do sistema como sendo $Z^*(\omega) = V(t)/i(t)$. Pode-se dizer que o conceito de impedância é mais geral que o de resistência elétrica pois leva em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema. Numa representação gráfica, em um sistema de eixos cartesianos de $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$, enquanto a parte real, Z' , é representada no eixo x, a parte imaginária, Z'' , é representada no eixo y. O número complexo é igual a $i = \sqrt{-1} = \exp(i\pi/2)$ e indica uma rotação anti-horária de $\pi/2$ em relação ao eixo x, para a representação gráfica.

Impedância, por definição, é uma quantidade complexa e somente é real quando $\theta = 0$ e, deste modo, $Z(\omega) = Z'(\omega)$, apresentando um comportamento puramente resistivo. Neste caso, a impedância é completamente independente da frequência.

Na técnica de espectroscopia de impedância obtêm-se um conjunto de medidas de Z^* tomadas em um intervalo de frequência ω . Explora-se assim a dependência entre a frequência de um estímulo aplicada e a resposta do sistema. Os dados experimentais de espectroscopia de

impedância podem ser tratados dentro de quatro formalismos complexos, onde a impedância é descrita como:

$$Z^* = Z' + iZ'' \quad (8)$$

sendo a admitância o inverso da impedância:

$$Y = Z^{-1} = Y' + iY'' \quad (9)$$

O módulo elétrico é dado por:

$$M(\omega) = i\omega C_0 Z^* \quad (10)$$

onde C_0 é a capacitância da célula de medida (81). A permissividade complexa é:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{Y^*(\omega)}{i\omega C_0} = \frac{I}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (11)$$

A partir dos dados de impedância, é possível calcular a permissividade elétrica. A permissividade complexa, $\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$, pode ser calculada utilizando a relação (11), que pode ser reescrita como:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{I}{i\omega \varepsilon_0 \frac{A}{l} Z^*(\omega)} = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (12)$$

onde ε_0 é a permissividade no vácuo, l é a espessura da amostra, A é a área dos eletrodos e os termos $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ são a permissividade elétrica real e imaginária, respectivamente.

Separando a parte real da imaginária na equação (12), tem-se:

$$\varepsilon' = \frac{IZ''}{\omega \varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad \text{e} \quad (13)$$

$$\varepsilon'' = \frac{IZ'}{\omega \varepsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (14)$$

O aparato experimental utilizado na obtenção dos dados pela técnica de espectroscopia de impedância consiste basicamente de um porta-amostra acoplado a um forno ou criostato e conectado a um analisador de Impedância Solartron 1260, que envia os dados a um microcomputador. Durante o experimento, aplica-se uma tensão alternada tendo como resposta uma corrente que leva em conta o ângulo de fase entre a corrente e a tensão (63).

Para a realização das medidas elétricas, os corpos cerâmicos receberam eletrodos de platina e foram tratadas a 700 °C por 1 h com o intuito de remover o polímero utilizado na deposição dos eletrodos e eliminar possíveis tensões. A coleta de dados foi realizada aplicando uma tensão de 0,5 V, variando a frequência de 100 Hz a 1 MHz e a temperatura entre -190 °C e 500 °C.

3.2.3 A técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Com o objetivo de analisar os processos de transição de fase estrutural, as propriedades térmicas das cerâmicas PLZT e PBZT foram analisadas por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Este procedimento foi realizado em um aparelho Netzch DSC 404 em atmosfera de oxigênio e taxa de aquecimento de 10 °C/min tendo alumina (Al₂O₃) como material de referência durante a análise térmica.

3.2.4 A técnica de espectroscopia de absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray absorption spectroscopy*) está relacionada ao coeficiente de absorção de raios X em função da energia da radiação incidente, $\mu(E)$. Quando um feixe de fótons de raios X atravessa um material, a intensidade do raio incidente, I_0 , decresce de uma quantidade que depende das características de absorção do material irradiado. Para uma trajetória da radiação através de um dado material, o decréscimo de intensidade dI é dado por:

$$dI = -\mu(E)I dx \quad (15)$$

onde dx é a trajetória da radiação que atravessa um dado material. Integrando a equação sobre a espessura total x , obtém-se a Lei de Beer-Lambert (82):

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (16)$$

onde I é a intensidade transmitida pela amostra.

O processo básico da técnica de XAS consiste na excitação de elétrons localizados nos níveis mais internos do átomo absorvedor (isto é, o átomo que absorve a energia dos elétrons de raios X) através do processo de absorção de raios X. As transições eletrônicas causadas pela absorção de energias menores que a energia de ligação só ocorrem quando o átomo absorvedor possui estados localizados não ocupados ou parcialmente desocupados, onde essa faixa de absorção denomina-se região de pré-borda.

Se a energia do fóton incidente é suficiente para arrancar os elétrons localizados nos níveis internos, então a absorção deixa de decrescer gradualmente com o aumento de energia e aumenta drasticamente, observando-se um salto no espectro de absorção. Esse aumento

verificado no espectro é denominado de borda de absorção, e a energia onde ocorre a absorção depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo e, portanto, é uma característica de cada elemento químico. Ou seja, quando ocorre a absorção de energia maior que a energia de ligação, ocorre transição para o estado contínuo, não localizado no átomo absorvedor, e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética.

O estado de energia de um elétron é definido pelos números quânticos: o principal ($n = 1, 2, 3, \dots$), o azimutal ($l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$) e o momento angular total ($j = l + s$), que depende do *spin* ($s = +1/2$ ou $-1/2$). O número quântico principal define o nível eletrônico designado pelas letras K ($n = 1$), L ($n = 2$) e M ($n = 3$). Os números quânticos azimutais $l = 1, 2, 3$, até $n - 1$ correspondem às letras *s*, *p*, *d* e *f* e são usadas para definir o sub-nível do elétron. Um sub-nível de um elétron é designado por nl_j . Por exemplo, a camada K ($n = 1$) apresenta somente um sub-nível denotado por $1s$ ($n = 1, l = 0$). A camada L ($n = 2$) pode conter os sub-níveis $2s$ ($n = 2, l = 0$), $2p_{1/2}$ ($n = 2, l = 1, s = -1/2, j = 1/2$), e $2p_{3/2}$ ($n = 2, l = 1, s = 1/2, j = 3/2$) correspondendo a L_I , L_{II} e L_{III} , respectivamente. A camada M ($n = 3$) pode conter os sub-níveis $3s$, $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ correspondendo a M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} e M_V , respectivamente. Assim, quando um elétron é excitado do nível $n = 1$, a borda é chamada de borda K. Analogamente, se o fotoelétron é retirado dos níveis $n = 2$ ou $n = 3$, a borda pode ser camada de L_I , L_{II} ou L_{III} , ou M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} e M_V , respectivamente.

No caso de átomos isolados (no estado gasoso) ou de não haver nenhum vizinho suficientemente próximo do átomo absorvedor, verifica-se uma queda suave na absorção até a próxima borda de absorção. Quanto a sistemas condensados (estado sólido ou líquido), após a borda de absorção são observadas oscilações no coeficiente de absorção $\mu(E)$ que se superpõem ao decaimento monotônico do coeficiente de absorção, conforme esquematizado na Figura 20. Essas oscilações são explicadas como sendo resultado da interferência entre a função de onda do fotoelétron e o retroespalhamento dessa função de onda pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor.

Na Figura 20 pode-se observar as duas regiões principais do espectro: a região XANES (do inglês *X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e a região EXAFS (do inglês *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). A região XANES compreende a região próxima da borda de absorção, entre -50 e 200 eV desta. Para valores de energia logo acima da borda de absorção, o elétron é excitado para os primeiros estados desocupados acima do nível de Fermi. Por esse motivo, o espectro XANES fornece informações a respeito da estrutura eletrônica como grau de hibridização e estado de oxidação. Para energias do fóton maiores

que a energia de ligação do elétron, o elétron excitado tem uma energia cinética não nula podendo se deslocar pelo material interagindo com os átomos em torno do átomo absorvedor. Desse processo de interação surgem oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo acima da borda, como pode ser observado na Figura 20. Essas oscilações são chamadas de oscilações EXAFS e fornecem informações sobre a estrutura atômica (número de primeiros vizinhos, distância média aos primeiros vizinhos e desordem) em torno do átomo absorvedor.

Figura 20 - Espectro de absorção de raios X na borda K do titânio do $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (83).

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X tem sido utilizada nos últimos 20 anos como uma ferramenta poderosa para descrever a estrutura atômica local e de médio alcance de átomos em fases condensadas (5). Em contraste com técnicas de difração de raios X, esta técnica não necessita da existência de ordem a longo alcance no sistema em estudo. Através da escolha da borda de absorção adequada, essa técnica fornece informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais em torno do elemento absorvedor, sendo possível o uso desta ferramenta nos mais variados sistemas, desde sólidos amorfos e sistemas dispersos, assim como filmes finos e materiais cristalinos. Uma descrição mais detalhada sobre a origem das oscilações EXAFS, do espectro XANES e da análise de dados podem ser encontradas nas referências (5, 84, 85) e no Apêndice do presente texto.

Espectros de absorção de raios-X das amostras PLZT e PBZT foram coletados na borda K do átomo de Ti, na borda L_{III} do átomo de Pb e nas bordas K e L_{III} do átomo de Zr. Foram coletados também espectros na borda L_{III} do bário para as amostras PBZT. Os

espectros na borda K do Ti (linha D04B-XAS2), na borda L_{III} do Pb e do Ba (linha D04B-XAS1) e na borda L_{III} do Zr (linha D04A-SXS) foram medidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A energia do anel é igual a 1,36 GeV e a corrente varia entre 120 e 200 mA. O monocromador utilizado durante os experimentos depende da energia da borda a ser analisada. Nas bordas dos átomos de titânio, chumbo e bário, foi utilizado Si (111) como monocromador e o modo de detecção utilizado foi o de transmissão utilizando-se câmaras de ionização. Para os espectros na borda L_{III} do Zr, foi utilizado um monocromador de Si (111) e os espectros foram colhidos no modo de rendimento total de elétrons. Os espectros na borda K do Zr foram medidos na linha SAMBA no laboratório SOLEIL Synchrotron (Saint-Aubin, France), no modo transmissão utilizando um monocromador de Si (220). Espectros na borda L_{III} do Ti e na borda K do O foram medidos na linha SGM do laboratório Canadian Light Source (Saskatoon, Canadá).

Os espectros XANES da borda K do átomo de Ti para cada uma das amostras dos sistemas PLZT e PBZT foram obtidos entre 4910 e 5200 eV. Nas medidas dos espectros XANES da borda L_{III} do bário, o intervalo de energia medido foi entre 5200 e 5600 eV. Nos espectros na borda L_{III} do Zr, o intervalo medido foi entre 2190 e 2340 eV, ao passo que os espectros EXAFS na borda K o intervalo foi entre 17800 e 18750 eV. Os espectros EXAFS na borda L_{III} do Pb foram medidos no intervalo entre 12930 e 14100 eV. Os espectros XANES na borda L_{III} do Ti e na borda K do O foram medidos nos intervalos 455 e 490 eV e 520 a 560 eV, respectivamente.

A interpretação dos espectros XANES e EXAFS foi realizada utilizando-se o *software* desenvolvido por Michalowiz e colaboradores (86). Para poder comparar os diferentes espectros das diferentes amostras e diferentes temperaturas de calcinação, os espectros XANES tiveram o *background* removido e normalizado utilizando, como unidade, o ponto de inflexão da primeira oscilação EXAFS.

3.2.5 A técnica de Espectroscopia Raman

O efeito Raman basicamente consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria. Quando um feixe de luz monocromático é espalhado pelas moléculas de um composto,

verifica-se que uma pequena parte da luz espalhada tem uma frequência que difere da radiação incidente.

O espectro Raman é observado quando um feixe de luz intensa de radiação monocromática incide sobre uma amostra que contém moléculas suscetíveis a sofrerem uma alteração em sua polarizabilidade molecular à medida que vibrem. A variação da polarizabilidade da amostra ocorre na contração e alongamento alternados da densidade eletrônica. Desta variação resulta a modulação da luz espalhada na frequência de vibração. Desta forma, o dipolo oscilante induzido irradia não apenas na frequência da luz incidente, mas também nas frequências correspondentes à soma e à diferença daquela frequência em relação às frequências vibracionais moleculares.

Os espalhamentos causados pelas colisões dos fótons incidentes com as moléculas da amostra podem ser classificados em três maneiras diferentes (87):

- elástico com a mesma energia do fóton incidente (Rayleigh);
- inelástico com perda de parte da energia do fóton incidente (Stokes);
- inelástico e com espalhamento em uma energia maior do que o fóton incidente (Anti-Stokes).

A maior parte das colisões dos fótons incidentes com as moléculas do material é elástica. No espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem alteração de frequência. Entretanto, cerca de uma em cada milhão de colisões é inelástica e envolve uma troca quantificada de energia entre as moléculas e o fóton incidente. No espalhamento Raman Stokes, a molécula no estado fundamental sofre colisão com um fóton de energia $h\nu_0$, passa de um estado intermediário que não precisa ser um estado estacionário da molécula e decai em seguida para um estado vibracionalmente excitado e_v . O fóton espalhado ($h\nu_0 - e_v$) terá energia menor que o incidente. No espalhamento Raman Anti-Stokes, o fóton encontra a molécula em um estado vibracionalmente excitado e após a interação, a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$. Os tipos de espalhamento estão representados esquematicamente na Figura 21.

No espalhamento Stokes, assim como no Anti-Stokes, o deslocamento da frequência da radiação Raman espalhada varia proporcionalmente com a energia vibracional que intervém na transição. Assim, o espectro Raman ocorre na forma de uma série de frequências discretas, situadas simetricamente acima e abaixo da frequência incidente, segundo um

modelo característico da molécula. O deslocamento é independente da frequência da luz incidente, mas a intensidade da radiação espalhada varia com a frequência.

Como as transições Anti-Stokes são menos prováveis de ocorrer que as Stokes, o espalhamento Raman Stokes é mais intenso e usualmente utilizado para estudos de espectroscopia.

Figura 21 – Representação esquemática dos tipos de espalhamento (87).

O sistema PZT com razão Zr/Ti igual a 40/60 apresenta simetria tetragonal pertencente ao grupo pontual C_{4v} , com fórmula tipo ABO_3 por cela, assim como o $PbTiO_3$. Este composto apresenta doze modos ópticos, os quais podem ser divididos em três modos de simetria A_1 , oito modos de simetria E e um modo de simetria B_1 (88). De acordo com a direção de propagação do modo com respeito a sua polarização, os modos podem ser ópticos longitudinais (LO) ou ópticos transversais (TO). Para o grupo C_{4v} , os modos são denominados $A_1(TO)$, $A_1(LO)$, $E(TO)$, $E(LO)$ e B_1 . Os modos de menor frequência ($E(TO_1)$ e $A_1(TO_1)$) são denominados *soft modes*. Na Figura 22 estão representadas esquematicamente as vibrações dos modos ópticos transversais.

Os espectros Raman das amostras cerâmicas em diferentes temperaturas foram coletados utilizando um laser Coherent modelo INNOVA 70C Spectrum e um espectrômetro Jobin-Yvon U1000. A potência do laser e o comprimento de onda utilizados neste experimento foram respectivamente de 5 mW e 514 nm.

Figura 22 – Representação das vibrações dos modos ópticos transversais dos átomos de uma cela de PbTiO_3 projetados no plano x-y (89).

3.2.6 Medidas de microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi usada com o intuito de determinação do tamanho de grão nas amostras cerâmicas. As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras nanoestruturadas foram obtidas por meio de um microscópio modelo FEG-SEM Supra 35, Zeiss, Germany, operando em 5 kV. As micrografias referentes às amostras microestruturadas foram obtidas a partir de um microscópio modelo Zeiss DSM960.

Resultados e Discussão

Como descrito no capítulo anterior, foram utilizadas diferentes técnicas de preparação das amostras que permitiram a obtenção de amostras cerâmicas dos sistemas PLZT e PBZT microestruturadas e nanoestruturadas. A seguir, são apresentados os resultados e discussão obtidos a partir da caracterização das amostras cerâmicas PLZT e PBZT microestruturadas por meio das técnicas de difração de raios X, espectroscopia de impedância, calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia de raios X, Raman e microscopia eletrônica de varredura. Em seguida, são apresentados os resultados e discussão referentes à caracterização por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de impedância das amostras PLZT e PBZT nanoestruturadas.

4.1 Amostras cerâmicas PLZT e PBZT microestruturadas

4.1.1 Caracterização estrutural por difração de raios X em função da composição

De modo a analisar o efeito da incorporação de átomos de La ou Ba à estrutura do composto PZT, a técnica de difração de raios X foi utilizada na caracterização das amostras cerâmicas PLZT e PBZT à temperatura ambiente. Na Figura 23 é apresentado o difratograma de raios X referente à amostra cerâmica de composição $\text{PbZr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$. Neste difratograma, não é observada a presença de fases espúrias, apenas a fase característica do $\text{PbZr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ (PZT), que segundo a literatura, é indexada como uma estrutura tetragonal de grupo espacial $P4mm$ (78).

Nas Figuras 24 e 25, onde são apresentados os difratogramas referentes às amostras PLZT5, PLZT11, PLZT12, PLZT13, PLZT14, PLZT15 e PLZT21 (Figura 24) e PBZT10, PBZT20, PBZT25, PBZT30, PBZT35, PBZT40 e PBZT50 (Figura 25) além do difratograma

da amostra PZT, é possível observar o efeito da substituição dos átomos de Pb por átomos de La e Ba. Em ambos os casos, não foi observada a presença de fases espúrias. Além disso, é possível constatar a diminuição no grau de tetragonalidade a medida que aumenta a concentração de átomos de La^{3+} ou Ba^{2+} em razão da existência da sobreposição de alguns picos de difração. Assim, uma transição para uma fase de maior simetria, neste caso uma estrutura com características aproximando-se às de uma cela perovskita cúbica de grupo espacial $Pm-3m$, é observada, principalmente nos difratogramas das amostras PLZT21 e PBZT50.

Figura 23 - Difratograma referente à amostra cerâmica PZT indexada como estrutura tetragonal.

Este mesmo comportamento foi observado na literatura em amostras ricas em Zr, tanto para o caso da incorporação de cátions La^{3+} quanto para o caso da incorporação de cátions Ba^{2+} (27). No entanto, nestes casos, a transição ocorre de uma estrutura de simetria romboédrica para cúbica (5). Em amostras com razão Zr/Ti igual a 70/30, foi observado que composições acima de 19% at. de La apresentam uma estrutura de simetria cúbica (90), ao passo que amostras com razão Zr/Ti igual 20/80 e concentrações de La acima de 22% at. apresentam estrutura cúbica (91). No caso do sistema PBZT com razão Zr/Ti igual a 65/35 (5), a transição de uma estrutura romboédrica para cúbica foi observada quando a concentração de Ba foi igual a 30% at.

Figura 24 – Difratomogramas referentes às amostras cerâmicas PLZT.

Figura 25 – Difratomogramas referentes às amostras cerâmicas PBZT.

Os difratogramas de raios X destas amostras foram refinados utilizando o método Rietveld com o auxílio do programa GSAS e na Tabela 4 são apresentados os parâmetros de rede a e c bem como os parâmetros estatísticos R_{Bragg} e χ^2 das amostras PLZT e PBZT. Nestes refinamentos foi utilizada como ponto de partida a estrutura do composto PZT tetragonal de grupo espacial $P4mm$ (78), enquanto que no caso das amostras PLZT21 e PBZT50 foi utilizado como modelo estrutural uma fase de simetria cúbica de grupo espacial

Pm-3m (79). Os gráficos apresentando a comparação entre o padrão experimental e o teórico bem como a diferença entre ambos são apresentados no apêndice B.

Tabela 4 - Parâmetros de rede a e c e parâmetros estatísticos de refinamento Rietveld das séries de amostras PLZT e PBZT.

Amostra	a (nm)	c (nm)	R_{Bragg}	χ^2
PZT	0,400(6)	0,414(9)	3,43	2,415
PLZT5	0,401(1)	0,411(1)	3,19	2,025
PLZT11	0,401(7)	0,408(2)	3,51	2,166
PLZT12	0,401(8)	0,406(8)	3,89	1,605
PLZT13	0,401(9)	0,406(9)	4,23	1,357
PLZT15	0,402(3)	0,404(8)	3,71	1,850
PLZT14	0,401(7)	0,405(8)	4,26	1,610
PLZT21	0,419(8)	0,419(8)	3,98	2,136
PBZT10	0,401(7)	0,413(4)	3,31	1,799
PBZT20	0,402(6)	0,411(6)	2,51	2,700
PBZT25	0,403(2)	0,411(7)	3,85	1,922
PBZT30	0,404(0)	0,410(2)	4,39	3,062
PBZT35	0,404(5)	0,409(4)	3,98	2,484
PBZT40	0,404(9)	0,408(5)	3,65	1,776
PBZT50	0,406(6)	0,406(6)	4,14	2,762

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados respectivamente os parâmetros de rede em função das composições de La e Ba. É possível verificar que o aumento da concentração de La e de Ba provoca alterações nos parâmetros de rede, indicando, como esperado, uma transição de fase em função da composição. O parâmetro a permanece quase constante sofrendo um ligeiro aumento à medida que a concentração do cátion substituinte é maior enquanto o parâmetro c diminui de forma gradual. Além dos parâmetros a e c , é apresentado a variação do fator de tetragonalidade em função da composição, definido como a razão entre os parâmetros de rede (c/a).

Figura 26 – Parâmetros de rede a e c e razão c/a em função da concentração de La nas amostras PLZT. As retas unindo os pontos são guias para os olhos.

Figura 27 - Parâmetros de rede a e c e razão c/a em função da concentração de Ba nas amostras PBZT. As retas unindo os pontos são guias para os olhos.

Como observado nos difratogramas apresentados anteriormente, observa-se uma redução no grau de tetragonalidade c/a à medida que a concentração de La ou Ba aumenta. No caso das amostras PLZT21 e PBZT50, esta razão é igual a 1,000, indicando que a substituição de 21% e 50% dos átomos Pb por átomos de La e Ba, respectivamente, leva a uma transição de fase para uma estrutura cúbica.

Contudo, é possível observar que o efeito da substituição pelo Ba^{2+} é menor se comparado com o efeito da substituição pelo La^{3+} para uma mesma concentração. Por exemplo, para a amostra PLZT11, a razão c/a é igual a 1,016, mesmo valor para a amostra PBZT30, cuja quantidade de Ba é quase três vezes maior que a concentração de La na amostra PLZT11. Assim, a substituição dos átomos de Pb pelo La causa um maior efeito na rede cristalina do PZT se comparada com a substituição por átomos de Ba. Isto se deve ao fato de que a substituição é heterovalente no caso da incorporação de La, onde os íons La^{3+} substituem os íons Pb^{2+} e para manter a neutralidade elétrica ocorre a formação de vacâncias de Pb, neutralizando o desequilíbrio de cargas. Na situação em que a substituição é homovalente, onde os íons Ba^{2+} substituem os íons Pb^{2+} , não ocorre a formação de vacâncias de Pb. Entretanto, ainda assim são detectadas alterações na estrutura cristalográfica do PZT atribuídas a mudanças ocasionadas pelas diferenças de massa, estrutura eletrônica e raio atômico entre os átomos de Pb e Ba.

Nos sistemas $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3$ foi observada uma estrutura cúbica a temperatura ambiente em concentrações de La iguais a 30% e 22% at. de La, respectivamente (5, 91). Em amostras do sistema $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ contendo 30% at. Ba foi observada uma estrutura de simetria cúbica a temperatura ambiente, enquanto que nesta presente tese apenas quando a quantidade de Ba foi igual a 50% at. simetria cúbica foi observada (5). Assim, estes resultados mostram que além do tipo e da quantidade de cátion substituinte, a razão Zr/Ti tem um papel importante no processo de transição de fase estrutural destas amostras.

4.1.2 Caracterização por espectroscopia de impedância

Com o objetivo de analisar as propriedades dielétricas em função da temperatura, foram realizadas medidas elétricas das amostras PLZT e PBZT por meio da técnica de espectroscopia de impedância. A Figura 28 apresenta as curvas da parte real (ϵ') e da parte imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica em função da temperatura das amostras do sistema PLZT. Estes dados foram obtidos durante o aquecimento em campo elétrico oscilando nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz.

Figura 28 – Permissividade dielétrica real e imaginária em função da temperatura para amostras do sistema PLZT. Para a amostra PZT, o comportamento da parte imaginária (ϵ'') é apresentado em mais detalhes.

Em relação ao comportamento dielétrico da composição PZT, em bom acordo com a literatura, observa-se um comportamento típico de uma transição de fase normal com a temperatura de transição de fase em torno de 410 °C (6). É possível identificar uma dispersão nos valores da permissividade dielétrica com o aumento da temperatura para menores valores de frequência do campo elétrico aplicado. De acordo com a literatura, esta anomalia dielétrica está associada a características do processo de condução elétrica no contorno dos grãos da amostra (92). Este comportamento também foi observado nas amostras do sistema PBZT e será descrito em maiores detalhes adiante.

Em relação às propriedades dielétricas em sistemas PZT após a incorporação de La ou Ba, a redução na temperatura e a mudança no comportamento da transição de fase com a substituição dos átomos de Pb por esses cátions tem sido atribuídas a mudanças geradas na estrutura cristalográfica do material (5, 93). Este efeito foi observado nas séries de amostras PLZT e PBZT, as quais, como descrito anteriormente, apresentam mudanças estruturais como a redução do fator de tetragonalidade (c/a).

Em relação à amostra PLZT5, observa-se um comportamento de uma transição de fase normal em torno de 349 °C (6). No intervalo de temperatura apresentado não foi observada anomalia dielétrica na parte real da permissividade dielétrica desta amostra. Contudo, os altos valores da parte imaginária da permissividade dielétrica nas frequências de 100 Hz e 1 kHz em temperaturas superiores a 350 °C poderiam ser atribuídos à anomalia dielétrica.

As curvas de permissividade dielétrica das amostras PLZT11 e PLZT12 apresentam características de amostras situadas na região de limite entre amostras ferroelétricas normais e relaxoras. Em amostras com composições ricas em Zr para razão Zr/Ti igual a 65/35 e igual a 70/30, foi verificado um comportamento relaxor em composições com valores de concentração de La superiores a 8% at. (5, 94). O comportamento dielétrico da amostra PLZT11 apresenta características de uma transição de fase normal, não apresentando dispersão em diferentes valores de frequência. Para a composição PLZT12, verifica-se que em temperaturas logo abaixo de T_m a permissividade decresce abruptamente para valores iguais em diferentes frequências, além de não apresentar mais um comportamento difuso nesta região.

Segundo Dai *et al.* (6, 58, 59) este comportamento observado na amostra PLZT12 se trata de um processo de transição de fase espontânea onde ocorre a mudança de uma amostra apresentando comportamento “relaxor” para um comportamento de uma amostra ferroelétrica normal, ou seja, estaria ocorrendo a mudança de um estado nanopolar para um estado ferroelétrico de longo alcance (micrométrico). Segundo estes autores, este comportamento

não foi observado em amostras ricas em Zr e estaria relacionado com tensões internas causadas pelo grau de tetragonalidade, o qual interferiria na energia livre diminuindo a estabilidade termodinâmica das regiões polares (6). Como o grau de tetragonalidade torna-se maior com a diminuição da temperatura, a energia livre de um estado ferroelétrico de longo alcance seria menor que para a situação de regiões nanopolares, resultando em uma transição espontânea para um estado ferroelétrico de longo alcance (6).

