

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRÍTO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA**

**JAIME ALBERTO SANCHEZ CACERES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO COMPOSTO  
FERROELÉTRICO PZT 52/48 DOPADO COM ÉRBIO**

**Vitória**

**2019**

**JAIME ALBERTO SANCHEZ CACERES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO COMPOSTO  
FERROELÉTRICO PZT 52/48 DOPADO COM ÉRBIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos

**Vitória**

**2019**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer a DEUS por todos os recursos e amparo em todos os momentos da minha vida.

Ao Prof. Carlos Augusto Cardoso Passos (orientador), pela oportunidade, pela orientação e confiança depositada em mim;

Ao Prof. Marcos Tadeu Orlando, pelas dicas e ensinamentos;

Aos meus pais pela ajuda que dispuseram durante toda minha caminhada de estudante, pelo amor e torcida;

Ao meu irmão Oscar – Pelo incentivo e auxílio;

A Andréia, responsável pela secretaria do PPGEM, pelo apoio e solicitude.

A CAPES pelo apoio ao Programa de Pós-graduação em Engenharia;

Ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP) pela disponibilidade dos recursos materiais e de equipamentos para realização deste trabalho;

Um agradecimento especial ao meu amigo Alan Gualberto pelas agradáveis conversas a respeito do comportamento humano;

Agradeço aos colegas João Victor, Rodolpho Corteletti, Raoni Caetano, Lumena Nunes, Wagner Fernandes e Pablo Altoé.

*Dedico este trabalho em especial à  
ao meu pai (in memoriam), minha  
mãe e meu irmão.*

## RESUMO

Neste trabalho, cerâmicas de PZT 52/48 dopadas com érbio nos sítios A e B foram preparadas pelo método de Pechini com o propósito de estudar as suas propriedades dielétricas. De modo específico, foram investigadas as anomalias dielétricas de origem interfacial nestes ferroelétricos. Para determinar a melhor temperatura de sinterização/densificação das amostras cerâmicas, foram realizados testes de dilatométrica. Os resultados dos testes mostraram que as amostras cerâmicas apresentaram densidades relativas acima de 95%. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X. Os resultados indicaram que todas as amostras são monofásicas e os picos são indexados à estrutura cristalina tetragonal. De acordo com esses resultados, também houve um incremento do parâmetro “*a*” e uma redução do parâmetro “*c*” em relação à amostra PZT não dopada. Através de microscopia eletrônica de varredura, foi observado que tamanho médio dos grãos diminuiu com o incremento do teor de érbio. Todas as amostras foram submetidas à análise de medidas elétricas. A resposta dielétrica dos grãos evidenciou características de materiais que seguem lei de Curie-Weiss, típica de ferroelétricos. Por outro lado, o fenômeno de anomalia dielétrica foi observado para as respostas destes materiais em altas temperaturas e baixas frequências. As análises de espectroscopia de impedância via circuito equivalente (modelo brick-layer) revelaram predominância das propriedades dielétricas das interfaces intergranulares como a causa desta anomalia. Foi considerado o modelo de camadas (grãos e contornos de grãos) em série. A caracterização elétrica de nossas cerâmicas mostrou uma transição de fase peculiar ferroelétrica-paraelétrica em torno de 390 °C. Além disto, medidas de histerese ferroelétrica para amostras dopadas nos sítios A e B revelaram que valores de polarização remanescente e campo coercitivo dependem da concentração de érbio e das perdas de PbO. A amostra não dopada apresentou valores maiores de permissividade quando comparada com as amostras dopadas com érbio tanto nos sítios A e B.

**Palavras-chave:** Materiais ferroelétricos, Titanato zirconato de chumbo, PZT, Espectroscopia de impedância, Propriedades dielétricas, Anomalias dielétricas.

## ABSTRACT

In this work, erbium-doped PZT 52/48 ceramics at sites A and B were prepared by the Pechini method for the purpose of studying their dielectric properties. Specifically, the dielectric anomalies of interfacial origin in these ferroelectrics were investigated. To determine the best sintering/densification temperature of ceramic samples, dilatometry tests were performed. These results of the tests showed that the ceramic samples presented relative densities above 95%. The samples were characterized by X-ray diffraction. The results indicated that all samples are single phase and the peaks are indexed to the tetragonal crystal structure. According to these results, there was also an increase of the parameter “*a*” and a reduction of the parameter “*c*” in relation to the undoped DZT sample. Through scanning electron microscopy, it was observed that average grain size decreased with increasing erbium content. All samples were subjected to electrical measurement analysis. The dielectric response of the grains showed characteristics of materials that follow Curie-Weiss law, typical of ferroelectrics. On the other hand, the dielectric anomaly phenomenon was observed for the responses of these materials at high temperatures and low frequencies. Impedance spectroscopy analyzes by equivalent circuit (brick-layer model) revealed a predominance of dielectric properties of intergranular interfaces as the cause of this anomaly. It was considered the layer model (grain and grain boundary) in series. The electrical characterization of our ceramics showed a peculiar ferroelectric-paraelectric phase transition around 390 °C. In addition, measurements of ferroelectric hysteresis for doped samples at sites A and B revealed that remnant polarization and coercive field values depend on erbium concentration and PbO losses. The undoped sample showed higher values of permittivity compared to erbium doped samples at both sites A and B.

**Keywords:** Ferroelectric materials, Lead zirconate titanate, PZT, Impedance spectroscopy, Dielectric properties, Dielectric anomalies.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases estruturais do PZT [2]. .....	16
Figura 2 - Novo diagrama de fases estruturais do PZT em torno da região MPB proposto por Noheda et. al. [13]. .....	18
Figura 3 – Típico ciclo de histerese ferroelétrico, polarização ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) vs ( $\text{kV}/\text{cm}$ ) [1].	22
Figura 4 - Transição de fase de primeira ordem: energia livre ( $\text{kJ}/\text{mol}$ ) em temperaturas superior ( $T_2$ ( $^\circ\text{C}$ )), igual ( $T_C$ ( $^\circ\text{C}$ )) e inferior ( $T_1$ ( $^\circ\text{C}$ )) ao ponto de Curie ( $^\circ\text{C}$ ) (a), polarização espontânea ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) em função da temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) (b) e dependência do recíproco da susceptibilidade ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) com a temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) (c). Neste caso, $T_C > T_0$ [1]. .....	24
Figura 5 - Transição de fase de segunda ordem: energia livre ( $\text{kJ}/\text{mol}$ ) em temperaturas superior ( $T_2$ ( $^\circ\text{C}$ )), igual ( $T_C$ ( $^\circ\text{C}$ )) e inferior ( $T_1$ ( $^\circ\text{C}$ )) ao ponto de Curie ( $^\circ\text{C}$ ) (a), polarização espontânea ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) em função da temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) (b) e dependência do recíproco da susceptibilidade ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) com a temperatura (c). .....	24
Figura 6 - Primeiro ciclo de histerese ferroelétrica reportado por J. Valasek [29]. .....	25
Figura 7 - Orientação dos domínios num ciclo de histerese ferroelétrica, ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) vs campo elétrico ( $\text{kV}/\text{cm}$ ) [3]. .....	27
Figura 8 - Representação esquemática dos domínios e paredes de domínios de $90^\circ$ e $180^\circ$ em um material ferroelétrico com simetria tetragonal [33]. .....	28
Figura 9 - Célula unitária de uma estrutura tipo perovskita (a) e a mesma visualizada a partir dos octaedros $\text{BO}_6$ (b) [39]. .....	29
Figura 10 - Direção do vetor polarização dentro de uma cela de estrutura do tipo perovskita de simetria cúbica (a), tetragonal (b), ortorrômbica (c) e romboédrica (d) [22]. .....	31
Figura 11 - Parte real da constante dielétrica em função da temperatura para (a) um dado material ferroelétrico relaxor [14] e (b) para um ferroelétrico normal [1]. .....	32
Figura 12 - Polarização remanescente ou de saturação ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) em função da temperatura na transição de fase ( $^\circ\text{C}$ ) para (a) materiais ferroelétricos relaxores e (b) ferroelétricos normais [32]. .....	35
Figura 13 - Ciclo de histerese ferroelétrica para (a) um material relaxor ferroelétrico e (b) um material ferroelétrico normal, polarização ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) vs campo elétrico ( $\text{kV}/\text{cm}$ ) [32].	35

Figura 14 - Descrição esquemática do efeito do tamanho de grão na estrutura de domínio ferroelétrica. Adaptado da referência [43].....	37
Figura 15 - (a) Mecanismos de polarização (eletrônica, iônica e dipolar) encontrados em materiais dielétricos (dependendo da natureza de cada material) [56]; (b) Efeitos dos mecanismos acima apresentados em termos de permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) e perdas dielétricas ( $\epsilon''$ ), considerando que esta propriedade pode ser definida como uma quantidade complexa ( $\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$ ) [55]. .....	38
Figura 16 - Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas cartesianas e polares [8].....	40
Figura 17 - Representação de alguns circuitos elétricos simples: (a) resistor R isolado; (b) capacitor C isolado; (c) resistor R e capacitor C conectados em série; e (d) resistor R e capacitor C conectados em paralelo [8].....	41
Figura 18 - Circuitos equivalentes simples e comportamentos que são apresentados em termos de impedância e capacitância complexa (espectros de frequência e planos complexos) [8].....	46
Figura 19 - Modelo da sinterização de duas partículas esféricas mostrando o desenvolvimento da ligação inter-partícula que começa com um ponto de contato. O crescimento do pescoço de sinterização cria um (novo) contorno de grão no ponto de contato inter-partículas até o ponto das duas partículas coalescerem, formando uma partícula de tamanho maior no estágio final da sinterização [59]. (1,26 representa o quanto cresceria a partícula final após a coalescência das duas partículas iniciais, em um modelo ideal).....	48
Figura 20 - Representação de uma microestrutura segundo o modelo brick-layer (tijolos em camadas) que mostra a disposição assumida para os grãos e contornos de grãos em um material cerâmico [8].....	50
Figura 21 - (A): Representação bidimensional do modelo brick-layer; (B1): Modelo series-layer obtido do brick-layer para $\rho_g \ll \rho_{cg}$ ; (C1): Modelo parallel-layer obtido do brick-layer para $\rho_{cg} \ll \rho_g$ ; (B2) e (C2): circuitos equivalentes representativos dos modelos série e paralelo, respectivamente [8].....	51
Figura 22 - Diagrama de planos complexos da impedância ( $Z''$ versus $Z'$ ) encontrados em cerâmicas de $\text{CeO}_2$ dopado com $\text{Y}_2\text{O}_3$ [62].....	52
Figura 23 - Difrátogramas referentes às amostras cerâmicas PZT e PEZT. ....	64
Figura 24 - Parâmetro de rede $a$ em função da concentração de Er nas amostras PZT e PEZT. ....	66

Figura 25 - Parâmetro de rede $c$ em função da concentração de Er nas amostras PZT e PEZT. ....	66
Figura 26 - Razão $c/a$ em função da concentração de Er nas amostras PZT e PEZT .....	67
Figura 27 - Contração linear e taxa de variação de dimensão das amostras de PZT e PEZT em função da temperatura. ....	71
Figura 28 - Variação da densidade relativa em função da concentração de Er nos sítios A e B. ....	73
Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PZT. ....	74
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT05A. ....	74
Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT05B. ....	75
Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT10A. ....	75
Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT10B. ....	76
Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT30A. ....	76
Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT30B. ....	77
Figura 36 - Variação do tamanho médio de grão em função da concentração de $Er^{3+}$ nos sítios A e B. ....	78
Figura 37 - Loops de histerese à temperatura ambiente para todas as composições. ....	79
Figura 38 - Variação da polarização remanescente em função da concentração de $Er^{3+}$ nos sítios A e B. ....	81
Figura 39 - Variação campo coercitivo em função da concentração de $Er^{3+}$ nos sítios A e B. ....	81
Figura 40 - Dependência da permissividade medida à frequência de 1 MHz com a temperatura para todas as amostras estudadas. ....	85
Figura 41 - Dependência do inverso da permissividade medida à frequência de 1 MHz com a temperatura para todas as amostras estudadas. ....	89
Figura 42 - Dependência das (a e b) temperaturas de Curie ( $T_c$ ) e Curie-Weiss ( $T_{cw}$ ) e (c e d) permissividades máxima ( $\epsilon_m$ ) e a permissividade à temperatura de 30 °C ( $\epsilon_{30}^{\circ C}$ ) com o tamanho de grãos ( $D$ ) dos materiais estudados. ....	92
Figura 43 - Dependência da permissividade com a temperatura segundo medidas realizadas a várias frequências (desde 100 Hz até 1 MHz) para as amostras de PEZT05A e PEZT05B. ....	94
Figura 44 - Dependência do inverso da permissividade com a temperatura segundo medidas realizadas a várias frequências (desde 100 Hz até 1 MHz) para as amostras de PEZT05A e PEZT05B. ....	95

Figura 45 - Espectros de impedância, $\rho''$ versus $\rho'$ , medidos a duas temperaturas diferentes (420 e 470 °C) para a amostra de PEZT05A. Algumas frequências de medida são indicadas.....	97
Figura 46 - Espectros de impedância, $\rho''$ versus $\rho'$ , medidos a duas temperaturas diferentes (420 e 470 °C) para a amostra de PEZT05B.....	98
Figura 47 - Circuito equivalente do material segundo os espectros de impedância mostrando dois semicírculos nas figuras 44 e 45. O mesmo consiste de dois blocos R-C conectados em série, onde cada dois elementos R e C estão arranjados em paralelo. ....	99
Figura 48 - Espectro de frequência da parte real da capacitância segundo medidas realizadas a várias temperaturas para todas amostras sinterizadas.....	105
Figura 49 - Comportamento do tipo Arrhenius para as resistências de grãos e contornos de grãos para todas as amostras cerâmicas.....	109
Figura 50 - Expoentes da lei de Curie-Weiss modificada da amostra cerâmica PZT e PEZT sinterizadas. ....	113

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizado na obtenção das resinas.....	57
Tabela 2 - Temperatura de sinterização e densidade relativa das amostras PZT e PEZT..	58
Tabela 3 - Parâmetros de rede a, c, volume, tetragonalidade e parâmetros estatísticos de refinamento Rietveld das séries de amostras PZT e PEZT. ....	65
Tabela 4 - Densidade Absoluta, Densidade Relativa e Diâmetro Médio do Grão (D) das amostras PZT e PEZT. ....	72
Tabela 5 - Temperaturas de Curie (Tc) e de Curie-Weiss (Tcw) de todas as amostras cerâmicas sinterizadas. ....	90
Tabela 6 - Localização de algumas frequências em termos de semicírculo (de grãos ou contornos de grãos) e região de cumprimento ou não da lei de Curie-Weiss (LCW) para algumas temperaturas de medida no caso da amostra PEZT05A.....	100
Tabela 7 - Localização de algumas frequências em termos de semicírculo (de grãos ou contornos de grãos) e região de cumprimento ou não da lei de Curie-Weiss (LCW) para algumas temperaturas de medida no caso da amostra PEZT05B.....	100
Tabela 8 - Valores obtidos para as energias de ativação ( $\Delta E$ ), por uma parte, e resistividades ( $\rho$ ) e capacitâncias (C) à temperatura de 420 °C, pela outra, segundo a região microestrutural de grãos ou contornos de grãos nas amostras estudadas.....	109

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	14
1.1. Objetivos.....	15
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
2.1. Sistema PZT 52/48 .....	16
2.2. Propriedades Dielétricas de Materiais .....	19
2.3. Ferroeletricidade .....	21
2.4. Domínios Ferroelétricos .....	26
2.5. Materiais Ferroelétricos com Estrutura Perovskita.....	29
2.6. Materiais ferroelétricos relaxores .....	31
2.7. Influência do tamanho de grão nas propriedades ferroelétricas .....	35
2.8. Mecanismos de Polarização e Espectros Dielétricos de Materiais.....	37
2.9. Espectroscopia de impedância: Representação e Identificação Espectral de Processos de Polarização e Condução em Materiais Dielétricos.....	39
2.10. Processos Puramente Condutivos e Capacitivos em Materiais Ideais.....	41
2.11. Circuito Equivalente de um Material Dielétrico com Dissipação de Energia.....	43
2.12. Processo de Sinterização.....	47
2.13. Materiais Eletrocerâmicos e Espectroscopia de Impedância: Modelo Brick-Layer e Circuitos Equivalentes Associados .....	49
2.14. Materiais Eletrocerâmicos e Espectroscopia de Impedância: Permissividade Dielétrica.....	53
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	55
3.1. Preparação das amostras dos sistemas $Pb_{1-x}Er_xZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$ e $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{1-x}Er_xO_3$ .....	55
3.1.1. Preparação das amostras pelo método dos precursores poliméricos.....	55
3.2. Técnicas de caracterização.....	58
3.2.1. A técnica de Difração de raios-X .....	59

3.2.2.	A técnica de Espectroscopia de Impedância .....	60
3.2.3.	A técnica de Dilatometria.....	61
3.2.4.	Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura .....	61
3.2.5.	Histerese Ferroelétrica.....	62
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>63</b>
4.1.	Amostras cerâmicas PZT e PEZT.....	63
4.1.1.	Caracterização estrutural por difração de raios X em função da composição ..	63
4.1.2.	Condições de Sinterização .....	67
4.1.3.	Densidade e Análise Microestrutural das amostras sinterizadas .....	71
4.1.4.	Comportamento ferroelétrico das cerâmicas (ciclo de histerese).....	78
4.1.5.	Caracterização por espectroscopia de impedância: Efeito do Tamanho de Grão....	82
4.1.6.	Anomalia Dielétrica: Estudo da Origem por Espectroscopia de Impedância.....	92
4.1.7.	Anomalia Dielétrica, Espectroscopia de Impedância e Tamanho dos Grãos: Correlação Semi-Quantitativa .....	101
4.1.8.	Espectroscopia de Impedância e Tamanho dos Grãos: Caráter Difuso.....	110
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>115</b>
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>117</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>118</b>
<b>8.</b>	<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....</b>	<b>123</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A descoberta da ferroeletricidade ocorreu em 1921, por Joseph Valasek. O que é considerado um marco, tanto do ponto de vista da Física quanto da Ciência dos Materiais. Em poucas décadas, iniciou-se o emprego comercial dos materiais ferroelétricos.

O interesse da comunidade científica nos materiais ferroelétricos se justifica pelas grandes e múltiplas possibilidades aplicativas que apresentam [1-4], incluindo a potencialidade de seu uso para memórias binárias (*FRAM*: do inglês *Ferroelectric Random Access Memories*). O estudo de suas propriedades ferroelétricas, dielétricas, piroelétricas, piezelétricas e ópticas tem ampliado cada vez mais o potencial tecnológico desses materiais.

O titanato e o zirconato de chumbo,  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{PbZrO}_3$ , respectivamente, quando em solução sólida formam o sistema cerâmico de estrutura perovskita de fórmula estrutural  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (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 do sistema  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  apresenta uma estrutura cúbica de grupo espacial  $Pm-3m$  enquanto 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 redes 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 [12, 13-15].

A demanda de setores da tecnologia por materiais com alto desempenho piezoelétrico requer pesquisas científicas e tecnológicas visando o desenvolvimento de novos materiais. Entre os materiais pesquisados, os cristais e as soluções sólidas ferroelétricas de PZT estão entre aqueles de maior potencial [7-10].

## 1.1. Objetivos

- 1- Tendo em vista o alto grau de toxicidade do chumbo em seres humanos e o grande impacto ambiental que o mesmo causa ao meio ambiente, este trabalho tem como objetivo reduzir o teor de chumbo em compostos do tipo PZT, realizando a substituição parcial pelo érbio (terra rara) de tal forma que possa mitigar tais eventos;
- 2- Estudo do efeito da incorporação de átomos de Er nas propriedades dielétricas dos sistemas  $\text{Pb}_{1-x}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{Er}_x\text{O}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_3$  com  $x = 0; 0,5; 1,0$  e  $3,0$  percentual em mol para a concentração de  $\text{Er}^{3+}$  nos sistemas;
- 3- Caracterização ferroelétrica das amostras;
- 4- Estudo do fenômeno de anomalia dielétrica;
- 5- Estudo do fenômeno de transição difusa;
- 6- Estudo da influência do tamanho de grão;
- 7- Correlacionar propriedades ferroelétricas e dielétricas com a microestrutura.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Sistema PZT 52/48

Durante a década de 1950, vários estudos sobre soluções sólidas foram realizados e especial atenção foi devotada ao sistema PZT, que teve sua natureza ferroelétrica estabelecida no Japão [16-18]. Em 1954, verificou-se um grande avanço no estudo do sistema PZT com a constatação de elevados coeficientes piezelétricos para as composições 48% e 52% de  $\text{PbTiO}_3$  [14]. Como consequência, o diagrama de fases estruturais composição versus temperatura para o PZT foi estabelecido em 1971 [2], conforme está ilustrado na Figura 1.

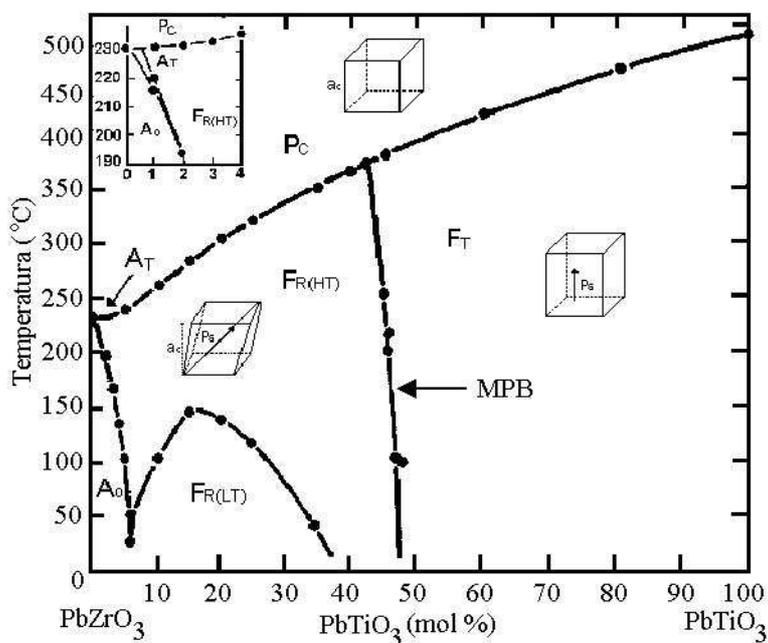


Figura 1 - Diagrama de fases estruturais do composto PZT [2].

A fronteira entre as fases romboédrica e tetragonal do PZT, em torno de  $x = 0,53$  mol% de  $\text{PbZrO}_3$ , onde os coeficientes dielétricos e piezelétricos exibem seus máximos valores, foi originalmente denominada *Contorno de Fases Morfotrópico (Morphotropic Phase Boundary - MPB)*, caracterizada por apresentar uma região de coexistência entre as fases romboédrica e tetragonal do PZT. Desde então, várias teorias surgiram tentando explicar os altos coeficientes dentro da região MPB, porém à teoria de coexistência das

fases romboédrica-tetragonal dentro da MPB foi durante algum tempo a mais convincente [9][10].

Conforme pode ser visto no diagrama de fases da Figura 1, o PZT é um material rico em fases cristalinas para diferentes composições. Apresenta em altas temperaturas uma fase cúbica ( $P_c$ ) paraelétrica e a baixas temperaturas pode apresentar uma fase ortorrômbica ( $A_o$ ), tetragonal ( $A_T$ ) ambas antiferroelétricas, além das fases ferroelétricas romboédrica de baixa temperatura ( $F_R^{LT}$ ), romboédrica de alta temperatura ( $F_R^{HT}$ ) e tetragonal ( $F_T$ ). O PZT, como outros importantes ferroelétricos, possui uma estrutura do tipo *perovskita* ( $ABO_3$ ), cujos detalhes serão discutidos adiante. A distorção desta estrutura no PZT depende da composição considerada. Para composições ricas de titânio (Ti), a célula unitária assume uma estrutura tetragonal com os cátions ( $Ti^{+4}/Zr^{+4}$ ) se posicionando ao longo da direção [001], enquanto que para composições ricas em zircônio (Zr), na fase romboédrica os cátions são orientados ao longo da direção [111] [11].

As contradições e incoerências observadas em cerâmicas de PZT estimularam os pesquisadores a retomarem os estudos sobre transições de fases estruturais no PZT para composições na região MPB. No início de 1999, Noheda et. al. [21] observaram pela primeira vez uma fase monoclinica, utilizando difração de raios X de alta resolução, em cerâmicas de PZT com composição de  $x = 0,48$  mol% (48% de  $PbTiO_3$ ), no diagrama de fases definido inicialmente por Jaffe *et. al* [2]. A partir desta observação, outras composições também foram estudadas, para  $0,45 \leq x \leq 0,52$  mol% de  $PbTiO_3$  [12-15] de tal forma que um novo diagrama de fases para o PZT foi necessariamente definindo, como ilustrado na Figura 2. Neste novo diagrama de fases do PZT a região delimitada compreende a região para a qual a fase monoclinica foi observada.

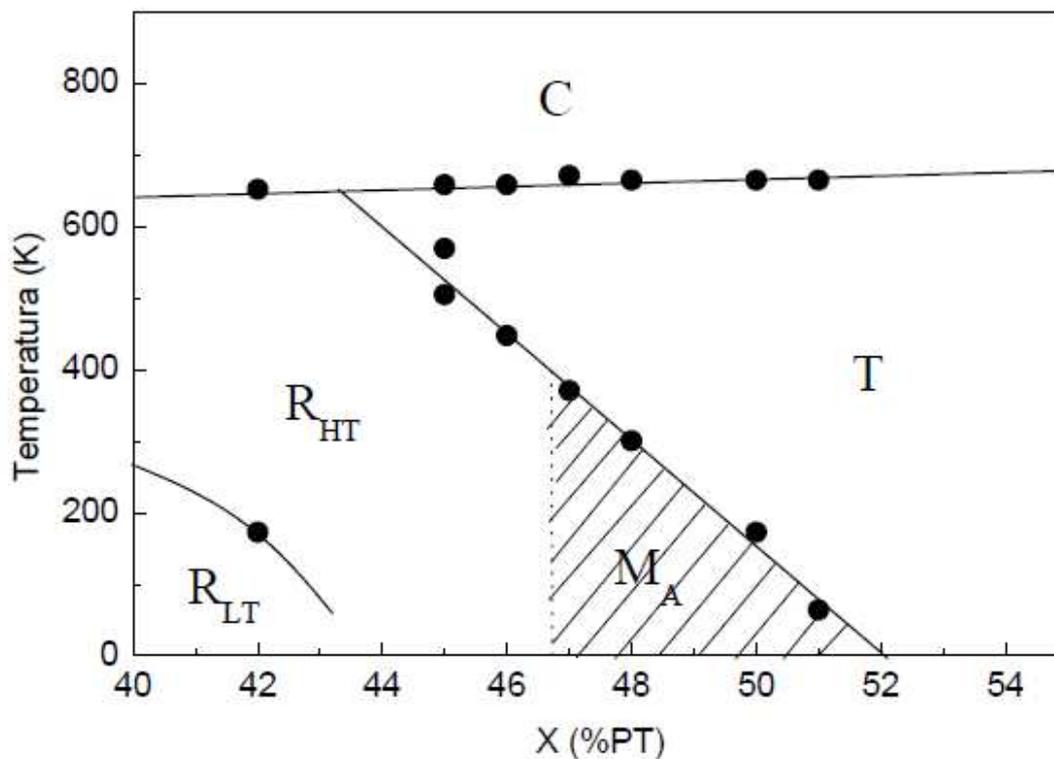


Figura 2 - Novo diagrama de fases estruturais do PZT em torno da região MPB proposto por Noheda et. al. [21].

Um dos efeitos da adição de Er à estrutura do PZT é o surgimento de um comportamento típico de um material ferroelétrico relaxor [16]. Como os materiais ferroelétricos normais, os materiais ferroelétricos relaxores apresentam propriedades elétricas não usuais como alta constante dielétrica e piezoeétrica, 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 há cerca de 50 anos [17], 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 [18]. 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 [18]. 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 [19], da mudança de tamanho de grão [20, 21] ou da pressão [19].

A literatura vem mostrando também uma redução do tamanho de partículas em materiais ferroelétricos para uma escala nanométrica pode levar o material a apresentar características relaxoras [21,22]. No estudo do sistema  $\text{PbTiO}_3$  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 [20]. Resultados semelhantes foram observados para os sistemas  $\text{Pb}_{0,76}\text{Ca}_{0,24}\text{TiO}_3$  e  $\text{BaTiO}_3$  que apresentavam tamanhos de partículas inferiores a 100 nm [21,22]. Uma explicação aceita para este comportamento está relacionada ao grande número de contornos de grão provenientes da redução da escala de tamanho dos grãos [21,22]. 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.

## **2.2. Propriedades Dielétricas de Materiais**

De acordo com a Física do Estado Sólido, os materiais dielétricos se diferenciam dos condutores por apresentarem uma banda de energia proibida (ou *gap* de energia) de

valor significativo, separando a banda de valência da banda de condução. Como consequência, estes materiais (os dielétricos) são altamente resistivos (teoricamente não condutores), permitindo o seu uso como isolantes elétricos em diversos dispositivos e sistemas para evitar acidentes indesejados, começando pelas redes de distribuição de energia elétrica. Em outro tipo de aplicação, os dielétricos são usados para formar parte de elementos de circuito como, por exemplo, os capacitores. Isto é, partindo das noções básicas e conceitos fundamentais de Eletricidade, segundo as quais, a *capacitância* ( $C$ ) é definida como a razão entre a carga ( $Q$ ) armazenada em um condutor e a voltagem ( $V$ ) aplicada, pode ser demonstrado que a capacitância de um capacitor de placas condutoras planas e paralelas cumpre a expressão:

$$C_0 = \epsilon_0 A / H, \quad (1)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m),  $A$  é a área das placas condutoras e  $H$  a distância entre estas placas. Ao se inserir um dielétrico (de área  $A$  e espessura  $H$ ) no espaço entre as placas, observa-se que a capacitância do dispositivo aumenta, adquirindo um novo valor segundo a fórmula:

$$C = \epsilon C_0 = \epsilon_0 \epsilon A / H, \quad (2)$$

onde  $\epsilon$  é conhecido como *constante dielétrica* ou *permissividade dielétrica relativa*, sendo um parâmetro adimensional e intrínseco a cada material. Já do ponto de vista microscópico, é sabido que este aumento da capacitância está, na realidade, intimamente associado ao desenvolvimento do processo conhecido como *polarização* ( $P$ ) do material dielétrico, quando este é sujeito à aplicação de um campo elétrico ( $E \equiv V / H$ ), e cuja relação com a permissividade dielétrica relativa é:

$$P = \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 (\epsilon - 1) E, \quad (3)$$

onde  $\chi (\equiv \epsilon - 1)$  é conhecido como *susceptibilidade dielétrica* do material.

Na literatura, observa-se que os valores de  $\epsilon$  podem variar significativamente entre materiais, dependendo das características suas químico-físicas. Em geral, segundo a

configuração geométrica final dos átomos (íons ou moléculas) que compõem estes materiais, dois grupos de dielétricos devem ser distinguidos: os dielétricos *apolares* e os *polares* ou *dipolares*. No primeiro grupo, a polarização é induzida com a separação dos centros de cargas positivas e negativas provocada pelo campo elétrico, resultando na formação de dipolos elétricos. Este processo é conhecido por *polarização induzida*. Já no segundo grupo, que consiste em dielétricos naturalmente com dipolos permanentes, mas orientados ao acaso, o campo elétrico aplicado atua sobre estes materiais no sentido de orientar seus dipolos. Neste outro caso, o processo recebe o nome de *polarização de orientação*. Os materiais que pertencem a este segundo grupo apresentam, normalmente, valores de  $\epsilon$  significativamente maiores em relação àqueles valores comumente encontrados em dielétricos apolares (exemplo:  $\epsilon \approx 80$  para a água,  $H_2O$ , *versus*  $\sim 2$  para vários alcanos: etano, propano, etc. [23-26]).

Em qualquer dos dois casos acima mencionados, a polarização obedece a relação descrita pela equação 3, que mostra uma dependência linear entre P e E. Existe um grupo especial de materiais, conhecido como *ferroelétricos*, onde esta dependência não é realmente linear. Do ponto de vista microscópico, estes materiais são polares, sim, mas com a particularidade de apresentar um arranjo direcional dos vetores de polarização em micro-regiões conhecidas como *domínios* ferroelétricos, levando o material, como um todo, a apresentar uma polarização total não nula (*polarização espontânea*) mesmo na ausência de campo elétrico externo. Estes domínios ferroelétricos são reorientáveis com a aplicação do campo elétrico, o que é conhecido na literatura por *polarização de reorientação*. Como resultado, uma característica fundamental destes materiais é a de mostrar uma curva conhecida como *histerese* ferroelétrica na dependência entre P e E.

### 2.3. 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 nos demais materiais dielétricos a polarização é uma função linear do campo elétrico aplicado, nos materiais ferroelétricos a dependência é não linear tem como resultado uma curva denominada ciclo de histerese ferroelétrica como exemplificada na Figura 3.

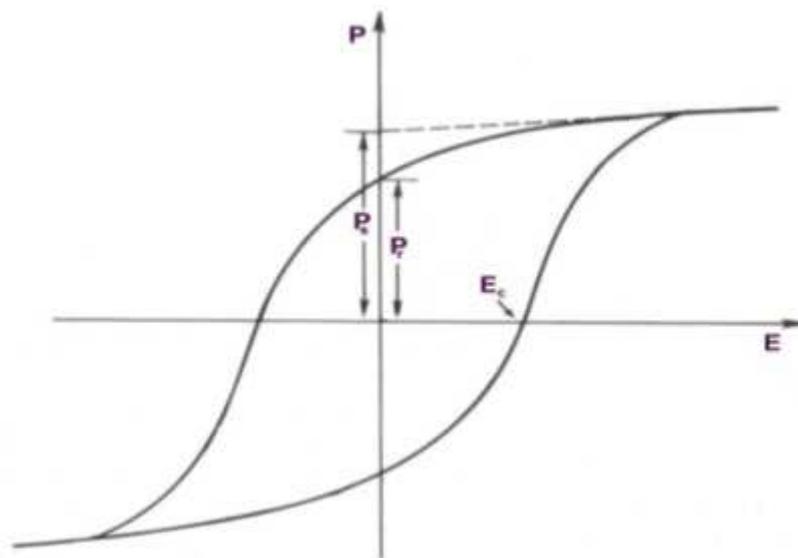


Figura 3 – Típico ciclo de histerese para um material ferroelétrico, polarização ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) vs campo elétrico ( $\text{kV}/\text{cm}$ ) [1].

Na Figura 3, 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 célula unitária se deslocando de sua posição centrossimétrica, provocando o surgimento de dipolos elétricos responsáveis pela ferroeletricidade no material [1]. 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.

Nas proximidades da temperatura de Curie, as propriedades dielétrica, elástica, óptica e térmica de um material ferroelétrico exibem variações abruptas [1]. 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 [1]:

$$\epsilon = \epsilon_{\max} + \frac{C}{T - T_0}, \quad (4)$$

onde  $\epsilon_{\max}$  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 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 4 e na Figura 5. 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.

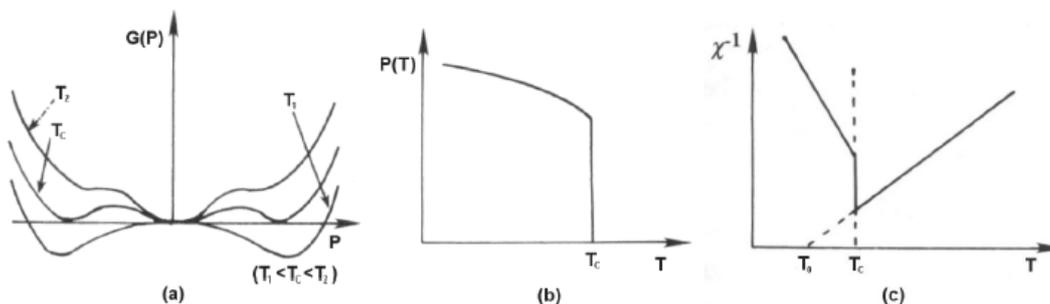


Figura 4 - Transição de fase de primeira ordem: energia livre (kJ/mol) em temperaturas superior ( $T_2$  (°C)), igual ( $T_c$  (°C)) e inferior ( $T_1$ (°C)) ao ponto de Curie (°C) (a), polarização espontânea ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) em função da temperatura (°C) (b) e dependência do recíproco da susceptibilidade ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) com a temperatura (°C) (c). Neste caso,  $T_c > T_0$  [1].

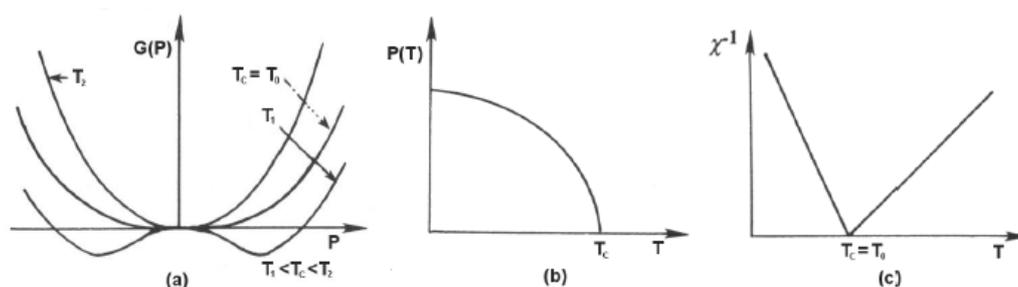


Figura 5 - Transição de fase de segunda ordem: energia livre (kJ/mol) em temperaturas superior ( $T_2$  (°C)), igual ( $T_c$  (°C)) e inferior (°C) ( $T_1$ ) ao ponto de Curie (°C) (a), polarização espontânea ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) em função da temperatura (°C) (b) e dependência do recíproco da susceptibilidade ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) com a temperatura (°C) (c).

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 [55]. 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 piezeletricidade [28].

Em 1918 Cady [29] e Anderson [30] 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 [31]. 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 6 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 [31].

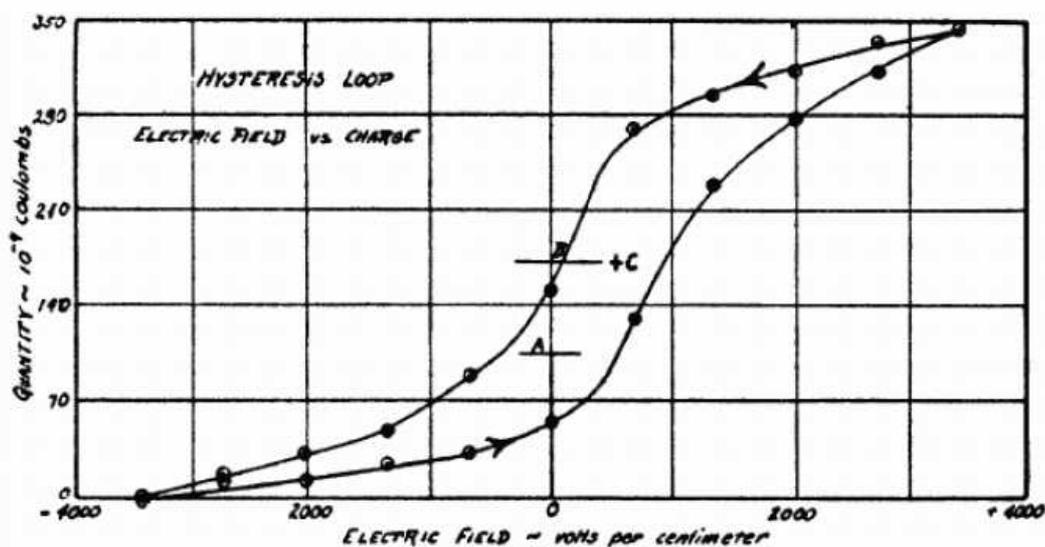


Figura 6 - Primeiro ciclo de histerese ferroelétrica reportado por J. Valasek [31].

Logo após a descoberta do efeito ferroelétrico, poucos trabalhos foram realizados com o intuito de estudar a ferroeletricidade [30]. 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 ( $\text{BaTiO}_3$ ), 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 ( $\text{KH}_2\text{PO}_2$ ) e o ADP ( $\text{NH}_4\text{-H}_2\text{PO}_4$ ), tiveram suas propriedades ferroelétricas investigadas [3].

Na década de 50, Smolenskii e Isupov [3] 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 [31].

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 [32].

#### **2.4. Domínios Ferroelétricos**

O deslocamento atômico do centro de simetria numa célula 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 células), denominada domínio ferroelétrico

[33]. 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 7 ilustra a orientação dos domínios em função do campo elétrico aplicado num ciclo de histerese ferroelétrica.