Como já descrito anteriormente, o comportamento relaxor é decorrente de flutuações locais na composição e distribuições não homogêneas de tensões na estrutura e formação de domínios nanopolares. A incorporação de átomos de La no sítio dos átomos de Pb causa estas alterações nos sistemas PLZT, uma vez que estes átomos possuem raio, valência e massa distintos. Além disso, os octaedros BO_6 na estrutura perovskita PLZT são ferroelectricamente ativos e unidos entre si via sítios dos cátions A (95). A incorporação de La ocasiona o surgimento de vacâncias no sítio de Pb levando a redução das ligações entre octaedros TiO_6 . Microscopicamente, é possível a formação de clusters de octaedros sem a presença de cátions La ou vacâncias que pode espontaneamente se polarizar formando microrregiões polares, as quais, preferencialmente, apresentam transição de fase de primeira ordem. A distribuição no tamanho dos clusters poderia em parte conduzir a uma resposta dielétrica relaxora (6).

É importante ressaltar neste ponto que Dai e colaboradores consideraram como relaxora sua amostra PLZT por esta apresentar uma variação da ordem de 10 °C entre as frequências de 1 MHz e 100 Hz (6). Entretanto, no composto $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_6$ (PMN), que é considerado como um protótipo de um composto relaxor, observa-se uma variação no valor de T_m da ordem de 10 °C para cada década de variação de frequência, ou seja entre 1 MHz e 100 Hz observa-se uma variação de T_m da ordem de 50 °C (34). Além disso, nos materiais denominados como relaxores é bem aceito na literatura que a passagem por T_m não deveria levar a um processo de transição de fase estrutural (10).

O valor de T_m para a amostra PLZT12 analisada neste trabalho é igual a 155 °C na frequência de 1 MHz e 145 °C na frequência de 100 Hz, havendo, portanto, uma variação de T_m de 10 °C entre as frequências de 1 MHz e 100 Hz, valor semelhante ao observado por Dai *et al.* (6). A temperatura de 133 °C corresponde à região onde os valores de permissividade se tornam iguais em diferentes frequências. Dai estabelece que estaria ocorrendo a transição de fase espontânea (6).

Desta forma, considerando a definição clássica de um material relaxor, consideramos que a amostra PLZT12 apresenta um comportamento atípico por estar localizada na região de fronteira entre amostras apresentando um comportamento ferroelétrico clássico e aquelas

apresentando um comportamento relaxor sem, entretanto, poder caracterizá-la como uma amostra relaxora típica.

Em relação às composições contendo 13% e 14% at. de La, as curvas de permissividade mostram uma variação relativamente maior com a frequência podendo assim caracterizar estas amostras como apresentando um grau maior de comportamento relaxor. A variação de T_m entre as frequências de 1 MHz e 100 Hz é de 18 °C e 23 °C para as amostras PLZT13 e PLZT14, respectivamente. Observa-se também que abaixo de T_m ocorre uma diminuição abrupta da permissividade da mesma forma que foi observada na amostra PLZT12. É possível constatar que T_m na frequência de 1 MHz é igual a 137 °C para a amostra PLZT13 e 107 °C para a amostra PLZT14. De acordo com Daí *et al.* (6), estas duas amostras poderiam ser caracterizadas como amostras relaxoras.

A curva da permissividade dielétrica da amostra PLZT15 apresenta características mais próximas de um material relaxor clássico. Neste caso, a quantidade de La adicionada à estrutura do PZT seria suficiente para gerar defeitos que levam à formação de regiões nanopolares que permanecem nesta dimensão mesmo com o resfriamento abaixo de T_m . A temperatura do máximo de permissividade é igual a 85 °C na frequência de 1 MHz e 62 °C na frequência de 100 Hz.

Um comportamento típico de um material relaxor também foi verificado para a amostra PLZT21, uma vez, a parte real e a parte imaginária da permissividade dielétrica exibem em T_m uma forte dependência em relação ao valor da frequência do campo elétrico aplicado. É possível verificar que nesta concentração de La ocorre uma maior diminuição no valor de máximo da permissividade dielétrica. O valor de T_m na frequência de 1 MHz é igual a - 10 °C e na frequência de 100 Hz é igual a - 45 °C.

A Figura 29 apresenta as curvas da parte real (ϵ') e da parte imaginária (ϵ'') da permissividade dielétrica em função da temperatura das amostras do sistema PBZT. Como pode ser observado, a curva de permissividade dielétrica em função da temperatura das amostras PBZT10, PBZT20 e PBZT25 apresenta características de um material ferroelétrico normal, indicando que esta quantidade de átomos de bário incorporada à matriz PZT não foi suficiente para ocasionar mudanças na estrutura cristalográfica responsáveis pelo caráter relaxor. A temperatura de máximo da permissividade dielétrica é respectivamente igual a 355, 294 e 258 °C para as amostras PBZT10, PBZT20 e PBZT25. Semelhantemente à amostra PZT, é também observada nessas amostras uma dispersão dos valores da parte real e imaginária da permissividade em menores frequências.

Figura 29 – Permissividade dielétrica real e imaginária em função da temperatura para amostras do sistema PBZT. Para as amostras PBZT10 e PBZT25, o comportamento da parte imaginária (ϵ'') é apresentado em mais detalhes.

A amostra com concentração de bário igual a 30% at. apresenta um valor de T_m e uma razão c/a semelhante à amostra PLZT11 (216 °C para a amostra PBZT30 e 226 °C para a amostra PLZT11 e razão c/a (1,016), permitindo assim uma correlação entre a composição com 30% at. de bário do sistema PBZT com a composição 11% at. do sistema PLZT. Assim, como a substituição de átomos de Pb por átomos de Ba é isovalente, seriam necessárias quase três vezes a quantidade de La para ocasionar os mesmos efeitos estruturais. Foi observada nesta amostra uma variação em torno de 5 °C no valor de T_m entre as frequências de 1 MHz e 100 Hz e uma dispersão da permissividade dielétrica. Quando a amostra atinge temperatura igual a 200 °C, o valor da permissividade em diferentes frequências diminui abruptamente e a dispersão deixa de existir. De acordo com o trabalho de Dai e colaboradores (6), este comportamento poderia ser atribuído a um processo de transição de fase espontânea como observado na amostra PLZT12. Entretanto, como no caso da análise feita em relação a amostra PLZT12, a dependência de T_m em relação a frequência aplicada é muito pequena se comparada ao valor dos materiais relaxores clássicos, fazendo com que consideremos também neste caso, como no da amostra PLZT12, que a amostra PBZT30 se situa na região de interface entre amostras apresentando um comportamento ferroelétrico normal e amostras apresentando um comportamento relaxor. Assim, esta amostra apresenta um grau maior de difusividade mas não apresentaria um caráter típico de um material relaxor.

Em amostras PBZT com concentrações ricas em Zr tem sido também observado um comportamento relaxor (60, 96). Por exemplo, características relaxoras foram observadas em amostras com concentrações a partir de 40% e 50% at. de Ba para sistemas com razão Zr/Ti iguais a 65/35 e 52/48, respectivamente (60, 97).

O comportamento relaxor tem sido relacionado com a ruptura da simetria translacional da rede cristalina devido à substituição iônica, como no caso do sistema PLZT (6, 59, 98). Entretanto, é importante salientar que a ruptura na simetria translacional para os sistemas PLZT é causada principalmente pela criação de vacâncias para preservar a neutralidade de carga devido em razão da substituição heterovalente dos íons Pb^{2+} por íons La^{3+} (6, 59, 98). No sistema PBZT, a origem dessa quebra na simetria translacional é atribuída a outros fatores pelo fato de que a substituição de íons Pb^{2+} por íons Ba^{2+} é isovalente e, a princípio, não criaria nenhum tipo de vacância. Embora estes dois átomos tenham a mesma valência (2+), o raio iônico do Pb^{2+} (1,19 Å) é menor que o do Ba^{2+} (1,35 Å) e esta diferença causaria mudanças significativas na estrutura cristalina (99). Outra diferença entre estes átomos descrita por Simon *et al.* é a presença de um par de elétrons de valência nos níveis $6(sp)^2$ dos

átomos de Pb sem ligação ou compartilhamento com outros átomos (100). Estes autores atribuem esta diferença ao aumento em T_C observado no sistema $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ com o acréscimo da quantidade de Pb (100). De acordo com Lente *et al.* (60), diferenças no raio iônico e eletronegatividade podem ser consideradas como defeitos na rede cristalina que seriam responsáveis pela formação e estabilização de regiões nanopolares decorrente da diminuição da energia elástica da estrutura de polidomínios.

Em relação à amostra PBZT35, foi também observada uma pequena variação no valor de T_m em função da frequência. O valor de T_m na frequência de 1 MHz é igual a 171 °C e diminui para 163 °C na frequência de 100 Hz. Como comentado anteriormente, esta variação no valor de T_m não é suficiente para denominar esta amostra de relaxora.

No que tange a amostra PBZT40, observa-se um comportamento bastante difuso e também uma dependência de T_m em função da frequência e semelhante ao observado na amostra contendo 30% at. do sistema PBZT de razão Zr/Ti igual a 65/35 (93). A temperatura de máximo para a amostra PBZT40 situa-se em torno de 157 °C na frequência de 1 MHz e em 139 °C na frequência de 100 Hz. Também é verificado aumento da permissividade tanto da parte real quanto imaginária da permissividade em maiores valores de temperatura para a frequência de 100 Hz.

Em relação à amostra PBZT50, é possível observar uma dependência da curva de permissividade dielétrica em função da frequência, com valor de T_m igual a 55 °C na frequência de 1 MHz e igual a 23 °C na frequência de 100 Hz. Também nessa frequência é observada uma grande perda dielétrica num intervalo próximo a T_m , além de perdas em temperaturas superiores a 170 °C na frequência de 100 Hz.

A Figura 30 apresenta a evolução da temperatura de máximo da permissividade dielétrica na frequência de 1 MHz em função da quantidade de La e de Ba para as amostras PLZT e PBZT. É possível constatar que o valor de T_m decresce linearmente até a composição de 11% at. de La e que na composição contendo 12% at., é verificado uma diminuição mais pronunciada do valor de T_m . É importante salientar que esta composição se situa na região de fronteira entre amostras ferroelétricas normais e relaxoras. Em amostras com diferentes razões Zr/Ti, são observados menores valores de T_m para menores composições de La ou Ba nos casos de sistemas com composições ricas em Zr (5, 93). No caso do sistema PLZT com relação Zr/Ti igual a 20/80, os valores de T_m são maiores para mesmas composições de La (59). Este diferente comportamento de T_m em diferentes composições de Zr e Ti quando é acrescido átomos de La ou Ba está relacionado com o alto grau de tetragonalidade para

maiores concentrações de Ti (59). À medida que a quantidade de Zr aumenta, o razão c/a , que para o caso do PbTiO_3 é igual a 1,063, decresce, diminuindo também o valor de T_m (59).

Figura 30 – Valores de T_m na frequência de 1 MHz em diferentes composições dos sistemas PLZT e PBZT.

Na Tabela 5 são apresentados os valores dos parâmetros ξ e Δ referentes à equação (4) obtidos a partir das curvas de permissividade em função da temperatura na frequência de 1 MHz. Nesta Tabela, é possível observar um aumento nos valores destes parâmetros com o aumento da concentração de La ou Ba. Para a composição PZT, os parâmetros ξ e Δ apresentam valores em torno de 1,25 e 26 °C, respectivamente, ou seja, valores mais próximos de uma transição de fase considerada normal. À medida que aumenta a concentração de La, verifica-se um aumento no valor de ξ e Δ tal que na composição PLZT12 estes parâmetros apresentam valores em torno de 2,16 e 88 °C, respectivamente. Como mostrado anteriormente, valor de ξ igual a 2 seria relativo a uma transição de fase completamente difusa. Em relação ao sistema PBZT, também é observado que o grau de difusidade das curvas de permissividade aumenta com o aumento da quantidade do cátion substituinte. Para a composição PBZT35, os valores de ξ e Δ são da ordem de 1,90 e 106 °C, respectivamente, comparável com os valores observados para a amostra PLZT14 (2,13 e 103 °C), indicando que estas duas composições apresentam grau de difusidade semelhante.

No composto $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_6$ (PMN), classicamente descrito como material relaxor, são observados valores de ξ e Δ iguais a 1,59 e 63 K, respectivamente, na frequência de 1

MHz (34). Assim, as amostras PLZT12 e PBZT30 apresentariam grau de difusidade maior que o observado no composto PMN. Como comentado anteriormente, estas duas composições apresentam uma pequena variação de T_m com a frequência, ainda que consideravelmente menor que a observada no composto PMN.

Tabela 5. Valores dos parâmetros de difusidade ξ e Δ para amostras PLZT e PBZT.

Amostra	ξ	Δ (°C)
PZT	1,25±0,07	26,1±1,1
PLZT5	1,59±0,01	41,7±0,1
PLZT11	1,87±0,06	62,0±0,1
PLZT12	2,16±0,07	87,8±0,2
PLZT13	2,18±0,08	101,7±0,2
PLZT14	2,13±0,12	103,7±1,3
PLZT15	1,97±0,08	96,3±0,1
PLZT21	1,83±0,05	147,1±0,1
PBZT10	1,35±0,02	41,0±0,2
PBZT20	1,66±0,01	65,3±0,1
PBZT25	1,75±0,05	68,5±1,3
PBZT30	1,79±0,01	85,7±0,3
PBZT35	1,90±0,04	106,2±1,3
PBZT40	2,02±0,02	120,4±0,1
PBZT50	2,21±0,03	167,4±0,2

Como descrito anteriormente, uma característica típica de materiais ferroelétricos relaxores clássicos é o fato de que a magnitude do ponto de máximo da parte real da permissividade (ϵ') diminua na medida em que a frequência aumenta, assim como T_m . Esse comportamento pode ser visualizado nas amostras dos sistemas PLZT e PBZT que apresentam características relaxoras (PLZT21 e PBZT50). Em relação à parte imaginária da permissividade dielétrica (ϵ''), em materiais ferroelétricos relaxores a magnitude do ponto de máximo aumenta com o aumento da frequência, como pode ser observado para a amostra PLZT15. Os valores de T_m para a parte imaginária da permissividade também aumentam com o aumento da frequência. Entretanto, algumas amostras analisadas neste trabalho apresentaram um comportamento anômalo, onde se observou que a parte imaginária da

permissividade diminui com o aumento da frequência ou os valores de T_m diminuem com a frequência ou ainda não é observada uma relação entre o comportamento do máximo de ϵ'' ou de T_m com a mudança da frequência aplicada. Este é o caso das amostras PZT, PLZT11, PLZT21 e todas as amostras do sistema PBZT analisadas neste trabalho.

Foi também observado que a parte real da permissividade dielétrica apresenta diferentes valores acima de T_m para as composições PLZT21, PBZT40 e PBZT50 em diferentes frequências. Em um material ferroelétrico relaxor clássico como o PMN, seria esperado que as curvas $\epsilon' \times T$ coincidissem em temperaturas acima de T_m para diferentes frequências. Uma análise detalhada destes efeitos foge do escopo deste trabalho. Uma possibilidade para explicar a origem destes efeitos seria a existência de um efeito condutivo nestas amostras.

Além destas diferentes características observadas nas Figuras 28 e 29, constata-se que a permissividade dielétrica, tanto a parte real quanto a imaginária, apresenta uma dispersão em baixas frequências do campo elétrico, sobretudo, para a amostra PZT e amostras do sistema PBZT. Visando uma melhor compreensão deste comportamento, foram medidos espectros de impedância (Z'' versus Z') destas amostras nas frequências de 1 MHz e 100 Hz. Na Figura 31 são apresentados os espectros de impedância da amostra PBZT20 nas temperaturas de 240, 300 e 356 °C, ao passo que na Figura 32 são apresentados os espectros de impedância da amostra PLZT11 nas temperaturas de 150, 203 e 252 °C. Além dos resultados experimentais, nas Figuras 31 e 32 são também apresentados os espectros calculados a partir de ajuste com circuitos equivalentes com elementos de fase constante utilizando o programa *ZView* (101, 102).

Os resultados dos ajustes exibidos na figura 31 mostram que, à medida que a temperatura aumenta, observa-se a presença de dois semi-círculos de impedância. Na temperatura de 356 °C os valores de impedância nas frequências de 100 Hz e 1 kHz (frequências que apresentam grande dispersão na permissividade dielétrica) são observados no segundo semi-círculo. Os dois semi-círculos estão relacionados, em termos de circuito equivalente, à combinação de dois circuitos em série, onde cada circuito seria equivalente a uma resistência ligada a um capacitor em paralelo (92, 101). O circuito em maior frequência estaria relacionado à fase de grão e o circuito em menor frequência está associado à fase de contornos de grão (92, 101). Ou seja, os processos de condução nos grãos estariam representados pelo semi-círculo de maior frequência e aqueles de contorno de grãos pelo semi-círculo de menor frequência. Além disso, o diâmetro dos semi-círculos representa a

resistência da fase do material (grão ou contorno de grão). Assim, este resultado sugere que a condutividade do grão é maior comparada ao contorno de grão.

Figura 31 – Espectros de impedância (Z'' versus Z') medidos nas temperaturas de 240, 300 e 356 °C para a amostra PBZT20.

Nas temperaturas de 240 e 300 °C, valores onde não é observada grande dispersão da permissividade em função da frequência, há a formação de apenas um semi-círculo no espectro de impedância no intervalo de frequência medido, relativo a processos de condução no grão. Portanto, pode-se concluir que a anomalia dielétrica observada em maiores temperaturas e menores frequências está relacionada com processos de condução na região de contorno de grão. O mais provável mecanismo de condução seria associado a algumas impurezas e vacâncias de oxigênio criadas durante a preparação da cerâmica e o processo de sinterização (92).

Figura 32 - Espectros de impedância (Z'' versus Z') medidos nas temperaturas de 150, 203 e 252 °C para a amostra PLZT11.

Em resumo, esta anomalia pode ser explicada em termos do armazenamento de alguns portadores de carga em heterogeneidades do material, principalmente nos contornos de grão (92). Os contornos necessariamente são regiões resistivas, em que o movimento de cargas elétricas ocorre lentamente, resultando em um mecanismo de polarização interfacial e conduzindo a um incremento da permissividade (92). O processo de relaxação para os contornos de grão ocorre em baixa frequência, sendo maior a faixa de temperaturas em que é observada a anomalia dielétrica em maiores frequências (92).

Para o caso da amostra PLZT11 (Figura 32), que não apresenta anomalia dielétrica nos valores de permissividade dielétrica, os valores experimentais de impedância para todas as frequências estão no semi-círculo referente ao grão nas três temperaturas analisadas. O fato de amostras de sistemas PLZT não apresentarem anomalia dielétrica também foi verificado por Kang *et al.* (103). De acordo com estes autores, a formação de vacâncias de oxigênio neste caso seria inibida durante o processo de sinterização pela alta concentração de íons La^{+3} substituindo íons Pb^{+2} , causando a formação de vacâncias de Pb.

4.1.3 Caracterização por difração de raios X em função da temperatura

Com o objetivo de identificar as possíveis mudanças na estrutura de longo alcance durante os processos de transição de fase observados através das medidas elétricas, as amostras PZT, PLZT5, PLZT11, PLZT12, PLZT13 e PLZT15 foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X em função da temperatura. Estas medidas foram realizadas entre 42° e 46° (2θ), que compreende a região do difratograma que contém os planos (002) e (200) e que é relativamente mais sensível a alterações no grau de tetragonalidade da amostra e a um processo de transição para a fase cúbica. Difratogramas de raios X foram coletados neste intervalo a partir da temperatura ambiente até temperaturas acima de T_m . Desta forma, foi possível determinar os processos de transição de fase estrutural em relação aos processos de transição de fase elétrica. Os difratogramas das amostras PLZT em função da temperatura e os parâmetros de rede obtidos a partir destes difratogramas são apresentados respectivamente nas Figuras 33 e 34. Os picos de difração foram indexados como sendo referentes aos planos (002) e (200) da fase tetragonal e (200) da fase cúbica. O aumento do parâmetro de rede a com a temperatura ocorre devido à expansão térmica da amostra (104).

É possível observar a partir dos difratogramas da amostra PZT em função da temperatura que à medida que a temperatura aumenta, ocorre uma superposição das reflexões referentes aos planos (002) e (200) da fase tetragonal e que a 440°C , somente a reflexão referente ao plano (200) da fase cúbica é observada. Este resultado indica que a transição de fase estaria ocorrendo entre 390 e 420°C , em bom acordo com o valor da temperatura de transição das medidas elétricas, T_m , observado em 410°C para esta amostra.

Os parâmetros de rede calculados a partir dos difratogramas apresentados na Figura 33 referentes à amostra PZT mostram que, com o aumento da temperatura, o parâmetro c diminui enquanto o parâmetro a aumenta até a transição de fase. A razão dos parâmetros de rede (c/a) na temperatura em 390°C , ou seja, próximo à transição de fase, é igual a 1,008, enquanto que à temperatura ambiente é igual a 1,035.

Em relação à amostra PLZT5, verifica-se que a 350°C os picos referentes aos planos cristalográficos (002) e (200) estão completamente sobrepostos, ou seja, nesta temperatura, já ocorreu a transição de fase. Como foi observado no caso da amostra PZT, os valores dos parâmetros de rede apresentam um comportamento que confirma a existência de uma transição de fase de uma simetria tetragonal para cúbica. A razão c/a a 330°C é igual a 1,003

e a temperatura ambiente igual 1,024. Transição de simetria tetragonal para cúbica entre 330 e 350 °C é coerente com o observado nas medidas elétricas onde foi observada T_m na frequência de 1 MHz igual a 350 °C.

No que tange a amostra PLZT11, a partir de 220 °C já é identificada a fase cúbica. As reflexões referentes aos planos (002) e (200) são ainda observadas a 210 °C estando totalmente sobrepostas a 220 °C. Em 210 °C, o valor de c/a é igual a 1,001 e em temperatura ambiente é igual a 1,016.

Os resultados da caracterização dielétrica mostraram que a amostra PLZT12 apresenta um valor de T_m em torno de 148 °C. Além de apresentar uma transição denominada espontânea em torno de 133 °C. A técnica de difração de raios X mostra que a transição de fase ocorre entre as temperaturas de 140 e 150 °C. A razão c/a diminui de 1,012 em temperatura ambiente até 1,007 em 130 °C.

A transição de fase para a amostra PLZT13, segundo os dados apresentados nas Figuras 33 e 34, ocorre entre 130 e 140 °C. O valor da razão c/a é igual a 1,011 em temperatura ambiente e 1,002 em temperatura igual a 120 °C.

Em relação à amostra PLZT15, de acordo com as medidas dielétricas, esta amostra apresenta um certo grau do caráter relaxor se comparada com as amostras ferroelétricas relaxoras clássicas, como o PMN, por exemplo. De acordo com a literatura (9), materiais que apresentam um comportamento típico de um relaxor não devem apresentar um processo de transição de fase quando da passagem por T_m . Entretanto, como pode ser observado nos difratogramas em função da temperatura desta amostra (Figura 33), em temperaturas inferiores a 50 °C é possível observar o aparecimento do pico (002) indicando a existência de um processo de transição de fase de cúbico para tetragonal. Cabe ressaltar que esse processo de transição de fase ocorre em um valor abaixo de T_m (82 °C). O valor da razão c/a é igual a 1,007 a temperatura ambiente e em T_m é igual a 1,000. Assim, do ponto de vista estrutural, essa amostra não pode ser caracterizada como uma amostra tipicamente relaxora mas sim apresentando um certo grau deste estado.

Em resumo, os resultados obtidos através da caracterização por difração de raios X em função da temperatura das amostras PLZT claramente mostram que existe uma transição de fase de simetria tetragonal para simetria cúbica, mesmo em uma amostra com alta concentração de lantânio e que exhibe um certo grau de comportamento típico de um material relaxor.

Figura 33 – Difratomogramas em função da temperatura referentes às amostras PLZT.

Figura 34 – Parâmetros de rede em função da temperatura referentes às amostras PLZT.

Um processo de caracterização semelhante foi realizado com as amostras PBZT25, PBZT30, PBZT35, PBZT40 e PBZT50. Neste caso, foi utilizada uma montagem disponível no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os difratogramas destas amostras em função da temperatura e os parâmetros de rede obtidos a partir destes padrões de difração estão apresentados respectivamente nas Figuras 35 e 36.

Em razão da radiação utilizada ($1,2397 \text{ \AA}$) na aquisição dos difratogramas ser diferente da radiação K_α do cobre ($1,5405 \text{ \AA}$), o intervalo em 2θ neste caso está situado entre $34,5^\circ$ e $36,5^\circ$ para a aquisição dos picos de difração referentes aos planos (002) e (200). Em relação ao pico de difração referente ao plano (111) o intervalo em 2θ medido foi entre 30° e 31° . Este pico está presente em ambas as fases tetragonal e cúbica e não apresenta sobreposição com qualquer outro pico na transição para a fase tetragonal. Contudo, os valores de largura à meia altura neste pico estão relacionados à diminuição do grau de simetria da amostra e pode ser útil no estudo dos processos de transição de fase (104, 105). Assim, com o intuito de obter informações a respeito de mudanças na simetria, na Figura 37 são mostrados os valores de largura a meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum intensity*) do pico referente ao plano (111).

Em relação aos difratogramas da amostra PBZT25 em função da temperatura, é possível observar que à medida que a temperatura aumenta, ocorre a superposição das reflexões (002) e (200) da fase tetragonal e que a 211°C somente a reflexão (200) referente à fase cúbica é observada. Estes resultados indicam que a transição de fase estaria ocorrendo entre 202 e 211°C . Entretanto, os difratogramas medidos em 202 e 211°C mostram a existência de três picos, e não dois (simetria tetragonal) ou apenas um (simetria cúbica). Aparentemente, estes três picos estariam posicionados no que seriam as reflexões referentes aos planos (002) e (200) na simetria tetragonal e (200) na simetria cúbica, indicando, assim, a coexistência destas duas fases num intervalo de temperatura abrangendo a transição de fase. Este comportamento também foi verificado no processo de transição de fase para as amostras PBZT30, 35 e 40 e ainda não está bem compreendido, necessitando um estudo mais detalhado.

A respeito dos parâmetros de rede da composição PBZT25 (Figura 36), com o aumento da temperatura o parâmetro c diminui, enquanto que o parâmetro de rede a aumenta até a temperatura de transição de fase. A razão dos parâmetros de rede (c/a) em 202°C , ou seja, próximo à transição de fase, é igual a 1,005, enquanto que à temperatura ambiente é igual a 1,020.

Na Figura 37 é possível observar que a largura a meia altura da amostra PBZT25 diminui com a temperatura de um valor em torno de $0,058^\circ$ a temperatura ambiente até $0,038^\circ$ em 287°C . Observa-se claramente uma dependência dos valores de FWHM até temperaturas em torno de 200°C , que como citado anteriormente, corresponde à transição de fase.

Figura 35 - Difratoformas em função da temperatura referentes às amostras PBZT.

Figura 36 - Parâmetros de rede em função da temperatura referentes às amostras PBZT.

Em relação à amostra PBZT30, foi observado que a partir de temperaturas de 166 °C a fase é cúbica. As reflexões referentes aos planos (002) e (200) são ainda observadas a 158 °C estando totalmente sobrepostas a 175 °C. Em 166 °C, a razão entre os parâmetros de rede *c/a* apresenta o valor de 1,005 e em 72 °C, esta razão é igual a 1,016. Como já comentado anteriormente, a amostra PBZT30 apresenta um comportamento que na literatura é descrito como uma transição de fase espontânea. A observação de um processo de transição de fase indica que esta amostra não pode ser identificada como apresentando um comportamento típico de uma amostra relaxora de acordo com a definição aceita na literatura.

Os valores de FWHM para a amostra PBZT30 apresentam uma dependência com a temperatura até temperatura em torno da transição de fase, indicando uma diminuição na distorção tetragonal nesse intervalo de temperatura. No entanto, esta diminuição se estende até em torno de 190 °C, quase 30 °C acima da temperatura de transição de fase observada por difração de raios de X, mas próximo dos 216 °C de T_m observada na curva de permissividade dielétrica.

Figura 37 – Valores de FWHM relativos ao plano de difração (111) em função da temperatura para as amostras PBZT.

De acordo com Dai *et al.* (59), em amostras apresentando transição de fase dita espontânea, o alargamento do pico de difração em menores temperaturas sugere o desenvolvimento de tensões internas não uniformes associadas com o aumento do grau de tetragonalidade dos nanodomínios polares. Distorções tetragonais locais seriam pequenas e randomicamente orientadas em relação uma às outras ao longo da direção cristalograficamente equivalente, conduzindo a uma simetria cúbica em longa distância (59).

Em temperaturas menores, a fração de volume dos nanodomínios polares aumentaria, resultando num aumento da energia de deformação interna, que seriam aliviadas com a formação de domínios polares micrométricos.

Especificamente em relação à amostra PBZT30, através das medidas elétricas foi possível mostrar que a amostra apresenta um alto grau de difusividade mas não pode ser caracterizada como relaxora. A observação de um processo de transição de fase por DRX confirma que a amostra não pode ser identificada como uma amostra relaxora clássica.

As amostras PBZT35 e 40, apesar de apresentarem um maior grau de comportamento relaxor segundo as medidas dielétricas, apresentando transição de fase tetragonal-cúbica, assim como para a amostra PLZT15. É possível verificar que em 109 °C os picos referentes aos planos de difração (200) e (002) estão sobrepostos, indicando que a transição de fase já ocorreu nesta temperatura para a composição PBZT40. Observa-se a partir dos parâmetros de rede em função da temperatura para esta amostra que a transição de fase se estende entre 93 e 109 °C e que a razão c/a neste intervalo é da ordem de 1,001 e em 40 °C é igual a 1,009. Também para esta amostra verifica-se dependência quase linear dos valores de FWHM em função da temperatura até valores em torno de 110 °C. Contudo, a variação de FWHM entre esta temperatura e a temperatura ambiente é da ordem de 0,006, inferior ao observado para as amostras PBZT25 e 30.

Os difratogramas da amostra PBZT50 em função da temperatura não apresentam processos de transição de fase mantendo-se cúbica desde a temperatura ambiente até 248 °C. É importante ressaltar que para esta composição T_m ocorre próximo da temperatura ambiente, ou seja, os difratogramas medidos seriam relativos apenas à uma fase cúbica neste caso. Não foi observada nenhuma dependência dos valores de FWHM com a temperatura para esta amostra.

Em resumo, as amostras PLZT12, PLZT13, PLZT14, PLZT15, PBZT30, PBZT35 e PBZT40 apresentam uma transição de fase de simetria tetragonal para simetria cúbica em função da temperatura. Como mostrou a caracterização dielétrica, essas amostras apresentam um certo grau do estado característico de amostras relaxoras não podendo entretanto ser caracterizadas como relaxoras de acordo com a definição da literatura. A observação de um certo grau de caráter relaxor juntamente com a observação de um processo de transição de fase provavelmente está relacionado ao fato destas amostras estarem situadas em um intervalo de composição entre amostras que apresentam um comportamento ferroelétrico normal e amostras que apresentam um comportamento ferroelétrico relaxor.

4.1.4 Caracterização por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Com o objetivo de analisar o processo de transição de fase dielétrica, as amostras PZT, PLZT12, PLZT15, PBZT10, PBZT30 e PBZT40 foram também submetidas à caracterização pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). As curvas DSC apresentadas na Figura 38 são relativas ao comportamento térmico das amostras durante o aquecimento de temperatura ambiente até 500 °C. É possível observar em algumas amostras um evento a partir de 470 °C. Este evento também foi observado por Rossetti *et al.* em medidas de DSC de amostras do sistema $\text{Pb}_{0,85}\text{La}_{0,10}\text{TiO}_3$ (104). De acordo com esses autores, este evento estaria relacionado com distorções locais da estrutura referentes ao PbTiO_3 puro, uma vez que coincidente com sua temperatura de transição de fase (104). No entanto, ainda de acordo com esses autores, medidas do alargamento de picos de difração por difração de raios X em alta resolução ou medidas de birrefringência ótica seriam necessárias para confirmar este comportamento e determinar esta temperatura mais precisamente (104).

A curva de DSC referente à amostra PZT exibe um evento exotérmico em temperaturas próximas a 400 °C, o qual é relacionado ao processo de transição de fase tetragonal-cúbica. Neste gráfico, é também mostrado em detalhe o pico exotérmico normalizado. Assim, é determinada, pela técnica de DSC, a temperatura de transição de fase, que ocorre em temperatura igual a 411 °C. Este valor está em bom acordo com o que revelam os dados de difração de raios X em função da temperatura e o valor de T_m observado na caracterização dielétrica. Comportamento semelhante é observado na curva DSC para a amostra PBZT10, em que é identificada a transição de fase ocorrendo em 357 °C, valor em bom acordo com 355 °C observado para T_m nas medidas dielétricas.

Com relação à curva de DSC relativa à amostra PLZT12, verifica-se que o evento exotérmico relacionado à transição de fase ocorre na temperatura de 133 °C. Este valor coincide com o valor de temperatura em que se inicia o processo de transição de um comportamento ferroelétrico para um comportamento difuso, como mostrado anteriormente na caracterização dielétrica. Observa-se que a intensidade do pico exotérmico é menor se comparada com o observado para a composição PZT. Esta diferença estaria associada com a diferença do grau de tetragonalidade entre estas duas amostras. Em relação à amostra PBZT30, que também apresenta transição de fase dita espontânea em 200 °C, verifica-se que o evento exotérmico ocorre na temperatura de 199 °C.

Figura 38 – Curvas DSC referentes às amostras dos sistemas PLZT e PBZT.

Poucas variações são observadas nas curvas DSC relativas às amostras PLZT15 e PBZT40 no intervalo de temperatura da transição de fase estrutural observado por difração de raios X em torno de 80 e 110 °C, respectivamente. Contudo, deve-se levar em conta a precisão da medida de DSC neste intervalo de temperatura e o fato de que o grau de transformação de tetragonal para cúbico ser relativamente menor se comparado com as amostras PZT, PLZT12, PBZT10 e PBZT30.

4.1.5 Resumo da análise do processo de transição de fase das amostras PLZT e PBZT

Na Tabela 6 são sumarizados os valores de temperatura do máximo da permissividade (T_m) e do que seria, segundo Dai *et al.* (6,59), temperatura de transição de fase espontânea (T_{rf}) obtidos a partir das curvas de permissividade na frequência de 1 MHz, intervalo de temperatura da transição de fase detectada por DRX (ΔT_{cpt}) e temperatura da transição de fase detectada por medidas de DSC (T_{tp}) para amostras PLZT e PBZT. Nesta Tabela, para fins de comparação, também são apresentados os valores de T_m para composições similares de PLZT caracterizadas por Dai *et al.* (6, 59).

Como pode ser observado na Tabela 6, os valores de T_m determinados por Dai *et al.* (6, 59) são similares, mas menores que os valores do presente trabalho. Comparando as amostras PLZT preparadas nesses trabalhos com a presente tese, observam-se diferenças nas composições nominais. Nos trabalhos de Dai *et al.* (6, 59), foi utilizada a fórmula química $Pb_{1-x}La_x(Zr_{0,40}Ti_{0,60})_{1-x/4}O_3$, a qual considera vacâncias no sítio B, pois, de acordo com esses autores, permitiria a preparação de cerâmicas densas e transparentes. No presente trabalho, foi utilizada a fórmula mais tradicional, $Pb_{1-x}La_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$, em que vacâncias são esperadas ocorrer apenas no sítio A (sítio do Pb) (106). Em termos da composição nominal, para um dado valor de x , a principal diferença entre as duas fórmulas é a quantidade de zircônio e titânio, que é menor nas composições preparadas por Dai *et al.* (6, 59). Enquanto que nas amostras deste trabalho são esperadas vacâncias no sítio A, nos trabalhos de Dai *et al.* ocorreriam vacâncias nos sítios A e B.

No caso da fórmula utilizada na presente tese ($Pb_{1-x}La_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$), a cada dois átomos de lantânio adicionados à estrutura do PZT, é esperada a formação de uma vacância de chumbo devido a manutenção da neutralidade do material em razão das diferenças de carga entre os cátions La^{+3} e Pb^{+2} . Por exemplo, no caso da composição PLZT21, 10,5% dos sítios A seriam vacâncias, havendo, portanto, um excesso na mesma quantidade de Pb no material, uma vez que este excesso de Pb não é considerado nesta fórmula. Uma das possibilidades de destino deste excesso de Pb seria a volatilização de Pb durante o processo de sinterização. Porém, não foram detectadas variações significativas na massa das amostras medida antes e depois da sinterização, além de não terem sido observadas alterações na composição medida pela técnica de *inductively coupled plasma* (ICP) comparada com a composição nominal da

fórmula. Portanto, espera-se que este excesso esteja presente no material. Contudo, dentro do limite de detecção da técnica de difração de raios X, não foi verificada a presença de outras fases além da característica do PZT. Além disso, refinamentos Rietveld dos difratogramas do sistema PLZT refinando fator de ocupação e considerando vacâncias no sítio *B* ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})_{1-x/4}\text{O}_3$) não apresentaram o mesmo grau de convergência dos refinamentos mostrados na seção 4.1.1 nos quais foi considerado a fórmula $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$.

Tabela 6. Valores de T_m medidos na frequência de 1 MHz, temperatura de transição de fase espontânea (T_{rf}), intervalo de temperatura em que a transição de fase cristalográfica ocorre (ΔT_{cpt}), temperatura da transição de fase detectada por medidas DSC (T_{tpt}) para amostras PLZT e PBZT.

Amostra	T_m (°C)	T_m (°C) ^a	T_{rf} (°C)	ΔT_{cpt} (°C)	T_{tpt} (°C)
PZT	410	410	-	420 - 390	411
PLZT5	350	320	-	b	b
PLZT11	227	155	-	210 - 220	b
PLZT12	148	125	133	140 - 150	133
PLZT13	137	112	113	130 - 140	b
PLZT14	107	100	82	b	b
PLZT15	82	65	-	50 - 60	50
PLZT21	-11	~-20	-	-	b
PBZT10	355	-	-	b	357
PBZT20	294	-	-	b	b
PBZT25	258	-	-	202 - 211	b
PBZT30	216	-	200	166 - 175	199
PBZT35	171	-	-	155 - 173	b
PBZT40	139	-	-	93 - 109	110
PBZT50	56	-	-	-	b

Nota: a – valores extraídos das referências (6, 59); b – não medido.

Desta forma, as diferenças nas fórmulas nominais e, portanto, nas composições utilizadas na presente tese e nos trabalhos de Dai *et al.* (6, 59) poderiam em parte explicar os menores valores de T_m e o fato de Dai e colaboradores não terem observado transição de fase espontânea nas amostras PLZT13 e PLZT14. Esta justificativa é confirmada pelo fato de que na amostra PZT, sem adição de La e mesma razão Zr/Ti, os valores de T_m são idênticos nos trabalhos de Dai *et al.* e na presente tese.

Um segundo aspecto a ser considerado em relação às diferenças observadas neste diferentes trabalhos é em relação ao processo de sinterização. Nos trabalhos de Dai et al., corpos cerâmicos foram formados por prensagem a quente a 1150 °C por 3 h seguida de tratamento térmico a 1300 °C por 2 h em atmosfera com excesso de PbO (6, 59). No caso da presente tese, as amostras foram submetidas à pressão uniaxial e sinterizadas entre 1100 °C e 1200 °C por 2 h em ambiente rico em Pb para evitar perdas estequiométricas. É bem conhecido que o processo de síntese também pode induzir a formação de diferentes defeitos como vacâncias nas amostras e influenciar as suas propriedades físicas.

4.1.6 Caracterização por espectroscopia de absorção de raios X

Com o intuito de caracterizar a estrutura local e eletrônica em função da composição ou da temperatura e assim verificar a existência de uma possível correlação com as propriedades dielétricas, amostras dos sistemas PLZT e PBZT foram caracterizadas por espectroscopia de absorção de raios X. A seguir, são apresentados os resultados das medidas de espectros XANES realizadas nas bordas K do Ti, L_{III} do Ba, L_{III} do Zr, K do O e L_{III} do Ti. Também são apresentados os resultados obtidos através das medidas dos espectros EXAFS nas bordas L_{III} do Pb e K do Zr.

4.1.6.1 Espectros XANES na borda K do átomo de titânio

A ordem local ao redor do átomo de Ti nos sistemas PLZT e PBZT foi respectivamente caracterizada por meio da medida dos espectros XANES em função da composição de La ou Ba. Em razão da localização próxima das bordas L_{III} do La e Ba em 5483 eV e 5247 eV, não foi possível realizar medidas do espectro EXAFS na borda K do titânio.

A Figura 39 apresenta os espectros XANES referentes às amostras PLZT. A região de pré-borda do espectro XANES de alguns metais de transição é caracterizada pela presença de uma transição localizada a alguns elétrons volts (eV) antes da borda de absorção (51, 107). Em óxidos de metais de transição onde o átomo de titânio encontra-se em uma posição centro-

simétrica, a intensidade desta transição é muito pequena ou ela não é observada. Em materiais onde o átomo de titânio encontra-se deslocado de seu centro de simetria, esta transição apresenta uma intensidade relativamente significativa que depende de quanto o átomo de titânio está deslocado do centro de simetria (51, 107, 108). De acordo com o trabalho de Vedrinski *et al.* (108), a transição identificada como *A* na Figura 39 tem como origem transições quadrupolares para orbitais moleculares tipo t_{2g} localizados no átomo absorvedor (Ti). Ainda segundo este trabalho, a transição identificada como *B* é relacionada com um efeito de hibridização dos orbitais *p* e *d* do titânio em virtude da violação da simetria de inversão do átomo de titânio dentro do octaedro TiO_6 . A área sob a transição *B* depende fortemente do deslocamento instantâneo do átomo de titânio do centro do octaedro TiO_6 . Em relação à transição identificada como *C*, segundo estes mesmos autores, está relacionada à transição eletrônica de elétrons do nível *1s* para níveis de estados eletrônicos não ocupados de estados *3d* dos átomos de titânio que são os vizinhos mais próximos fora do octaedro TiO_6 . Mudanças significativas nesta transição foram observadas quando átomos com elétrons em níveis *4d* estavam presentes na vizinhança do titânio, por exemplo, átomos de Zr na solução sólida de titanato de chumbo substituído por zircônio (PZT) (108).

Figura 39 - Espectros XANES da borda K do átomo de Ti para as amostras PLZT.

As transições identificadas de *D* a *H* localizadas após a borda de absorção são relacionadas a transições eletrônicas e a estrutura atômica referente aos segundos e terceiros vizinhos do átomo absorvedor. Essas estruturas podem assim ser utilizadas na análise das

mudanças estruturais que ocorrem em uma região de até 8 Å do átomo absorvedor (nesse caso o titânio).

Na Figura 39, que mostra também em detalhes a região que contém as transições *A*, *B* e *C* das amostras PLZT, é possível observar que, à medida que a concentração de La aumenta, a intensidade da transição *B* que está diretamente relacionada ao grau de distorção do octaedro TiO_6 diminui, indicando que o aumento da concentração lantânio diminui a distorção local do titânio em relação aos átomos de oxigênio.

Tem sido mostrado na literatura que a área sob a transição denominada de *B* está diretamente relacionada ao deslocamento (estático e dinâmico) do átomo de Ti em relação ao centro de simetria do octaedro TiO_6 (109, 110). A relação entre o valor da área sobre a transição *B* e o deslocamento do átomo de Ti de seu centro de simetria é dada pela equação:

$$A = \left(\frac{\gamma_s}{3} \right) d_s^2 \quad (17)$$

onde *A* é a área sobre o pico identificado como *B* na Figura 39, d_s é o deslocamento do átomo de Ti em relação ao centro de simetria no octaedro TiO_6 e γ_s é uma constante determinada experimentalmente para cada material de estrutura perovskita (110).

Para determinar a área sobre o pico *B* foi utilizada uma função arco-tangente na determinação da linha de base e uma função tipo Lorentz no cálculo da área. Aplicando os valores de área do pico *B* na equação (17) foram obtidos os valores para o deslocamento do átomo de Ti, os quais são mostrados na Figura 40. A título de comparação, também são mostrados nesta mesma Figura os valores do deslocamento do átomo de Ti em relação a seu centro de simetria obtidos através dos refinamentos Rietveld dos difratogramas de raios X. Como mostra a Figura 40, à medida que aumenta a incorporação de La^{3+} à estrutura do PZT, o deslocamento do átomo de Ti em relação aos átomos de oxigênio diminui. É importante ressaltar que em altas concentrações de La foi observado que as amostras apresentam características relaxoras (estrutura cúbica por DRX), como por exemplo, a composição PLZT21. Entretanto, a análise do pico *B* mostra que mesmo para esta amostra com simetria cúbica de acordo com as medidas de DRX o átomo de titânio está deslocado de seu centro de simetria.

Trabalhos recentes têm ressaltado a importância do deslocamento do cátion *B* em relação ao centro dos octaedros BO_6 na estrutura perovskita no processo de transição de fase estrutural causada pela incorporação de átomos de La assim como no caso de uma transição de um estado relaxor para ferroelétrico (111, 112). Um deslocamento significativo do cátion *B*

em relação ao centro de simetria faz com que as interações entre os átomos de oxigênio sejam atenuadas tendendo a estabilizar a fase ferroelétrica normal em relação à fase relaxora ou outras fases desordenadas (111). A importância de deslocamentos iônicos pode também ser deduzida a partir da sensibilidade de comportamento relaxor com respeito à pressão externa, em que estruturas tipo perovskita submetidas à pressão apresentam diminuição dos deslocamentos de centros de simetria e estes efeitos induzem comportamento relaxor e aumento da dispersão da frequência (111, 113, 114).

No que concerne o deslocamento do átomo de Ti calculado por DRX, observa-se menores valores quando comparados com os resultados obtidos a partir dos espectros XANES. Além disso, para a amostra PLZT21, não é observado deslocamento do átomo de Ti em relação ao centro de simetria a partir dos dados de DRX uma vez que para esta composição é observada uma estrutura cúbica de maior simetria em que não são esperados deslocamentos. No entanto, como observado anteriormente, esta amostra apresenta comportamento relaxor, o que não é compatível com uma estrutura cúbica e sem deslocamento em relação ao centro de simetria.

Figura 40 - Deslocamento do átomo de Ti em relação ao seu centro de simetria em função da concentração de La obtido a partir dos espectros XANES na borda K do Ti e por DRX.

Quanto à transição denominada de C, não foi observada uma variação significativa na sua forma e amplitude com o aumento da quantidade de lantânio. Esta transição está associada principalmente aos átomos de titânio considerados como primeiros vizinhos do átomo

absorvedor e uma não observação de uma variação significativa desta transição indica que não estaria ocorrendo nenhuma modificação estrutural significativa no sítio *B*. Esta observação está de acordo com o fato de que a relação Zr/Ti foi mantida fixa em 40/60 e que os átomos de lantânio estariam preferencialmente substituindo os átomos de chumbo, ou seja, no sítio *A* na estrutura perovskita.

Em relação às transições denominadas de *D* a *H*, é possível observar que à medida que a quantidade de lantânio aumenta, na região após a borda de absorção as mudanças são menos significativas. Esse resultado mostra que a estrutura a média distância está sendo pouco afetada pela substituição do átomo de Pb pelo átomo de La. Estes resultados mostram assim que o efeito da substituição bem como das vacâncias originadas desta substituição são mais efetivos sobre o octaedro TiO_6 (5).

Na Figura 41 são apresentados os espectros XANES normalizados das amostras PZT, PBZT10, PBZT20, PBZT25, PBZT30, PBZT35, PBZT40 e PBZT50 medidos na borda K do átomo de Ti. Como no caso do sistema PLZT, a presença de um pico relativamente intenso na região da pré-borda indicado como *B* na Figura 41 revela a existência de distorção estrutural em torno do átomo de titânio, ou seja, o átomo de titânio está fora do centro de simetria no octaedro TiO_6 .

Figura 41 - Espectros XANES da borda K do átomo de Ti para as amostras PBZT.

A análise da região da pré-borda ampliada mostrando as transições nomeadas como *A*, *B* e *C* mostra que a intensidade da transição identificada como *B* diminui à medida que a

concentração de bário aumenta. Assim, como para as amostras PLZT, a incorporação de átomos de Ba à estrutura do PZT causa uma diminuição na distorção local no átomo de titânio em relação aos átomos de oxigênio do octaedro TiO_6 . Este resultado é diferente do observado nas amostras PBZT ricas em zircônia, razão Zr/Ti igual a 65/35 (5) onde não foram observadas mudanças significativas de intensidade da transição *B* à medida que a quantidade de bário aumentava. Este resultado foi explicado como devido ao fato do deslocamento do átomo de titânio ocorrer na direção [111] e a transição *B* estar diretamente relacionada a deslocamento na direção [001] dentro do octaedro TiO_6 (5). Nas amostras do sistema PBZT do lado rico em Ti, o deslocamento do átomo de titânio dentro do octaedro TiO_6 ocorre na direção [001] uma vez que apresenta estrutura tetragonal.

Na Figura 42 é apresentado o valor do deslocamento do átomo de Ti em função da concentração de Ba calculado a partir da área da transição *B* nos espectros referentes às amostras PBZT. Também são mostrados os valores de deslocamento do átomo de Ti obtidos por DRX. Como foi observado no caso das amostras PLZT, à medida que a quantidade do átomo que está substituindo o átomo de Pb aumenta, o valor de deslocamento diminui. Os valores para o deslocamento do átomo de Ti obtidos por DRX são menores que os obtidos a partir dos espectros XANES e no caso da amostra PBZT50 é observado comportamento semelhante ao da composição PLZT21: a amostra é caracterizada apresentando uma estrutura de simetria cúbica a qual não é compatível com suas propriedades ferroelétricas em razão de não serem previstos deslocamentos em relação ao centro de simetria neste tipo de estrutura.

Figura 42 - Deslocamento do átomo de Ti em relação ao seu centro de simetria obtido em função da concentração de Ba obtido a partir dos espectros XANES na borda K do Ti e por DRX.

Na região após a borda de absorção do espectro XANES, representada pelas transições de D a H , são observadas mudanças significativas com a incorporação do bário. Esta região do espectro esta relacionada à estrutura de ordem a médio alcance e a efeitos de difusão múltipla (5). Desta forma, a substituição do átomo de chumbo pelo bário estaria alterando de maneira mais significativa a vizinhança a média distância do átomo absorvedor (titânio). À medida que a concentração de Ba aumenta, esta região do espectro vai adquirindo a forma do espectro XANES na borda K do Ti característico do BaTiO_3 (51). Este comportamento também foi observado em amostras PBZT com simetria romboédrica (5).

4.1.6.2 Espectros XANES na borda L_{III} do átomo de bário

Espectros XANES na borda L_{III} do Ba das amostras de composição PBZT20, PBZT25, PBZT30, PBZT35, PBZT40 e PBZT50 foram coletados a temperatura ambiente e são apresentados na Figura 43. É possível verificar que não ocorre uma mudança significativa nos espectros com o aumento da concentração de Ba, indicando que a estrutura local em torno do átomo de Ba não é alterada pelo aumento da quantidade de bário. Este resultado está em bom acordo com trabalhos recentes onde medidas do espectro XANES na borda L_{III} do átomo de bário nos compostos $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ mostraram que a substituição no sítio A não provoca mudanças significativas no espectro XANES (115, 116). Espectros XANES na borda K do Ba das amostras dos sistemas $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Ba}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ também mostram que o entorno do átomo de Ba não sofre alterações significativas com as substituições no sítio A ou B (117, 118).

Com a finalidade de identificar quais átomos ou quais interações teriam uma contribuição mais significativa sobre as oscilações nos espectros XANES na borda L_{III} do Ba, foram calculados espectros teóricos por meio dos programas CRYSTALFFREV (programa incluído na plataforma MAX) e FEFF8.2 (86, 119) utilizando dados cristalográficos obtidos por difração de raios X (seção 4.1.1) referentes à amostra PBZT20 e variando o tamanho do *cluster*. Estes espectros calculados são apresentados na Figura 44.

Nos cálculos dos espectros XANES, foram utilizados *clusters* com raio igual a 2,6, 3,2, 3,6, 4,1, 5,3 e 7,0 Å. O *cluster* com raio de 2,6 Å é relativo aos quatro primeiros átomos de oxigênio vizinhos do átomo absorvedor, ao passo que o *cluster* de raio igual a 3,2 Å

envolve também as três primeiras coordenações de átomos de O e totalizando 12 átomos. Além destas três coordenações de átomos de oxigênio, o *cluster* de raio igual a 3,6 Å envolve duas coordenações de Zr/Ti, totalizando 20 átomos no entorno do átomo de Ba. O *cluster* com raio igual a 4,1 Å corresponde aos átomos de oxigênio e Zr/Ti já citados e mais as primeiras coordenações de átomo de Pb/Ba, num total de 26 átomos, enquanto que o *cluster* de raio igual a 5,3 Å engloba também as próximas quatro coordenações de O, envolvendo 50 átomos em torno do átomo absorvedor. Por fim, o *cluster* com raio igual a 7,0 Å, além dos átomos presentes no *cluster* de 5,3 Å, contém, na sequência, mais duas coordenações de átomos de Pb/Ba, quatro coordenações de O, três coordenações de átomos Zr ou Ti, uma coordenação de O e uma coordenação de átomos de Zr/Ti, totalizando um *cluster* de 109 átomos ao redor do átomo de Ba absorvedor.

Figura 43 – Espectros XANES na borda L_{III} do Ba para as amostras PBZT.

Conforme mostra a Figura 44, um *cluster* de raio igual a 5,3 Å já representa satisfatoriamente o espectro de absorção da amostra PBZT20, havendo apenas um deslocamento da transição localizada entre 5270 e 5275 eV no espectro experimental para menos de 5270 eV no espectro calculado. No espectro calculado com *cluster* com raio igual a 4,1 Å, não é mais observada a transição localizada entre 5275 e 5280 eV, indicando que esta transição teria origem em interações Ba-O fora da cela unitária. As transições localizadas entre 5260 e 5270 eV ainda são observadas no espectro calculado a partir do *cluster* com raio igual a 3,6 Å, mas não são mais observadas no espectro XANES calculado com *cluster* de

raio igual a 3,2 Å, que envolve apenas as primeiras interações Ba-O. Assim, estas transições teriam origem nas ligações Ba-Ti ou Ba-Zr.

Figura 44 – Espectros XANES na borda L_{III} do Ba para a amostra PBZT20 calculados em função do raio do *cluster*.

4.1.6.3 Espectros XANES na borda L_{III} do átomo de zircônio

Com o objetivo obter informações sobre a estrutura local e eletrônica do átomo de Zr dos sistemas PLZT e PBZT, espectros XANES na borda L_{III} do Zr foram coletados e são respectivamente apresentados nas Figuras 45 e 46. Nestas Figuras, as duas transições na borda de absorção denominadas de *a* e *b* estão correlacionadas a transições eletrônicas de orbitais ocupados $2p$ do Zr para orbitais não-ocupados $4d$ do Zr, que são divididos em orbitais com simetrias *t* e *e* (120). Os picos identificados como *a* e *b* são relacionados a estados e_g e estados t_{2g} , respectivamente (121, 122). Em compostos óxidos, a intensidade relativa destas transições dependem fortemente do ambiente químico no entorno dos cátions Zr (120).