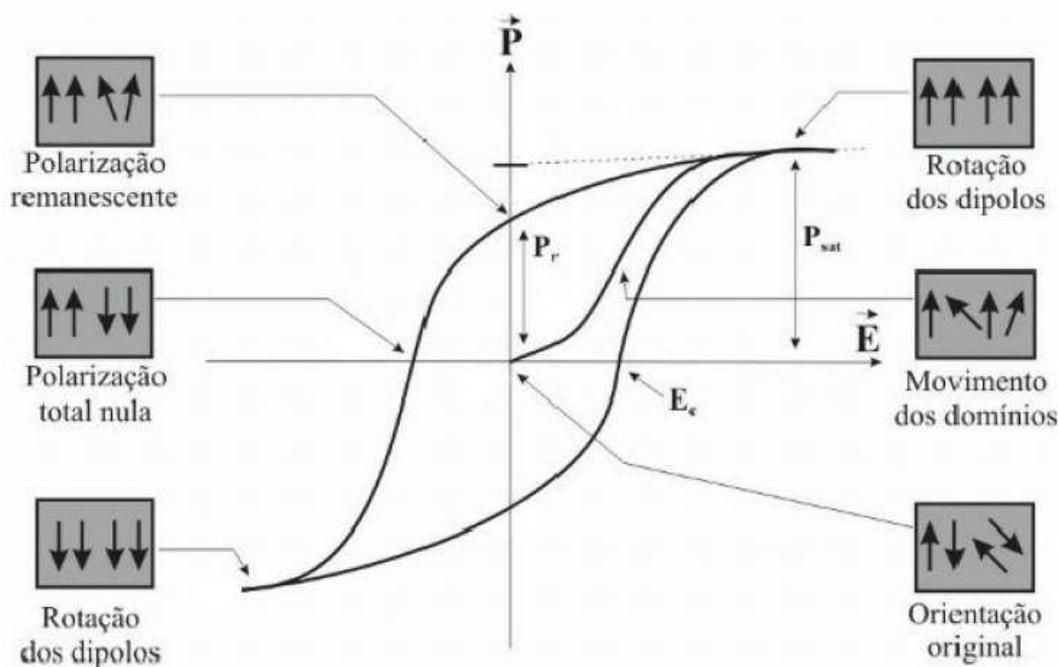


Figura 7 - Orientação dos domínios num ciclo de histerese ferroelétrica, polarização ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) vs campo elétrico ( $\text{kV}/\text{cm}$ ) [3].

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  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ , enquanto que para a simetria romboédrica formam ângulos de  $180^\circ$ ,  $71^\circ$  e  $109^\circ$  [2]. Em cerâmicas ferroelétricas com simetria tetragonal verificou-se que 1/3 dos domínios são de

$180^\circ$  e  $2/3$  são de  $90^\circ$  [33, 34]. A formação de diferentes tipos de domínios ferroelétricos é resultado de um balanço entre energia elétrica e mecânica [35]. Por exemplo, em cerâmicas de estrutura perovskita na fase tetragonal, domínios de  $90^\circ$  minimizam a energia mecânica, enquanto os domínios ferroelétricos de  $180^\circ$  minimizam a energia elétrica [32].

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 [36,37]. 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 [33]. 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 [38-40]. A Figura 8 representa esquematicamente os domínios de  $90^\circ$  e  $180^\circ$ , e suas respectivas paredes de domínios (AA' e BB'), encontrados em cristais ferroelétricos com simetria tetragonal.

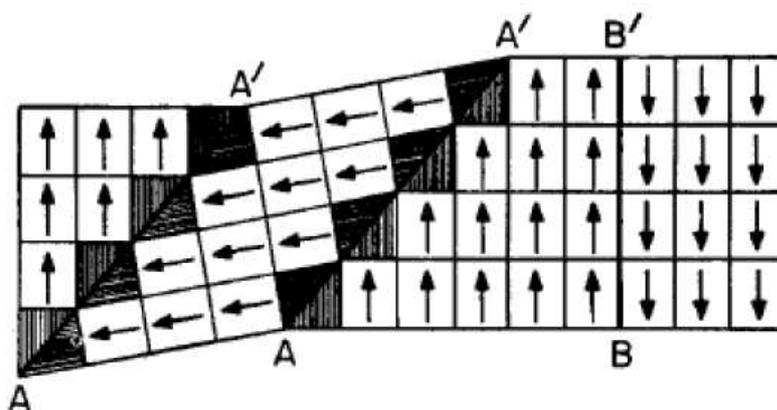


Figura 8 - Representação esquemática dos domínios e paredes de domínios de  $90^\circ$  e  $180^\circ$  em um material ferroelétrico com simetria tetragonal [33].

## 2.5. Materiais Ferroelétricos com Estrutura Perovskita

Os materiais que apresentam propriedades ferroelétricas são encontrados em quatro tipos de configurações estruturais. Esta diferenciação ocorre em relação à célula 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 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 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 [39].

A estrutura perovskita possui fórmula química  $\text{ABO}_3$ , 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 maior que o raio do cátion B. A célula unitária típica de uma estrutura perovskita pode ser visualizada na Figura 9.

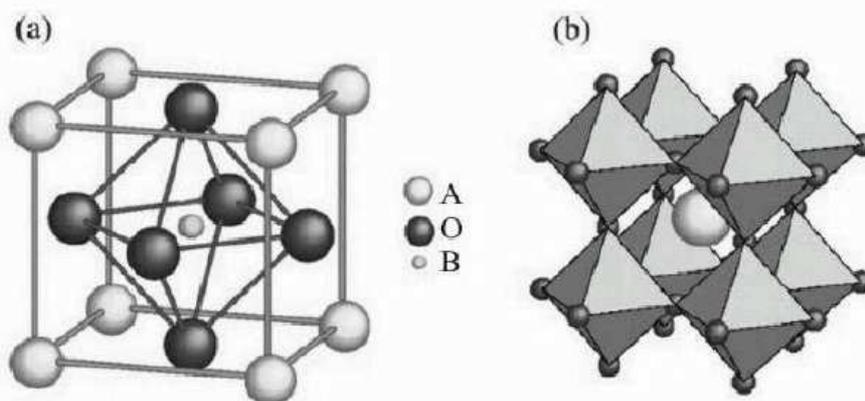


Figura 9 - Célula unitária de uma estrutura tipo perovskita (a) e a mesma visualizada a partir dos octaedros  $\text{BO}_6$  (b) [39].

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

$\text{BO}_6$ . Outra maneira de visualizar a estrutura cúbica perovskita é em termos dos octaedros (Figura 9 (b)), na qual estes têm 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 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 contexto, Goldschmidt [41] efetuou estudos ainda na década de 1920 e estabeleceu um fator de tolerância que é dado pela expressão:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (5)$$

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 1.

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 alterado em função de deslocamentos do cátion menor em relação ao eixo do octaedro de oxigênio [1]. A redução de simetria na célula 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], 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 são exibidas na Figura 10.

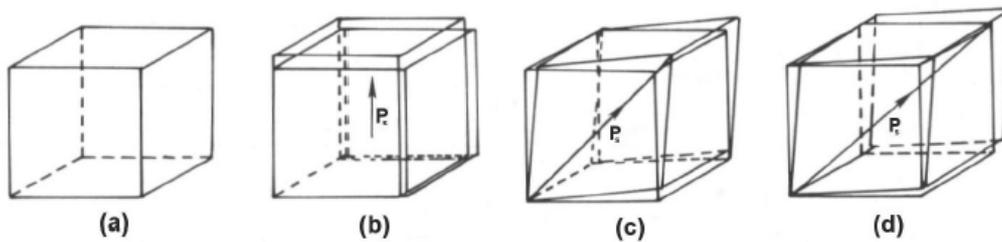


Figura 10 - Direção do vetor polarização dentro de uma cela de estrutura do tipo perovskita de simetria cúbica (a), tetragonal (b), ortorrômbica (c) e romboédrica (d) [22].

Entre os compostos clássicos que apresentam este tipo de estrutura estão os materiais de composição  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  e  $\text{SrTiO}_3$ . Uma vasta gama de outras composições com propriedades otimizadas ou mesmo novas podem ser obtidas 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 piezelétricas, dielétricas e ferroelétricas [22]. 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 [22]. 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 [22].

## 2.6. 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**, mas não necessariamente ocorre uma transição de fase para alguns

materiais [32]. 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 11 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).

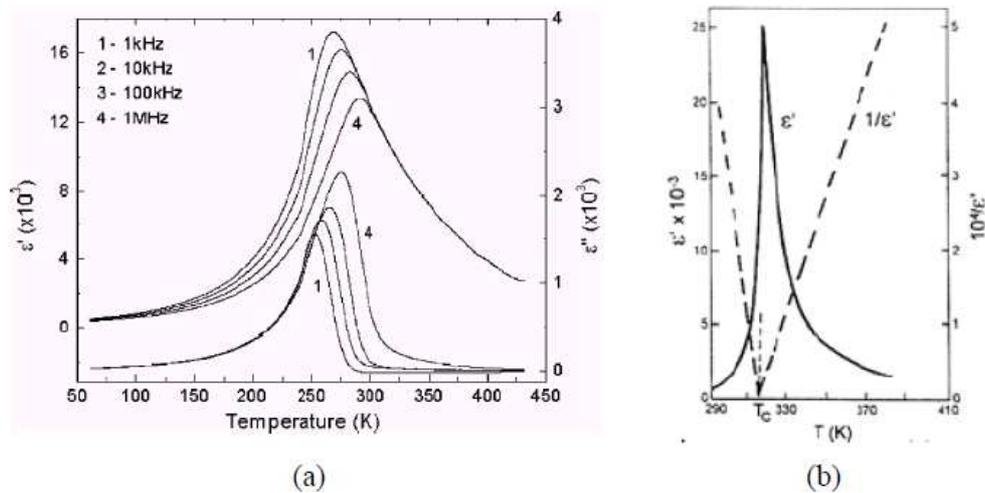


Figura 11 - Parte real da constante dielétrica em função da temperatura para (a) um dado material ferroelétrico relaxor [14] e (b) para um ferroelétrico normal [1].

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 [1]:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{\max}} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad (6)$$

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  $\gamma$  é um descritor do grau de difusidade da transição. Para  $\gamma$  igual a 1, a Equação 6 se aplica a um material ferroelétrico normal, ao passo que para  $\gamma$  igual a 2, trata-se do caso de uma

transição de fase completamente difusa, enquanto que para  $\gamma$  apresentando valores entre 1 e 2 a lei de Curie-Weiss modificada é válida para sistemas que exibem um grau de difusividade intermediário.

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 [42] 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 [42]. 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 [42]. 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 [42].

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 [16]. 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 materiais ferroelétricos relaxores, foi proposta uma expressão que descreve a permissividade elétrica em função da temperatura no entorno da transição de fase [42]:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\max}}{1 + \left( \frac{T - T_m}{\Delta} \right)^\xi} \quad (7)$$

onde  $\xi$  indica o caráter 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),  $\Delta$  é o parâmetro de difusidade da transição (relacionado com a largura do pico da permissividade em função da temperatura),  $\varepsilon_{\max}$  é o valor máximo da parte real da permissividade e  $T_m$  é o valor da temperatura em  $\varepsilon_{\max}$  [42].

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 [57, 58]. 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 12.

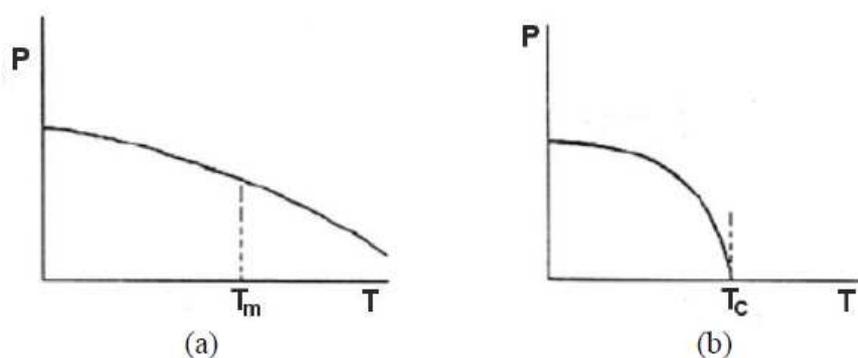


Figura 12 - Polarização remanescente ou de saturação ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) na transição de fase para (a) materiais ferroelétricos relaxores e (b) ferroelétricos normais [32].

O ciclo de histerese ferroelétrica também apresenta consideráveis alterações quando são comparados os ferroelétricos normais e os relaxores, como pode ser notado na Figura 13. 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 [74-76].

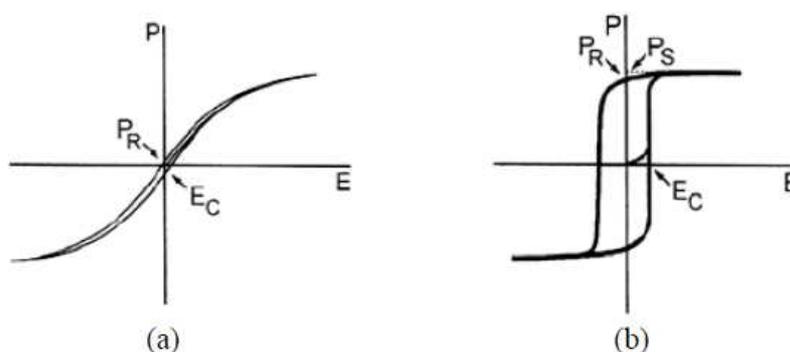


Figura 13 - Ciclo de histerese ferroelétrica para (a) um material relaxor ferroelétrico e (b) um material ferroelétrico normal, polarização ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) vs campo elétrico ( $\text{kV}/\text{cm}$ ) [32].

## 2.7. 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 [1]. A preparação de um material na forma de filmes finos também pode também levar a uma redução drástica do tamanho de partículas do material [22].

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 [43]. Esses materiais vêm sendo sistematicamente estudados devido à influência das dimensões das partículas em suas propriedades físicas e químicas [43].

Desde a década de 50, o efeito do tamanho de grão nas propriedades ferroelétricas tem sido estudado [44], principalmente aqueles relacionados aos efeitos sobre a transição de fase ferro-paraelétrica. No sistema  $\text{BaTiO}_3$ , 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 [45]. Em outros sistemas foi observado um acréscimo na temperatura de transição de fase com a redução do tamanho de grão [46]. 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 [47].

Os efeitos causados pela redução do tamanho de grão são ainda mais acentuados quando o tamanho é inferior a 1  $\mu\text{m}$  ou situa-se na faixa de dezenas a centenas de nanômetros. Estudos experimentais têm mostrado a existência de dois tamanhos críticos de partícula que causam forte influência nas propriedades ferroelétricas [43]. Os dois tamanhos críticos de partículas são esquematizados na Figura 14. O primeiro deles, que ocorre quando o tamanho de partícula 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  $\text{PbTiO}_3$ , este tamanho crítico é da ordem de 40 nm [48], ao passo que para amostras na forma de pó de composição  $\text{BaTiO}_3$  é cerca de 100 nm [49] e em filmes finos de composição  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  é da ordem de 31 nm [50]. Este tamanho crítico é explicado na literatura pela minimização da energia total de uma estrutura de domínio [51].



Figura 14 - Descrição esquemática do efeito do tamanho de grão na estrutura de domínio ferroelétrica. Adaptado da referência [43].

O segundo tamanho crítico de partícula se refere ao desaparecimento do comportamento ferroelétrico, relacionado com a mudança para uma simetria de célula cúbica em sistemas de estrutura perovskita tetragonal. Segundo Junquera *et al.*, este tamanho crítico é verificado em filmes finos de  $\text{BaTiO}_3$  com espessura de 2,4 nm, ou seja, uma espessura de aproximadamente seis células unitárias [52]. 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 [53], enquanto que para filmes finos de  $\text{PbTiO}_3$ , a espessura mínima para a presença de uma fase ferroelétrica estável é igual 1,2 nm (ou 3 células unitárias) [54]. Estes resultados indicam, portanto, que o tamanho crítico varia de um sistema para outro, bem como da forma de preparação do material, cerâmica ou filme fino [77, 78].

## 2.8. Mecanismos de Polarização e Espectros Dielétricos de Materiais

É importante, para o estudo que está apresentado neste trabalho, comentar um pouco mais sobre a resposta dielétrica clássica observada em materiais dielétricos quando sujeitos à ação de campos elétricos alternados. Como foi introduzido na seção anterior, é de total conhecimento que o valor da permissividade dielétrica relativa de cada material depende da intensidade do(s) processo(s) de polarização que se desenvolve(m) em cada caso ou situação, como resultado das forças elétricas de sentido oposto que qualquer campo elétrico exerce sobre as cargas positivas e negativas do material [68-71]. O resultado do desenvolvimento destes processos é resumido na figura 15 em termos do

espectro dielétrico total da polarização encontrados nos materiais no domínio da frequência do campo elétrico aplicado [55].

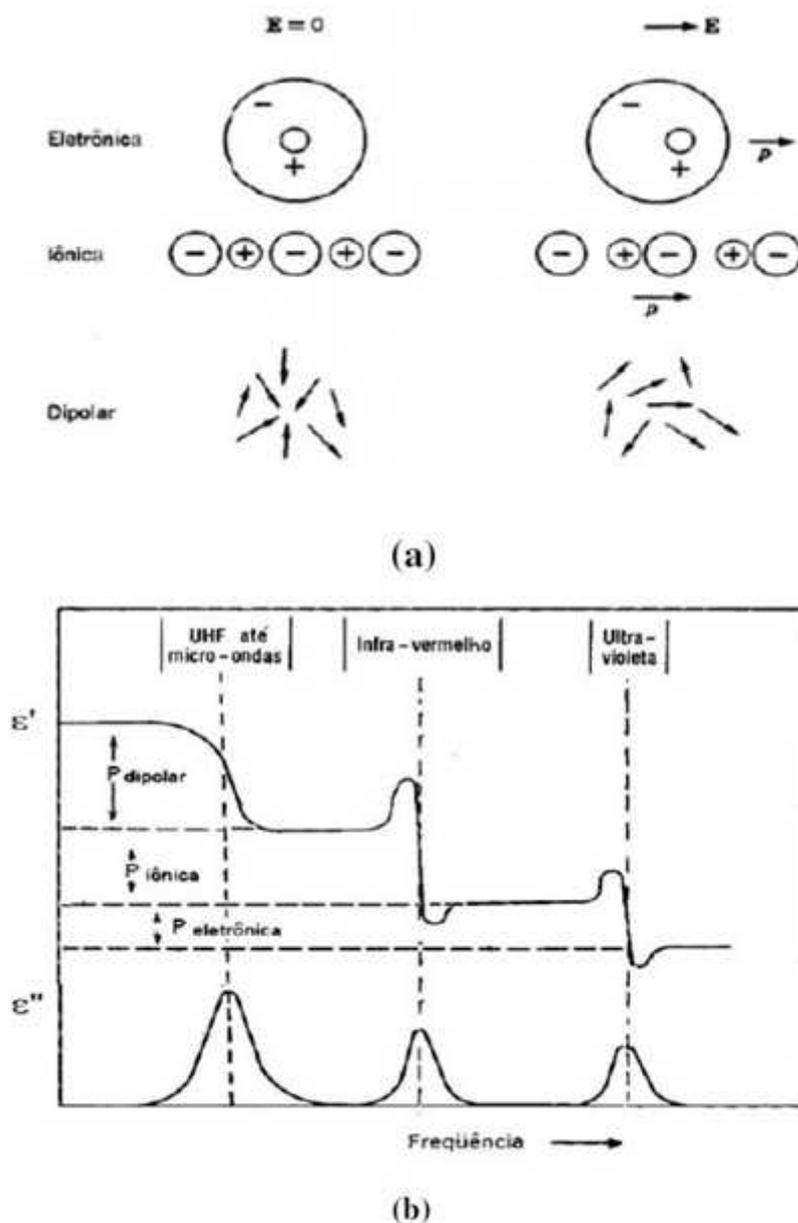


Figura 15 - (a) Mecanismos de polarização (eletrônica, iônica e dipolar) encontrados em materiais dielétricos (dependendo da natureza de cada material) [56]; (b) Efeitos dos mecanismos acima apresentados em termos de permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon'$ ) e perdas dielétricas ( $\epsilon''$ ), considerando que esta propriedade pode ser definida como uma quantidade complexa ( $\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$ ) [56].

No sentido decrescente (*crescente*) das frequências (*do tempo*), observa-se que a polarização ou polarizabilidade dielétrica total em um dielétrico é o resultado de todas as contribuições que provêm dos diferentes tipos de mecanismos que se desenvolvem no mesmo.