Como podem ser observadas na Figura 45, as transições *a* e *b* apresentam intensidades semelhantes sem alterações nos espectros no caso das composições de 0 a 15% at. La. Apenas no espectro XANES relativo à amostra PLZT21 é observado um aumento na intensidade da transição *b* em relação a da transição *a*. No trabalho de Zhang *et al.* (121), dedicado ao estudo do composto binário ZrO_2 - CeO_2 em diferentes concentrações de Zr, também foi observada

esta alteração de intensidade. De acordo com estes autores, a diferença nas intensidades entre estas duas transições ocorre quando o material apresenta uma estrutura com simetria cúbica, enquanto que as intensidades das transições *a* e *b* são semelhantes para espectros nas amostras que apresentam estrutura de simetria tetragonal (121). Este resultado estaria em bom acordo com o observado nos espectros XANES das amostras PLZT, pois, como mostram os resultados obtidos com a técnica de difração de raios X, apenas a amostra PLZT21 apresenta simetria cúbica, enquanto que todas as outras desta série apresentam simetria tetragonal à temperatura ambiente.

Em relação às amostras do sistema PBZT, como mostra a Figura 46, não é observada nenhuma alteração nas intensidades das transições *a* e *b* indicando que a estrutura é tetragonal localmente para todas as composições de Ba. Apesar dos resultados obtidos por difração de raios X mostrarem que a amostra PBZT50 apresenta simetria cúbica, não é verificada diferença na intensidade entre as transições *a* e *b* para esta composição, diferentemente do observado na amostra PLZT21. Alterações nos espectros XANES destas amostras são observadas apenas nas primeiras oscilações EXAFS com o aumento da substituição no sítio A. É possível observar o surgimento de um pico à medida que se aumenta a concentração de Ba na região entre 2240 e 2250 eV. Como pode ser visualizado nos espectros referentes ao sistema PLZT na Figura 45, este mesmo comportamento é verificado com o aumento da quantidade de La.

Figura 45 – Espectros XANES na borda L_{III} do Zr para as amostras PLZT.

Figura 46 - Espectros XANES na borda L_{III} do Zr para as amostras PBZT.

Visando identificar a origem destas transições nesses espectros XANES, foram calculados espectros teóricos por meio dos programas CRYSTALFFREV e FEFF8.2 (86, 119) utilizando dados cristalográficos obtidos por difração de raios X (seção 4.1.1) referentes à amostra PZT e variando o tamanho do *cluster*. Estes espectros calculados são mostrados na Figura 47.

Os cálculos dos espectros teóricos foram realizados usando *clusters* com raio igual a 1,7, 2,1, 2,4, 3,6, 4,1, 4,8 e 6,0 Å. O *cluster* com raio igual a 1,7 Å envolve apenas o primeiro átomo de O vizinho do átomo de Zr absorvedor, ao passo que os *clusters* com raio iguais a 2,1 e 2,4 Å envolvem a segunda (quatro átomos de O) e terceira (um átomo de O) coordenações de átomos de O. Além dos seis primeiros vizinhos, o *cluster* com raio igual a 3,6 Å engloba os primeiros vizinhos no sítio A (átomos de Pb), totalizando 14 átomos no entorno do átomo de Zr absorvedor. A primeira coordenação de átomos de Zr/Ti está inserida no *cluster* com raio igual a 4,1 Å, um total de 20 átomos ao redor do átomo absorvedor. O *cluster* com raio igual a 4,8 Å considera, além dos átomos incluídos no *cluster* de raio igual a 4,1 Å, seis coordenações de átomos de O, resultando num *cluster* de 48 átomos em torno do átomo de Zr absorvedor. Por fim, o *cluster* com raio igual a 6,0 Å soma na sequência ao *cluster* de raio igual a 4,8 Å mais duas camadas de átomos de Zr/Ti e mais duas camadas de átomos de O, num total de 72 átomos ao redor do átomo absorvedor.

Figura 47 - Espectros XANES na borda L_{III} do Zr para a amostra PZT calculados em função do raio do *cluster*.

Na Figura 47 é possível observar que o espectro calculado usando *cluster* com raio igual a 6,0 Å representa satisfatoriamente o espectro experimental relativo à amostra PZT. À medida que o tamanho do *cluster* é reduzido até o raio de 3,6 Å, as oscilações são mantidas com mudanças na intensidade. Nos espectros com *cluster* de raio inferior a 3,6 Å, a transição localizada entre 2235 e 2245 eV não é mais observada. Como dito anteriormente, o *cluster* com raio igual a 3,6 Å envolve os primeiros átomos de Pb, ao passo que o *cluster* com raio igual a 2,4 Å envolve apenas coordenações de átomos de O, indicando, portanto, que a transição localizada entre 2235 e 2245 eV teria origem nas interações Zr-Pb. Este resultado explicaria as mudanças nesta região do espectro com o aumento da concentração de La ou Ba observadas nos espectros experimentais relativos aos sistemas PLZT e PBZT, respectivamente. Assim, esta oscilação seria sensível a substituição no sítio A da estrutura perovskita nestes sistemas.

4.1.6.4 Espectros XANES na borda K do átomo de zircônio

Além do estudo da borda L_{III} do átomo de Zr, foram também coletados espectros XANES na borda K. Na Figura 48 são apresentados os espectros referentes às amostras PLZT5 e PLZT15 enquanto na Figura 49 são apresentados os espectros referentes às amostras

PBZT20 e PBZT40. Em ambas as Figuras é apresentando, a título de comparação, o espectro referente à amostra PZT, no qual são indicadas as transições *A*, *B* e *C*. Neste espectro, é observado uma transição na região de borda que é relacionado a transições do nível *1s* para o nível *4d* e é mais pronunciada em estruturas cujos sítios ocupados pela Zr são menos centro-simétricas (123). Os dois picos identificados como *A* e *B* após a borda de absorção são relacionados com transições de níveis *1s* para *5p* do Zr e estão presentes em espectros quando o átomo de Zr apresenta simetria octaédrica (123, 124).

Como pode ser observado na Figura 48, não há alteração significativa na região de pré-borda, cuja intensidade é relacionada com o deslocamento dos átomos de Zr em relação ao seu centro de simetria (125). Não são também observadas mudanças significativas no restante do espectro à medida que a quantidade de lantânio aumenta. Em relação à Figura 49, é possível constatar alterações mais significativas nos espectros XANES em função da concentração de Ba. Observa-se o alargamento da transição identificada como *A* e seu deslocamento para maiores valores de energia. No caso da transição identificada como *C*, observa-se um deslocamento para menores valores de energia e uma diminuição da à medida que a quantidade de Ba aumenta. Como já comentado anteriormente, estas alterações não são observadas nos espectros referentes ao sistema PLZT. No entanto, cabe ressaltar que a concentração de Ba é bem maior no sistema PBZT que no sistema PLZT podendo ser a alta quantidade de Ba responsável pelas alterações na configuração eletrônica no Zr.

Figura 48 - Espectros XANES na borda K do Zr para as amostras PLZT.

Figura 49 - Espectros XANES na borda K do Zr para as amostras PBZT.

Na Figura 50 são apresentados os espectros XANES teóricos na borda k do Zr calculados em função do valor do raio do *cluster* com o intuito de elucidar a origem das transições observadas. Da mesma forma ao que foi feito em relação aos cálculos realizados na borda L_{III} do Zr e utilizando os mesmos *clusters* por se tratar do mesmo átomo absorvedor e composição, os espectros foram obtidos por meio dos programas CRYSTALFFREV e FEFF8.2 (86, 119)

Comparando-se o espectro experimental da amostra PZT (Figuras 48 e 49) com o espectro calculado usando um *cluster* com raio de 6,0 Å, é possível constatar que o espectro calculado apresenta de forma satisfatória as transições observadas no espectro experimental. As diferenças são uma maior intensidade da região de pré-borda e a transição identificada nos espectros experimentais como A é menos perceptível. Não são observadas alterações significativas nos espectros calculados com raio do *cluster* entre 6,0 e 3,6 Å. Apenas no espectro com *cluster* de raio igual a 2,4 Å há uma diminuição na intensidade da transição identificada como C nos espectros experimentais. A diferença entre os *clusters* com raios iguais a 2,4 e 3,6 Å é que o *cluster* de raio igual a 2,4 Å envolve os átomos de O do octaedro ZrO₆, enquanto que o *cluster* com raio igual a 3,6 Å considera, além desses átomos de O, duas coordenações de átomos de Pb. Assim, a transição identificada como C seria relativa às interações Zr-Pb. Segundo Mountjoy *et al.* (123), esta transição é relacionada à interações Zr-Ba no caso do composto BaZrO₃. Portanto, alterações na transição C, como as observadas nos espectros na Figura 49 referentes ao sistema PBZT, estariam relacionadas com a substituição

no sítio ocupado pelo Pb. No caso específico do sistema PLZT, a dopagem das amostras analisadas nesta caracterização não é suficiente para causar estas mudanças.

Figura 50 - Espectros XANES na borda K do Zr para a amostra PZT calculados em função do raio do *cluster*.

4.1.6.5 Espectros EXAFS na borda K do átomo de zircônio

Visando caracterizar a estrutura a curta distância ao redor do átomo de zircônia, medidas do espectro EXAFS na borda K do átomo de Zr foram realizadas a temperatura ambiente. Diferentemente da borda K do Ti na qual as bordas L_{III} do Ba ou do La inviabiliza a simulação destes espectros para a obtenção de informações quantitativas, a análise destes espectros EXAFS permitirá a obtenção de informações estruturais qualitativas e quantitativas,

Os espectros EXAFS ($k\chi(k)$) e o módulo das transformadas de Fourier das funções $k^3\chi(k)$ relativos às amostras PLZT e PBZT são apresentados na Figura 51. É possível observar que, independente da concentração de La ou Ba, os espectros EXAFS apresentados nesta Figura são similares sendo a única diferença perceptível uma razão sinal/ruído nas amostras com maior quantidade de Pb. À medida que aumenta a concentração do substituinte, a razão sinal/ruído diminui.

Figura 51 – Espectros EXAFS na borda K do Zr e respectivas transformadas de Fourier para as amostras PLZT e PBZT.

No que tange a transformada de Fourier destes espectros, nota-se na Figura 51 que a transformada de Fourier relativa à amostra PZT é mais larga que aquelas referentes a amostras de composições substituídas por La ou Ba. Verificam-se também aumento na intensidade do primeiro pico e na região entre 3 e 4 Å com o aumento da concentração de La ou Ba, indicando que há mudança de estrutura nas primeiras coordenações ao redor do átomo de Zr.

Com o intuito de obter informações quantitativas dos espectros apresentados na Figura 51, foram calculados o espectro teórico e respectiva transformada de Fourier utilizando os programas CRYSTALFFREV e Roundmidnigh da plataforma de programas MAX (86) e o programa FEFF8.2 (119). Para a realização deste cálculo, foram utilizados os dados cristalográficos referentes à amostra PZT de forma semelhante ao cálculo dos espectros XANES nas bordas K e L_{III} . A comparação entre este espectro calculado e o experimental, assim como as respectivas transformadas de Fourier são apresentados na Figura 52.

A comparação entre os espectros e módulo das respectivas transformadas de Fourier na Figura 52 mostra que há um bom acordo entre o modelo baseado na estrutura obtida por

DRX e os dados experimentais. Apesar de haver uma diferença na amplitude do sinal EXAFS e na intensidade do módulo da transformada de Fourier principalmente no pico situado entre 3,0 e 3,5 Å, observa-se que a estrutura local ao redor do átomo de Zr foi obtida de forma satisfatória. Assim, a origem dos picos na transformada de Fourier pode ser determinada a partir dos valores de fase e amplitude referente a cada caminho que o fotoelétron percorre obtidos teoricamente. Em vista disso, constata-se que o pico no módulo da transformada de Fourier entre 1,0 e 2,0 Å corresponde a processo de difusão simples originado por três esferas de coordenação de átomos de O, sendo a primeira com um átomo, a segunda com quatro átomos em distâncias iguais e a terceira com um átomo, formando o octaedro ZrO_6 . Não foram observados processos de difusão múltipla nesta região. Tanto com o aumento da concentração de La ou de Ba, é possível verificar na Figura 51 que a intensidade deste pico aumenta. Como se espera que não ocorra uma mudança no número de vizinhos com o aumento da quantidade dos cátions substituintes, este aumento de intensidade em maiores concentrações de La ou Ba estaria relacionado a uma diminuição do grau de distorção do átomo de Zr.

Figura 52 – Espectros EXAFS e respectivas transformadas de Fourier experimentais e calculados a partir do programa FEFF8.2 (119).

Na região entre 2,0 e 4,5 Å no módulo da transformada de Fourier é observada a presença de um segundo pico. Toda esta região é formada pela contribuição dos espalhamentos simples das ligações Zr-Pb (duas coordenações), Zr-La/Ba (duas coordenações) e Zr-Ti/Zr (três coordenações), além dos espalhamentos múltiplos decorrentes das interações Zr-O-O, Zr-O-Zr, Zr-O-Zr-O, Zr-O-Pb, Zr-Ti-O e Zr-O-Ti-O. Nota-se que com o aumento da concentração de La ou de Ba, há um aumento na intensidade do pico, o que em

parte pode ser atribuído a uma diminuição na distorção estrutural de médio alcance ao redor do átomo de Zr e à substituição de Pb por La ou Ba.

De modo a obter informações quantitativas sobre a estrutura local ao redor do átomo de Zr, os espectros EXAFS referentes às amostras PLZT5, PLZT15, PBZT20 e PBZT40 foram simulados. A amostra PZT não teve seu espectro simulado em decorrência da baixa relação sinal/ruído. Foram simulados os espectros obtidos pela transformada de Fourier inversa da região entre 1,0 e 2,0 Å, a qual é relativa apenas às três primeiras coordenações Zr-O. A região que envolve as interações Zr-Pb, Zr-La/Ba e Zr-Ti/Zr não foi simulada devido ao grande número de processos de difusão múltipla com amplitude do sinal considerável, o que inviabilizaria um resultado satisfatório em razão do grande número de parâmetros ajustados.

A simulação dos espectros foi realizada usando o pacote de programas MAX e arquivos de fase e amplitude obtidos pelo programa FEFF8.2 a partir da estrutura cristalográfica obtida nos refinamentos Rietveld (86, 119). Assim, de acordo com os resultados obtidos por difrações de raios X, a primeira esfera ao redor do átomo de Zr é formada por três diferentes conjuntos de distâncias sendo duas delas formadas por um átomo de O na direção *c* (Zr-O_I e Zr-O_{III}) e uma ao longo do eixo *a-b* formada por quatro ligações Zr-O (Zr-O_{II}) que apresentam o mesmo comprimento devido à simetria da estrutura. No ajuste de todos os espectros EXAFS foi utilizado um modelo com estas três diferentes distâncias onde o número de coordenação foi mantido fixo (um em duas distâncias e quatro em outra). Os valores para o comprimento das ligações Zr-O (*R*) e para o fator de Debye-Waller (σ^2) foram deixados como variáveis livres. Para os três conjuntos de distâncias o valor de Debye-Waller foi mantido o mesmo pois neste caso trata-se de átomos do mesmo elemento. Desta forma, o número de parâmetros livres foi mantido menor que o número de pontos independentes (N_{ind}), os quais são definidos pela equação $N_{ind} = 2\Delta R \Delta k / \pi$ (onde ΔR é a largura do filtro no espaço *R* e Δk é o intervalo ajustado no espaço *k*).

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos com as simulações e as Figuras 53 e 54 apresentam respectivamente a comparação entre os dados experimentais e calculados para as amostras PLZT e PBZT. Nesta Tabela são apresentados os valores das distâncias interatômicas, valores de Debye-Waller, fator de qualidade obtido na simulação (QF) de cada espectro e o deslocamento do átomo de zircônio (δZ) em relação ao centro de simetria, o qual é determinado a partir do ponto médio entre as duas distâncias interatômicas Zr-O no eixo *c*. A título de comparação, também são apresentados os valores das distâncias interatômicas

(R_{DRX}) e o deslocamento do átomo de Zr em relação ao centro de simetria (δZ_{DRX}) obtidos pela técnica de difração de raios X e usados nos modelos teóricos das simulações.

Em relação aos valores apresentados na Tabela 7, observa-se que a distância das ligações Zr-O_{II} não sofre alterações com o aumento da concentração de La ou Ba. Também, dentro do erro experimental, não há diferenças na distância dessas ligações comparando-se o modelo cristalográfico usado como valores iniciais com os valores finais das simulações. Alterações são observadas nos valores obtidos para as distâncias interatômicas nas ligações Zr-O_I e Zr-O_{III}. Os valores para a distância Zr-O_I são semelhantes tanto entre as amostras PLZT quanto PBZT. No entanto, são menores quando comparados com os valores para Zr-O_I obtidos por difração de raios X para todas as amostras analisadas. Em relação aos valores da distância da ligação Zr-O_{III}, observa-se diferenças tanto entre as amostras PLZT ou PBZT como em comparação com os dados cristalográficos.

Tabela 7 – Valores de distâncias interatômicas (R), deslocamento do átomo de Zr (δZ), valor de Debye-Waller (σ^2) e fator de qualidade obtidos das simulações. A título de comparação, são exibidos valores de distâncias interatômicas (R_{DRX}) e deslocamento do átomo de Zr (δZ_{DRX}) obtidos por difração de raios X.

	Coordenação	R_{DRX} (Å)	δZ_{DRX} (Å)	R (Å)	δZ (Å)	σ^2 (Å ²)	QF
PZT	1 Zr-O _I	1,72(1)		-			
	4 Zr-O _{II}	2,02(1)	0,36(1)	-	-	-	-
	1 Zr-O _{III}	2,43(1)		-			
PLZT5	1 Zr-O _I	1,85(1)		1,76(2)			
	4 Zr-O _{II}	2,02(1)	0,21(1)	2,08(2)	0,15(7)	0,006(1)	1,24
	1 Zr-O _{III}	2,26(1)		2,05(7)			
PLZT15	1 Zr-O _I	1,98(1)		1,79(4)			
	4 Zr-O _{II}	2,03(1)	0,04(1)	2,03(3)	0,21(7)	0,005(1)	1,96
	1 Zr-O _{III}	2,07(1)		2,21(6)			
PBZT20	1 Zr-O _I	1,93(1)		1,81(5)			
	4 Zr-O _{II}	2,02(1)	0,13(1)	2,01(2)	0,34(9)	0,008(2)	1,55
	1 Zr-O _{III}	2,19(1)		2,50(7)			
PBZT40	1 Zr-O _I	1,99(2)		1,75(3)			
	4 Zr-O _{II}	2,03(2)	0,05(2)	2,09(4)	0,27(9)	0,007(2)	1,34
	1 Zr-O _{III}	2,09(2)		2,29(9)			

No que tange o deslocamento do átomo de Zr em relação ao centro de simetria, considerando o erro, os valores obtidos apresentam a mesma ordem de grandeza e não foi observada uma diferença significativa entre as amostras PLZT e PBZT. O fato de não haver mudanças significativas neste valor confirma o observado nos espectros XANES na mesma borda de absorção do Zr, em que a região de pré-borda, cuja intensidade está diretamente relacionada com o deslocamento do átomo de Zr, não apresenta mudanças para diferentes amostras. Estes valores obtidos nas simulações EXAFS são semelhantes aos obtidos para o deslocamento do átomo de Ti observados a partir dos espectros XANES na borda K deste elemento. No entanto, como mostrado anteriormente, com o aumento da concentração de La ou Ba os valores para o deslocamento do Ti diminuí, o que não é verificado no caso do átomo de Zr.

Figura 53 – Espectros EXAFS e respectivas transformadas de Fourier experimentais e simulados para as amostras PLZT.

Segundo Cao *et al.* (126), o deslocamento do átomo de Zr observado em um estudo do espectro EXAFS na borda K do Zr em amostras $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ é da ordem de 0,06 a 0,07 Å

dependendo da composição de Zr. Foram analisadas amostras sem substituição no sítio A da estrutura perovskita e estas amostras apresentam estrutura monoclínica ou romboédrica, não sendo [001] a direção de polarização como nas amostras PLZT e PBZT. Neste estudo, inicialmente foi usado um modelo cristalográfico no qual o deslocamento inicial seria de 0,37 Å, o qual não se mostrou adequado nas simulações dos espectros EXAFS neste trabalho, resultando num modelo final com o valor acima citado e em contraste com cálculos obtidos por DFT (126). Estes cálculos sugerem que o deslocamento do Zr em relação ao centro do octaedro deveria ser da ordem de 0,2 – 0,3 Å, valores em acordo com os mostrados na Tabela 7 obtidos a partir das simulações dos espectros EXAFS.

Figura 54 - Espectros EXAFS e respectivas transformadas de Fourier experimentais e simulados para as amostras PBZT.

Os valores para o deslocamento de Zr utilizados no modelo inicial da simulação dos dados de DRX variam de 0,21 a 0,04 Å para as amostras PLZT5 e PLZT15 e de 0,013 a 0,05 Å para as amostras PBZT20 e PBZT40. Cabe ressaltar que estes valores foram obtidos através

do refinamento pelo método de Rietveld, o qual não se pode distinguir a posição entre os átomos de Ti e Zr pois ambos ocupam o mesmo sítio. Além disso, como mostra a análise dos dados de difração de raios-X, com o aumento da concentração de La ou Ba ocorre uma transição de uma estrutura com simetria tetragonal para uma estrutura de simetria cúbica, o que explicaria esta diminuição no valor do deslocamento do Zr. Entretanto, apesar destes valores terem sido utilizados no modelo inicial das simulações, os resultados finais mostram que o deslocamento do Zr em relação ao centro de simetria é maior.

4.1.6.6 Espectros XANES na borda L_{III} do átomo de chumbo

Os espectros XANES na borda L_{III} do chumbo foram coletados pelo fato de ter sido mostrado na literatura que este átomo apresenta um papel fundamental nas propriedades ferroelétricas dos sistemas a base de chumbo (127). Assim, o estudo da estrutura no entorno deste átomo poderia fornecer informações que levariam a um melhor entendimento em relação às propriedades ferroelétricas.

Na Figura 55 é apresentado o espectro XANES normalizado da amostra PZT obtido na borda do L_{III} do Pb. Segundo Rao *et al.* (128), as oscilações no espectro XANES após a borda de absorção estariam relacionadas a transições entre estados $2p$ e estados nd preenchidos nos íons Pb^{2+} . A título de comparação, também são apresentados na Figura 55 os espectros XANES do $PbTiO_3$, que apresenta estrutura de simetria tetragonal e grupo espacial $P4mm$ (129), e do $PbZrO_3$, que apresenta estrutura de simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pbam$ (15). São observadas mudanças entre os espectros apresentados na Figura 55 conforme a variação da quantidade de Zr e Ti. À medida que átomos de Zr são incorporados à estrutura no lugar de átomos de Ti, a oscilação localizada em torno de 13125 eV no espectro PT tem a intensidade diminuída. Segundo Neves (5), esta oscilação tem origem principalmente nas ligações Pb-O.

Os espectros XANES na borda L_{III} do Pb para as séries de amostras PLZT e PBZT são respectivamente apresentados nas Figura 56 e Figura 57. Observa-se uma diminuição na intensidade das oscilações em função do aumento da concentração de La ou Ba indicando o aumento do grau de desordem na estrutura do PZT à medida que estes cátions vão sendo adicionados.

Figura 55 – Espectros XANES na borda L_{III} do átomo de Pb dos sistemas PT, PZT e PZ.

Ainda com relação à Figura 56, é observado o surgimento de uma oscilação indicada por uma seta para maiores concentrações de La. O aparecimento desta banda e o fato de sua intensidade ser dependente da quantidade de La já foi observado no sistema $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ (5). Este comportamento não é observado nos espectros do sistema PBZT apresentados na Figura 57.

Figura 56 – Espectros XANES na borda L_{III} do átomo de Pb de amostras do sistema PLZT.

Figura 57 – Espectros XANES na borda L_{III} do átomo de Pb de amostras do sistema PBZT.

4.1.6.7 Espectros EXAFS na borda L_{III} do átomo de chumbo

Os espectros EXAFS e suas respectivas transformadas de Fourier dos compostos PT, PZT e PZ são respectivamente apresentados na Figura 58 e na Figura 59. Observa-se na Figura 59 que a introdução de Zr na estrutura do PZ causa uma diminuição na intensidade da transformada de Fourier. Além disso, a região além de 3 Å apresenta uma forma diferente quando comparadas as transformadas de Fourier das amostras PT e PZT, ambas apresentando estrutura de simetria tetragonal. A transformada de Fourier da amostra PZ, que apresenta estrutura de simetria ortorrômbica, não possui semelhança com as demais amostras apresentadas na Figura 59, indicando maiores diferenças no arranjo atômico ao redor do átomo de Pb.

De modo a obter informações semi-qualitativas e quantitativas do espectro EXAFS da amostra PZT, foi realizada simulação deste espectro utilizando o programa FEFF8.2 e o pacote de programas MAX (86, 119). A simulação teve como origem um modelo cristalográfico obtido a partir do refinamento Rietveld do difratograma de raios X da amostra PZT. Inicialmente foram calculadas as funções de fase e amplitude a partir do programa FEFF8.2 usando os dados cristalográficos da amostra PZT. De acordo com esses dados, a região entre em torno de 1,5 e 3,5 Å na transformada de Fourier é relativa a processos de difusão simples decorrentes de três interações Pb-O e duas Pb-Ti/Zr, com quatro átomos cada uma. Neta região não é observada a presença de processos de difusão múltipla. A estrutura à

curta distância do átomo de Pb é detalhada na Tabela 8, onde também constam os valores das distâncias entre essas ligações. Assim, foi extraída a transformada de Fourier inversa deste intervalo e então simulada. Neste ajuste, o número de parâmetros livres foi mantido menor que o número de pontos independentes (N_{ind}). Em ambas as simulações, o número de coordenação (N_i) foi mantido fixo enquanto que as distâncias interatômicas (R_i) e os valores de Debye-Waller (σ^2_i) foram deixados como variáveis livres.

Figura 58 – Espectros EXAFS na borda L_{III} do Pb para as amostras PT, PZT e PZ.

Figura 59 – Transformada de Fourier na borda L_{III} do Pb para as amostras PT, PZT e PZ.

Tabela 8 – Distribuição de distâncias em torno do átomo de Pb.

N.º de vizinhos	Interações	Distância (Å)
4	Pb-O _I	2,55
4	Pb-O _{II}	2,89
4	Pb-O _{III}	3,26
4	Pb-Ti/Zr _I	3,40
4	Pb-Ti/Zr _{II}	3,63

Na Figura 60 são apresentados os espectros EXAFS experimental e simulado e as respectivas transformadas de Fourier para a amostra PZT. Os valores obtidos com essas simulações, tais como as distâncias interatômicas, os valores de Debye-Waller e o fator de qualidade na simulação, são exibidos nas Tabelas 9.

É possível verificar que a simulação apresenta resultado satisfatório, com o espectro simulado em bom acordo com o experimental, assim como um valor do fator de qualidade aceitável. Estes resultados indicam uma proximidade da estrutura calculada com o comportamento experimental. Em relação à transformada de Fourier, observa-se que a intensidade na região entre 1,0 e 2,0 Å é menor para os valores simulados em relação aos experimentais. Esta região está relacionada a efeitos de espalhamento simples da primeira coordenação de átomos de O ao redor do Pb. Portanto, o valor de Debye-Waller obtido na simulação para esta coordenação poderia estar superestimado. Este fato estaria relacionado com dificuldade na extração do espectro EXAFS, principalmente na determinação do polinômio utilizado na normalização do espectro EXAFS experimental.

Figura 60 – Espectros EXAFS e respectivas transformadas de Fourier experimentais e simulados para a amostra PZT

Tabela 9 – Resultados da simulação do espectro EXAFS da amostra PZT.

Interações	N_i	R_i (Å)	σ_i^2 (Å ²)
Pb-O _I	4	2,44(1)	0.033(4)
Pb-O _{II}	4	3,20(5)	0.016(1)
Pb-O _{III}	4	3,03(7)	0.016(1)
Pb-Ti _I	3	3,38(1)	0.016(1)
Pb-Zr _I	1	3,46(7)	0.016(1)
Pb-Ti _{II}	2	3,65(5)	0.016(1)
Pb-Zr _{II}	2	3,41(2)	0.016(1)
Fator de qualidade (QF) = 0,71			

Na Figura 61 e na Figura 62 é apresentada a evolução da transformada de Fourier dos espectros EXAFS à medida que aumentam a quantidade de lantânio e bário respectivamente.

Figura 61 – Transformada de Fourier na borda L_{III} do Pb para as amostras PLZT.

De acordo com a estrutura ao redor do átomo de Pb calculada a partir de modelo cristalográfico, o primeiro pico situado entre 1 e 2 Å é relativo às duas primeiras camadas de ligações Pb-O. O pico com maior amplitude nos gráficos de transformada de Fourier, localizado entre 2 e 3,3 Å, tem contribuições das outras primeiras ligações Pb-O e também das ligações Pb-Ti e Pb-Zr. Em 3,5 Å aparecem as contribuições referentes aos primeiros átomos de Pb e de La ou Ba na vizinhança do átomo absorvedor. Nota-se um baixo valor de amplitude nesta região, ou seja, essa contribuição é bem pequena ao espectro, apesar dos valores das

funções de fase e amplitude calculados indicarem uma amplitude maior. Uma baixa amplitude nesta região seria justificada por um grau de distorção maior que o esperado pelo modelo cristalográfico utilizado. Mesmo sendo a região decorrente de espalhamento simples por parte dos primeiros vizinhos do átomo de Pb, não é observada uma dependência à medida que a concentração de La ou Ba aumenta. Uma dependência em função da concentração destes cátions é verificada com a diminuição na intensidade do primeiro pico entre 1 e 2 Å, relativo às primeiras ligações Pb-O. Esta diminuição da intensidade está relacionada com o aumento do grau de desordem causado com a incorporação dos cátions La e Ba. Assim, o valor de Debye-Waller deve ter um aumento com a incorporação destes átomos substituintes.

Seguindo a mesma metodologia utilizada na simulação do espectro relativo à amostra PZT, os espectros extraídos a partir dos módulos da transformada de Fourier das amostras PLZT e PBZT foram simulados. Foi observado um bom acordo entre os espectros experimentais e calculados onde o fator de qualidade variou entre 0,28 a 1,52. Os valores de distância interatômica para cada ligação atômica são apresentados na Figura 63. Observa-se que não há variação na distância das ligações Pb-O com o aumento da concentração de La ou de Ba. Apenas há uma diminuição nas distâncias das interações Pb-Ti e Pb-Zr em amostras com maior concentração de La e no caso das amostras PBZT, há um aumento na distância das interações Pb-Ti_{II} e Pb-Zr_{II} em maiores concentrações de Ba.

Figura 62 – Transformada de Fourier na borda L_{III} do Pb para as amostras PBZT.

Figura 63 – Distâncias interatômicas obtidas nas simulações dos espectros referentes às amostras PLZT e PBZT.

Como apresentando anteriormente, à medida que se aumenta a concentração de La ou Ba, a estrutura do composto PZT vai se alterando, diminuindo gradativamente o grau de tetragonalidade devido a substituição no sítio A. Os resultados obtidos a partir dos refinamentos pelo método de Rietveld mostraram que nas composições de 21% at. de La e 50% at. de Ba é observada a estrutura de simetria cúbica de grupo espacial $Pm-3m$.

Diante destes resultados, também foi realizada uma simulação dos espectros destas duas composições utilizando nos cálculos dois modelos de estrutura cúbica. Estes modelos foram baseados nos dados estruturais obtidos nos refinamentos dos difratogramas de raios X de cada uma destas composições. Ambos os modelos são formados por três esferas de coordenação com o intuito de simular a região na transformada de Fourier referente aos dois primeiros picos, a mesma região simulada nos resultados mostrados anteriormente. A primeira coordenação é formada por 12 átomos de oxigênio, todos eles a uma distância do átomo de Pb absorvedor de 2,84 Å para a amostra PLZT21 e 2,87 Å para a amostra PBZT50. A segunda camada é formada por 5 átomos de Ti e a terceira por 3 átomos de Zr, sendo estas duas camadas à distância do átomo absorvedor de 3,48 Å para a amostra PLZT21 e 3,52 Å para a amostra PBZT50. Assim, como nas simulações anteriores, o número de coordenação (N_i) foi mantido fixo e as distâncias interatômicas (R_i) e os valores de Debye-Waller (σ_i^2) como variáveis livres. O valor de Debye-Waller foi calculado independentemente em cada camada. Na Figura 64 são respectivamente apresentados os espectros experimentais e teóricos referentes às amostras PLZT21 e PBZT50. Em relação à amostra PLZT21, a simulação utilizando a estrutura de simetria cúbica apresenta uma concordância razoável quando comparada aos dados experimentais. O fator de qualidade obtido na simulação é igual a 1,35.

Para a amostra PBZT50, a simulação do espectro EXAFS utilizando nos cálculos o modelo cúbico não é adequada, com resultado completamente diferente do espectro experimental. Como podem ser observados na Figura 64, os espectros não coincidem e em razão desta discrepância o fator de qualidade na simulação apresenta valor elevado: 11,58.

Figura 64 – Espectros EXAFS experimental e calculado a partir de estrutura de simetria cúbica para as amostras PLZT21 e PBZT50.

Na Figura 65 são apresentados respectivamente os espectros experimentais e calculados das amostras PLZT21 e PBZT50, usando o modelo cristalográfico com simetria tetragonal, o mesmo modelo usado nas simulações das outras amostras PLZT e PBZT. Nesta Figura, as simulações dos espectros apresentam bom grau de concordância em relação aos dados experimentais e um valor do fator de qualidade satisfatório, sendo 1,25 para a amostra PLZT21 e 0,33 para a amostra PBZT50. A Tabela 10 mostra a comparação entre os resultados obtidos por meio de simulação dos espectros EXAFS (simetria tetragonal) e os obtidos por difração de raios X (simetria cúbica) para as composições PLZT21 e PBZT50.

Assim, é possível verificar que as simulações utilizando um modelo com simetria tetragonal apresentam um melhor ajuste com os espectros experimentais das amostras PLZT21 e PBZT50 quando comparadas com as simulações calculadas a partir de modelo de simetria cúbica, principalmente em relação à amostra PBZT50. Portanto, uma diferença é observada se comparados os resultados de refinamento Rietveld obtidos com a técnica de difração de raios X com os resultados obtidos com as simulações dos espectros referentes à técnica de XAS. Ou seja, a técnica de difração de raios X, que fornece informações sobre a média da estrutura a longa distância, mostra que a estrutura das amostras PLZT21 e PBZT50 apresentam uma simetria cúbica, ao passo que a técnica de XAS, que sonda a estrutura a curta distância no entorno do átomo absorvedor, mostra que a estrutura destas amostras tem

simetria tetragonal. Este resultado é coerente com o fato de que, mesmo em se tratando de amostras com comportamento relaxor, não se espera que seja observada uma estrutura puramente cúbica. Neste caso, não haveria deslocamento do átomo ocupando o centro do octaedro BO_6 em razão da simetria do celda, resultando numa estrutura paraelétrica.

Tabela 10 - comparação entre os resultados obtidos por meio de simulação dos espectros EXAFS (simetria tetragonal) e os obtidos por difração de raios X (simetria cúbica) para as composições PLZT21 e PBZT50.

PLZT21				
Simetria	i	Interações	N_i	R_i (Å)
Tetragonal	1	Pb-O _I	4	2,54(2)
	2	Pb-O _{II}	4	2,87(3)
	3	Pb-O _{III}	4	3,34(4)
	4	Pb-Ti _I	3	3,38(8)
	5	Pb-Zr _I	1	3,12(9)
	6	Pb-Ti _{II}	2	3,40(8)
	7	Pb-Zr _{II}	2	3,49(6)
Cúbica	1	Pb-O _I	12	2,84(2)
	2	Pb-Ti _I	5	3,48(1)
	3	Pb-Zr _I	3	3,48(2)
PBZT50				
Simetria	i	Interações	N_i	R_i (Å)
Tetragonal	1	Pb-O _I	4	2,54(1)
	2	Pb-O _{II}	4	2,88(2)
	3	Pb-O _{III}	4	3,29(2)
	4	Pb-Ti _I	3	3,33(2)
	5	Pb-Zr _I	1	3,41(7)
	6	Pb-Ti _{II}	2	3,67(4)
	7	Pb-Zr _{II}	2	3,65(5)
Cúbica	1	Pb-O _I	12	2,87(5)
	2	Pb-Ti _I	5	3,52(1)
	3	Pb-Zr _I	3	3,52(1)

Figura 65 – Espectros EXAFS experimental e calculado a partir de estrutura de simetria tetragonal para as amostras PLZT21 e PBZT50.

Foram também coletados espectros EXAFS acima da temperatura ambiente. Em razão da razão sinal/ruído ser muito baixa, estes espectros não foram simulados. Essas medidas foram realizadas em temperaturas acima à temperatura de máximo da curva de permissividade dielétrica (T_m) determinada na caracterização dielétrica, onde a estrutura das composições analisadas apresenta uma simetria cúbica de acordo com os dados de difração de raios X em função da temperatura. Os espectros EXAFS foram coletados para as amostras de composição PZT, PLZT12, PLZT15 e PBZT30 nas temperaturas de 500, 300, 252 e 300 °C, respectivamente. Como não foi possível a simulação destes espectros, foram calculados os espectros teóricos usando dados cristalográficos de simetria tetragonal obtidos por difração de raios X em temperatura ambiente e parâmetros de rede de simetria cúbica calculados na caracterização por difração de raios X em função da temperatura. O módulo da transformada de Fourier dos espectros experimentais e calculados com as duas simetrias são apresentados na Figura 66 para cada amostra analisada.

É possível verificar que ocorre um melhor acordo entre as curvas experimentais e os obtidos a partir do modelo tetragonal. Os dois picos entre 1,0 e 3,3 Å estão presentes neste modelo teórico havendo apenas diferenças na posição e na amplitude. As diferenças na posição poderiam estar relacionadas a um menor grau de tetragonalidade que o previsto no modelo, pois os valores de distância são menores que os calculados. Em relação à amplitude, esta diferença ocorre pelo fato de que fatores térmicos não foram incluídos nos cálculos.

A respeito das transformada de Fourier calculadas usando simetria cúbica, constata-se que não há uma semelhança com os dados experimentais. Observa-se apenas um pico no intervalo 1,0-3,3 Å e o valor da amplitude é muito maior que os valores observados experimentalmente. Assim, esses resultados indicariam que acima de T_m a estrutura a curta

distância apresentaria simetria tetragonal, e não cúbica como observado na caracterização por difração de raios X.

Figura 66 – Módulos da transformada de Fourier experimentais e calculados usando modelos de simetria tetragonal e cúbica para amostras PLZT e PBZT em temperaturas acima de T_m .

Este tipo de diferença referente ao tipo de simetria obtido por diferentes técnicas de caracterização também foi observado por outros autores. Sicron *et al.* relatam também a observação de resultados coerentes com uma simetria cúbica por meio da técnica de DRX e simetria tetragonal por meio da técnica de XAS no composto PbTiO_3 (130). Neste trabalho, a estrutura deste composto foi caracterizada na fase paraelétrica e os dados obtidos por espectroscopia de absorção de raios X analisando as bordas de Ti e Pb mostraram um deslocamento da posição ideal do átomo de Ti acima de T_C , enquanto que o átomo de Ti ocuparia a posição ideal na análise por difração de raios X. Teslic e Egami (131, 132) também verificam uma discrepância quando os resultados de duas técnicas são confrontados. Segundo estes autores, há um ligeiro desvio local da periodicidade da rede e de um desordenamento

químico local nos compostos $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ analisados pelas técnicas de difração de raios X e espalhamento de nêutrons.

O aparente desacordo entre os resultados dessas duas técnicas pode ser explicado em razão o nível de distância de desordem que estas técnicas podem detectar. Na espectroscopia de absorção de raios X, o processo físico de absorção envolvido é da ordem de 10^{-15} s (5). Este tempo é menor que a escala de tempo em que o sistema muda, possibilitando observar processos de desordem dinâmica e rápida (5). Em relação à técnica de difração de raios X, a impossibilidade de se observar as distorções em nível local ocorre em razão do modelo estrutural utilizado nos refinamentos, um modelo periódico no qual distorções locais não são consideradas. Em razão disso, a técnica de XAS permite uma melhor visualização das distorções em nível local que a técnica de difração de raios X.

4.1.6.8 Espectros XANES na borda L_{III} do átomo de titânio

Tem sido mostrado na literatura que a análise do espectro de absorção em bordas de baixa energia ou de elementos de baixo número atômico pode fornecer informações a respeito da ordem local e sobre a estrutura eletrônica de diferentes materiais (133-137). Essas estruturas de absorção em baixa energia são muito suscetíveis à variação estrutural introduzida pela substituição de certos elementos no material (138-140). Por exemplo, cálculos teóricos de densidade de estados (DOS) mostram que a estabilidade ferroelétrica do PbTiO_3 é afetada pela configuração dos estados de hibridização $3d$ do titânio e $2p$ do oxigênio, juntamente com as ligações covalentes entre os átomos de Pb e O (127). Os espectros XANES na borda K do O neste mesmo composto foram interpretados em termos de hibridização entre os orbitais $2p$ do O com $3d$ do Ti e $2p$ do O com $6p$ do Pb (136). Assim, a análise destes espectros em baixa energia pode ser importante no que diz respeito à obtenção de informações que elucidariam aspectos sobre a ferroeletricidade de certos materiais.

Em vista disso, foram realizadas medidas de espectros XANES na borda L_{III} do Ti para as amostras PLZT e PBZT, os quais são apresentados na Figura 67. A título de comparação, também é apresentado o espectro relativo ao composto PbTiO_3 . Nesta Figura também é apresentada em detalhe a região do espectro entre 459 e 462 eV para os dois sistemas.

Figura 67 – Espectros XANES na borda L_{III} do Ti para as amostras PLZT e PBZT. Em detalhe é mostrada a região referente à transição D.

Nos espectros apresentados na Figura 67, os picos denominados como *A* e *B* são relacionados com transições normalmente proibidas em acoplamento tipo LS (acoplamento spin-órbita), mas torna-se permitida devido a interações multipolares do tipo *pd* (138). Os picos denominados *C* e *D* decorrem do fato de que na borda L_{III} a banda $3d$ se separa nas duas sub-bandas t_{2g} (pico *C*) e e_g (pico *D*) (141). No espectro referente à amostra $PbTiO_3$, o região denominada *D* está separada em dois picos em razão da separação dos estados e_g (141). Estes estados e_g consistem nos orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$, que correspondem a ligações com os primeiros vizinhos O e fornecem informações sobre o desvio do átomo de Ti em relação a uma simetria octaédrica (141). É possível notar que a separação entre os orbitais e_g é menos evidente quando é adicionado Zr à estrutura do $PbTiO_3$ e, como é apresentado em detalhes da Figura 67, tende a diminuir com o aumento da concentração de La ou Ba. Assim, o grau de distorção do octaedro TiO_6 estaria diminuindo com o aumento da concentração dos átomos

substituintes, em bom acordo com os resultados obtidos a partir da análise de espectros XANES na borda K do Ti mostrados anteriormente.

De acordo com Jan *et al.* (137), a observação similar no espectro XANES na borda L_{III} do Ti no composto $Pb_{0,60}Ca_{0,40}TiO_3$ é decorrente do fato de que átomos de Ti estariam deslocados do centro do octaedro. Estes pesquisadores mostram que à medida que aumenta a quantidade de Ca no composto, a separação entre os estados desaparece, o que estaria relacionado com a diminuição do deslocamento do Ti em relação ao centro de simetria (137). No espectro XANES do composto $SrTiO_3$ não é observada esta separação entre esses estados, sendo o pico denominado como *D* podendo ser ajustado com uma função gaussiana simples (5). Neste composto, o átomo de Ti ocupa praticamente o centro do octaedro, explicando, portanto, a não existência de desdobramento dos estados e_g (5). Este ajuste por apenas um pico não é possível de ser realizado na mesma região dos espectros experimentais mostrados na Figura 67, mesmo para as composições com maior concentração de La ou Ba. Para estas amostras, o pico indicado como *D* é largo e assimétrico, indicando que, apesar de a distorção no sítio do Ti ser menor em relação ao $PbTiO_3$ ou à amostra PZT, a simetria de um octaedro sem deslocamento em relação ao centro de simetria como para o $SrTiO_3$ não é observada. Esta observação esta em bom acordo com os dados obtidos na borda K do átomo de titânio.

4.1.6.9 Espectros XANES na borda K do átomo de oxigênio

Alguns trabalhos na literatura têm mostrado que as propriedades eletrônicas dos átomos de oxigênio podem fornecer informações em relação à estabilidade ferroelétrica do material (127, 137). Visando inferir a respeito destas características nos sistemas PLZT e PBZT, espectros XANES na borda K do oxigênio foram medidos e são apresentados na Figura 68. De modo a investigar a influência da adição da zircônia nestes compostos, são também apresentados na Figura 68 os espectros XANES dos compostos $PbTiO_3$, $PbZr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$ (PZT65/35) e o composto PZT analisado na presente tese cuja composição é $PbZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$ (PZT40/60).

Os picos observados no espectro XANES na borda K do O tem origem nas transições do estado $1s$ do O para estados desocupados $2p$ do O, que estão hibridizados com a banda $3d$ relativamente estreita e a banda $4sp$ relativamente larga do Ti, estados $4d$ do Zr, estados $6sp$

do Pb e estados $5d$ do Ba (136, 142, 143). As transições nomeadas como *A* e *C* no espectro do composto PbTiO_3 na Figura 68 são atribuídas a estados hibridizados entre $2p$ do O e $3d$ do Ti, ao passo que a transição denominada como *B* está relacionada a estados hibridizados entre $2p$ do O e $6s$ do Pb (143). A transição denominada como *D*, a qual não é perceptível no espectro do composto PbTiO_3 , é decorrente de hibridização de estados $2p$ do O com estados $3d$ do Ti, $4d$ do Zr e $5d$ do Ba (142). As transições observadas na região entre 540 e 555 eV são originadas da hibridização de estados $2p$ do O com estados $4spdf$ do Ti, $6s/5d4d$ do Pb e $4spdf$ do Zr (142).

Figura 68 – Espectros XANES na borda K do O para os compostos PbTiO_3 , PZT40/60 e PZT65/35 e para os sistemas PLZT e PBZT.

Como mostra a Figura 68, à medida que aumenta a concentração de Zr ao PbTiO_3 , ocorre uma diminuição na intensidade das transições *A* e *C*. Como comentado anteriormente, estas transições são relativas à hibridização entre estados $2p$ do O e $3d$ do Ti, a adição de Zr

levaria a uma redução do número de estados não ocupados $2p$ do O – $3d$ do Ti (143). Em relação à transição D , o fato de ser decorrente de hibridização de estados $2p$ do O com $4d$ do Zr (142) explica sua presença apenas nos espectros das amostras contendo Zr. A baixa intensidade desta transição em relação às transições A e C está relacionada ao fato de que a hibridização entre estados p do O com estado d do Zr ser mais fraca que entre estados p do O com d do Ti (144). Não são observadas alterações na intensidade na transição B com o aumento da concentração de Zr.

Nos espectros referentes ao sistema PLZT, a transição B sofre uma redução na intensidade com o aumento da concentração de La, enquanto que as transições A , C e D não apresentam alterações significativas. Observa-se também uma redução na largura da transição na região entre 540 e 545 eV e redução na intensidade do pico entre 547 e 553 eV, alterações que estariam relacionadas com a diminuição da hibridização de estados $2p$ do O com estados $4spdf$ do Ti, $6s/5d4d$ do Pb ou $4spd$ do Zr (142). Estas alterações também são observadas nos espectros referentes ao sistema PBZT na Figura 68 e também nos sistemas $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ e $Pb_{1-x}Ba_xZr_{0,65}Ti_{0,35}O_3$ (142, 145). Com o aumento da concentração de Ba, é observado um aumento gradativo na intensidade da transição D , o que sugere o aumento do número de estados não ocupados $2p$ do O – $5d$ do Ba (142, 143).

Em um estudo dos estados $2p$ do O hibridizados com estados $3d$ do Ti, $6sp$ do Pb e $5d$ do Ba nos compostos $Pb_xSr_{1-x}TiO_3$ e $Pb_xBa_{1-x}TiO_3$ (143), Jan *et al.* observaram que a transição referente a estados hibridizados $2p$ do O – $6sp$ do Pb diminui a intensidade com o aumento da concentração de Sr. Estes autores explicam esta diminuição na hibridização destes estados pelo fato do Sr (0,95) é menos eletronegativo que o Pb (2,33), o que causaria uma transferência de carga do Sr para o Pb. Esta transferência reduziria a carga positiva do Pb, diminuindo seu potencial de Coulomb atrativo e reduzindo a hibridização entre estados $2p$ do O e $6sp$ do Pb (143). Assim, seguindo esta análise, La e Ba também apresentam menor eletronegatividade que o Pb (1,1 e 0,89, respectivamente), que poderia, portanto, explicar a redução na hibridização entre os estados $2p$ do O e $6sp$ do Pb. Em relação à adição de Zr ao composto $PbTiO_3$, a eletronegatividade do Zr (1,33) é menor que do Ti (1,54), explicando a diminuição na intensidade das transições A e C (hibridização entre $2p$ do O – $3d$ do Ti) e o aumento na intensidade da transição D (hibridização entre $2p$ do O – $4d$ do Zr).

Miyazawa *et al.* (127) estudaram a relação entre os metais de transição presentes no sítio B e a ferroeletricidade de uma série de perovskitas tipo ABO_3 com $A = Pb, Ba$ e K e com $B = Ti, Zr, Nb, Hf$ e Ta . Eles constataram que a hibridização entre estados $6p$ do Pb e $2p$ do O

é crucial para grande deslocamento e alto grau de ferroeletricidade observado no PbTiO_3 . De acordo com Cohen (113), os estados hibridizados entre Pb e O conduzem a uma grande deformação que estabiliza a fase tetragonal.

Assim, a redução no grau de hibridização entre os estados $2p$ do O com $6sp$ do Pb poderia estar associada às alterações no comportamento ferroelétrico dos compostos PLZT e PBZT. À medida em que se aumenta a concentração de La ou Ba ao PZT, é observada redução na hibridização entre os estados $2p$ do O e $6sp$ do Pb com. Um comportamento ferroelétrico relaxor é observado nas amostras analisadas neste trabalho contendo altas concentrações de lantânio e bário. Em relação à adição de Zr ao PbTiO_3 , não é, por exemplo, observado comportamento relaxor no sistema $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ independentemente da concentração (5). Como mostram os espectros XANES na borda K do O, não são observadas alterações que poderiam ser atribuídas mudanças no estado de hibridização entre $2p$ do O e $6sp$ do Pb em função da concentração de Zr. Diferentemente do sistema $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, o sistema $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ apresenta comportamento relaxor dependendo da concentração de Zr (117). No entanto, as interações entre os átomos de Ba e O no BaTiO_3 são completamente iônicas, não havendo hibridização entre estados destes átomos (113).

4.1.7 Caracterização por espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman tem sido muito utilizada na investigação da estrutura à média distância em processos de transição de fase em materiais ferroelétricos e mais recentemente, no estudo da formação de nanodomínios ferroelétricos em materiais ferroelétricos relaxores (117). Neste trabalho, esta técnica foi empregada com o objetivo de estudar o processo de transição de fase e formação de regiões nanopolares nas amostras relaxoras nos sistemas PLZT e PBZT.

O grupo pontual na estrutura cúbica do PbTiO_3 em altas temperaturas é o $m\bar{3}m$, que é o mesmo grupo pontual no sistema $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. Assim, $3n - 3 = 12$ modos ópticos existem em longos comprimentos de onda como representação irreduzível $3T_{1u} + T_{2u}$ (146). Os modos triplamente degenerados T_{2u} são chamados *silent mode* por que são inativos em Raman e infravermelho. Os três modos T_{1u} são triplamente degenerados e ativos em Raman e inativos em infravermelho. Na fase tetragonal com grupo pontual $4mm$ o modo T_{1u} se transforma em

$A(z) + E(x,y)$, os quais são ativos em Raman e infravermelho. O *silent mode* T_{2u} se transforma em $B_1 + E$ e não são ativos em infravermelho mas são ativos em Raman. No caso de amostras cerâmicas de PbTiO_3 , todos os modos Raman podem ser observados na fase tetragonal, ao passo que deveriam desaparecer na fase cúbica em mais altas temperaturas de acordo com as regras de seleção (146).

Na Figura 69 são apresentados os espectros Raman das amostras PLZT e PBZT à temperatura ambiente em função da concentração de La e Ba. Os espectros tiveram seus respectivos modos identificados de acordo com os espectros Raman da fase PbTiO_3 a temperatura ambiente (88). O modo $E(TO_1)$, que apresenta menor frequência nos espectros Raman relativos a fase PbTiO_3 , está amortecido nos espectros dos compostos PLZT e PBZT e não é detectável devido à baixa resolução em baixas frequências. Este modo é decorrente do deslocamento dos átomos de Ti e O na em relação aos átomos de Pb e seu amortecimento está diretamente ligado com o grau de tetragonalidade da estrutura (147). Tem sido também mostrado que este modo sofre amortecimento com a diminuição do grau de tetragonalidade causada pela adição de Zr ou La à estrutura do PbTiO_3 ou a redução do tamanho de partícula para escala nanométrica (4, 147).

Com o aumento da concentração de La ou Ba, são observadas alterações nos espectros Raman, como por exemplo diminuição na intensidade e mudança na frequência, indicando mudanças da estrutura à média distância. À medida que a quantidade de La aumenta na estrutura do PZT, observa-se que a intensidade do modo identificado como $A_1(TO_1)$ diminuí. Este comportamento não é observado nos espectros referentes ao sistema PBZT. Este modo tem como origem o movimento dos átomos de Ti e O em relação ao Pb na direção oposta ao observado no modo $E(TO_1)$ e, de acordo com Frantti *et al.*, mudanças na intensidade deste modo estariam relacionadas com alterações na polarização na estrutura (88). O fato desta diminuição na intensidade não ser observada no sistema PBZT teria uma correlação com a influência das vacâncias de Pb causadas pela adição de La na estrutura. Outra alteração presente nos espectros PLZT e não observada nos espectro relativos ao sistema PBZT é o surgimento de uma banda em torno de 640 cm^{-1} principalmente em maiores concentrações de La. Segundo Buixaderas *et al.*, as vacâncias originadas pela adição de La à estrutura do PZT poderiam afetar localmente as vibrações dos átomos de oxigênio no entorno do octaedro em altas frequências devido a repulsão de carga pela ausência de carga positiva em seu entorno (148).

Figura 69 – Espectros Raman para amostras dos sistemas PLZT e PBZT.

Diferentemente das outras composições analisadas, como mostraram os resultados obtidos por difração de raios X, as amostras PLZT21 e PBZT50 apresentam estrutura cúbica de grupo espacial $Pm-3m$ em temperatura ambiente. No entanto, como mostra a Figura 69, são observados os modos Raman nos espectros destas amostras, em desacordo com as regras de seleção (146).