Logicamente, este valor total da polarização irá depender das características estruturais originais de cada material, as que incluem, especialmente, a configuração geométrica das cargas, átomos, moléculas etc., decorrente das interações atômicas e/ou moleculares que se estabelecem no sistema durante a formação e minimização de energia livre do mesmo. Os mecanismos de polarização associados às diversas contribuições, que são claramente distinguíveis do ponto de vista de origem ou causa, segundo as suas características e faixa de frequência de manifestação, são as *polarizações eletrônica, atômica* ou *iônica* e *dipolar* [72, 73].

A polarizabilidade eletrônica é um processo comum em todos os dielétricos. A origem deste mecanismo de polarização está dada pelo deslocamento relativo da camada eletrônica com respeito aos núcleos quando um campo elétrico é aplicado sobre um dielétrico, de forma que os centros de cargas positivas e negativas finalmente não coincidem. Já a polarização iônica se origina como resultado do deslocamento relativo entre íons, o que é característico de cristais iônicos ou predominantemente iônicos. Desta forma, sendo que os cristais iônicos possuem mais de um tipo de átomo, eles irão exibir não só polarização eletrônica, mas também iônica (atômica). Estes dois mecanismos de polarização (eletrônica e iônica) se desenvolvem instantaneamente, sendo (por isso) resolvidas em frequências muito altas:  $\sim 10^{14}$ - $10^{15}$  Hz e  $10^{12}$ - $10^{13}$  Hz, respectivamente. Como decorrentes do deslocamento relativo das partículas participantes na presença de um campo elétrico, ambos formam parte do processo resumido, na seção anterior, como polarização induzida [79-80].

## **2.9. Espectroscopia de impedância: Representação e Identificação Espectral de Processos de Polarização e Condução em Materiais Dielétricos**

Segundo noções básicas de Eletricidade, a impedância pode ser considerada como uma generalização do conceito de resistência elétrica (R) de um material, e é por definição uma quantidade complexa:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - i Z''(\omega) = Z \exp(-i \phi) = Z \cos\phi - i Z \sin\phi, \quad (8)$$

onde  $Z'$  e  $Z''$  são, respectivamente, as partes real e imaginária da impedância,  $Z = |Z^*|$  o seu módulo,  $\omega$  a frequência angular, e o número imaginário é representado por  $i = \sqrt{-1} = \exp(i\pi/2)$  [57]. Na prática, observa-se que quando um potencial elétrico alternado,  $V(t) = V_m \text{sen}(\omega t)$ , é aplicado sobre um material, este responde com uma corrente elétrica  $I(t) = V_m \text{sen}(\omega t + \phi)$ , onde  $\phi$  é a diferença de fase entre a voltagem e a corrente elétrica. Ou seja, a impedância de um material, calculada como  $Z^*(\omega) = V(t)/I(t)$ , leva em conta a possível defasagem ( $\phi \neq 0$ ) entre estímulo e resposta. A figura 16 é uma representação gráfica da impedância usando coordenadas tanto cartesianas (parte imaginária,  $Z''$ , versus parte real,  $Z'$ ) quanto polares (ângulo  $\phi \equiv \arctan[Z''(\omega)/Z'(\omega)]$  e módulo da impedância  $Z \equiv \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$ ), sendo que o número complexo  $i = \sqrt{-1} = \exp(i\pi/2)$  indica uma rotação do eixo de coordenadas em um valor angular de  $\pi/2$  no sentido anti-horário em relação ao eixo real, obtendo-se assim o eixo imaginário. A impedância quando  $\phi = 0$  e, deste modo,  $Z^*(\omega) = Z'(\omega)$ , apresenta um comportamento puramente resistivo. Neste caso, em se tratando de um resistor de resistência  $R$ , a impedância é completamente independente da frequência.

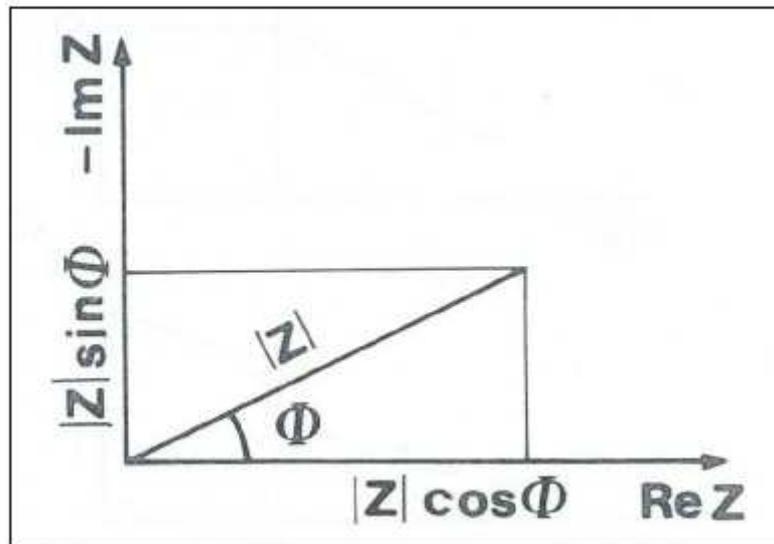


Figura 16 - Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas cartesianas e polares [8].

A técnica de Espectroscopia de Impedância envolve medidas elétricas relativamente simples, que consistem em explorar a dependência da impedância  $Z^*(\omega)$  com a frequência  $\omega$  do estímulo elétrico aplicado. Além do formalismo da impedância, os dados podem ser tratados em outros formalismos como a admitância (inverso da impedância,  $Y^* = [Z^*(\omega)]^{-1}$ ) e a capacitância complexa (cuja relação com a impedância é  $C^*(\omega) = [i \omega Z^*(\omega)]^{-1}$ ), por citar dois exemplos de quantidades elétricas que serão de frequente uso neste trabalho. No final, os resultados podem ser associados a elementos de circuito simples ou combinação deles, alguns dos exemplos básicos sendo dado na Figura 17, o que permite identificar e/ou representar o tipo de material de que se trata e/ou processo dielétrico em curso.

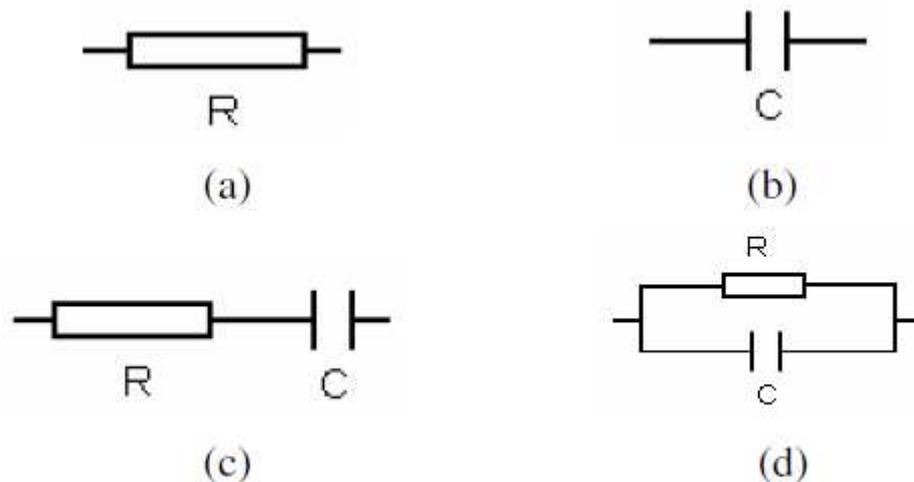


Figura 17 - Representação de alguns circuitos elétricos simples: (a) resistor R isolado; (b) capacitor C isolado; (c) resistor R e capacitor C conectados em série; e (d) resistor R e capacitor C conectados em paralelo [8].

## 2.10. Processos Puramente Condutivos e Capacitivos em Materiais Ideais

Nos exemplos de circuitos simples apresentados na Figura 16, vale a pena analisar os dois primeiros. Um *resistor* de resistência R (Figura 17a) e um *capacitor* ideal de capacitância C (Figura 17b) sob ação de uma tensão alternada aplicada representam os exemplos mais básicos que permitem logo entender a função deles naqueles casos onde se faz necessário considerar uma combinação de elementos de circuito para interpretar resultados de Espectroscopia de Impedância. Observe que no caso de um resistor isolado

(Figura 17a), a impedância  $Z^*(\omega)$  e a capacitância complexa  $C^*(\omega) = [i \omega Z^*(\omega)]^{-1}$  cumprem as expressões:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - i Z''(\omega) = R \quad (9)$$

e

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - i C''(\omega) = -i \frac{1}{\omega R} \quad (10)$$

Para estes elementos de circuito, é conhecido que um *resistor*  $R$  representa um elemento condutor e *dissipador de energia* (potência dissipada =  $I^2 R$ ). Em relação à Figura 16, uma magnitude física comumente usada para descrever quantitativamente a dissipação de energia em um material são as chamadas *perdas dielétricas*, quantificáveis em função do *ângulo de perda*  $\delta = 90^\circ - \omega$  ou da tangente deste ângulo,  $\tan(\delta) = Z'/Z''$ . No caso do resistor ( $Z'=R$  e  $Z''=0$ ), observa-se que  $\tan(\delta) = \infty$ , implicando que  $\delta = \pi / 2$  e  $\omega = 0$ . Em termos de capacitância ( $C'=0$  e  $C''=1 / \omega R$ ), tudo isto equivale a escrever:  $\tan(\delta) = C''/C'$ , implicando igualmente  $\tan(\delta) = \infty$ ,  $\delta = \pi / 2$  e  $\omega = 0$ . Este resultado indica que qualquer informação sobre dissipação de energia na forma de transporte de cargas (condução) estará contida na parte imaginária da capacitância na forma de  $C''(\omega) = 1 / \omega R$ , ou seja,  $C''(\omega)$  a  $\omega^{-1}$ .

Já no caso de um capacitor isolado (Figura 17b), e lembrando que em Eletricidade uma capacitância  $C$  contribui, em termos de impedância, com uma *reatância capacitiva* de valor  $X_c = 1 / \omega C$  na parte imaginária, observe que a impedância  $Z^*(\omega)$  e a capacitância complexa  $C^*(\omega) = [i \omega Z^*(\omega)]^{-1}$  cumprem as expressões,

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - i Z''(\omega) = -i \frac{1}{\omega C} \quad (11)$$

e

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - i C''(\omega) = C \quad (12)$$

ou seja, a capacitância complexa só tem informação da capacitância real  $C$  (parte real), cuja magnitude está associada ao armazenamento de carga e, portanto, armazenamento de energia no capacitor, sem carregar nenhuma informação sobre qualquer dissipação de energia (parte imaginária  $C'' = 0$ ). Neste caso, a implicação direta é que  $\tan(\delta) = C''/C' = 0$ , do mesmo jeito que  $\tan(\delta) = Z'/Z'' = 0$ . Todas estas observações, envolvendo resistores

e capacitores isolados, devem ser levados em conta na hora de analisar a resposta dielétrica de materiais reais.

### **2.11. Circuito Equivalente de um Material Dielétrico com Dissipação de Energia**

Conforme já foi tratado, quando um dielétrico é inserido em um capacitor, a capacitância  $C$  da Figura 17b assume o valor dado pela equação 2, sendo diretamente associado apenas ao processo puramente de polarização, isto é, sem nenhuma menção à dissipação de energia no sistema. Na prática, no entanto, acontece que todos os mecanismos de polarização encontrados em materiais dielétricos (polarizações eletrônica, iônica e dipolar), como foi mencionado na seção anterior, em relação à Figura 15, envolvem intrinsecamente uma dissipação de energia cuja intensidade irá depender da mobilidade das cargas (elétrons, íons e dipolos) durante a indução ou orientação (reorientação) dos dipolos com o campo elétrico. Sendo assim, em termos de circuito equivalente, um capacitor ideal  $C$  é insuficiente para representar um processo real de polarização, o que está sempre acompanhado de dissipação de energia mais ou menos importante dependendo do mecanismo envolvido. Por outro lado, é também conhecido que os materiais dielétricos podem mostrar (e, de fato, geralmente mostram) algum grau de condução elétrica (ou seja, transporte de cargas), cuja intensidade estará determinada pela concentração de defeitos (incluindo impurezas) neles presentes, assim como pela mobilidade destes defeitos.

Assim, resumindo, qualquer que seja o caso: polarização envolvendo dissipação de energia ou na presença de condução induzida por defeitos em materiais dielétricos, faz-se necessário considerar elementos dissipadores de energia, do tipo  $R$ , na representação de tais materiais em termos de circuitos elétricos, isto é, além da capacitância  $C$  associada ao processo puramente de polarização. Esta é a razão pela qual se verifica na literatura que, quando espectros de impedância são medidos e analisados, a interpretação dos dados obtidos muitas vezes envolve a representação de um material ou processo estudado por circuitos equivalentes constituídos de resistores ( $R$ ), capacitores ( $C$ ) e, em alguns casos, indutores ( $L$ ). A forma em que estes elementos estão ou devem estar conectados é um dos aspectos que a Espectroscopia de Impedância trata de elucidar como técnica de caracterização.

Na realidade, a maneira de representar eletricamente um material dielétrico real vai depender do tipo de perdas dielétricas que este apresenta, e que podem (as perdas) ter uma origem puramente do tipo resistiva (condução associada ao transporte de portadores de carga *não localizados* que provêm de defeitos, e que podem migrar com relativa facilidade ao longo do material, desde um eletrodo até o outro) ou estar associada à resistência do meio dielétrico diante da indução ou orientação (incluindo reorientação) dos dipolos elétricos (constituídos pelas cargas chamadas de *localizadas*, sendo que os seus movimentos de translação são totalmente limitados pelas fortes interações de ligação entre elas). O arranjo de um resistor R (representando dissipação de energia) conectado em série ou em paralelo com um capacitor C (representando polarização e, portanto, armazenamento de energia) merece ser explorado em termos de resposta espectral e interpretação em função de possivelmente estabelecer critérios de identificação de processos (di)elétricos como polarização e/ou condução.

Assim por exemplo, na *conexão RC em série* (Figura 17c), a impedância obedece à relação:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) = R - i\frac{1}{\omega C} \quad (13)$$

Nesse caso, pode ser demonstrado que a capacitância complexa vai obedecer à relação:

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) = [i\omega Z^*(\omega)]^{-1} = \frac{C}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{\omega \tau C}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (14)$$

Onde  $\tau = RC$ . Por sua parte, a *conexão RC paralela* (Figura 17d) leva aos seguintes resultados em termos de admitância e impedância:

$$Y^*(\omega) = Y'(\omega) - iY''(\omega) = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (15)$$

e

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega) = [i\omega Y^*(\omega)]^{-1} = \frac{R}{1 + \omega^2 \tau^2} - \frac{\omega \tau R}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (16)$$

onde, igualmente  $\tau = RC$ . Em termos de capacitância complexa, o resultado é:

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) = \frac{Y^*(\omega)}{i\omega} = C - i\frac{1}{\omega R}. \quad (17)$$

Os espectros de impedância e capacitância complexa descritas pelas equações 13, 14, 16 e 17 são resumidos na figura 18 conjuntamente com os seus respectivos circuitos representativos.

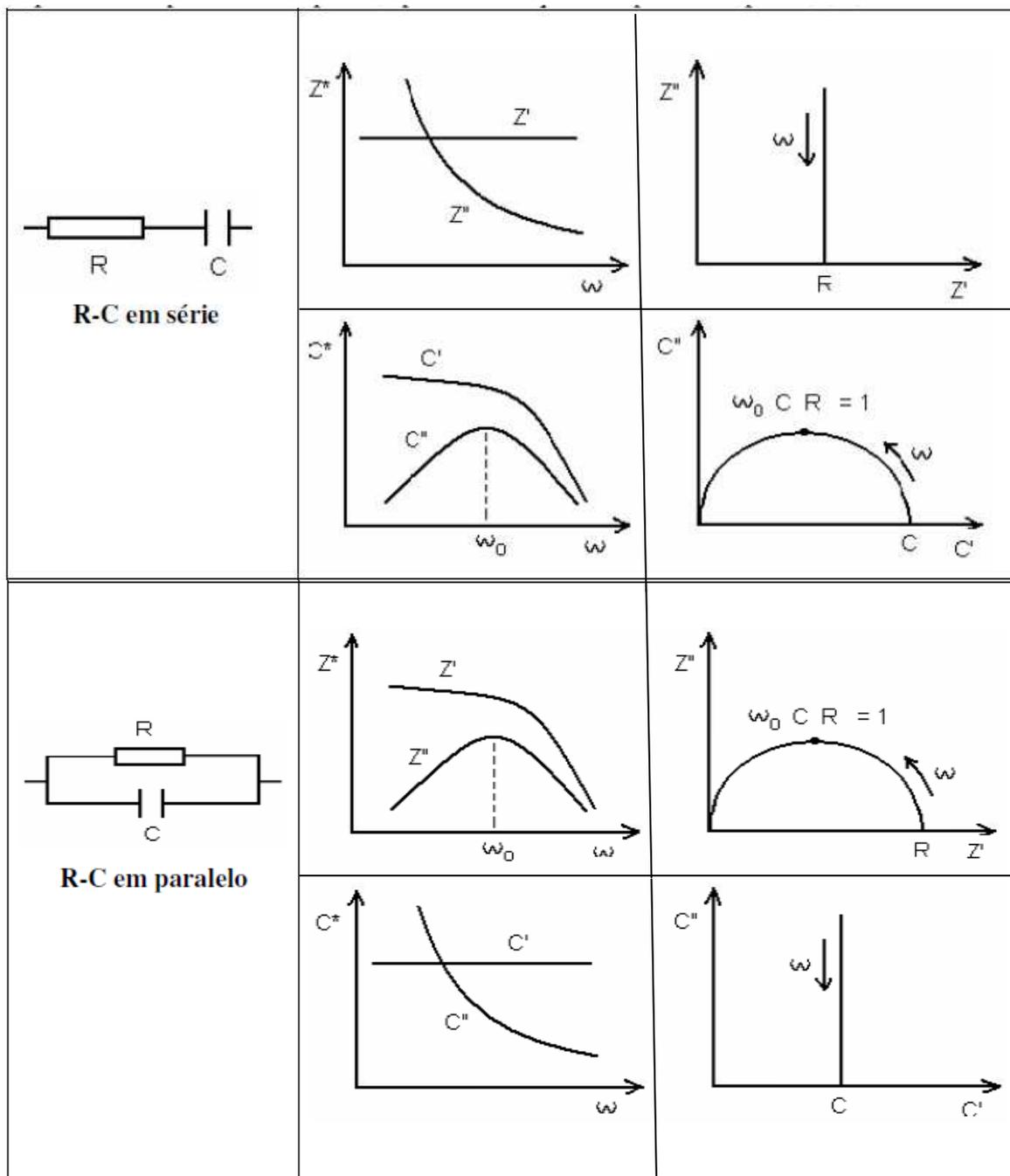


Figura 18 - Circuitos equivalentes simples e comportamentos que são apresentados em termos de impedância e capacitância complexa (espectros de frequência e planos complexos) [8].

As principais conclusões que se derivam dessas equações e espectros são as seguintes:

- (1) No caso do *circuito RC em série* (Figuras 17c e 18), observa-se uma dispersão (no sentido de incremento) da capacitância real desde o valor  $C'(\omega \rightarrow \infty) = 0$  até o valor  $C'(\omega \rightarrow 0) = C$ , ao se diminuir a frequência. Além do mais, a capacitância imaginária  $C''(\omega)$ , que representa as perdas dielétricas no material e que no caso tem um valor não nulo, mostra um pico em uma frequência característica  $\omega_0 = 1 / \tau$  (conhecida por *frequência de relaxação*, a que cumpre então a relação  $\omega_0 C R = 1$ ), porém sem carregar nenhuma informação sobre perdas alguma do tipo condutiva ( $C''(\omega) \propto \omega^{-1}$ ). Uma simples comparação com o espectro dielétrico clássico mostrado na Figura 15 permite concluir que este circuito (RC série) representa, portanto, o desenvolvimento de um processo de polarização que envolve perdas dielétricas estritamente associadas ao grau de dificuldade que o meio dielétrico oferece aos dipolos (induzidos ou permanentes) durante a sua orientação com o campo elétrico alternado, ou seja, a resistência  $R$  neste circuito estaria representando a viscosidade do meio dielétrico.
- (2) No caso do *circuito RC em paralelo* (Figuras 17d e 18), observa-se uma dispersão (no sentido de incremento) da impedância real desde o valor  $Z'(\omega \rightarrow \infty) = 0$  até o valor  $Z'(\omega \rightarrow 0) = R$ , ao se diminuir a frequência. Além do mais, agora a impedância imaginária  $Z''(\omega)$  mostra um pico em uma frequência também característica  $\omega_0 = 1/t$  (igualmente chamada de *frequência de relaxação*, cumprindo a relação  $\omega_0 C R = 1$ ). Importante, a capacitância real  $C'(\omega)$ , associada à polarização, mostra um valor não nulo, porém constante; enquanto que a capacitância imaginária  $C''(\omega)$  carrega, neste caso sim, informação sobre perdas do tipo condutiva ( $C''(\omega) \propto \omega^{-1}$ ). Isto leva à conclusão de que este circuito (RC paralelo) representa, na realidade e fundamentalmente, o desenvolvimento de um processo de condução elétrica (transporte de cargas), sendo que a presença da capacitância  $C$  carrega a informação (no sentido de resultado final) de um processo de polarização inerente a qualquer dielétrico sujeito à ação de um campo elétrico, mas já acontecido em mais altas frequências (ou seja, já ocorrido no domínio do tempo).

Toda esta discussão mostra a potencialidade que tem a espectroscopia de impedância como técnica de caracterização de materiais diversos, sendo capaz, via análise de dados experimentais provenientes de medidas relativamente simples, determinar e/ou identificar, com alto grau de distinção, processos de polarização *versus* processos de condução.

## 2.12. Processo de Sinterização

O processo de *sinterização* consiste de três etapas identificadas da seguinte forma (Figura 19): uma *primeira etapa* onde ocorre a formação dos pescoços de sinterização (nos contatos inter-partículas), seguido da formação dos contornos de grãos e, também, do arredondamento dos poros abertos interconectados; uma *etapa intermediária* onde ocorre um grande fechamento dos poros que leva à densificação do material; e uma *etapa final* onde ocorre um crescimento relativamente acentuado do tamanho de grão e fechamento dos poros residuais com pequena densificação. Em termos de identificação, estritamente falando, não existe um limite preciso entre estas etapas. Em todo caso, é importante frisar que a principal *força motriz* para o processo de sinterização é a redução da energia livre superficial do sistema. Isso é conseguido inicialmente pela substituição das interfaces do tipo sólido-gás por interfaces do tipo sólido-sólido (levando à densificação), seguido da redução da área superficial (decorrente do crescimento dos grãos).

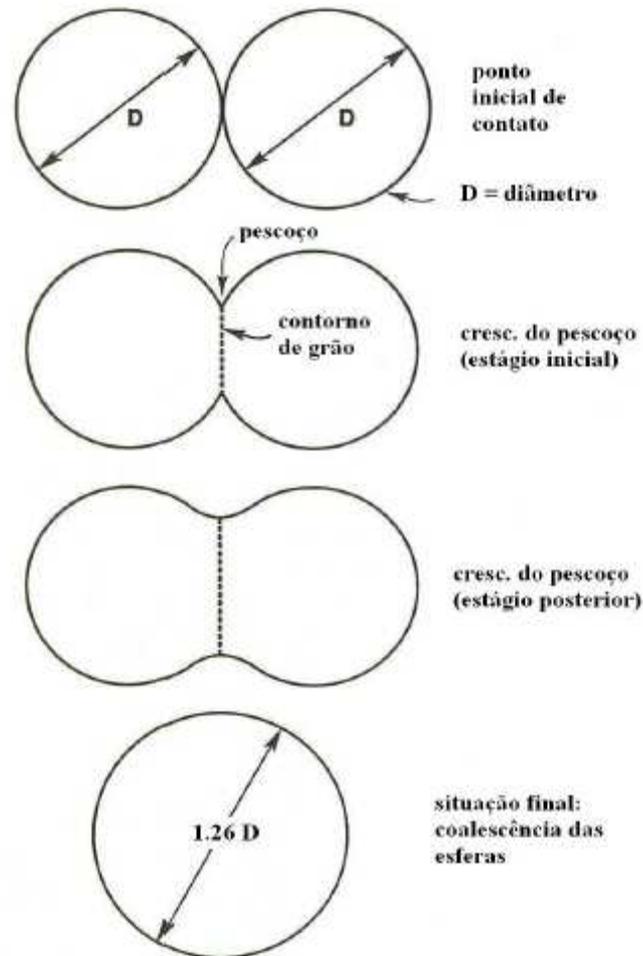


Figura 19 - Modelo da sinterização de duas partículas esféricas mostrando o desenvolvimento da ligação inter-partícula que começa com um ponto de contato. O crescimento do pescoço de sinterização cria um (novo) contorno de grão no ponto de contato inter-partículas até o ponto das duas partículas coalescerem, formando uma partícula de tamanho maior no estágio final da sinterização [59]. (1,26 representa o quanto crescerá a partícula final após a coalescência das duas partículas iniciais, em um modelo ideal).

A nível atômico, esta força motriz (redução da energia livre superficial) atua por meio das diferenças de curvaturas que existem nas superfícies das partículas, enquanto as diferenças nas concentrações dos defeitos (vacâncias, neste caso) nestas superfícies proporcionam o transporte de massa. A relação entre energia superficial, raio de curvatura e concentração de vacâncias em função da temperatura absoluta  $T$ , é dada pela equação de Gibbs-Thomson [60]:

$$C(r) = C_{\infty} \exp\left(\frac{2\gamma\Omega}{rkT}\right) \quad (18)$$

Onde  $C(r)$  é a concentração de vacâncias na superfície com raio de curvatura  $r$ ,  $C_\infty$  é a concentração de vacâncias no plano (concentração de equilíbrio na superfície curva convertida plana, ou seja, de raio infinito),  $\gamma$  a energia superficial,  $\Omega$  o volume ocupado por uma vacância, e  $k$  a constante de Boltzmann. Em pós compactados, as concentrações de vacâncias devem ser diferentes para regiões com diferentes curvaturas, resultando em um gradiente de vacâncias e, conseqüentemente, um fluxo de massa. A taxa de transporte de massa é descrita pela primeira lei de Fick's para a difusão:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (19)$$

Onde  $J$  é o fluxo de vacâncias,  $D$  o coeficiente de difusão e  $\frac{\partial C}{\partial x}$  é o gradiente de concentração de vacâncias. Comumente, também, a força motriz para a sinterização (via difusão iônica) é representada na literatura como resultando de um gradiente de pressão no sólido em regiões próximas a superfícies de diferentes curvaturas. Segundo esta representação e/ou interpretação, o fluxo associado à difusão das vacâncias pode ser escrito como [60]:

$$J = -\frac{D}{kT} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (20)$$

Onde  $\frac{\partial P}{\partial x}$  é o módulo do gradiente de pressão (observando-se, então, que  $C = P/kT$ ). Neste caso, os íons tendem a se mover das regiões de maior pressão para as regiões de menor pressão, sendo essa pressão inversamente proporcional ao raio de curvatura (que é menor na região dos pescoços de sinterização).

### 2.13. Materiais Eletrocerâmicos e Espectroscopia de Impedância: Modelo Brick-Layer e Circuitos Equivalentes Associados

Foi através do estudo pioneiro de Bauerle (1969) [59] que a *espectroscopia de impedância* começou a ser aplicada em sólidos, uma vez que ela envolve medidas elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser frequentemente relacionados com parâmetros físicos e/ou químicos como: polarização e mecanismo envolvido, grau de

condução, defeitos, microestruturas, transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão, etc. [61].

Em espectroscopia de impedância, os resultados das medidas realizadas são analisados e interpretados via circuitos elétricos que representem, por exemplo, os processos ou fenômenos físicos ou químicos responsáveis ou envolvidos. Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistema. Em materiais cerâmicos, por exemplo, é possível montar arranjos de elementos de circuito (resistências  $R$  e capacitâncias  $C$ ) e serem associados às contribuições dos grãos e os contornos de grãos, separadamente, na resposta dielétrica total destes materiais. O modelo *brick-layer* (tijolos em camadas) [8] é bastante utilizado para representar materiais cerâmicos. Ele aproxima a microestrutura de tais materiais como constituída de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos, como é mostrado na Figura 20.

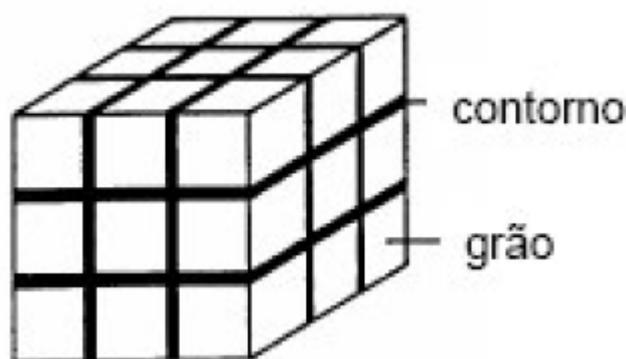


Figura 20 - Representação de uma microestrutura segundo o modelo brick-layer (tijolos em camadas) que mostra a disposição assumida para os grãos e contornos de grãos em um material cerâmico [8].

Em geral, dependendo do caso, este modelo pode ser aplicado a qualquer sistema composto da mistura de duas fases. Em termos de circuito equivalente, duas possibilidades podem ser analiticamente vislumbradas, segundo as características elétricas das fases envolvidas, como representado na Figura 21. Primeiramente, a Figura 21A refere-se à representação do modelo *brick-layer* em duas dimensões para facilitar a análise. Sob aplicação de um campo elétrico (da esquerda para a direita, por exemplo), duas situações podem ser distinguidas. Na presença de contornos de grãos relativamente mais resistivos que os grãos ( $R_{cg} \gg R_g$ ), a condução elétrica ocorrerá ao longo dos grãos e atravessando

os contornos de grãos, de tal forma que o modelo *brick-layer* se reduzirá àquele conhecido por *series-layer mode* (modelo de camadas em série), como mostrado na Figura 21B1. Por outro lado, se  $R_g \gg R_{cg}$ , é possível deduzir que a condução se desenvolverá predominantemente ao longo dos contornos de grãos, observando-se que o modelo *brick-layer* se reduzirá agora àquele chamado por *parallel-layer model* (modelo de camadas em paralelo), como mostrado na Figura 21C1. Os circuitos elétricos correspondentes a estes dois modelos são apresentados nas Figuras 21B2 (para o modelo série) e 21C2 (para o modelo paralelo). Em ambos os modelos, cada camada é representada por um bloco R-C em paralelo, como será justificado a seguir.

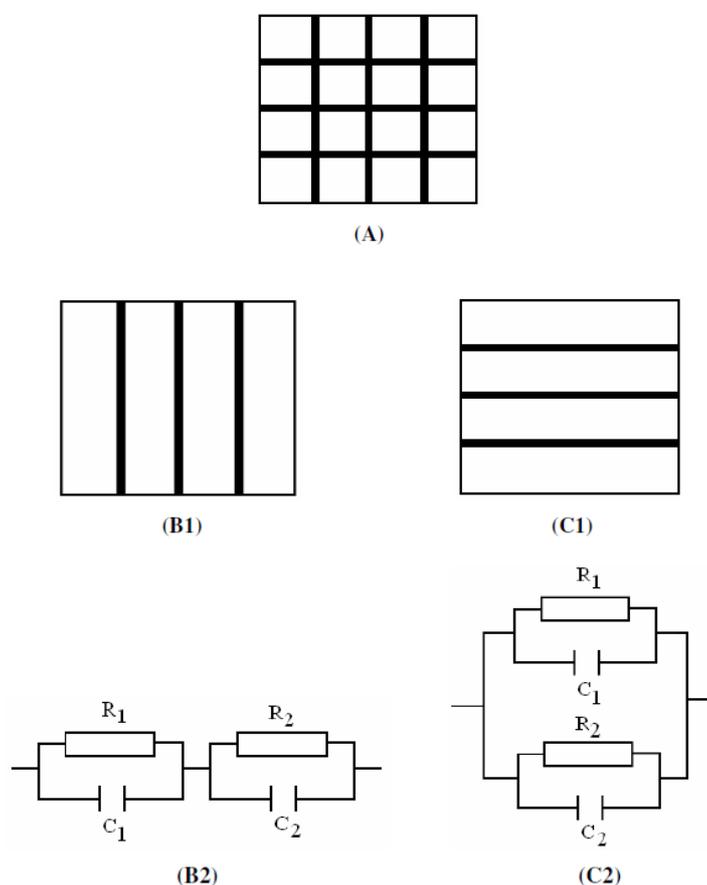


Figura 21 - (A): Representação bidimensional do modelo brick-layer; (B1): Modelo series-layer obtido do brick-layer para  $\rho_g \ll \rho_{cg}$ ; (C1): Modelo parallel-layer obtido do brick-layer para  $\rho_{cg} \ll \rho_g$ ; (B2) e (C2): circuitos equivalentes representativos dos modelos série e paralelo, respectivamente [8].

Isto é, na prática, a maioria dos resultados experimentais encontrados em materiais cerâmicos, em termos de impedância ( $Z^*$ ), geralmente exhibe a ocorrência de dois (ou mais) semicírculos nos planos complexos desta quantidade (ou seja:  $Z''$  VS  $Z'$ ). A Figura 22 é um exemplo de cerâmicas de  $\text{CeO}_2$  dopado com  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [60], um material condutor iônico muito pesquisado para aplicações em células de combustível (*fuelcell*). Ele mostra a tendência clara de ocorrência de dois semicírculos representando a resposta dielétrica de diferentes fases dentro do material estudado (grãos em altas frequências e contornos de grãos em baixas frequências, neste caso).

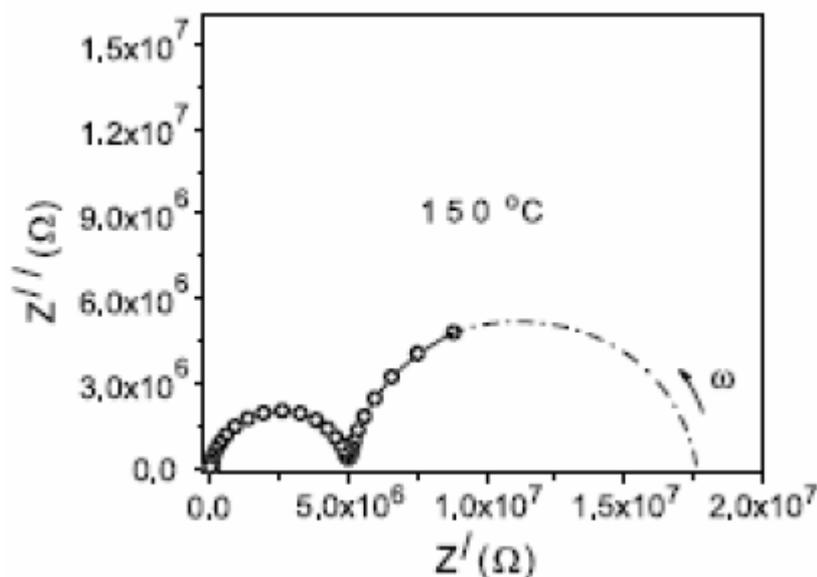


Figura 22 - Diagrama de planos complexos da impedância ( $Z''$  versus  $Z'$ ) encontrados em cerâmicas de  $\text{CeO}_2$  dopado com  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [62].

Na figura 18 a ocorrência de um semicírculo de impedância envolve, do ponto de vista de arranjo de circuito representativo, a conexão paralela de uma resistência ( $R$ ) e uma capacitância ( $C$ ). Desta forma, conseqüentemente, resultados como os ilustrados na Figura 21 devem ser interpretados preferencialmente sobre a base do modelo de camadas em série apresentado na figura 20B2. A impedância total de qualquer circuito constituído por camadas conectadas em série [8] irá obedecer à expressão:

$$Z^*(\omega) = Z' - jZ'' = \sum_i \left( \frac{R_i}{1+\omega^2\tau_{ei}^2} - j \frac{\omega\tau_{ei}R_i}{1+\omega^2\tau_{ei}^2} \right) = \sum_i \frac{R_i}{1+j\omega\tau_{ei}} \quad (21)$$

onde  $i$  representa o número de blocos R-C envolvidos, e  $\tau_e (= R \times C = 1/\omega_0)$  o tempo de relaxação (ou constante de tempo) de cada bloco. Em materiais cerâmicos, a diferença nos tempos de relaxação entre grãos e contornos de grãos é a que permite resolver e distinguir as suas respostas dielétricas em termos de impedância. Ajustando espectros de impedância com a expressão 18, e baseado em outros critérios bem estabelecidos na literatura científica, incluindo a validade da relação  $\omega_0 RC \approx 1$  (onde  $\omega_0$  é a frequência de relaxação, a que está localizada bem no máximo de um semicírculo), é possível obter informação sobre a resistência R e a capacitância C associada a cada microrregião de um material cerâmico, como será detalhadamente discutido neste trabalho.

#### **2.14. Materiais Eletrocerâmicos e Espectroscopia de Impedância: Permissividade Dielétrica**

Na técnica de espectroscopia por impedância obtêm-se um conjunto de medidas de  $Z^*$  tomadas em um intervalo de frequências ( $\omega$ ), assim, explora-se a dependência entre a frequência variável de um estímulo aplicado e a resposta do sistema (uma corrente alternada). Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser tratados dentro de quatro formalismos complexos [8]:

Impedância,

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (22)$$

Admitância,

$$Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + jY'' \quad (23)$$

Módulo elétrico,

$$M(\omega) = j\omega C_0 Z^* \quad (24)$$

Permissividade complexa,

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{Y^*(\omega)}{j\omega C_0} = 1/j\omega C_0 Z^*(\omega). \quad (25)$$

Onde  $C_0$  é a capacitância geométrica da célula de medida com área dos eletrodos  $A$  e distância  $d$ .

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d}. \quad (26)$$

É possível, a partir dos dados de impedância, calcular a permissividade elétrica.

Separando a parte real e a imaginária:

$$\varepsilon' = \frac{|Z''|}{\omega \varepsilon_0 A Z'^2} \quad (27)$$

e

$$\varepsilon'' = \frac{|Z'|}{\omega \varepsilon_0 A Z'^2}. \quad (28)$$

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Preparação das amostras dos sistemas $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_3$

A fim de estudar o efeito de substituição no sítio A (Pb) e no sítio B (Zr, Ti) por íons de Er, foram inicialmente preparadas amostras dos sistemas  $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_3$ , nas seguintes composições:

- $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{O}_3$  com  $x = 0,5\%$ ,  $1,0\%$  e  $3,0\%$  por mol (sítio A).
- $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_3$  com  $x = 0,5\%$ ,  $1,0\%$  e  $3,0\%$  por mol (sítio B).

O estudo deste sistema possibilita uma avaliação do efeito da substituição dos átomos de  $\text{Pb}^{2+}$  e ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) por um átomo heterovalente ( $\text{Er}^{3+}$ ) sobre as propriedades físicas dessas amostras. A fim de avaliar a influência da redução do tamanho de partícula sobre as propriedades ferroelétricas dos sistemas PZT e PEZT, foram preparados pós precursores em escala nanométrica utilizando o método dos precursores poliméricos. A descrição da rota de preparação de amostras PZT e PEZT é apresentada nas próximas seções.

##### 3.1.1. Preparação das amostras pelo método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos foi utilizado a fim de obter amostras nanoestruturadas dos sistemas PZT e PEZT na forma de pó. Este método foi proposto por Pechini [62] 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 [62].

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 diálcool (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 até 700 °C para que ocorra sua pirólise, com a consequente 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 [62]. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada, são realizados tratamentos térmicos subsequentes em temperaturas de acordo com os cátions constituintes do óxido metálico esperado.

Amostras PZT contendo respectivamente 0,5 %, 1,0% e 3,0% em mol de Érbio foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos visando à obtenção de amostras cerâmicas nanoestruturadas. Além dessas composições, foi também preparada a amostra de composição PZT com a mesma razão Zr/Ti igual a 52/48 (PZT). A escolha por estas composições deve-se ao fato de que, segundo a literatura, elas apresentam comportamento relaxor quando os grãos que as formam apresentam um tamanho micrométrico [63].

O PZT dopado com íons aceitadores, como o Er (no sítio B), cria vacâncias de oxigênio na rede. No entanto, PZT dopado com íons doadores, como Er (no sítio A), resulta em vacâncias no sítio A denominado como vacâncias de chumbo. As vacâncias de chumbo reduzem o nível de estresse na rede cristalina e permitem movimentos internos na rede cristalina. Portanto, esses efeitos aumentam o desempenho piezoelétrico, propriedades dielétricas e piroelétricas [63].