Foram também medidos espectros Raman em diferentes temperaturas visando acompanhar mudanças estruturais no processo de transição de fase. Na Figura 70 são apresentados os espectros medidos em temperaturas inferiores e superiores à T_m observada na caracterização dielétrica para as amostras PZT, PLZT12, PLZT15, PLZT21, PBZT30 e

PBZT50. Com o aumento da temperatura, são observadas mudanças na intensidade e na frequência dos modos indicando a ocorrência de mudanças estruturais mesmo para as amostras PLZT15, PLZT21 e PBZT50 que são classificadas como materiais relaxores e que, portanto, não seria esperada a observação de bandas.

Figura 70 – Espectros Raman para amostras PZT, PLZT12, PLZT15, PLZT21, PBZT30 e PBZT50 em diferentes temperaturas.

Como mostraram os resultados obtidos com a técnica de difração de raios X, todas as composições apresentadas na Figura 70 apresentam estrutura cúbica acima de 420 °C para a amostra PZT, 150 °C para a amostra PLZT12, 50 °C para a amostra PLZT15, 166 °C para a amostra PBZT30 e em todas as temperaturas medidas para as amostras PLZT21 e PBZT50. A observação de espalhamento Raman em estruturas perovskitas apresentando uma fase cúbica tem sido atribuída à quebra na simetria translacional em nanoregiões (148). Esta ruptura na simetria é coerente com os resultados obtidos por espectroscopia de absorção de raios X obtidos neste trabalho. Por meio das medidas na borda L_{III} do chumbo foi mostrado que uma estrutura local de simetria cúbica não é compatível com a estrutura local observada para as amostras PLZT21 e PBZT50 em temperatura ambiente e em temperaturas acima de T_m para as composições PZT, PLZT12, PLZT15 e PBZT30. El Marssi *et al.* atribuem a presença de modos Raman na fase cúbica do PLZT 12/40/60 e do PLZT 9/40/60 a flutuações na polarização de regiões nanopolares (149). Entretanto, modos Raman são observados em espectros medidos em 450 °C para todas as amostras na Figura 70. Não é esperada a formação de nanoregiões polares nesta temperatura pois é superior a temperatura de Burns (T_B) de cada composição (6).

A existência de modos Raman em simetria cúbica também tem sido relacionada a deslocamento dos átomos de Pb, Zr e Ti do seu centro de simetria dos respectivos sítios (148). Segundo Buixaderas *et al.* (148), se os átomos de Zr e Ti apresentarem deslocamento em relação ao centro do octaedro na fase cúbica semelhante ao que é observado para o Ti a temperatura ambiente (0,3 Å) em sistemas PZT ricos em Ti, seriam observados ao menos sete modos ativos no infravermelho e dez modos ativos em Raman. Um deslocamento desta ordem foi observado para a amostra PLZT21, onde de acordo com a análise dos espectros XANES na borda K do Ti, o deslocamento deste átomo nesta composição é em torno de 0,28 Å. No entanto, Itié *et al.* mostraram que somente o deslocamento do centro de simetria não é suficiente para explicar a existência dos modos Raman na fase cúbica e poderia ser explicada em termos de anarmonicidade das vibrações na rede que poderiam induzir uma atividade Raman (150).

Na Figura 71 são apresentados os valores de intensidade integrada do modo $E(TO_3)$ em função da temperatura para as amostras PLZT12, PLZT15, PLZT21, PBZT30 e PBZT50. Para as amostras PLZT15, PLZT21 e PBZT50, os valores de intensidade aumentam em menores temperaturas até um determinado valor e permanecem constante. Este tipo de comportamento foi observado em outras amostras relaxoras como a PLZT 9/65/35, e foi

atribuído a um processo de “congelamento” das regiões nanopolares onde estaria acontecendo uma estabilização no processo de correlação dos nanodomínios (149). A partir desta temperatura onde os valores de intensidade tendem a se manter constantes, não seria mais observado um aumento no tamanho de correlação dos nanodomínios (149). Este comportamento não é observado para as amostras PLZT12 e PBZT30, cujos valores de intensidade apenas aumentam mesmo em menores temperaturas. A ausência de um platô nos valores de intensidade para estas amostras é devido ao fato de que, como mostrado na seção 4.1.2, características relaxoras não são mantidas em temperaturas abaixo de T_m , havendo a transição para um estado ferroelétrico norma, ou seja, de uma estrutura de nanodomínios para microdomínios polares (6).

Figura 71 – Intensidade integrada do modo $E(TO_3)$ para amostras PLZT e PBZT em função da temperatura.

4.2. Amostras cerâmicas PLZT e PBZT nanoestruturadas

4.2.1 Caracterização por difração de raios-X

De modo a analisar a estrutura das amostras cerâmicas nanoestruturadas, a técnica de difração de raios X foi utilizada na caracterização das amostras sinterizadas por SPS e seus

respectivos pós precursores. Nas Figuras 72, 73 e 74 são apresentados os difratogramas dos pós precursores, das amostras cerâmicas sinterizadas por SPS e, a título de comparação, das amostras sinterizadas via método convencional para as composições PZT, PLZT11 e PBZT10, respectivamente. Como já foi apresentado na seção 4.1.1, no difratograma referente à amostra PZT sinterizada convencionalmente não é observada a presença de fases espúrias, apenas a fase característica do $\text{PbZr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ (PZT), que segundo a literatura é indexada como uma estrutura tetragonal de grupo espacial $P4mm$ (78). É possível verificar na Figura 72 que o pó precursor da amostra PZT preparado pelo método de precursores poliméricos (PZT_PP) cristaliza completamente sem a presença de fases espúrias. Comparando-se com a amostra PZT sinterizada convencionalmente (PZT_CS), verifica-se que o grau de tetragonalidade é menor a partir da sobreposição de alguns dos picos de difração. Além disso, os picos de difração apresentam um aumento da largura à meia-altura, característico de amostras com tamanho de grão nanométrico. Em relação ao difratograma referente à amostra PZT sinterizada por SPS (PZT_SPS), verifica-se também que não ocorreu a formação de fases espúrias após o processo de sinterização e que, a partir da observação da sobreposição dos picos, o grau de tetragonalidade é menor comparada com a amostra PZT_CS.

Um comportamento semelhante foi verificado nas Figuras 73 e 74 para as amostras PLZT e PBZT. Contudo, o difratograma relativo ao pó precursor de composição PLZT11 apresenta uma fase identificada como de simetria cúbica, a qual está indexada na Figura 73 no difratograma referente à amostra PLZT11_PP. O difratograma da cerâmica sinterizada por SPS de mesma composição também apresenta esta fase com simetria cúbica, diferentemente da amostra PLZT11_CS. O difratograma referente ao pó precursor de composição PBZT10 foi também indexado como cúbico, no entanto, após o processo de sinterização por SPS, observa-se uma estrutura tetragonal. Assim, tanto para a amostra sinterizada convencionalmente como para a amostra sinterizada por SPS, é possível notar que o grau de tetragonalidade para a composição PBZT10 é maior que para a amostra de composição PLZT11. Como já discutido anteriormente, isto se deve ao fato de que a substituição é heterovalente para o caso da incorporação de La, onde os íons La^{3+} substituem os íons Pb^{2+} e para manter a neutralidade há a formação de vacâncias de Pb, neutralizando o desequilíbrio de cargas. Na situação onde a substituição é homovalente, onde os íons Ba^{2+} substituem os íons Pb^{2+} , não há formação de vacância de Pb, mas ainda assim são detectadas alterações na estrutura cristalográfica do PZT. Estas alterações são atribuídas a distorções ocasionadas pelas diferenças de massa, estrutura eletrônica e raio atômico entre os átomos de Pb e Ba.

Figura 72 - Difratomogramas do pó precursor nanocristalino PZT (PZT_PP), da amostra sinterizada por SPS (PZT_SPS) e sinterizada convencionalmente (PZT_CS).

Figura 73 – Difratomogramas do pó precursor nanocristalino PLZT11 (PLZT11_PP), da amostra sinterizada por SPS (PLZT11_SPS) e sinterizada convencionalmente (PLZT11_CS).

Na Tabela 11 são apresentados os valores dos parâmetros de rede, razão c/a e fatores de qualidade obtidos por refinamento Rietveld para as amostras PZT, PLZT11 e PBZT10. São também apresentados os valores de tamanho de cristalito calculados por meio da equação de Scherrer a partir do pico referente ao plano de difração (111) nos difratogramas destas amostras (151). Os valores de tamanho de cristalito para as amostras sinterizadas

convencionalmente não foram calculados em razão de que é esperado que estes valores sejam superiores a 300 nm, estando acima do limite de precisão possibilitado pela equação de Scherrer (151). É possível verificar que nas amostras de composição PLZT11 e PBZT10 os valores de tamanho de cristalito para os pós precursores são de mesma ordem de grandeza dos valores observados nas amostras sinterizadas por SPS e situam entre 22 e 27 nm. Em relação à amostra PZT, esta diferença é maior, com valores iguais a 26 e 38 nm para as amostras PZT_PP e PZTSPS, respectivamente.

Figura 74 - Difratomogramas do pó precursor nanocristalino PBZT10 (PBZT10_PP), da amostra sinterizada por SPS (PBZT10_SPS) e sinterizada convencionalmente (PBZT10_CS).

Como se observa na Tabela 11, os resultados de refinamento Rietveld mostram que para a composição PZT o grau de tetragonalidade é menor para o pó precursor e maior para a amostra sinterizada convencionalmente. Para esta composição, todos os difratogramas foram refinados usando um modelo tetragonal de grupo espacial $P4mm$ (78). Para a composição de PLZT11, não foi possível refinar como uma estrutura tetragonal os difratogramas das amostras PLZT11_PP e PLZT11_SPS. Neste caso, foi utilizado um modelo de estrutura cúbica de simetria cúbica $Pm-3m$ (79) cujos resultados dos refinamentos apresentaram uma melhor convergência que com o modelo tetragonal. Como já discutido anteriormente, a incorporação de átomos de La promove distorções na estrutura cristalina; entretanto, não o bastante para causar uma mudança de fase para uma estrutura cúbica para a amostra PLZT11_CS. Em relação à composição PBZT10, apenas a amostra PBZT10_PP é refinada com estrutura cúbica, ao passo que as amostras PBZT10_SPS e PBZT10_CS são refinadas como estruturas tetragonais.

Tabela 11 – Parâmetros de rede, razão c/a e fatores de qualidade obtidos por refinamento Rietveld e tamanho de cristalito para as amostras PZT, PLZT11 e PBZT10.

Amostra	a (nm)	c (nm)	c/a	R_{Bragg}	χ^2	tamanho de cristalito (nm)
PZT_CS	0,400(6)	0,414(9)	1,035	3,43	2,415	^b
PZT_SPS	0,399(8)	0,413(5)	1,034	8,67	3,800	38
PZT_PP	0,404(8)	0,409(4)	1,011	9,88	6,826	26
PLZT11_CS	0,401(7)	0,408(2)	1,016	3,51	2,166	^b
PLZT11_SPS ^a	0,406(3)	0,406(3)	1,000	7,64	2,556	22
PLZT11_PP ^a	0,405(0)	0,405(0)	1,000	13,39	6,587	20
PBZT10_CS	0,401(7)	0,413(4)	1,029	3,31	1,799	^b
PBZT10_SPS	0,402(4)	0,410(5)	1,020	5,62	2,723	27
PBZT10_PP ^a	0,406(4)	0,406(4)	1,000	7,79	5,463	25

Nota: a - refinado como cúbico; b - não calculado

A observação de uma estrutura de simetria cúbica para as amostras PLZT11_PP e PBZT10_PP estaria relacionada com um sistema complexo de tensões internas em cada cristalito que dependeria da orientação dos outros cristalitos ao entorno (11). Este sistema de tensões consistiria numa combinação de compressão mecânica uniaxial ao longo da direção c e tensões ao longo da direção a , conduzindo a decréscimo no grau de tetragonalidade (11). Em relação à composição PZT, este sistema interno de tensões ocasionado pelo tamanho nanométrico dos cristalitos não seria suficiente para causar o surgimento de uma estrutura cúbica, uma vez que o grau de tetragonalidade é maior nesta composição por não apresentar distorções causadas pela incorporação de La ou Ba.

A partir dos valores obtidos por meio do refinamento Rietveld, foram calculados os valores de densidade teórica e comparados com os valores de densidade para as amostras sinterizadas por SPS obtidos pelo método de Arquimedes. Os valores de densidade relativa são iguais a 99,2%, 97,3% e 96,2% para as amostras PZT_SPS, PLZT11_SPS e PBZT10_SPS, respectivamente. Esses valores mostram que o processo de sinterização por SPS permite a obtenção de cerâmicas suficientemente densas a partir de pó precursor preparado pelo método de síntese Pechini, característica necessária para uma boa caracterização dielétrica.

4.2.2 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

As Figuras de 75 a 83 apresentam a microestrutura das amostras de composição PZT, PLZT11 e PBZT10 na forma de pó precursor preparado pelo método Pechini, sinterizadas por SPS e, a título de comparação, sinterizadas convencionalmente através de reação do estado sólido. É possível constatar que as amostras sinterizadas por SPS apresentam grãos em escala nanométrica, confirmando a viabilidade do processo na fabricação de cerâmicas nanoestruturadas. Verifica-se também que os pós precursores preparados pelo método dos precursores poliméricos exibem um significativo processo de coalescência, dificultando a avaliação do tamanho médio de grão. Esta é uma das limitações do processo, contudo, como mostram as imagens dos pós precursores este método permite a obtenção de material em escala nanométrica.

O tamanho de grão médio foi calculado de acordo com o método dos interceptos seguindo as normas da ASTM (152). Os valores do tamanho de grão médio para as amostras sinterizadas por SPS são respectivamente iguais a 62 ± 1 , 65 ± 1 e 62 ± 1 nm para as composições PZT, PLZT11 e PBZT10. Estes valores são significativamente menores que os valores observados para as amostras sinterizadas convencionalmente, os quais são respectivamente iguais a $4,2 \pm 0,2$, $1,4 \pm 0,1$ e $2,7 \pm 0,1$ μm para as composições PZT, PLZT11 e PBZT10.

Figura 75 – Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PZT_PP.

Figura 76 – Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PZT_SPS.

Figura 77 – – Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PZT_CS.

Figura 78 – Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PLZT11_PP.

Figura 79 - – Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PLZT11_SPS.

Figura 80 - – Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PLZT11_CS.

Figura 81 - – Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PBZT10_PP.

Figura 82 – Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PBZT10_SPS

Figura 83 – Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PBZT10_CS.

4.2.3 Caracterização por espectroscopia de impedância

As amostras cerâmicas obtidas pela técnica de SPS foram caracterizadas por espectroscopia de impedância em função da temperatura nas frequências de 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz. As curvas de permissividade dielétrica são apresentadas na Figura 84. A título de comparação e para avaliar os efeitos do tamanho de grão sobre as propriedades elétricas, são também apresentadas as curvas de permissividade das amostras sinterizadas convencionalmente

É possível verificar que na frequência de 1 MHz a magnitude da permissividade dielétrica (ϵ_m) da amostra PZT_SPS é igual a 6724 e sua temperatura de máximo (T_m) igual a 435 °C. É possível também observar efeitos de anomalia dielétrica, sobretudo nas menores frequências do campo elétrico aplicado (92). De acordo com a literatura, essa anomalia dielétrica estaria associada a características do processo de condução elétrica no contorno dos grãos destes materiais (92, 153). Esta dispersão pode ser explicada em termos do armazenamento de alguns portadores de carga em heterogeneidades do material, principalmente nos contornos de grão (92, 153). Os contornos de grão são caracterizados como regiões resistivas, onde o movimento de cargas elétricas ocorre lentamente, resultando em um mecanismo de polarização interfacial e conduzindo a um incremento da permissividade (92, 153). O processo de relaxação para os contornos de grão ocorre em baixas frequências, sendo maior a faixa de temperaturas onde é observada a anomalia dielétrica em maiores frequências (153). Os altos valores de perda dielétrica são atribuídos a processos de condução relativos a esta anomalia dielétrica.

Esta anomalia dielétrica também foi observada na amostra de composição PZT sinterizada convencionalmente. Entretanto, na frequência de 1 MHz o valor de ϵ_m é igual a 15195 e o valor de T_m é igual 410 °C, valores consideravelmente diferentes dos encontrados para a amostra PZT_SPS. O aumento de T_m com a diminuição do tamanho de grão foi também observado em amostras sistema $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (154). Além disso, para a amostra sinterizada por SPS, as curvas de permissividade em maiores frequências apresentam um aspecto mais difuso, com maiores valores de anomalia dielétrica e perdas dielétricas.

Em relação à amostra PLZT11_SPS, constata-se um considerável alargamento das curvas de permissividade em relação à amostra PLZT11_CS, além de uma pequena variação no valor de T_m de 7 °C entre as frequências de 1 MHz e 1 kHz, indicando o surgimento de características relaxoras com a diminuição do tamanho de grão. Assim, a redução do tamanho de grão para uma escala nanométrica estaria levando a uma mudança do comportamento da curva da permissividade em função da temperatura, passando de um caráter ferroelétrico normal para um caráter difuso. Além disso, foi observada também uma queda na magnitude da permissividade dielétrica se comparada com a permissividade em cerâmica microestruturada de mesma composição. Esta diminuição ocorre devido ao grande número de contornos de grão provenientes da redução da escala de tamanho dos grãos (12, 155). Segundo Buscaglia *et al.* (13, 155), a queda da permissividade em cerâmicas nanocristalinas

do sistema BaTiO_3 estaria relacionada à presença de uma linha de contorno de grão não ferroelétrica de baixa permissividade.

Figura 84 - Permissividade dielétrica em função da temperatura medida em diferentes frequências para a amostra PZT_SPS, PZT_CS, PLZT11_SPS, PLZT11_CS, PBZT10_SPS e PBZT10_CS.

A presença de impurezas dipolares decorrentes da substituição de átomos da matriz em determinados sítios da rede em materiais ferroelétricos relaxores induz dipolos em células unitárias vizinhas e formam nanoregiões polares (nanodomínios), que existem a temperaturas bem acima do máximo da constante dielétrica. Com a redução do tamanho de grão ou dos

cristalitos a uma escala nanométrica, a estrutura de microdomínios num material ferroelétrico normal seria alterada, levando a uma formação de nanodomínios. Esta redução para uma escala nanométrica induziria, portanto, um maior grau de difusidade apresentado pela amostra cerâmica PLZT11 sinterizada pelo processo de SPS. A diminuição no valor da constante dielétrica está também associada com o tamanho das partículas que compõem a amostra.

Ainda em relação à composição PLZT11, verifica-se que a amostra sinterizada convencionalmente não exhibe na faixa de temperatura da transição de fase apresentada o fenômeno de anomalia dielétrica, diferentemente da amostra de composição PZT. O fato da amostra PLZT11_CS não apresentar este fenômeno pode estar relacionado com o surgimento de vacâncias ocasionado pela incorporação heterovalente de átomos de La. A inibição da formação de vacâncias de oxigênio causada pela substituição heterovalente influenciaria nos processos de condução dos portadores de carga, não causando anomalia dielétrica nesta faixa de temperatura exibida (103). Contudo, com a redução do tamanho de grão para escala nanométrica, este fenômeno foi verificado na amostra PLZT11_SPS. Assim, com o objetivo de melhor entender este processo, foram coletados espectros de impedância (Z'' versus Z') entre frequências de 1 MHz e 100 Hz nas temperaturas de 103, 300 e 500 °C, os quais são apresentados na Figura 85. Além dos resultados experimentais, são também apresentados os espectros calculados a partir de circuitos equivalentes com elementos de fase constante utilizando o programa *ZView* (101, 102).

Os espectros de impedância para a amostra PLZT11_SPS apresentam uma semelhança com o que foi observado para a amostra PBZT20. Na temperatura de 103 °C, em que não é observada dispersão dos valores de permissividade dielétrica com a frequência, os valores experimentais de impedância para todas as frequências estão no semi-círculo referente ao grão. Em 300 °C, observa-se a formação de dois semi-círculos e os valores de impedância em 100 Hz e 1 kHz estão posicionados no início do semi-círculo referente a processos de condução nos contornos de grãos e na interface entre os dois semi-círculos, respectivamente. Nesta temperatura, a permissividade dielétrica em 100 Hz e 1 kHz dispersa para maiores valores. Também os dois semi-círculos estão presentes no espectro de impedância em 500 °C, em que a impedância para menores valores de frequência se situa no segundo semi-círculo.

Como descrito anteriormente, este fenômeno é devido ao armazenamento de portadores de carga nas regiões de contornos de grão. A diminuição do tamanho de grão em escala nanométrica causaria um aumento da região de contornos de grão se comparada com a amostra PLZT11 microestruturada, facilitando, assim, o armazenamento de portadoras de

cargas nessas regiões mais resistivas e, conseqüentemente, o surgimento da anomalia dielétrica. Além disso, um mecanismo de condução na região de contornos de grão e que poderia inibir a polarização interfacial não permitindo o aumento nos valores de permissividade seria a ausência de impurezas e vacâncias de oxigênio criadas durante a preparação da cerâmica e o processo de sinterização (92). No caso das amostras SPS, a sinterização não foi realizada em atmosfera de oxigênio, promovendo, portanto, a formação de vacâncias de oxigênio que poderiam interferir nos processos de polarização interfacial, que levaria ao aumento da permissividade (103).

Figura 85 - Espectros de impedância (Z'' versus Z') medidos nas temperaturas de 103, 300 e 500 °C para a amostra PLZT11_SPS.

É verificada também nas amostras desta composição a redução do valor de T_m com a diminuição do tamanho de grão. Este resultado também foi observado em amostras nanoestruturadas de composição $BaTiO_3$ e $PbTiO_3$ (156).

Na Figura 84 são também apresentadas as curvas de permissividade dielétrica para as amostras PBZT10_SPS e PBZT10_CS. O efeito da redução do tamanho de grão para escala

nanométrica nesta composição é semelhante ao observado para a composição PZT. Como a substituição de átomos de Pb por átomos de Ba é homovalente, os defeitos ocasionados não tem a mesma natureza daqueles ocasionados pela substituição heterovalente dos cátions Pb^{2+} por La^{3+} , resultando, assim, nas diferenças observadas entre as amostras PBZT10_SPS e PLZT11_SPS.

Na Tabela 12 são apresentados os valores de ξ e Δ referentes à equação (4) para as amostras preparadas por *spark plasma sintering*, os quais descrevem o grau de difusidade da curva de permissividade em função da temperatura. A título de comparação, também são apresentados esses parâmetros relativos às amostras sinterizadas convencionalmente. Nas amostras sinterizadas por SPS, estes valores são maiores que para as amostras sinterizadas convencionalmente, principalmente em relação ao parâmetro Δ . Desse modo, a redução do tamanho de grão para escala nanométrica causa o surgimento de uma transição de fase com maior grau de difusidade. Resultado semelhante foi observado por Buscaglia *et al.* na curva de permissividade de amostras BaTiO_3 com a redução do tamanho de grão (155). De acordo com estes autores, a difusidade do comportamento dielétrico de cerâmicas nanocristalinas é resultado da distribuição de diferentes temperaturas de Curie localmente decorrentes de alterações locais no grau de tetragonalidade relacionadas com a distribuição do tamanho dos grãos (155).

Tabela 12. Valores de ξ e Δ medidos em 1 MHz para amostras PZT, PLZT11 e PBZT10 sinterizadas por SPS e convencionalmente.

Parâmetro	PZT		PLZT11		PBZT10	
	SPS	CS	SPS	CS	SPS	CS
ξ	1,43±0,03	1,25±0,07	2,04±0,02	1,87±0,06	1,49±0,02	1,35±0,02
Δ (°C)	52,7±0,7	26,1±1,1	124,6±0,4	62,0±0,1	77,8±0,4	41,0±0,2

5

Conclusões

Este trabalho teve por objetivo verificar a influência da mudança de composição nas propriedades elétricas e estruturais de amostras cerâmicas ferroelétricas de composição $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$ e avaliar o efeito do tamanho dos grãos nas propriedades microestruturais e elétricas de amostras cerâmicas pertencentes a estes sistemas.

Em relação à estrutura a longa distância destes sistemas, verifica-se uma diminuição no grau de tetragonalidade com o aumento da concentração dos cátions substituintes. Estas alterações foram atribuídas à formação de distorções na rede cristalina em virtude de defeitos ocasionados pela incorporação de La ou Ba que surgem devido a diferenças de massa e raio atômico entre os átomos de Pb e de La ou Ba e em razão da formação de vacâncias para manter neutralidade no caso da substituição por átomos de La, que são trivalentes.

Estas alterações estruturais em função da composição são também responsáveis pela redução da temperatura de transição de fase dielétrica em relação ao $\text{PbZr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60}\text{O}_3$. Verifica-se que uma maior concentração de Ba é necessária para causar uma redução semelhante na temperatura de transição de fase quando comparada com valores do sistema PLZT na literatura. Foram observadas também características relaxoras em composições com concentrações a partir de 12% at. de La e 30% at. de Ba. Além disso, a curva de permissividade dielétrica das amostras PLZT12, PLZT13, PLZT14 e PPBZT30 apresenta um decréscimo acentuado abaixo da temperatura de máximo da curva de permissividade dielétrica que segundo a literatura estaria relacionado a um processo de transição de fase estrutural passando de uma estrutura ferroelétrica relaxora para normal. A análise dos difratogramas obtidos através da técnica de difração de raios X em função da temperatura mostra a ocorrência de uma transição de fase nessas composições, confirmando que estas composições não apresentam comportamento relaxor típico e que seriam classificadas como estando na interface entre materiais ferroelétricos normais e relaxores.

Em relação à estrutura local, os resultados obtidos com a técnica de espectroscopia de absorção de raios X na borda K do Ti mostram significativas alterações ao redor do átomo de titânio. Tanto nas amostras PLZT quanto nas amostras PBZT, a incorporação de átomos de La

ou Ba à estrutura do PZT leva a uma diminuição na distorção local no átomo de titânio em relação aos átomos de oxigênio. É verificada também uma redução no deslocamento do átomo de Ti em relação ao centro dos octaedros TiO_6 com o aumento da concentração de La ou Ba. Este deslocamento é menor para as amostras que apresentam comportamento relaxor e não foi observado nas amostras PBZT do lado rico em Zr. Foi também identificado um deslocamento dos átomos de Zr em relação ao centro de simetria do octaedro ZrO_6 . Entretanto, diferentemente do átomo de titânio, o valor deste deslocamento não se altera em função da concentração de La ou Ba.

Mudanças na estrutura com a incorporação de La e Ba também foram detectadas com a técnica de espectroscopia de absorção de raios X na borda L_{III} do átomo de Pb. Observa-se uma diminuição na intensidade das transições nos espectros XANES em função do aumento da concentração dos cátions substituintes. A análise dos espectros EXAFS e transformadas de Fourier correspondentes mostrou um aumento no grau de desordem com o aumento da concentração de La e Ba. Diferentemente dos resultados de DRX, nas composições com 21% at. de La e 50% at. de Ba a técnica de XAS mostrou uma simetria local tetragonal, sobretudo para amostra PBZT50. Espectros EXAFS medidos em altas temperaturas também mostraram que a estrutura local não é compatível com uma estrutura local de simetria cúbica, a qual foi detectada por difração de raios X. Esta discrepância entre os resultados obtidos com as duas técnicas decorre do fato de que a técnica de difração de raios X sonda a estrutura a longa distância, ao passo que a espectroscopia de absorção de raios X fornece informações relativas à estrutura local, ou seja, a técnica de XAS é mais sensível ao efeito de distorção em nível local.