A preparação do zirconato titanato de chumbo,  $Pb_{1-x}Er_x (Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$  e  $Pb (Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{1-x}Er_xO_3$  (PZT), na região de fronteira de fase morfotrópica das duas soluções sólidas simples  $PbZrO_3$  (PZ) e  $PbTiO_3$  (PT), foi realizada pelo método dos precursores poliméricos. Os seguintes reagentes foram utilizados em uma primeira etapa: isopropóxido de titânio -  $Ti [OCH (CH_3)_2]_4$  foi dissolvido em ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ), em uma solução aquosa a 100°C, sob agitação. A quantidade nominal em massa de Ti foi determinada por meio de um procedimento gravimétrico, onde o valor obtido foi de 2,6% de Ti. Os outros dois precursores, dinitrato de zircônio dihidratado -  $ZrO (NO_3)_2 \cdot 2 H_2O$  e acetato de chumbo trihidratado -  $Pb (CH_3COO)_2 \cdot 3 (H_2O)$  foram adicionados e dissolvidos em água formando uma solução aquosa de ácido cítrico, observando-se a eletronegatividade dos cátions metálicos (Zr, Pb, Ti). O pH foi ajustado

para 10, utilizando-se hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH). Finalmente foi adicionado etileno glicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) em uma proporção de massa de 40% de etileno glicol a 60% de ácido cítrico. Em uma segunda etapa, foi utilizado Óxido de Érbio - Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como dopante em frações de 0,5, 1,0, e 3,0 mol %, nos sítios A ou B da fase perovskita ABO<sub>3</sub>, ou seja, no sítio do Chumbo ou no sítio do Zircônio/Titânio (Tabela 1).

Tabela 1 - Reagentes utilizados na obtenção das resinas.

<b>Reagentes</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Procedência</b>	<b>Pureza (%)</b>
Isopropóxido de titânio	Ti(OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Alfa Aesar	97
dinitrato de zircônio	ZrO (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	Alfa Aesar	97
Acetato de chumbo trihidratado	Pb (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 3 (H <sub>2</sub> O)	Aldrich	99
Oxido de Érbio	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alfa Aesar	99
Ácido cítrico monohidratado	C <sub>6</sub> O <sub>7</sub> H <sub>8</sub> .H <sub>2</sub> O	Synth	99,5
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Synth	99
hidróxido de amônia	NH <sub>4</sub> OH	Synth	99

Os pós cerâmicos nanoestruturados obtidos através do método dos precursores poliméricos foram conformados na forma de discos, onde utilizou-se uma de compressão uniaxial de 80 Kgf/cm<sup>2</sup> por 20 segundos.

A sinterização dos corpos cerâmicos, para todas amostras, foi realizada em um forno elétrico à uma taxa de aquecimento 5 °C/minuto e um patamar de 2 h usando as temperaturas definidas pela técnica de dilatométrica conforme os dados apresentados na Tabela 2.

Com o objetivo de eliminar um possível efeito de gradiente de temperatura no interior do forno, optou-se por acrescentar 15 °C a cada temperatura obtida no ensaio de dilatométrica de forma a garantir que as cerâmicas serão sinterizadas nas temperaturas desejadas, vide tabela 2.

Tabela 2 - Temperatura de sinterização e densidade relativa das amostras PZT e PEZT.

Amostras	T <sub>min.</sub> (°C)	T <sub>sinterização</sub> (°C)	ρ (%)
PZT	915	930	96,2
PZT 05A	880	895	96,6
PZT 05B	829	845	97,7
PZT 10A	957	975	97,6
PZT 10B	813	830	98,4
PZT 30A	922	940	95,6
PZT: 30B	885	900	96,5

A Tabela 2 também mostra os valores da densidade relativa das amostras, a qual foi determinada pela razão da densidade empírica pela densidade teórica ( $\rho_s/\rho_x$ ).

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:

$$\rho_s = \frac{m}{m - m_l} \rho_l \quad (29)$$

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

### 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. Através 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 refinamento Rietveld. A permissividade dielétrica em função da temperatura e em função

da frequência foi obtida através da técnica de espectroscopia de impedância. A análise microestrutural das amostras do presente trabalho foram também caracterizadas 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  $K\alpha$  do cobre (50Kv, 100 mA, 1,5405 Å).

Os parâmetros de rede foram obtidos por meio de refinamento dos difratogramas de raios X através do método Rietveld [63]. 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, o parâmetros do retículo, os parâmetros de alargamento dos picos (tamanho de cristalito e micro deformação), 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  $R_{\text{Bragg}}$  e  $\chi^2$ . O  $R_{\text{Bragg}}$  é uma porcentagem obtida em função das intensidades e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado. É descrito por:

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|} \rho_l \quad (30)$$

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

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (31)$$

$R_{exp}$  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 1 estiverem  $R_{Bragg}$  e  $\chi^2$ , maior qualidade terá o refinamento.

O programa utilizado no refinamento dos dados de difração de raios X das amostras PEZT foi o *General Structure Analysis System* (GSAS) usando a interface gráfica EXPEGUI [65-66]. Os refinamentos de todas as amostras foram iniciados considerando como modelo a estrutura tetragonal do  $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$  de grupo espacial  $P4mm$  publicada por Frantti *et al.* [67].

### 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 elétrica 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 [8].

O aparato experimental utilizado na obtenção dos dados pela técnica de espectroscopia de impedância consiste basicamente em um porta-amostra acoplado a um

forno 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 [8].

Para a realização das medidas elétricas, os corpos cerâmicos receberam eletrodos de platina e foram tratadas a 700 °C por 1h 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 1 V, variando a frequência de 100 Hz a 1 MHz e de temperaturas desde ambiente até ~ 550-600°C.

### 3.2.3. A técnica de Dilatometria

A técnica de dilatometria em que as mudanças das dimensões são avaliadas em função da temperatura [59]. A mudança do comprimento da amostra é expressa por:

$$\frac{\Delta L}{L_0} \quad (32)$$

onde  $L_0$  é o comprimento à temperatura ambiente. A taxa da variação das dimensões é a derivada de  $\Delta L/L_0$  pela temperatura. Através destas medidas é possível obter informações sobre o coeficiente de expansão térmica e expansão ou contração térmica linear. O equipamento é basicamente constituído de um forno tubular contendo um porta amostra de e uma ponta de prova de  $Al_2O_3$  sensível às as variações lineares da amostra. Esta ponta de prova é interfaceada a uma unidade de controle e gerenciamento de dados.

Neste trabalho, os ensaios de dilatometria foram utilizados com objetivo de determinar a temperatura ideal de sinterização das amostras cerâmicas. O equipamento utilizado foi um dilatômetro da Netzsch (DIL 402 PC), com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min e com fluxo de ar sintético, no intervalo de temperatura de 25 °C a uma temperatura que não atinja o ponto de fusão do material.

### 3.2.4. Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para observar as microestruturas das cerâmicas após sinterização através de um microscópio eletrônico de varredura comum (MEV – Zeis DSM 960), com o objetivo de avaliar qualitativamente o grau de densificação

dos materiais, assim com o tamanho médio de grãos aplicando, sobre as imagens (micrografias) obtidas, o método dos interceptos [68], seguindo as normas ASTM (American Society for Testing and Materials). Em cada micrografia foram traçadas diversas linhas horizontais e verticais, e o tamanho médio dos grãos foi determinado segundo a equação  $D = 1,56 \bar{L}$ , onde  $D$  é o tamanho médio dos grãos e  $\bar{L}$  é a distância média entre os interceptos em uma série de linhas usando o programa Image-Pro Express [37].

### 3.2.5. Histerese Ferroelétrica

As propriedades ferroelétricas das cerâmicas foram obtidas através do levantamento das curvas de histerese ferroelétrica. O sistema de medida empregado tem como base o circuito elétrico do tipo Sawyer – Tower [19]. Neste sistema foram utilizados um osciloscópio HP 54645A, um gerador de sinais HP 33120A, uma fonte amplificadora TREK 610D e um microcomputador. Neste circuito dois capacitores  $C$  e  $C_A$  (sendo  $C_A$  da amostra) são ligados em série. Em paralelo com este ramo de capacitores estão acoplados dois resistores em série,  $R$  e  $r$ . Considerando as seguintes condições,  $C \gg C_A$  e  $R \gg r$ .

Desta forma, praticamente toda a tensão elétrica aplicada ao sistema estará sobre a amostra ( $C_A$ ), que é a mesma sobre o resistor  $R$ . Apenas uma baixa tensão é medida pelo osciloscópio em  $C$  e  $r$ . A tensão medida nos terminais de  $C$  é proporcional a carga  $Q$ , que é a mesma para os dois capacitores. Com esse valor podemos determinar o valor da polarização ( $P$ ) do material:

$$P = Q/A \quad (33)$$

em que  $A$  é a área dos eletrodos. O campo elétrico aplicado a amostra ( $E$ ) é obtido a partir da medida da tensão nos terminais do resistor  $r$  ( $V_r$ ):

$$E = \frac{V_r R}{d} \quad (34)$$

em que  $d$  é a espessura da amostra.

As medidas foram realizadas com as amostras imersas em óleo de silicone, a temperatura ambiente, para evitar a formação de arcos voltaicos.

## **4. 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 PZT microestruturadas e PEZT nanoestruturadas. A seguir, são apresentados os resultados e discussão obtidos a partir da caracterização das amostras cerâmicas PZT e PEZT microestruturadas e nanoestruturadas por meio das técnicas de difração de raios X, espectroscopia de impedância, microscopia eletrônica de varredura e dilatometria.

### **4.1. Amostras cerâmicas PZT e PEZT**

#### **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 Er na estrutura do composto PZT, a técnica de difração de raios X foi utilizada na caracterização das amostras cerâmicas PZT e PEZT. Na Figura 23 estão apresentados os difratogramas referentes às amostras PZT, PEZT05A, PEZT10A, PEZT30A, PEZT05B, PEZT10B e PEZT30B. Uma vez que todos os picos são identificados como a cerâmica PZT52/48 e não se observou fases espúrias.

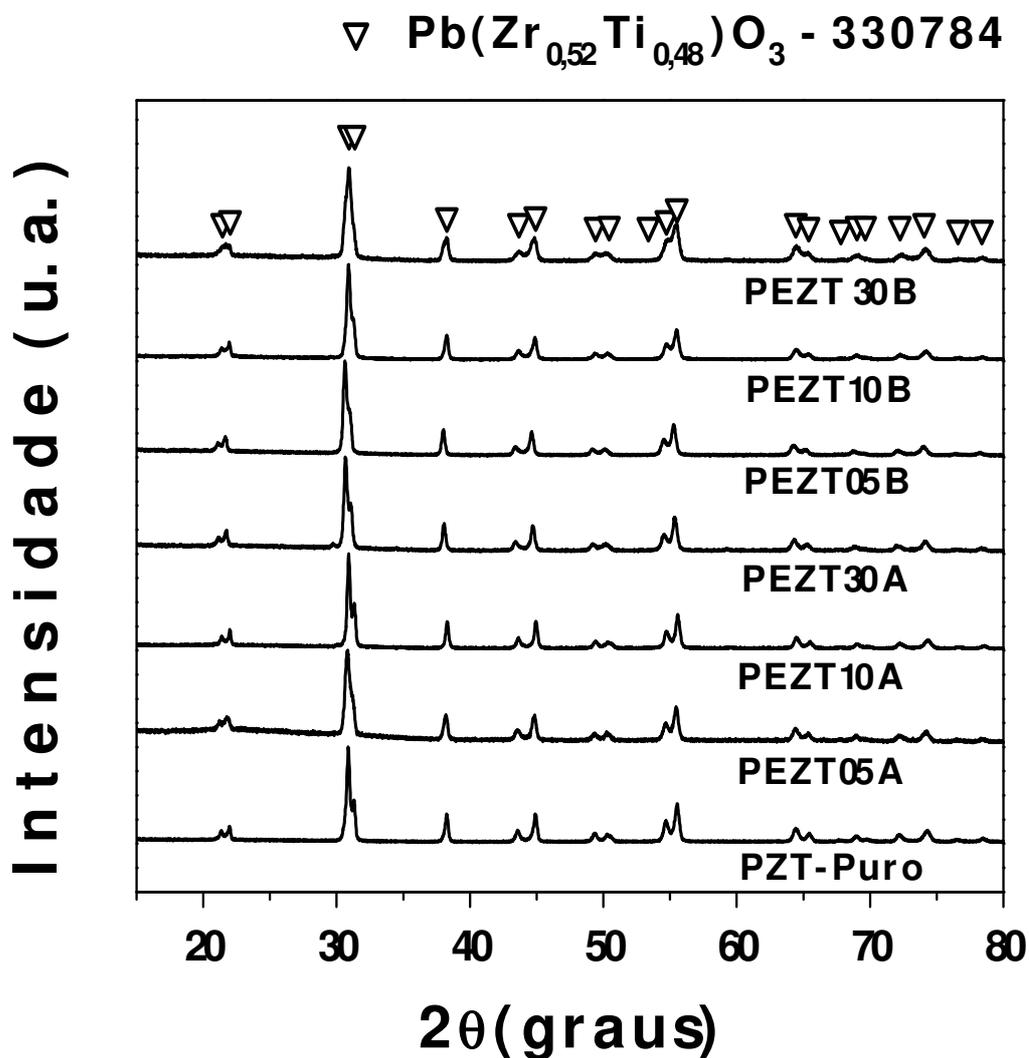


Figura 23 - Difratogramas referentes às amostras cerâmicas PZT e PEZT.

Os difratogramas de raios X destas amostras foram analisados pelo método Rietveld com o auxílio do programa GSAS. Na Tabela 3 estão descritos os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  bem como os parâmetros estatísticos  $R_{\text{Bragg}}$  e  $\chi^2$  das amostras PZT e PEZT. É possível verificar que o aumento da concentração de Er provoca alterações nos parâmetros de rede tanto no sítio A como no sítio B. Em todos os casos, os íons de Er modificaram o volume da célula unitária quando comparado a amostra PZT sem dopagem. Para facilitar esta análise, os dados estão dispostos da figura 23 a figura 25.

Tabela 3 - Parâmetros de rede  $a$ ,  $c$ , volume, tetragonalidade e parâmetros estatísticos de refinamento Rietveld das séries de amostras PZT e PEZT.

<b>Amostras</b>	<b><math>a</math> (Å)</b>	<b><math>c</math> (Å)</b>	<b><math>V_{\text{cell}}</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b><math>c/a</math></b>	<b><math>R_{\text{Bragg}}</math></b>	<b><math>\chi^2</math></b>
PZT 52/48	4.0122(7)	4.1556(5)	66.8989(4)	1.0357(3)	3.43	2.415
PEZT05A	4.0323(7)	4.1352(2)	67.0761(1)	1.0255(1)	3.19	2.025
PEZT10A	4.0285(7)	4.1421(5)	67.2245(1)	1.0281(9)	3.51	2.166
PEZT30A	4.0298(1)	4.1334(5)	67.1246(1)	1.0257(1)	3.89	1.605
PEZT05B	4.0339(2)	4.1339(1)	67.2690(9)	1.0247(8)	3.31	1.799
PEZT10B	4.0353(1)	4.1369(6)	67.3651(2)	1.0251(9)	2.51	2.136
PEZT30B	4.0399(1)	4.1272(4)	67.3601(5)	1.0216(1)	3.85	1.922

Segundo a figura 24, o parâmetro de rede  $a$ , seja nos sítios A e no B, aumenta com o acréscimo de érbio, porém de forma mais significativa no sítio B. A explicação se baseia no tamanho dos raios iônicos de cada elemento, ou seja,  $\text{Pb}^{2+}$  (1,18 Å),  $\text{Zr}^{+4}$  (0,72 Å),  $\text{Ti}^{+4}$  (0,62 Å) e  $\text{Er}^{3+}$  (0,89 Å). Kour et al [77] atribui esse comportamento a um aumento da tensão da rede devido a diferença entre o tamanho de raio iônico entre o cátion hospedeiro e o cátion substituinte e a uma desordem composicional no cristal.

Este efeito também sugere que ocorreu possíveis perdas de chumbo por volatilização na forma de  $\text{PbO}$  no processo de síntese, gerando vacâncias de chumbo e oxigênio. Já no caso da substituição no sítio B, pode-se notar que o raio iônico do érbio é maior que os raios iônicos do zircônio e titânio, onde a substituição provoca aumento do parâmetro  $a$  conforme se aumenta a concentração do dopante. Este fato também explica a variação decrescente do parâmetro  $c$  (figura 25), quando comparado com a amostra não dopada.

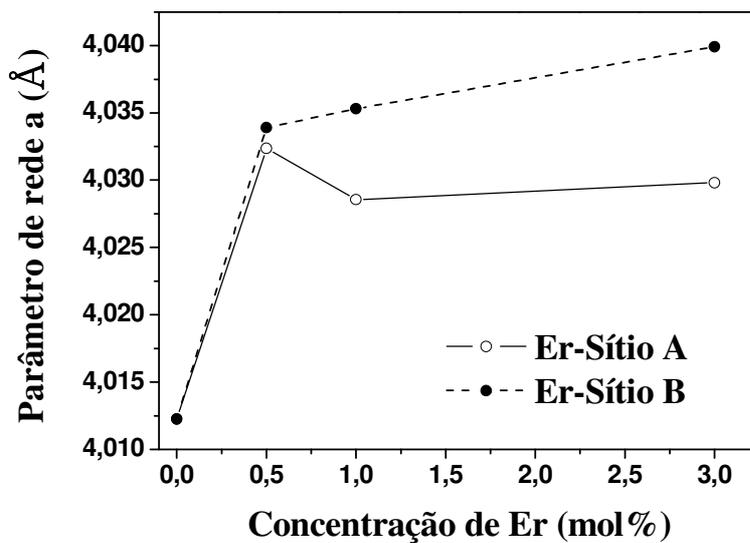


Figura 24 - Parâmetro de rede a em função da concentração de Er nas amostras PZT e PEZT.

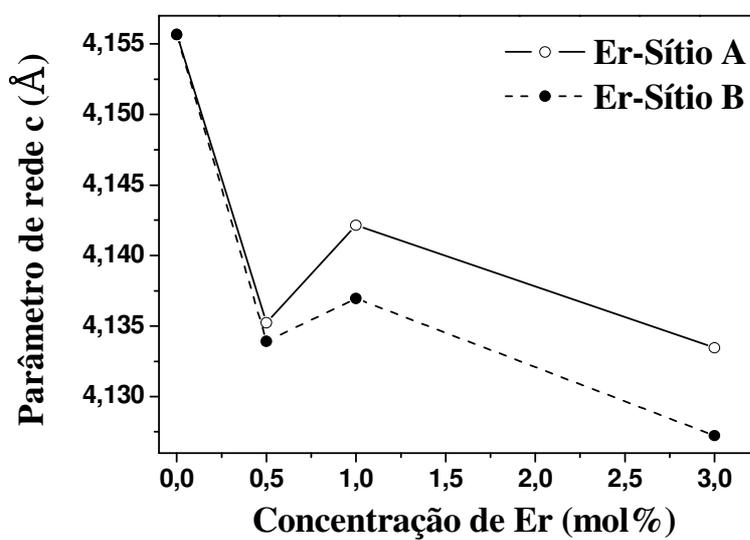


Figura 25 - Parâmetro de rede c em função da concentração de Er nas amostras PZT e PEZT.

Na figura 26, observa-se uma redução no grau de tetragonalidade  $c/a$  à medida que a concentração de Er aumenta. Contudo, é possível observar que o efeito da substituição pelo  $\text{Er}^{3+}$  no sítio B, para o fator  $c/a$ , é maior se comparado com o efeito da substituição pelo  $\text{Er}^{3+}$  no sítio A para uma mesma concentração. Pode-se verificar que o dopante provoca um aumento no grau de simetria da estrutura PZT 52/48 (tetragonal), com pequenas flutuações conforme se aumenta a concentração de érbio.

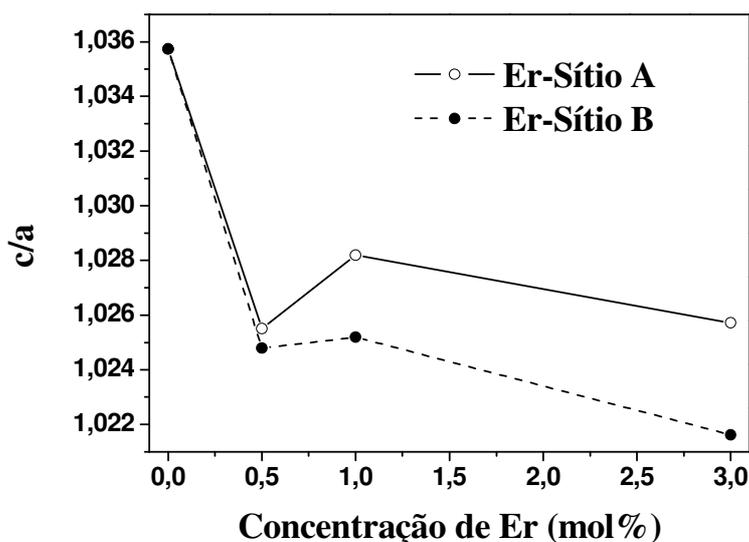


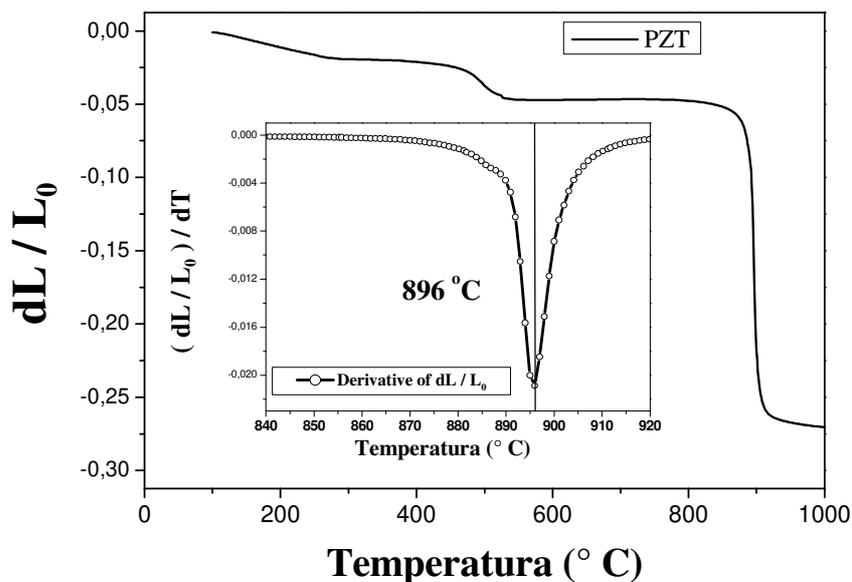
Figura 26 - Razão  $c/a$  em função da concentração de Er nas amostras PZT e PEZT

Vale ressaltar que os efeitos da substituição do érbio e as possíveis perdas de chumbo não provocaram perda da estabilidade estrutural do PZT 52/48 (tetragonal), assim como as características ferroelétricas, conforme será descrito nas próximas seções.

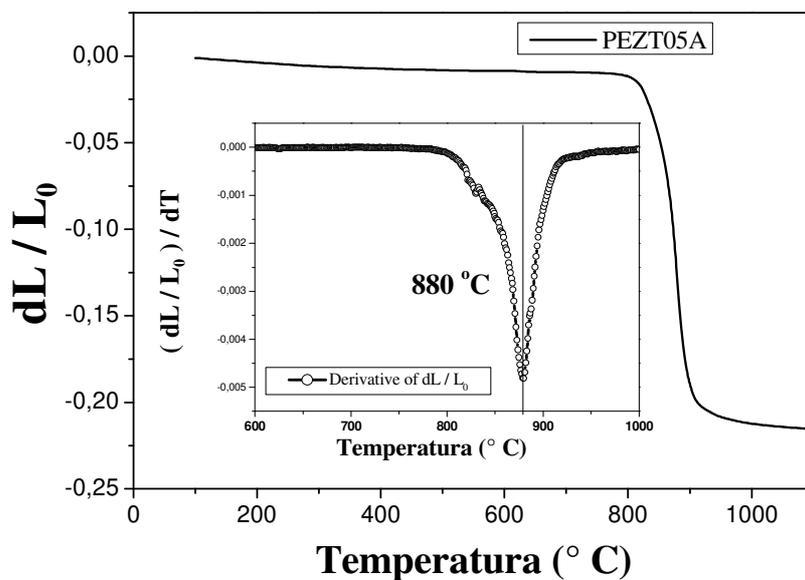
#### 4.1.2. Condições de Sinterização

Antes da etapa de sinterização das cerâmicas, foi realizado o ensaio dilatométrico para a definição da temperatura de máxima contração geométrica. O resultado final é apresentado na figura 27 (a, b, c, d, e, f e g). A contração das amostras tem início em temperatura acima de 800 °C e apresenta um máximo em torno de 957°C. Estas temperaturas indicam qual deve ser a temperatura de maior contração e máxima densificação. Pode-se observar também que não há uma relação direta entre a temperatura de máxima contração, observada na dilatometria, com o aumento da dopagem de Érbio

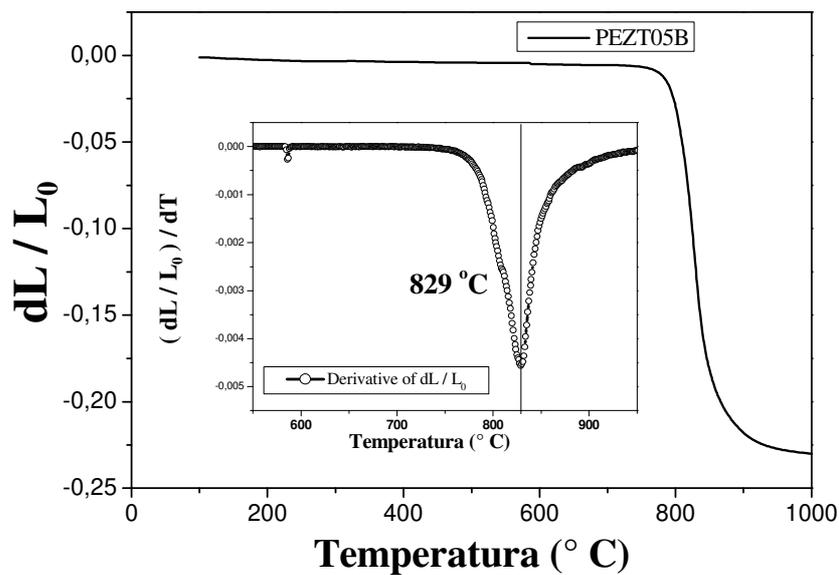
seja no sítio A ou B. Em nossa opinião, a diferença de temperatura de máxima retração das amostras pode estar relacionada com a diferença de densidade a verde, já que as densidades apresentaram uma variação de 42% a 51% da densidade absoluta para as cerâmicas PEZT10A e PEZT05A, respectivamente.



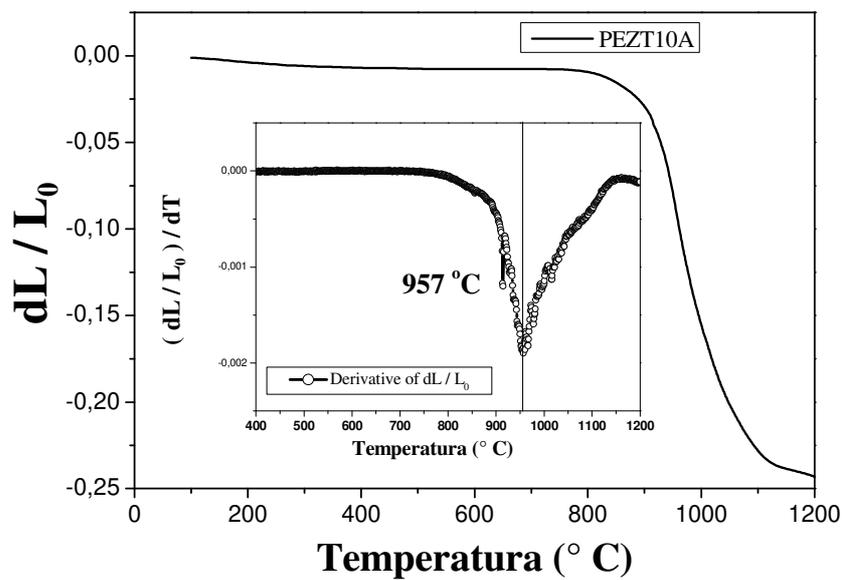
(a)



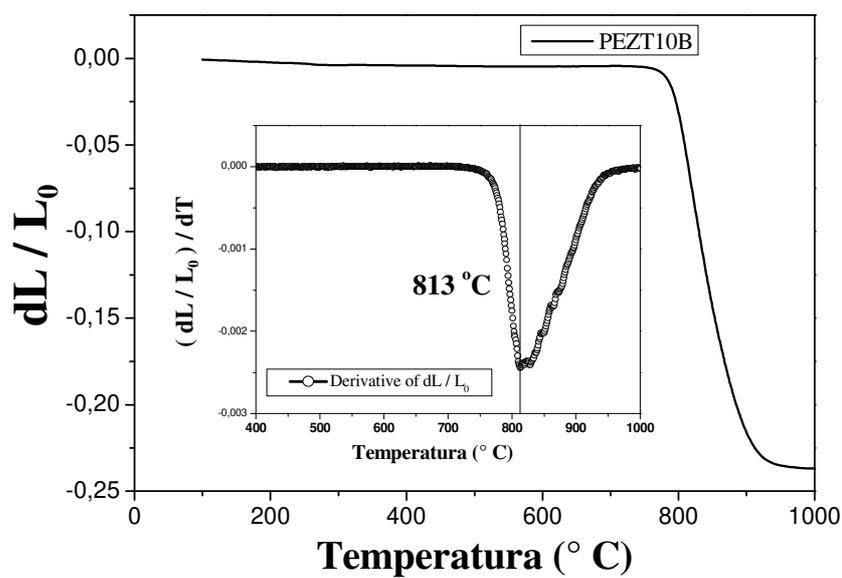
(b)



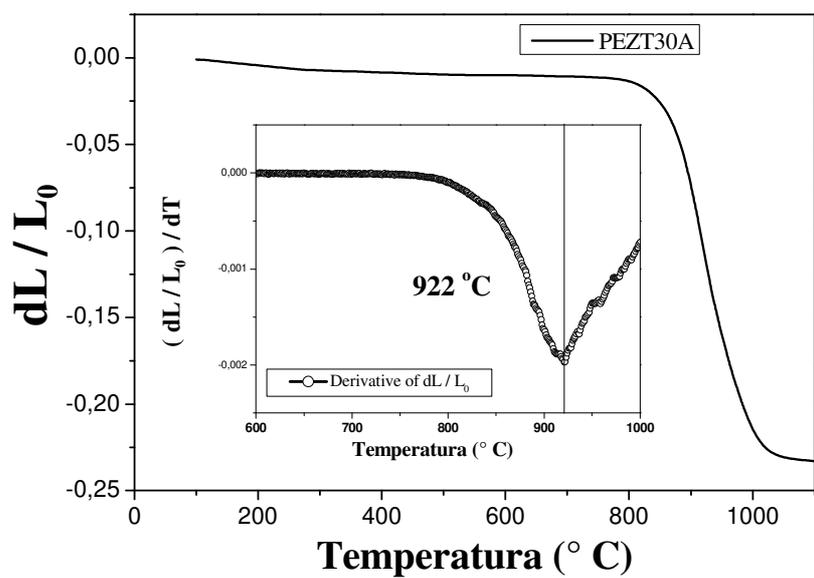
(c)



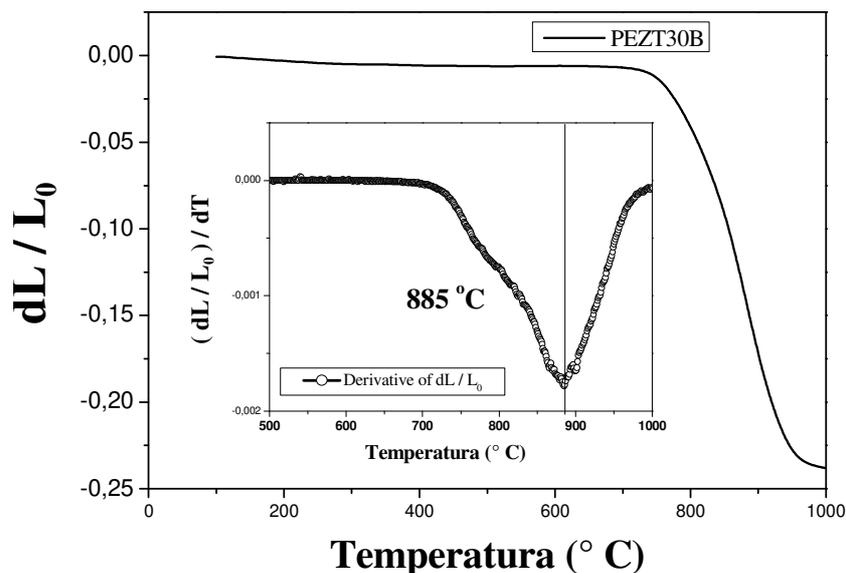
(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 27 - Contração linear e taxa de variação de dimensão das amostras de PZT e PEZT em função da temperatura.

É importante ressaltar que os trabalhos encontrados na literatura sobre temperatura de sinterização do PZT não mostram de forma clara quais são as melhores condições de sinterização/densificação.

#### 4.1.3. Densidade e Análise Microestrutural das amostras sinterizadas

Como foi comentado na seção 4.1.2, as amostras cerâmicas foram sinterizadas a partir dos resultados nas medidas de dilatométrica e, assim, foi possível obter amostras com densificação adequada. Para verificar a densidade das amostras, foi usado o método de Arquimedes. O valor da densidade foi calculado a partir da equação (29) e a densidade relativa foi calculada através da relação  $\rho_s/\rho_{teórica}$ .

Os resultados dos valores da densidade das amostras de PEZT são relativamente alto quando comparado com a densidade teórica ( $\rho_{teórica} = 8,006 \text{ g/cm}^3$ ). Na tabela 4 são apresentados os valores das densidades das amostras PZT e PEZT. Pode-se observar que todos os valores de densidade relativa estão acima de 95% da densidade teórica. Isto reforça que os parâmetros de sinterização determinados pelo ensaio de dilatométrica foram adequados.

Tabela 4 - Densidade Absoluta, Densidade Relativa e Diâmetro Médio do Grão (D) das amostras PZT e PEZT.

<b>Amostras</b>	<b>Densidade Absoluta (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade Relativa (%)</b>	<b>D (μm)</b>
PZT	7,70±0,01	96,2	2.01±0,05
PEZT05A	7,73±0,01	96,6	1.92±0,05
PEZT05B	7,82±0,01	97,7	1,69±0,05
PEZT10A	7,81±0,01	97,6	1,75±0,05
PEZT10B	7,87±0,01	98,4	0,88±0,05
PEZT30A	7,65±0,01	95,6	0,54±0,05
PEZT30B	7,68±0,01	96,1	0,55±0,05

A Figura 28 mostra a variação da densidade relativa das cerâmicas em relação a concentração de Er. Pode-se observar que os resultados das densidades variam pouco quando se leva em conta a substituição do Er no sítio A e B. Nota-se que para concentrações de Er em 0,5% e 1,0% a densidade relativa está acima de 97%, já para o PZT sem érbio e a concentração de 3,0% as densidades mostram-se bem próximas, com uma variação menor que 1,0%.

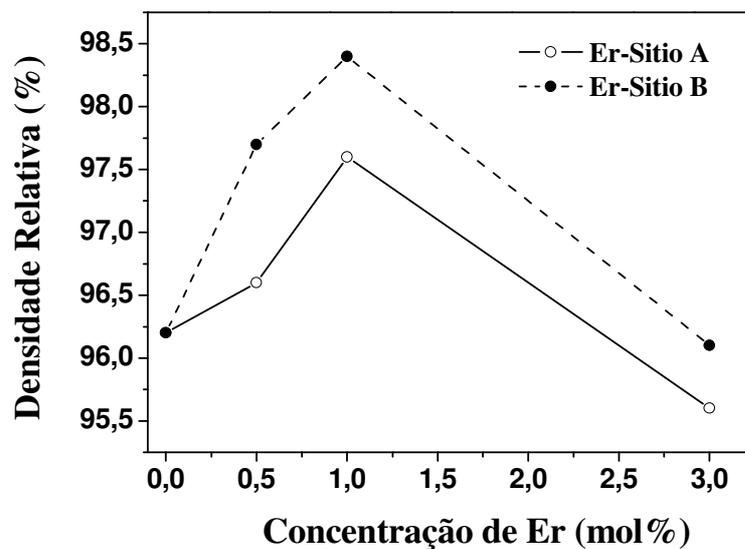


Figura 28 - Variação da densidade relativa em função da concentração de Er nos sítios A e B.

Nas Figuras de 29 a 35 são apresentadas as micrografias das amostras sinterizadas onde as superfícies foram obtidas através de fratura. Através de análise por inspeção visual, é possível notar que a substituição do  $\text{Er}^{3+}$  causa mudança no tamanho das partículas, principalmente nas amostras com maior teor érbio (PEZT30A e PEZT30B).

A partir das micrografias, foram determinadas as distribuições de tamanhos de grãos. Para esta finalidade, foi utilizado o método dos interceptos conforme as normas da ASTM (152) [67]. Os valores do tamanho de grão médio para nossas amostras sinterizadas estão apresentados na Tabela 4.

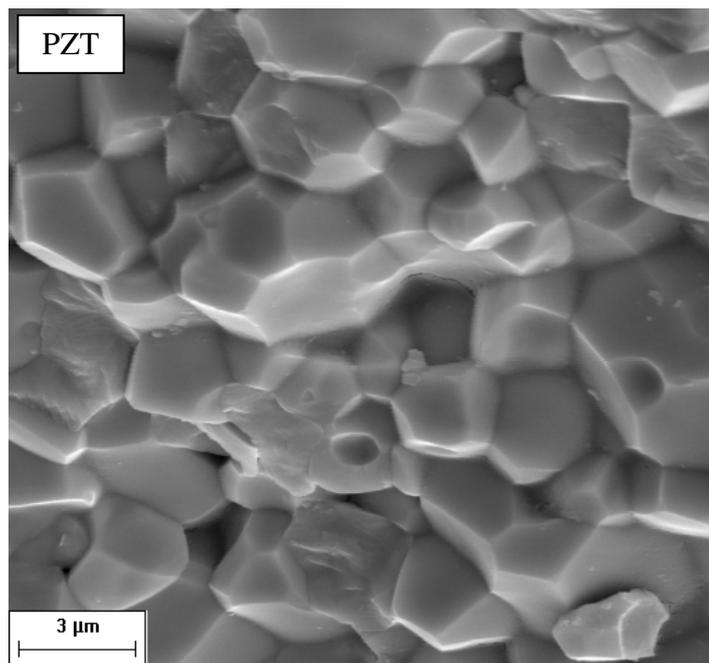


Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PZT.

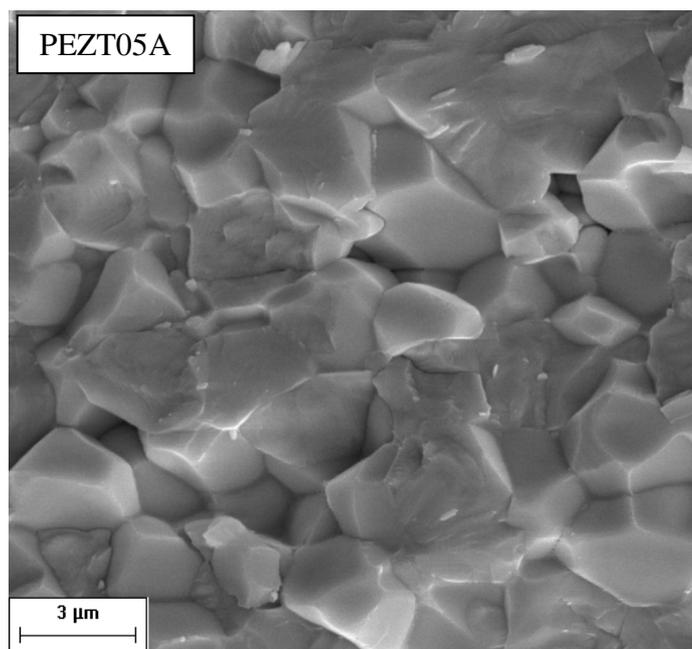


Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT05A.