Espectros XANES medidos na borda K do O revelaram a redução no grau de hibridização entre os estados $2p$ do O com $6sp$ do Pb na medida em que se aumenta a concentração de La ou Ba ao PZT. Em relação à adição de Zr ao composto PbTiO_3 , não foi observada uma diminuição na hibridização entre esses estados. Nas amostras analisadas neste trabalho com maiores concentrações destes cátions substituintes, foi observado comportamento relaxor, ao passo que independentemente da concentração de Zr no sistema $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ não é observado comportamento relaxor. Diferentemente do sistema $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, o sistema $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ apresenta comportamento relaxor dependendo da concentração de Zr. No entanto, as interações entre os átomo de Ba e O no BaTiO_3 são completamente iônicas, não havendo hibridização entre estados destes átomos. Tem sido mostrado que a hibridização entre estes estados é crucial para grande deslocamento de átomos e alto grau de

ferroeletricidade. Assim, o enfraquecimento na hibridização estaria relacionado com o surgimento de comportamento relaxor.

Os espectros Raman confirmam a existência de uma distorção a nível local mesmo em amostras caracterizadas apresentando simetria cúbica por difração de raios X, em acordo com os resultados obtidos por absorção de raios X. A análise da variação da intensidade do modo $E(TO_3)$ em amostras relaxoras revelou o processo de correlação entre os nanodomínios, que são responsáveis pelo fenômeno de relaxação. Este comportamento não foi observado nas amostras PLZT12 e PBZT30 em razão de não manterem o estado relaxor em mais baixas temperaturas.

Amostras nanoestruturadas dos sistemas PLZT e PBZT foram preparadas por meio do método dos precursores poliméricos e sinterizadas pela técnica de *spark plasma*. Após sucessivos testes nas condições de preparação, estas amostras foram obtidas e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e medidas dielétricas. Foi verificado que as amostras sinterizadas por SPS apresentam tamanho de grão em torno de 60 nm para as composições PZT, PLZT11 e PBZT10. Em relação à estrutura destas amostras, verifica-se a presença de uma estrutura cúbica para a amostra PLZT11, resultado da redução do tamanho de grão para escala nanométrica. As amostras PZT e PBZT10, que não apresentam o grau de defeito que a incorporação de La causa, apresentam estrutura tetragonal, embora um menor grau em relação às amostras microestruturadas de mesma composição. A caracterização dielétrica destas amostras mostra que a redução do tamanho de grão causa uma redução no valor de máximo da permissividade dielétrica e características difusas da permissividade em função da temperatura devido ao aumento das regiões de contorno de grão. Verifica-se também uma pequena variação na temperatura de máximo de permissividade, indicando o surgimento de características relaxoras na amostra PLZT11. Este comportamento estaria relacionado com a formação de nanodomínios ferroelétricos originados pelo tamanho nanométrico dos grãos.

6

Referências

- 1 BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics**. 2nd.ed. New York: Marcel Dekker, 1991.
- 2 JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971.
- 3 JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**. New York: Dover, 1993.
- 4 MENG, J. F. et al. Raman phonon modes and ferroelectric phase transitions in nanocrystalline lead zirconate titanate. **Physica Status Solidi a-Applied Research**, v. 164, n. 2, p. 851-862, 1997.
- 5 NEVES, P. P. **Caracterização estrutural de cerâmicas ferroelétricas $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ por espectroscopia de absorção de raios x e difração de raios x**. 2006. 147p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 6 DAI, X. H.; DIGIOVANNI, A.; VIEHLAND, D. Dielectric-properties of tetragonal lanthanum-modified lead-sirconate-titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 5, p. 3399-3405, 1993.
- 7 BUIXADERAS, E. et al. Broad-band dielectric spectroscopy of tetragonal PLZT x/40/60, **Phase Transitions**, v. 79, n. 6-7, p. 415-426, 2006.
- 8 BOKOV, A. A.; YE, Z. G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 1, p. 31-52, 2006.
- 9 SAMARA, G. A. The Relaxational properties of compositionally disordered ABO(3) perovskites. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 15, n. 9, p. R367 - R411, 2003.
- 10 SAMARA, G. A. Ferroelectricity revisited - advances in materials and physics. **Solid State Physics**, v. 56, p. 239-458, 2001.
- 11 CHATTOPADHYAY, S. et al. Size-induced diffuse phase-transition in the nanocrystalline ferroelectric PbTiO_3 . **Physical Review B**, v. 52, n. 18, p. 13177-13183, 1995.
- 12 ZIEBERT, C. et al. Grain-size-induced relaxor properties in nanocrystalline perovskite films. **Physical Review B**, v. 69, n. 21, p. 2004.
- 13 BUSCAGLIA, M. T. et al. High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline BaTiO_3 ceramics, **Physical Review B**, v. 73, n. 6, p. 2006.

- 14 MAMEDOV, V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. **Powder Metallurgy**, v. 45, n. 4, p. 322-328, 2002.
- 15 XU, Y. **Ferroelectrics materials and their applications**. Amsterdam: Elsevier Science, 1991.
- 16 BREWSTER, D. **Edinburg Journal of Science**. Edinburgh: William Blackwood; London: T.Cadell. v.1, p.14, 1824.
- 17 CURIE, J.; CURIE, P. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v. 91, p. 294, 1880.
- 18 CADY, W. G. **Report to the National Research Council**. [S.l.:s.n.], 1918. (Report, May).
- 19 ANDERSON, J. A. **Report to the National Research Council**. [S.l.:s.n.], 1918. (Report, May/Apr.).
- 20 VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in Rochelle salt. **Physical Review**, v. 17, n. 4, p. 475-481, 1921.
- 21 IKEDA, T. **Fundamentals of piezoelectricity**. New York: Oxford Science, 1990.
- 22 LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and applications of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Oxford University Press, 1977.
- 23 SMOLENSKII, G. A. et al. Ferroelectrics with diffuse phase transitions. **Soviet Physics-Solid State**, v. 2, n. 11, p. 2584-2594, 1961.
- 24 KRUPANIDHI, S. B. et al. RF Planar magnetron sputtering and characterization of ferroelectric PB(ZR,Ti)O₃ films. **Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 11, p. 6601-6609, 1983.
- 25 MENDIOLA, J.; PARDO, L. A XRD study of 90-degrees domains in tetragonal PLZT under poling. **Ferroelectrics**, v. 54, n. 1-4, p. 539-542, 1984.
- 26 CAO, W. W.; RANDALL, C. A. Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57, n. 10, p. 1499-1505, 1996.
- 27 REITZ, J.; MILFORD, J.; CHRISTY, R. W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. São Paulo: Campus, 1982.
- 28 SHIH, W. Y.; SHIH, W. H.; AKSAY, I. A. Size dependence of the ferroelectric transition of small BaTiO₃ particles - effect of depolarization. **Physical Review B**, v. 50, n. 21, p. 15575-15585, 1994.

-
- 29 SHAKMANO, V. V. et al. Observing repolarization of single-crystal films BaTiO₃ with aid of stroboscope transmission electron-microscope. **Kristallografiya**, v. 17, n. 2, p. 351, 1972.
- 30 GUARANY, C. A. **Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho**. 2004. 89p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2004.
- 31 PERÉZ, O. A. G. **Estudos estruturais a baixas temperaturas em compostos com estrutura perovisquita**. 2000. 173p. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- 32 GOLDSCHMIDT, V. M. **Geochemische Verhältnisse der Elemente**. Oslo: Norke Videskap, 1927.
- 33 LENTE, M. H. **Determinação da dinâmica de domínios ferroelétricos em cerâmicas e filmes de PZT**. 2001. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001.
- 34 SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 13, n. 50, p. 11733-11740, 2001.
- 35 BURNS, G.; DACOL, F. H. Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior. **Physical Review B**, v. 28, n. 5, p. 2527-2530, 1983.
- 36 MIHAILOVA, B. et al. Ferroic clustering and phonon anomalies in Pb-based perovskite-type relaxors. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 19, n. 27, p. 2007.
- 37 BERGER, S. Size effect on ferroelectric behavior. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 58, n. 6, p. 1141-1156, 2005.
- 38 JACCARD, C.; KANZIG, W.; PETER, M. Das Verhalten von kolloidalen seignetteelektrika .1. kaliumphosphat KH₂PO₄. **Helvetica Physica Acta**, v. 26, n. 5, p. 521-&, 1953.
- 39 MARTIRENA, H. T.; BURFOOT, J. C. Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics. **Journal of Physics C-Solid State Physics**, v. 7, n. 17, p. 3182-3192, 1974.
- 40 KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J. Grain-size effects on ferroelectric-paraelectric transition, dielectric-constant and lattice-parameters in lanthana-substituted lead titanate. **Physica Status Solidi a-Applied Research**, v. 26, n. 2, p. 561-569, 1974.
- 41 ANLIKER, M.; BRUGGER, H. R.; KANZIG, W. Das Verhalten von kolloidalen seignetteelektrika .3. Bariumtitanate BaTiO₃. **Helvetica Physica Acta**, v. 27, n. 2, p. 99-124, 1954.

- 42 ROELOFS, A. et al. Piezoresponse force microscopy of lead-titanate nanograins possibly reaching the limit of ferroelectricity. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 27, p. 5231-5233, 2002.
- 43 HSIANG, H. I.; YEN, F. S. Effect of crystallite size on the ferroelectric domain growth of ultrafine BaTiO₃ powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 4, p. 1053-1060, 1996.
- 44 FU, C. L. et al. Domain configuration and dielectric properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 2, p. 461-465, 2005.
- 45 JIANG, B. et al. Size effects on ferroelectricity of ultrafine particles of PbTiO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 7, p. 3462-3467, 2000.
- 46 JUNQUERA, J.; GHOSZ, P. Critical thickness for ferroelectricity in perovskite ultrathin films. **Nature**, v. 422, n. 6931, p. 506-509, 2003.
- 47 CHU, M. W. et al. Impact of misfit dislocations on the polarization instability of epitaxial nanostructured ferroelectric perovskites. **Nature Materials**, v. 3, n. 2, p. 87-90, 2004.
- 48 FONG, D. D. et al. Ferroelectricity in ultrathin perovskite films. **Science**, v. 304, n. 5677, p. 1650-1653, 2004.
- 49 ROBINSON, M. C. et al. Structural and electrical characterization of PZT on gold for micromachined piezoelectric membranes. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 85, n. 2, p. 135-140, 2006.
- 50 GUARANY, C. A. Hyperfine interaction measurements on ceramics: PZT revisited. **Physica B-Condensed Matter**, v. 389, n. 1, p. 130-134, 2007.
- 51 RAVEL, B.; STERN, E. A. Local disorder and near-edge structure in titanate perovskites. **Physica B-Condensed Matter**, v. 208, n. 1-4, p. 316-318, 1995.
- 52 KODURI, R.; HERMOSILLA, L. S. Effect of Ba on ferroelectric and piezoelectric properties of the PLZT (1.2/55/45) system. **Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science**, v. 203, n. 8, p. 2119-2127, 2006.
- 53 HAERTLING, G. H. PLZT electrooptic materials and applications - a review. **Ferroelectrics**, v. 75, n. 1-2, p. 25-55, 1987.
- 54 DARLINGTON, C. N. W. Transitions in the glassy ferroelectric PLZT (8.7/65/35). **Journal of Physics C-Solid State Physics**, v. 21, n. 21, p. 3851-3861, 1988.
- 55 KEVE, E. T.; BYE, K. L. Phase identification and domain-structure in PLZT ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 46, n. 2, p. 810-818, 1975.
- 56 YAO, X.; CHEN, Z.; CROSS, L. E. Polarization and depolarization behavior of hot-pressed lead lanthanum zirconate titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 6, p. 3399-3403, 1983.

-
- 57 MEITZLER, A. H.; OBRYAN, H. M. Polymorphism and penferroelectricity in PLZT ceramics. **Proceedings of the Ieee**, v. 61, n. 7, p. 959-966, 1973.
- 58 DAI, X. H.; XU, Z.; VIEHLAND, D. The Spontaneous relaxor to normal ferroelectric transformation in la-modified lead-zirconate-titanate. **Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties**, v. 70, n. 1, p. 33-48, 1994.
- 59 DAI, X. H.; XU, Z.; VIEHLAND, D. Normal to relaxor ferroelectric transformations in lanthanum-modified tetragonal-structured lead zirconate titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 2, p. 1021-1026, 1996.
- 60 LENTE, M. H. et al. Induction of relaxor state in ordinary ferroelectrics by isovalent ion substitution: a pretransitional martensitic texture case. **Physical Review B**, v. 73, n. 5, p. 2006.
- 61 RAVEL, B. et al. Local structure and the phase transitions of BaTiO₃. **Ferroelectrics**, v. 206, n. 1-4, p. 407-430, 1998.
- 62 SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid-state sintering of ceramics: a review of the models .1. Densification. **Powder Metallurgy International**, v. 21, n. 3, p. 16-21, 1989.
- 63 MACEDO, Z. S. **Sinterização a laser e caracterização física dos compostos Bi₄Ti₃O₁₂ e Bi₄Ge₃O₁₂**. 2003. 219p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 64 PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline - earth titanates and niobates and coatings method using the same to form a capacitor**, 3,330.697 U. S. Patent, 1967.
- 65 PARIS, E. C. **Estudo da influência do Sm e Er em cerâmicas de PbTiO₃**. 2005. 211p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos São Carlos, 2005.
- 66 LEITE, E. R. et al. Influence of polymerization on the synthesis of sr₂ti₃o₁₂ .1. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal-decomposition. **Ceramics International**, v. 21, n. 3, p. 143-152, 1995.
- 67 KUMAR, S.; MESSING, G. L.; WHITE, W. B. Metal-organic resin derived barium-titanate .1. Formation of barium titanium oxycarbonate intermediate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 3, p. 617-624, 1993.
- 68 LICHERI, R. et al. Self-propagating high-temperature synthesis of barium titanate and subsequent densification by spark plasma sintering (SPS). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 5, p. 2245-2253, 2007.
- 69 TAKEUCHI, T. et al. Synthesis of dense lead titanate ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 541-544, 2000.

- 70 LI, B. R. et al. Densification of uniformly small-grained BaTiO₃ using spark-plasma-sintering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, n. 1, p. 173-180, 2003.
- 71 TAKEUCHI, T. et al. Preparation of dense BaTiO₃ ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 939-943, 1999.
- 72 TAKEUCHI, T. et al. Preparation of fine-grained BaTiO₃ ceramics by spark plasma sintering. **Journal of Materials Research**, v. 17, n. 3, p. 575-581, 2002.
- 73 RIETVELD, H. M. A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- 74 MALMROS, G.; THOMAS, J. O. Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, n. FEB1, p. 7-11, 1977.
- 75 YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; VONDREELE, R. B. Application of pattern-fitting structure-refinement method to x-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, n. AUG1, p. 262-269, 1977.
- 76 LARSON, A. C., VON DREELE, R. B. **General structure analysis system (GSAS)**. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1994. Report LAUR 86-748.
- 77 TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. p. 210-213, 2001.
- 78 FRANTTI, J. et al. Neutron diffraction studies of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 39, n. 9B, p. 5697-5703, 2000.
- 79 KUROIWA, Y. et al. High-energy SR powder diffraction evidence of multisite disorder of Pb atom in cubic phase of PbZr_{1-x}Ti_xO₃. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers**, v. 44, n. 9B, p. 7151-7155, 2005.
- 80 GARCIA-SANCHEZ, M. F. et al. An Elementary picture of dielectric spectroscopy in solids: physical basis. **Journal of Chemical Education**, v. 80, n. 9, p. 1062-1073, 2003.
- 81 MACDONALD, J. R. **Impedance spectroscopy** – emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley, 1987.
- 82 KONINGSBERGER, D. C. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v. 10, n. 3-4, p. 143-155, 2000.
- 83 MESQUITA, A. **Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição Pb_{1-x}LaxTiO₃ em escala nanométrica**. 2007. 117p. Dissertação (Mestrado) - , Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

-
- 84 HASNAIN, S. S. Report on the international workshops on standards and criteria in XAFS. in X-ray absorption fine structure. 2nded. New York: Ellis Horwood, 1991. (Data Analysis Subgroup Report).
- 85 KELLY, S. D.; HESTERGER, D.; RAVEL, B. Analysis of soils and minerals using x-ray absorption spectroscopy. In: ULERY, A.L.; DRESS, R. (Ed.). **Methods of soil analysis** - part 5: mineralogical methods. Madison: Soil Science Society American, 2008. p.387-464.
- 86 MICHALOWICZ, A. et al. MAX: multiplatform applications for XAFS. **Journal of Physics: conference series**, v. 190, n. p. 012034, 2009.
- 87 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.
- 88 FRANTTI, J. et al. Effect of A- and B-cation substitutions on the phase stability of PbTiO₃ ceramics. **Physical Review B**, v. 59, n. 1, p. 12-15, 1999.
- 89 FREIRE, J. D.; KATIYAR, R. S. Lattice-dynamics of crystals with tetragonal BaTiO₃ structure. **Physical Review B**, v. 37, n. 4, p. 2074-2085, 1988.
- 90 STENGER, C. G. F.; BURGGRAAF, A. J. Study of phase-transitions and properties of tetragonal (PB,LA)(ZR,TI)O₃ ceramics .1. Phase-diagram and beta-phase. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 41, n. 1, p. 17-23, 1980.
- 91 CORDERO, F. et al. Polar and nonpolar atomic motions in the relaxor ferroelectric Pb_{1-3x/2}LaxZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃ from dielectric, anelastic, and NMR relaxation. **Physical Review B**, v. 71, n. 9, p. 2005.
- 92 M'PEKO, J. C. et al. Dielectric anomaly and low frequency dispersion in ferroelectric materials at high temperatures. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 6, p. 1633-1637, 1998.
- 93 MOREIRA, E. N. **Transição de Fase Difusa e Comportamento Relaxor em Materiais Ferroelétricos Cerâmicos**. 1996. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.
- 94 SHARMA, S. et al. Synthesis, structural and electrical properties of La modified PZT system. **Computational Materials Science**, v. 37, n. 1-2, p. 86-89, 2006.
- 95 THOMAS, N. W. A New framework for understanding relaxor ferroelectrics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 51, n. 12, p. 1419-1431, 1990.
- 96 LENTE, M. H. et al. Crossover from ordinary ferroelectric to relaxor state: a pre-transitional martensitic transformation. **Ferroelectrics**, v. 339, n. p. 1807-1814, 2006.
- 97 CHAISAN, W. et al. Phase development and dielectric properties of (1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃-xBaTiO₃ ceramics. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 132, n. 3, p. 300-306, 2006.

- 98 SAMARA, G. A. Pressure as a probe of the glassy properties of compositionally disordered soft mode ferroelectrics: $(\text{Pb}_{0.82}\text{La}_{0.12})(\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60})\text{O}_3$ (PLZT 12/40/60). **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 5, p. 2538-2545, 1998.
- 99 MASTELARO, V. R. et al. Short-range structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ ceramic compounds probed by XAS and raman scattering techniques. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 3, p. 2009.
- 100 SIMON, A.; RAVEZ, J.; MAGLIONE, M. Relaxor properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Bi}_{0.067}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics. **Solid State Sciences**, v. 7, n. 8, p. 925-930, 2005.
- 101 NUNES, L. M. **Efeito da densidade dos contornos de grãos nas propriedades e anomalias dielétricas de cerâmicas ferroelétricas de BaTiO_3** . 2009. 108p. Dissertação (Mestrado) - Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 102 JOHNSON, D. **ZView version 3.2**. Southem Pines: Scribner, [1990 a 2010].
- 103 KANG, B. S.; CHOI, S. K.; PARK, C. H. Diffuse dielectric anomaly in perovskite-type ferroelectric oxides in the temperature range of 400-700 degrees C. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 3, p. 1904-1911, 2003.
- 104 ROSSETTI, G. A. et al. Structure of the defect perovskite $[\text{Pb}_{0.85}\text{La}_{0.10}]\text{TiO}_3$ between 10 and 1023 k. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 4, p. 1683-1689, 1995.
- 105 ROSSETTI, G. A.; CLINE, J. P.; NAVROTSKY, A. Phase transition energetics and thermodynamic properties of ferroelectric PbTiO_3 . **Journal of Materials Research**, v. 13, n. 11, p. 3197-3206, 1998.
- 106 NEVES, P. P. et al. XAS and XRD structural characterization of lanthanum-modified PbTiO_3 ceramic materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 39, p. 14840-14849, 2004.
- 107 YACOBY, Y. et al. Order and disorder in structural phase transitions. **Physica B-Condensed Matter**, v. 208, n. 1-4, p. 259-262, 1995.
- 108 VEDRINSKII, R. V. et al. Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 10, n. 42, p. 9561-9580, 1998.
- 109 FRENKEL, A. I. Concentration-dependent short-range order in the relaxor ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc},\text{Ta})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. **Physical Review B**, v. 70, n. 1, p. 2004.
- 110 KRAIZMAN, V. L. Formation of the pre-edge structure and dramatic polarization dependence of Ti K-NEXAFS in PbTiO_3 crystals. **Physica B-Condensed Matter**, v. 208, n. 1-4, p. 35-36, 1995.
- 111 GRINBERG, I. et al. Relationship between local structure and relaxor behavior in perovskite oxides. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 26, p. 2007.

-
- 112 GRINBERG, I.; RAPPE, A. M. Local structure and macroscopic properties in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ and $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solutions. **Physical Review B**, v. 70, n. 22, p. 2004.
- 113 COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. **Nature**, v. 358, n. 6382, p. 136-138, 1992.
- 114 SAMARA, G. A. Pressure-induced crossover from long-to short-range order in compositionally disordered soft mode ferroelectrics. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 2, p. 314-317, 1996.
- 115 SOMPHON, W.; SRILOMSAK, S. X-Ray absorption spectroscopy study of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.0\text{-}0.2$) at the Ti-K and Ba-L-III edges. **Smart Materials**, v. 55-57, n. p. 157-160, 2008.
- 116 KAMON-IN, O. Structural studies of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ using x-ray absorption near-edge spectroscopy. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE (XAFS14), 14., 2009, Camerino. **Journal of Physics: conference series**, n.190, 2009. DOI: 10.1088/1742-6596/190/1/012082.
- 117 FAVARIM, H. R. **Síntese, caracterização elétrica e estrutural de cerâmicas ferroelétricas de composição $\text{Ba}_{0,90}\text{R}_{0,10}\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x$ ($\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}$)**. 2010. 210p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 118 SHUVAEVA, V. Ti off-center displacements in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ studied by EXAFS. **Physical Review B**, v. 62, n. 5, p. 2969-2972, 2000.
- 119 ANKUDINOV, A. L. et al. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. **Physical Review B**, v. 58, n. p. 7565, 1998.
- 120 WANG, X. Q. et al. The Structural and electronic properties of nanostructured $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Tb}_y\text{O}_2$ ternary oxides. Unusual concentration of Tb^{3+} and metal $\leftrightarrow$ oxygen $\leftrightarrow$ metal interactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 15, p. 2005.
- 121 ZHANG, F. et al. Phase stability in ceria-zirconia binary oxide nanoparticles: The effect of the Ce^{3+} concentration and the redox environment. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 8, p. 2006.
- 122 ZHANG, F. et al. In Situ study of the crystallization from amorphous to cubic zirconium oxide: Rietveld and reverse Monte Carlo analyses. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 13, p. 3118-3126, 2007.
- 123 MOUNTJOY, G. et al. Changes in the Zr environment in zirconia-silica xerogels with composition and heat treatment as revealed by ZrK-edge XANES and EXAFS. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 10, p. 2455-2460, 2000.

- 124 BLANCHARD, P. E. R.; CAVELL, R. G.; MAR, A. Electronic structure of ZrCuSiAs and ZrCuSiP by X-ray photoelectron and absorption spectroscopy. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 7, p. 1536-1544, 2010.
- 125 VEDRINSKII, R. V. et al. Temperature dependent XAFS studies of local atomic structure of the perovskite-type zirconates. **Physical Review B**, v. 73, n. 13, p. 2006.
- 126 CAO, D. et al. Local structure study of the off-center displacement of Ti and Zr across the morphotropic phase boundary of $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.40,0.47,0.49,0.55$). **Physical Review B**, v. 70, n. 22, p. 2004.
- 127 MIYAZAWA, H. et al. Electronic states of perovskite-type oxides and ferroelectricity. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 39, n. 9B, p. 5679-5682, 2000.
- 128 RAO, K. J.; WONG, J. A XANES investigation of the bonding of divalent lead in solids. **Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 11, p. 4832-4843, Dec. 1984.
- 129 GLAZER, A. M.; MABUD, S. A. Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures .2. Pure PBTiO₃. **Acta Crystallographica Section B-Structural Science**, v. 34, p. 1065-1070, Apr. 1978.
- 130 SICRON, N. Nature of the ferroelectric phase-transition in PBTiO₃. **Physical Review B**, v. 50, n. 18, p. 13168-13180, 1994.
- 131 TESLIC, S.; EGAMI, T.; VIEHLAND, D. Local atomic structure of PZT studied by pulsed neutron scattering. **Journal of Physical Chemical Solids**, v. 57, n. 10, p. 1537 - 1543, 1996.
- 132 EGAMI, T. et al. Local atomic structure of relaxor ferroelectric solid determined by pulsed neutron and x-ray scattering. **Ferroelectrics**, v. 199, n. 1, p. 103-113, July 1997.
- 133 HWU, Y. et al. X-ray absorption of nanocrystal TiO₂. **Nanostructured Materials**, v. 9, n. 1-8, p. 355-358, 1997.
- 134 RUUS, R. et al. Ti 2p and O 1s X-ray absorption of TiO₂ polymorphs. **Solid State Communications**, v. 104, n. 4, p. 199-203, 1997.
- 135 LIU, R. S. et al. Crystal and electronic structures of (Ba, Sr)TiO₃. **Materials Letters**, v. 37, n. 4-5, p. 285-289, 1998.
- 136 ASOKAN, K. et al. Electronic structures of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ studied by x-ray absorption spectroscopy and theoretical calculation. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 13, n. 48, p. 11087-11095, 2001.
- 137 JAN, J. C. et al. Effect of the Ca content on the electronic structure of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 16, p. 3311-3313, 2003.

- 138 DE GROOT, F. M. F. et al. L_{2,3} X-ray-absorption edges of D₀ compounds - K⁺, Ca²⁺, Sc³⁺ and Ti⁴⁺ in Oh (octahedral) symmetry. **Physical Review B**, v. 41, n. 2, p. 928-937, 1990.
- 139 BRYDSON, R. et al. Electron-energy loss and X-ray absorption-spectroscopy of rutile and anatase - a test of structural sensitivity. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 1, n. 4, p. 797-812, 1989.
- 140 CROCOMBETTE, J. P.; JOLLET, F. Ti 2p X-ray-absorption in titanium dioxides (TiO₂) - the influence of the cation environment. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 6, n. 49, p. 10811-10821, 1994.
- 141 NACHIMUTHU, P. et al. Near-edge X-ray absorption fine structure study of disordering in Gd-2(Ti_{1-y}Zr_y)(₂)O-7 pyrochlores. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 4, p. 1337-1339, 2005.
- 142 MASTELARO, V. R. et al. Electronic structure of Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O₃ ferroelectric compounds probed by soft x-ray absorption spectroscopy. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 19, n. 22, p. 1-7, June 2007.
- 143 JAN, J. C. et al. Direct experimental evidence of hybridization of Pb states with O 2p states in ferroelectric perovskite oxides. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 1, p. 012103-1-012103-3, 2005.
- 144 WANG, Y. X. et al. An Electronic structure of ferroelectric PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃. **Chinese Physics Letters**, v. 18, n. 6, p. 826-828, 2001.
- 145 MASTELARO, V. R. et al. Electronic structure of Pb_{1-x}La_xTiO₃ ferroelectric materials from Ti 2p and O 1s soft x-ray absorption spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 4, p.044104-1-044104-4, Feb. 2006.
- 146 IKEUCHI, Y.; KOJIMA, S.; YAMAMOTO, T. Raman scattering study of cubic to tetragonal phase transitions of Ti-rich Pb(Zr_xTi_{1-x})O-3. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 36, n. 5B, p. 2985-2988, 1997.
- 147 TAVARES, E. C. S. **Estudo das propriedades vibracionais de cerâmicas ferroelétricas de Pb_{1-x}La_xTiO₃**. 1997. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
- 148 BUIXADERAS, E. et al. Raman spectroscopy and effective dielectric function in PLZT _x/40/60. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 20, n. 34, p. 1-10, 2008.
- 149 ELMARSSI, M. et al. A Raman scattering study of the ferroelectric ordering in rhombohedral and tetragonal La-modified lead zirconate titanate ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 2, p. 1079-1084, 1996.
- 150 KLUG, M. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray diffraction procedure for polycrystalline and amorphous materials**. New York: Wiley-Interscience, 1974.

- 151 SILVA, R. S. **Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0,30$) sinterizadas a laser**. 2006. 170p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 152 ANTONELLI, E. **Preparação e estudo de propriedades físicas de corpos cerâmicos densos do sistema $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$** . 2004. 97p. Dissertação (Mestrado) - Interunidades EESC/IFSC/IQSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 153 CARREAUD, J. et al. Size-driven relaxation and polar states in $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ -based system. **Physical Review B**, v. 72, n. 17, p. 174115-1-174115-6, Nov. 2005.
- 154 BUSCAGLIA, V. et al. Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 14, p. 2889-2898, 2006.
- 155 JIANG, Q.; CUI, X. F.; ZHAO, M. Size effects on curie temperature of ferroelectric particles. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 78, n. 5, p. 703-704, 2004.

Apêndice

A. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Nesta seção será abordada em maiores detalhes fundamentos da técnica de espectroscopia de raios X.

A.1 Absorção de fótons pela matéria

A absorção de fótons pela matéria se dá pela interação entre o fóton incidente e os elétrons dos átomos que constituem um material. Este processo pode ocorrer das seguintes maneiras (1):

- Espalhamento Thompson (elástico);
- Espalhamento Compton (inelástico);
- Efeito fotoelétrico;
- Produção de pares.

Nos processos de espalhamento, o produto da interação é um fóton com direção de propagação diferente à do fóton incidente. O fóton espalhado pode ter energia menor (espalhamento inelástico, chamado de espalhamento Compton) ou igual (espalhamento elástico, chamado de espalhamento Thompson) à do fóton incidente.

Nos dois últimos processos acima listados, o fóton cede toda a sua energia a um ou mais elétrons do material, sendo, portanto, totalmente absorvido. Todos esses processos retiram fótons do feixe incidente, atenuando sua intensidade. A probabilidade de ocorrência de cada um desses processos é dada por sua seção de choque. A Figura A.1 apresenta um gráfico da seção de choque total e parcial devido a cada um desses processos de interação em função da energia do fóton para um átomo de cobre.

Figura A.86 – Seção de choque de absorção para um átomo de cobre (2).

Geralmente, a faixa de energia de interesse em medidas de XAS é determinada pelo intervalo que compreende as bordas K, L e M dos elementos químicos, que varia de algumas centenas de elétron-volt até 105 eV. Na Figura A.1 é possível observar que para energias de até 105 eV o efeito fotoelétrico tem uma seção de choque de cerca de uma ordem de grandeza maior do que os processos de espalhamento e os processos de produção de pares só têm probabilidade não nula acima de 106 eV.

O coeficiente de absorção linear, μ , é definido pela equação (3):

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida, I_0 é a intensidade incidente e t é a espessura do material.

No caso do efeito fotoelétrico, o fóton incidente é totalmente absorvido transferindo toda sua energia para um elétron do material. Esse elétron será excitado para um nível desocupado com uma energia cinética (E_c) dada por (1, 3):

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = h\nu - E_0 \quad (2)$$

onde p é o momento linear do elétron, E_0 é a sua energia de ligação e $h\nu$ é a energia do fóton incidente, ν é a frequência da radiação incidente e h é a constante de Planck.

Pode-se escrever a energia cinética do fotoelétron dada na expressão (2) em função do número de onda k , o qual se relaciona com o momento linear p e o comprimento de onda do elétron (λ_e) por meio da equação (1, 3):

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{2\pi}{\lambda_e} \quad (3)$$

A.2 Espectroscopia de absorção de raios X

Na espectroscopia de absorção de raios X um fóton de energia definida atinge a amostra e é absorvido por efeito fotoelétrico. Quando a energia desse fóton é suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do material a um nível desocupado, a taxa de absorção aumenta rapidamente e o espectro mostra um salto como mostra a Figura 20. A este salto se dá o nome de borda de absorção. Quando o elétron é excitado do nível $1s$, chamamos esta borda de absorção de K, de borda L quando o elétron é retirado do nível $n = 2$, borda M corresponde ao nível $n = 3$ e assim sucessivamente. Na verdade, existem três bordas L, pois o nível $n = 2$ é dividido nos níveis $2s$ (borda L_I), $2p_{1/2}$ (L_{II}), $2p_{3/2}$ (L_{III}). Analogamente, existem cinco bordas M.

Para fótons com energia maiores que a energia de ligação do elétron, o elétron excitado tem uma energia cinética não nula podendo se deslocar pelo material interagindo com os átomos em torno do átomo absorvedor. Desse processo de interação surgem as oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo acima da borda, como observado na Figura 20, as quais são chamadas de oscilações EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). A análise dessas oscilações fornece informações estruturais sobre o arranjo atômico em torno do átomo absorvedor.

Como mencionado anteriormente, o espectro de absorção está dividido em três regiões: a região de pré-borda, a região XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) e a região EXAFS, como ilustra a Figura 20.

A técnica de XAS tem sido utilizada nos últimos 20 anos como uma ferramenta poderosa para descrever a estrutura local atômica e de médio alcance dos átomos em amostras do estado sólido, líquido e mesmo gasoso. Em contraste com o método de difração de raios X (DRX), esta técnica pode ser aplicada no estudo estrutural de materiais que não apresentam ordem a longo alcance. Através da escolha adequada da borda de absorção, esta técnica

fornece informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais em torno do elemento absorvedor. Nos últimos anos, esta técnica vem sendo aplicada no estudo de uma grande variedade de sistemas sólidos amorfos e sistemas dispersos, assim como em filmes finos e materiais cristalinos.

A.2.1 Origem do sinal EXAFS

O coeficiente de absorção μ para o fotoelétron é dado pela regra de ouro de Fermi (1, 3):

$$\mu \propto |\langle i|V|f \rangle|^2 \delta(h\nu - E_f + E_i) \quad (4)$$

onde $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial e final do fotoelétron arrancado, respectivamente, E_i e E_f são as energias desses estados, V é o potencial de interação da radiação eletromagnética incidente com os elétrons ligados ao material e $h\nu$ a energia do fóton incidente. A função delta garante a conservação da energia e o potencial de interação V pode ser escrito em uma expansão de multipolos. Considerando apenas o primeiro termo não nulo dessa expansão, obtemos a regra de ouro de Fermi na aproximação dipolar. Dentro dessa aproximação, existe uma relação de simetria com o estado inicial e o estado final do fotoelétron que dá origem as chamadas regras de seleção na aproximação dipolar, $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta s = 0$. Assim, ao medirmos um espectro de absorção na borda K (nível $1s$) e L_I (nível $2s$), estaremos sondando estados finais de simetria p; nas bordas L_{II} e L_{III} (níveis $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$) sondamos estados s e d e assim por diante (2).

Segundo a equação (4), o coeficiente de absorção depende do estado inicial e final do fotoelétron. O estado inicial é um estado de nível $n = 1$ ou 2 dependendo se estamos nos referindo à borda K ou L. Esses níveis, exceto para átomos muito leves como hidrogênio e hélio, são pouco afetados pela vizinhança do átomo absorvedor pelo fato de estarem blindados das ligações químicas pelos elétrons de níveis de energia mais externos. O estado final do fotoelétron após o processo de absorção corresponde ao elétron em um nível excitado com energia cinética dada pela equação (2).

O comprimento de onda desse elétron é dado pela relação de De Broglie:

$$\lambda_e = \frac{h}{p} \quad (5)$$

Das relações (2) e (5) vemos que o comprimento de onda do fotoelétron emitido depende da energia do fóton incidente. Quando o átomo absorvedor está inserido em uma matriz sólida, a função de onda do fotoelétron será espalhada pelos átomos no entorno do átomo absorvedor como mostra esquematicamente a Figura A.2 (2).

Figura A.2 – Função de onda do fotoelétron sendo espalhada pelos átomos vizinhos do átomo absorvedor.

A parte da função de onda que é retroespalhada irá sofrer interferência com a própria onda emergente e o estado final do fotoelétron é dado pela resultante desse processo de interferência. Dependendo se a interferência é construtiva ou destrutiva, a amplitude total do estado final eletrônico será ampliada ou atenuada, modificando assim a probabilidade de absorção do fóton segundo a equação (4). Variando-se a energia do fóton incidente e , e consequentemente, λ_e , a fase relativa entre a onda emergente e a fração retroespalhada é modificada. Por isso, o coeficiente de absorção em função da energia do fóton alterna entre picos e vales (como mostrado na Figura 20) correspondentes às interferências destrutivas e construtivas (3).

A.2.2 A equação EXAFS

A função que descreve o sinal EXAFS, $\chi(k)$, é definida como a parte oscilatória do coeficiente de absorção ($\mu - \mu_0$) normalizada pelo salto de absorção atômico ($\Delta\mu_0$) (3):

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\Delta\mu_0} \quad (6)$$

A absorção atômica (μ_0) consiste na absorção devido unicamente ao átomo absorvedor, desconsiderando a perturbação dos átomos vizinhos. Considerando que estamos tratando de uma borda K , a função $\chi(k)$ é descrita pela equação (3):

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2 \frac{N_j}{kR_j^2} |F_j(k, \pi)| \sin[2kR_j + \varphi_j(k)] e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/L(k)} \quad (7)$$

A equação (7) descreve a modificação no coeficiente de absorção devido ao espalhamento da função de onda do elétron por N_j vizinhos distantes R_j do átomo absorvedor. A soma em j é feita em todas as esferas de vizinhos. O número de onda k do fotoelétron é dado por:

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(h\nu - E_0)}}{\hbar} \quad (8)$$

onde E_0 é a energia de ligação do fotoelétron.

O resultado do processo de interferência entre a função de onda emergente e a função de onda retroespalhada é descrito pela função seno na equação (7). O argumento da função seno tem dois termos. O primeiro ($2kR_j$) está relacionado com a defasagem da função de onda do fotoelétron após percorrer um caminho $2R_j$ que corresponde a sair do átomo absorvedor, ser espalhado e voltar. O segundo termo é a defasagem $\varphi_j(k)$ sofrida pela função de onda do fotoelétron ao interagir com os potenciais dos átomos absorvedor e espalhador. Por isso, $\varphi_j(k)$ pode ser escrito como (3):

$$\varphi_j(k) = \psi_j(k) + 2\delta(k) \quad (9)$$

onde $\psi_j(k)$ é a diferença de fase devido ao espalhamento da função de onda eletrônica pelo potencial atômico central. O fator 2 está relacionado ao processo de ida e volta. A Figura A.3 apresenta exemplos de funções de fase calculadas para diferentes elementos químicos. Pode-se notar que para elementos leves a função de fase tem um comportamento quase linear com k .

O termo $F_j(k, \pi)$ na equação (7) corresponde à amplitude de retroespalhamento e é dado pela probabilidade da função de onda do fotoelétron a ser espalhada em um ângulo de 180° pelos átomos vizinho. Como mostra a Figura A.3, para átomos leves $F_j(k, \pi)$ é grande em pequenos valores de k , decrescendo rapidamente com o aumento de k . Para maiores valores do número atômico e para valores intermediários de k , observa-se a presença de máximos na função $F_j(k, \pi)$. Esse comportamento característico da amplitude de retroespalhamento com Z permite a distinção entre diferentes elementos espalhadores, desde que os possíveis espalhadores não apresentem números atômicos muito próximos (4).

Devido ao efeito tanto de desordem térmica quanto estrutural, os átomos espalhadores de uma mesma esfera de vizinhos não estão todos exatamente à mesma distância do absorvedor. Aproximando a distribuição de distâncias interatômicas por uma função gaussiana (chamada de aproximação harmônica), o efeito de desordem é descrito na função EXAFS pelo termo $e^{-2\sigma^2 k^2}$, onde σ^2 é o desvio quadrático médio da distribuição de distâncias definido como $\sigma^2 = \langle |r - R|^2 \rangle$. O termo $e^{-2\sigma^2 k^2}$ também é chamado como fator de Debye-Waller. No entanto, cabe ressaltar que o fator de Debye-Waller obtido nas análises das oscilações EXAFS apresenta algumas diferenças em relação ao valor obtido por difração de raios X. Este fator em EXAFS não é sensível a variações angulares que mantém a distância interatômica fixa. Além disso, como σ^2 mede a largura da distribuição de distâncias em torno de R_j ; no caso de haver uma desordem estrutural estática na esfera de vizinhos j , essa desordem também será incluída no valor de σ^2 medido por EXAFS. Finalmente, devido a maneira como o fator de Debye-Waller é extraído dos dados experimentais, seu valor é em geral relativo a um padrão utilizado (4).

Figura A3 – Funções de fase e amplitude calculadas teoricamente (2, 4)

Os espalhamentos inelásticos sofridos pelo fotoelétron dentro da matriz sólida fazem mesmo perder coerência e, portanto, deixar de contribuir para o fenômeno de interferência, tendo como resultado uma atenuação do sinal EXAFS. Essa atenuação é descrita atribuindo-se ao fotoelétron um tempo de vida finito, ou de forma equivalente, um livre caminho médio. O livre caminho médio ($L(k)$), é um parâmetro que apresenta de maneira estatística a distância

média percorrida pelo fotoelétron antes de ser espalhado inelasticamente. Na expressão (8), o efeito do espalhamento inelástico é levado em conta por meio do termo $e^{-R_j/L(k)}$, onde $L(k)$ é o livre caminho médio do fotoelétron e, para a região EXAFS, assume valores da ordem de 10 a 20 Å. O decaimento exponencial da amplitude do sinal EXAFS com a distância faz com esta técnica seja sensível apenas à estrutura local em torno do átomo absorvedor (3).

O fator S_0^2 , na equação (7), é chamado de fator de redução de amplitude e assume valores típicos entre 0,7 e 1,1. A inclusão de S_0^2 é uma maneira aproximada de considerar efeitos de muitos corpos (3). Na maioria dos casos, a equação (7) é utilizada considerando o fenômeno de espalhamentos simples, isto é, o fotoelétron é retroespalhado uma única vez por uma determinada esfera de vizinhos e volta ao absorvedor. No entanto, a probabilidade de que espalhamentos múltiplos ocorram não é nula e depende sensivelmente da energia do fotoelétron. Uma teoria foi desenvolvida onde formalmente a equação (7) é mantida, porém R_j passa a representar o meio caminho percorrido pelo foto elétron considerando os diferentes espalhamentos múltiplos possíveis (incluindo os espalhamentos simples). Os termos de amplitude e fase são substituídos por funções efetivas. Essa é a base dos cálculos feitos com o programa FEFF (5), utilizado nessa tese nos cálculos de funções de fase e amplitude teóricas.

A.2.3 Análise padrões das oscilações EXAFS

O resultado de uma medida de EXAFS consiste em um espectro de absorção em função da energia do fóton incidente na amostra, como mostra Figura A.4 (a). A análise de dados padrão consiste em extrair o sinal EXAFS desse espectro e obter os valores para número de vizinhos (N), distância interatômica (R) e fator de desordem (σ^2) para a esfera de vizinhos de interesse.

O primeiro passo na análise de dados é a subtração da linha de base de absorção (μ_b na Figura A4 (a)) que tem sua origem na atenuação devido a fotoexcitação de elétrons menos ligados e a outros fenômenos como espalhamento elástico e Compton. Esta atenuação antes da borda possui um comportamento monotônico com a energia. Para a subtração de μ_b é feito um ajuste na região antes da borda estendo-o para todo o intervalo medido. Normalmente é usada como curva de ajuste para μ_b uma função bem comportada, como um polinômio de grau 1.

Após a subtração de μ_b é necessário separar o sinal EXAFS ($\chi(k)$) da absorção total. Para isso, subtrai-se do sinal total a parte que chamamos de absorção atômica (μ_o). O μ_o consiste na absorção do material devido unicamente ao elemento absorvedor desconsiderando a interação com os átomos vizinhos. Na prática, as variações senoidais em $\chi(k)$ são de frequência suficientemente alta em relação às variações em μ_o , de tal forma que, ajustando-se a região de EXAFS por um polinômio de baixo grau o ajuste irá aproximar a μ_o . Assim, a absorção atômica é ajustada por um polinômio de grau entre 3 e 5, e subtraída. Esse passo da análise dos dados deve ser feito com muito cuidado, pois o uso de uma função de ajuste inadequada pode distorcer o sinal EXAFS. O uso de funções que oscilem em alta frequência para ajustar μ_o pode levar ao ajuste das próprias oscilações do sinal EXAFS tendo como consequência a perda de informação.

Figura A4 - Diferentes etapas na análise de dados de EXAFS (a) subtração da linha de base μ e da absorção atômica μ_o . (b) sinal EXAFS extraído em k em função do número de onda k . (c) Transformada de Fourier do sinal EXAFS indicando o intervalo usado para a transformada inversa, mostrada em (d) (2).

O sinal EXAFS é sempre mostrado em função do número de onda k , como mostra a Figura A4 (b). A relação entre k e a energia do fóton incidente é dada pela equação (8), onde E_o é a energia de ligação do elétron excitado. Normalmente, estipula-se E_o como sendo um ponto característico da subida da borda, adotando-se o mesmo critério para todos os espectros. O sinal EXAFS obtido consiste na soma de contribuições de várias esferas de vizinhos, representada pela somatória na equação EXAFS (equação (7)). Ou seja, $\chi(k)$ é dado pela soma de senóides de diferentes frequências. Para separar as contribuições de cada distância (ou frequência), é feita uma transformada de Fourier do espectro da Figura A4 (b). Como o sinal EXAFS decai exponencialmente em k através do termo de Debye- Waller, usualmente, antes de passar pela transformação de Fourier, o sinal $\chi(k)$ é multiplicado por um fator de peso em $k(k_1, k_2 \text{ e } k_3)$. Isso é feito para que as oscilações ao longo de todo intervalo tenham aproximadamente a mesma amplitude e assim contribuam de maneira equivalente.

A transformada de Fourier é feita de $-\infty$ a $+\infty$. No entanto, a medida possui um intervalo limitado. Assim, ao efetuarmos a transformação de Fourier o decaimento abrupto das oscilações nos extremos do intervalo medido gera um ruído de alta frequência no sinal transformado. Os efeitos de borda, como são chamados, podem ser minimizados impondo-se uma função janela que tenda suavemente a zero nos extremos. Além disso, toma-se o cuidado de definir os extremos dos intervalos em pontos onde $\chi(k)$ cruza o zero. É claro que mesmo uma janela suave modifica o resultado da transformada de Fourier de alguma maneira. Por isso, é imprescindível que dados que serão comparados posteriormente sejam analisados da mesma maneira, com os mesmos pesos em k e mesmas janelas. Além disso, o intervalo Δk escolhido para a transformação deve ser o mesmo para todos os espectros, pois o intervalo em k modifica a resolução em R .

A transformada de Fourier (TF) do espectro está indicada Figura A4 (c). Essa curva é chamada de pseudo-RDF (RDF é a sigla em inglês para Função de Distribuição Radial). Ela define a probabilidade de se encontrar um átomo qualquer distante R do elemento absorvedor, localizado em $R = 0$. O termo pseudo vem do fato da escala R mostrada na Figura A4 (c) não corresponder às distâncias interatômicas reais. Isso porque a função de fase $\phi(k)$, presente juntamente com R no argumento da função seno da equação de EXAFS (equação (7)) não foi levada em consideração até o momento. O efeito da função de fase no espaço real é produzir um deslocamento ΔR . Essa correção pela função da fase é feita, geralmente, no passo seguinte da análise, que consiste no ajuste dos dados. A menos deste deslocamento, é possível ter uma

idéia de como a vizinhança química do elemento absorvedor se compõe ou evolui através da comparação com TFs de outros espectros.

A obtenção dos valores de R , N e σ^2 é feita por um processo de filtro do sinal EXAFS proveniente da esfera de vizinhos de interesse e ajustar o sinal obtido usando a equação EXAFS. Em outras palavras, é feita a transformada de Fourier inversa do intervalo que compreende o pico da TF referente a esfera de vizinhos escolhida. Na Figura A4 (c) é assinalado um exemplo de intervalo para selecionar a esfera de coordenação. O resultado da transformada inversa é o sinal EXAFS proeminente apenas da esfera de vizinhos escolhida, Figura A4 (d). Isto é, foi eliminada a somatória da equação de EXAFS.

Analizando a equação (7), vemos que além de R , N e σ^2 , as funções amplitude de retro-espalhamento, $F(k)$, e fase, $\phi(k)$, também são desconhecidas. Portanto, antes do ajuste é preciso obter essas funções. Existem duas maneiras de se obtê-las: através da medida de padrões ou por simulações teóricas. Uma amostra padrão consiste de uma amostra com estrutura conhecida onde os elementos: absorvedor e espalhado são os mesmos da amostra estudada. Assim, conhecendo-se R e N para o padrão é possível extrair as funções de fase e amplitude através das relações:

$$A(k)_{exp} = [R^2(k) + I^2(k)]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$\phi_{exp}(k) = \arctg\left(\frac{I(k)}{R(k)}\right) \quad (11)$$

onde $R(k)$ e $I(k)$ são as partes real e imaginária da transformada inversa. A função $A(k)$ acima inclui $F(k)$ e todos os demais termos de amplitude (livre caminho médio e Debye-Waller) na equação (7). Consideramos que as funções $A(k)$ e $\phi(k)$ encontradas para o padrão podem ser usadas para a amostra. A transferência das funções de fase e amplitude, isto é, o quanto as funções extraídas do sinal do padrão são similares as da amostra em estudo, será tanto melhor quanto mais próximas forem as estruturas dos dois sistemas. Como $A(k)_{exp}$ contém o termo de Debye-Waller do padrão, o valor de σ^2 encontrado para a amostra é na verdade um $\Delta\sigma^2$ relativo à amostra padrão (3).

É fácil imaginar, que em muitos casos não é possível obter amostras padrões. Nesse caso, são utilizados cálculos teóricos para a obtenção dos termos $F(k)$, L e $\phi(k)$. O programa padrão utilizado atualmente para esses cálculos é o programa FEFF (5) que tem se tornado uma ferramenta importante em simulações e análise de dados de EXAFS e XANES. Obtidas as funções de fase e amplitude, finalmente é feito o ajuste do sinal EXAFS filtrado para a

obtenção dos valores de N , R e σ . A correção ao valor de E_0 estipulado no início da análise também é um parâmetro de ajuste.

A.2.4 Efeito do intervalo em k no sinal EXAFS

A relação que determina a resolução ΔR com que se consegue distinguir duas distâncias interatômicas diferentes é dada por: $\Delta k \Delta R = \pi/2$, onde Δk é o intervalo no espaço k do sinal EXAFS medido. Portanto, quanto menor a diferença entre as distâncias que se deseja distinguir, maior deverá ser a extensão em k do sinal EXAFS medido. Considerando que o sinal EXAFS decai em k pelo termo de desordem e pela dependência da função de amplitude com k , pode-se ver diretamente que retirar informações em longas extensões em k não é uma tarefa fácil. Para um sinal EXAFS medido até $k = 19,5 \text{ \AA}^{-1}$, teremos um ΔR da ordem de $0,09 \text{ \AA}$ (3, 6).

A.2.5 Espectros XANES

Como foi citado anteriormente, o espectro da borda de absorção (XANES) pode ser dividido em duas regiões. A análise da região da pré-borda pode fornecer informações qualitativas importantes sobre o estado de oxidação e sobre a simetria do sítio do átomo absorvedor, enquanto que a análise da região logo após a borda pode fornecer informações estruturais a curta e a média distância. Isso se deve ao fato de que os fenômenos de espalhamento múltiplo, observados nesta faixa de energia, envolvem a participação dos átomos situados além da primeira esfera de coordenação. A análise da região da pré-borda tem sido utilizada por muitos pesquisadores na obtenção de informações estruturais e eletrônicas, principalmente no estudo de metais de transição. A região de pré-borda de absorção K da maioria dos elementos de transição é caracterizada por apresentar estruturas de absorção as quais estão relacionadas a transições para níveis internos do átomo. As estruturas observadas na região da pré-borda nos elementos de transição dependem da geometria e das distâncias de ligação com os átomos vizinhos, bem como do estado de oxidação do átomo

absorvedor. Tem sido observado que quanto maior o grau de desordem ao redor do átomo absorvedor, maior será a intensidade das estruturas na região da pré-borda. Para um mesmo átomo com o mesmo número de oxidação, a intensidade e a posição da estrutura da pré-borda pode variar com o número de coordenação do átomo absorvedor (7). Quando o estado de oxidação de um elemento aumenta, observa-se um deslocamento da borda de absorção para altas energias. Para uma diferença de uma unidade no estado de oxidação de um elemento em uma dada coordenação, um aumento de 5 eV pode ser observado na posição da borda de absorção. Alguns dos fatores que contribuem para este deslocamento são as distâncias interatômicas, as quais diminuem com o aumento do estado de oxidação para átomos em uma mesma geometria, ou o estado eletrônico do átomo absorvedor. Os espectros XANES tem sido alvo de inúmeros estudos (6). A análise os espectros XANES tornou-se mais acessível após 1991 com os avanços introduzidos no formalismo de espalhamento múltiplo (3, 6). Atualmente, muitos exemplos podem ser encontrados na literatura sobre a obtenção de informações estruturais a curta e a média distância a partir da simulação da região XANES do espectro de absorção. Cabe salientar, entretanto, que a obtenção do espectro XANES teórico está limitado a materiais onde a estrutura cristalográfica, ou seja, seu grupo pontual seja conhecido.

A.3 Referências

- 1 MERZBACHER, E. **Quantum mechanics**. New York: John Wiley, 1988.
- 2 NEVES, P. P. **Caracterização estrutural de cerâmicas ferroelétricas $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ por espectroscopia de absorção de raios X e difração de raios X**. 2006. 147p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 3 KONINGSBERGER, D. C. et al. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v. 10, n. 3-4, p. 143-155, 2000.
- 4 TEO, B. K.; LEE, P. A. Ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 101, n. 11, p. 2815-2832, 1979.
- 5 REHR, J. J. et al. Atomic-XAFS and XANES. **Physica B - Condensed Matter**, v. 208, n. 1-4, p. 23-26, 1995.

- 6 ANKUDINOV, A. L.; REHR, J. J. Development of XAFS theory. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 10, n. 5, p. 366-368, 2003.
- 7 FARGES, F. Coordination of Ti in crystalline and glassy fresnoites: a high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 204, n. 1, p. 53-64, 1996.

B. Resultados de refinamento pelo método de Rietveld

Na Figura B1 são mostrados os resultados de refinamento pelo método de Rietveld dos difratogramas de raios X em temperatura ambiente para os sistemas PLZT e PBZT. Nesta Figura são mostrados os difratogramas experimentais, os difratogramas obtidos no refinamento e a diferença entre resultados experimentais e calculados.

Continua...

Continua...

Figura B1 – Difratomogramas de raios X experimentais, obtidos pelo refinamento Rietveld e a diferença entre os dois para amostras dos sistemas PLZT e PBZT.