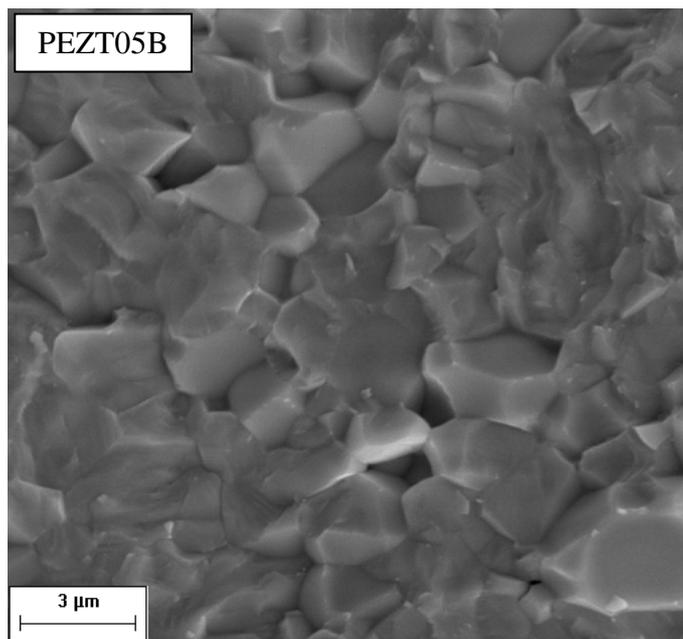


Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT05B.

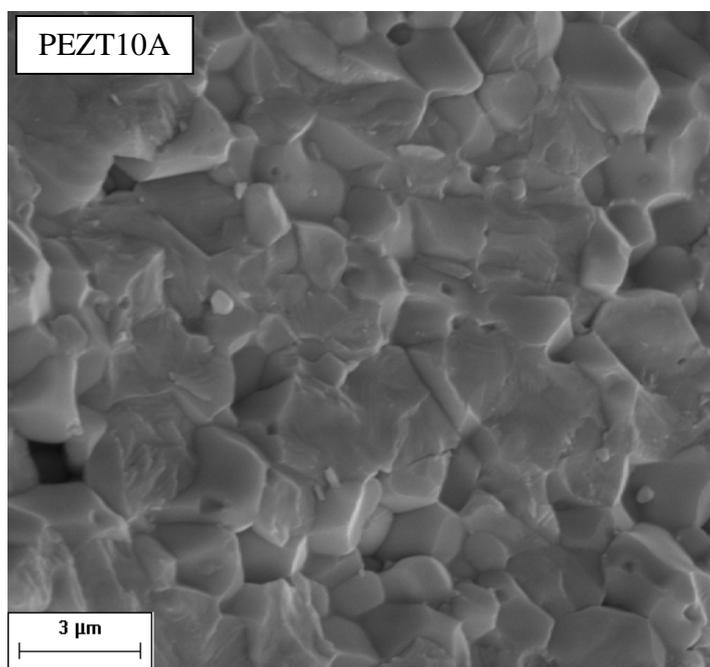


Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT10A.

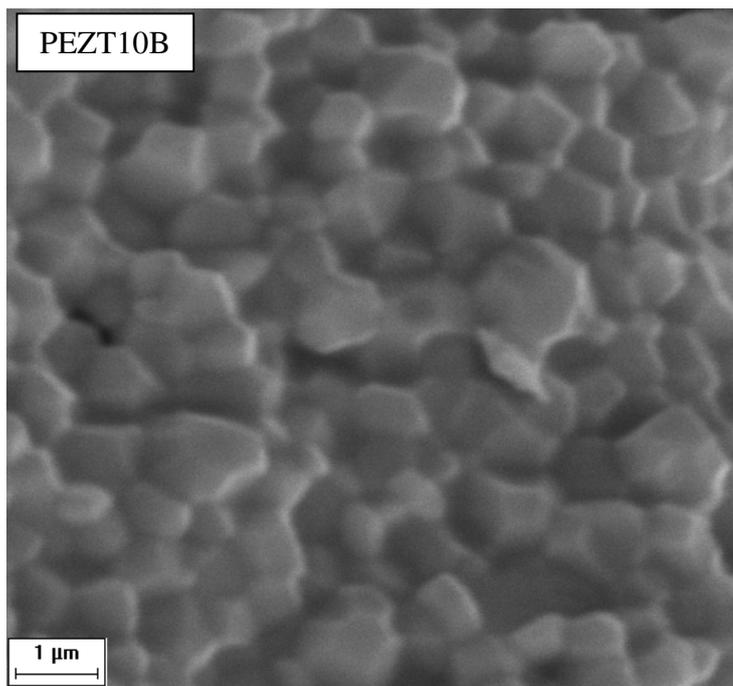


Figura 33 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT10B.

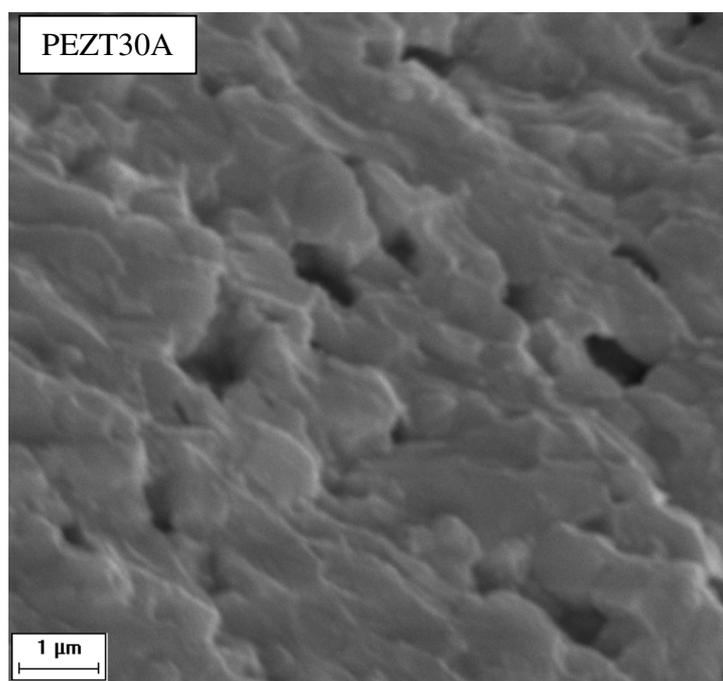


Figura 34 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT30A.

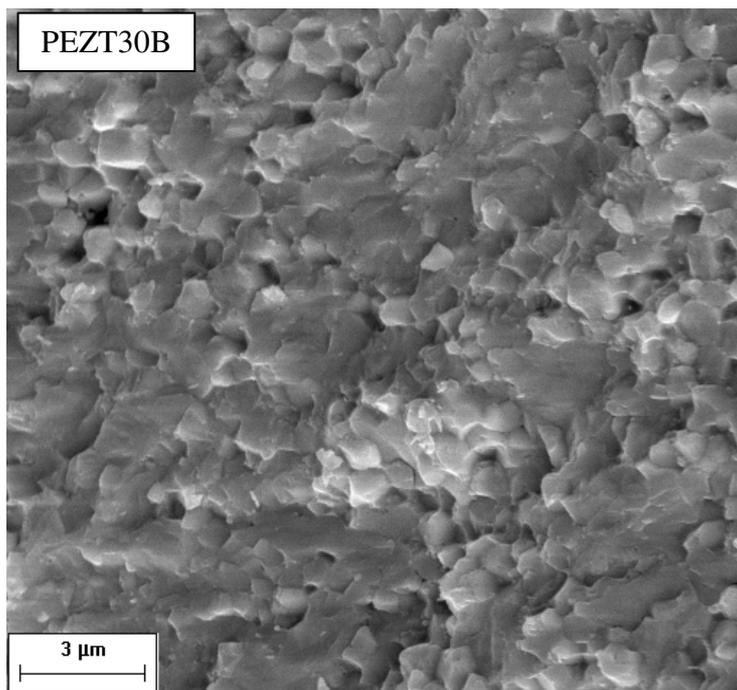


Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra PEZT30B.

Para auxiliar na análise de tamanho de grão, foi feito o gráfico do tamanho médio de grão em função da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  nos sítios A e B. Na figura 36 pode-se observar que a introdução de  $\text{Er}^{3+}$  provocou o decréscimo do tamanho dos grãos. Este comportamento pode estar associado a um processo de *pinning* dos grãos, ou seja, baixa mobilidade dos contornos de grão durante o processo de sinterização quer seja induzido pelos íons de  $\text{Er}^{3+}$  substitucionais que seja íons de  $\text{Er}^{3+}$  intersticial.

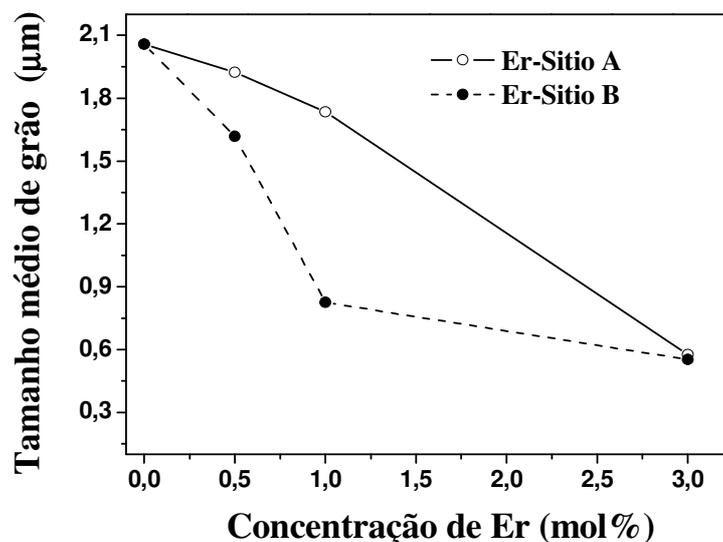
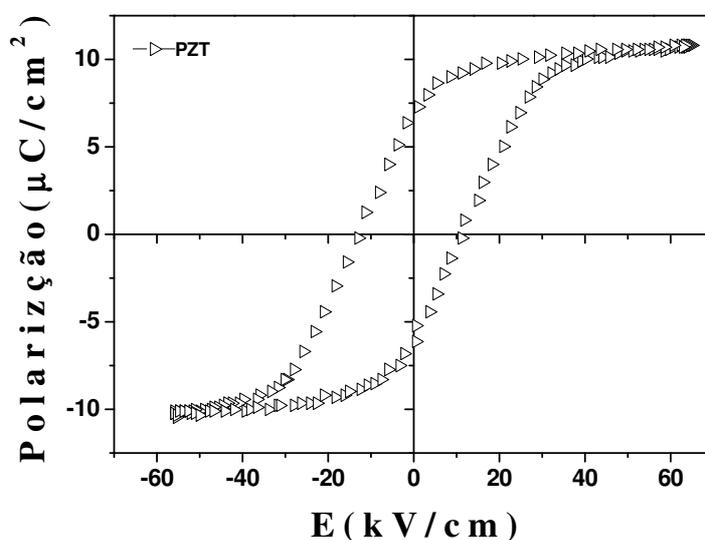


Figura 36 - Variação do tamanho médio de grão em função da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  nos sítios A e B.

#### 4.1.4. Comportamento ferroelétrico das cerâmicas (ciclo de histerese)

As medidas de histerese ferroelétrica foram realizadas com um circuito Sawyer-Tower. O circuito Sawyer-Tower (original) é um circuito muito prático para *loops* de histerese. Além disso, é útil para materiais que apresentam baixa perda e alta polarização. As medidas foram realizadas com frequência de 60 Hz em temperatura ambiente. Os resultados são exibidos na Figura 37.



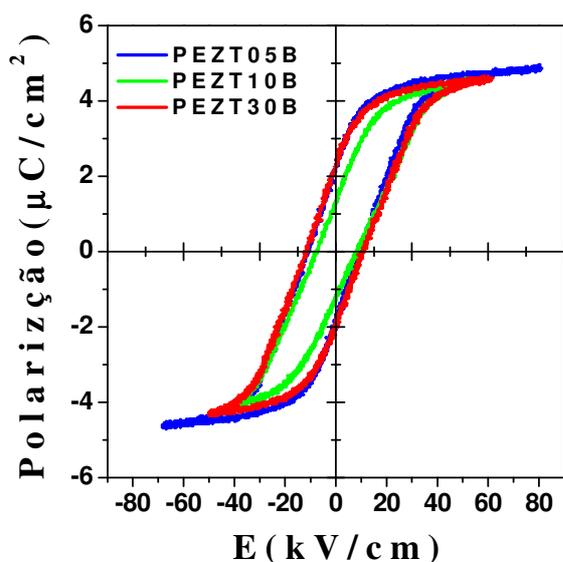
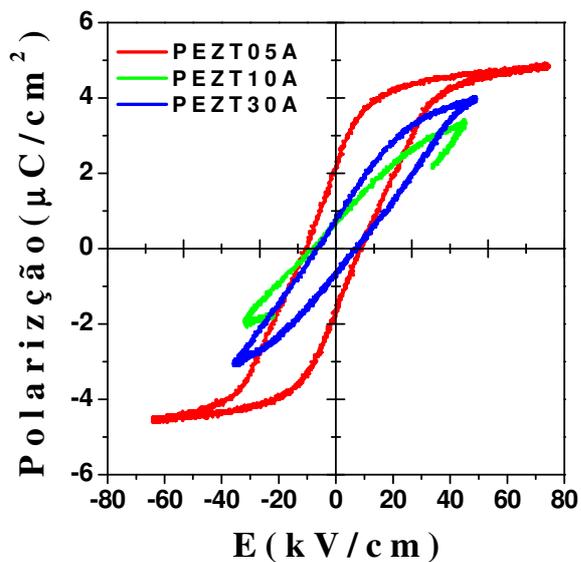


Figura 37 - *Loops* de histerese à temperatura ambiente para todas as cerâmicas PZT e PEZT.

Os loops P-E das amostras PZT não dopada indica polarização remanescente ( $P_r$ ) de  $6,02 \mu\text{C} / \text{cm}^2$  e campo coercitivo ( $E_c$ ) de  $11,28 \text{ kV/cm}$ . Para amostras dopadas no sítio A e B, os valores  $P_r$  e  $E_c$  dependem da concentração de Er e de outros fatores. Pode-se observar através das figuras 38 e 39, que o comportamento da polarização remanescente e campo coercitivo nas amostras dopadas com érbio decresce, sendo que no sítio A, esse decréscimo é mais evidente.

Isso pode ser explicado com a ajuda de parâmetros de rede e o tamanho médio de grão. A substituição do íon  $\text{Er}^{3+}$  no sítio A e no sítio B causa uma redução no grau de tetragonalidade das cerâmicas PZT e PEZT e o processo de síntese provoca perdas de chumbo por volatilização na forma de  $\text{PbO}$ .

A substituição do  $\text{Pb}^{2+}$  por íons de maior valência, como o íon  $\text{Er}^{3+}$ , produz vacâncias no sítio A através de compensação de cargas e a eletroneutralidade é mantida pela volatilização de  $\text{PbO}$  durante a sinterização.

No caso da substituição do érbio no sítio A, já foi mostrado que a tetragonalidade no sítio A é maior do que a do sítio B, o que causaria uma polarização remanescente maior para o sítio A. Porém analisando a figura 38, observa-se o contrário, ou seja, a polarização remanescente no sítio B é maior que a do sítio A. Em nossa opinião, este comportamento pode estar relacionado à quantidade de vacâncias de chumbo e oxigênio ser maior no sítio A do que no sítio B. Outro fato que ajuda a explicar este comportamento está relacionado ao tamanho de grão das amostras PEZT-B que é menor quando comparado aquelas PEZT-A. Grãos menores implica em regiões com baixo grau de ordenamento a curto, médio e longo alcance.

A presença de vacâncias no sítio A facilita o alívio do estresse interno da estrutura através de uma maior movimentação das paredes de domínios, onde esse aumento do movimento da parede de domínio (promovido pela geração de vacâncias no sítio A) reduz o campo coercitivo ( $E_c$ ) requerido para alinhamento dos domínios.

No caso do comportamento do campo coercitivo (figura 39) para amostras dopadas com érbio tanto para o sítio A e B apresentam valores bem próximos, o que sugere que tanto a substituição érbio nos sítios A e B provoca uma redução do campo coercitivo quando comparado com a amostra não dopada. A explicação para este fenômeno está associada à redução do grau de tetragonalidade que diminui com a inserção do íon  $\text{Er}^{3+}$ . As cerâmicas dopadas apresentam uma estrutura mais simétrica do que a amostra não dopada, provocando uma redução das características ferroelétricas das amostras dopadas.

Por outro lado, também essa diminuição dos valores de  $P_r$  e de  $E_c$  nas amostras dopadas pode ser atribuído à formação de um domínio da ordem de micrometros que leva à enfraquecimento do acoplamento entre as posições dos octaédricos  $\text{BO}_6$  [75]. Estes domínios micropolares são formados devido a dopagem e ao tamanho desses domínio que diminui com o aumento da concentração do Er.

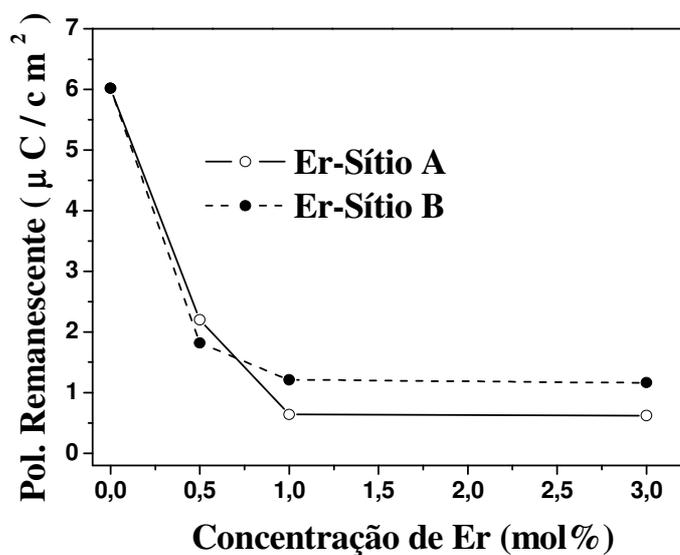


Figura 38 - Variação da polarização remanescente em função da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  nos sítios A e B.

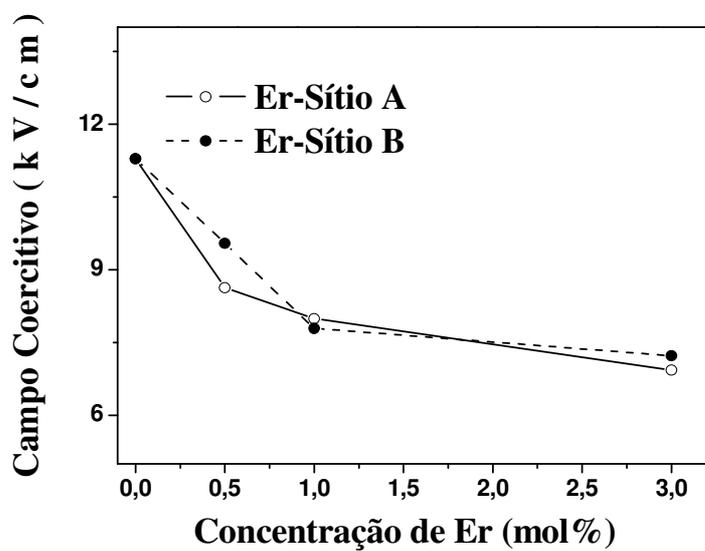
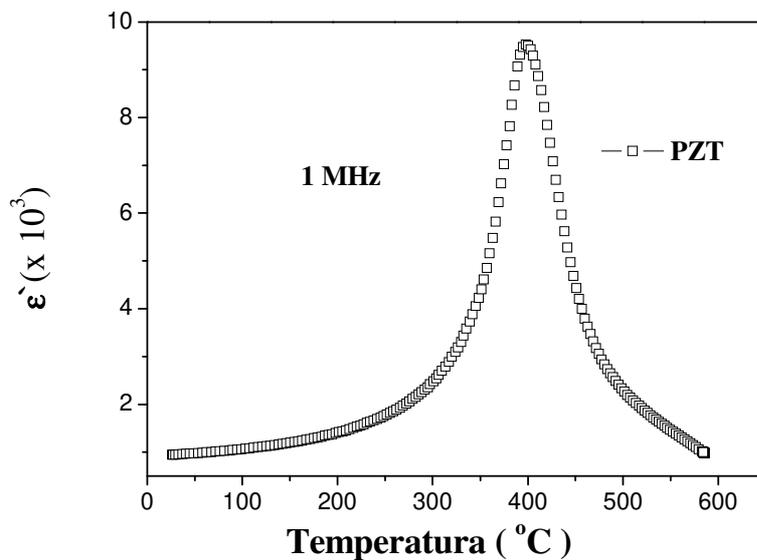
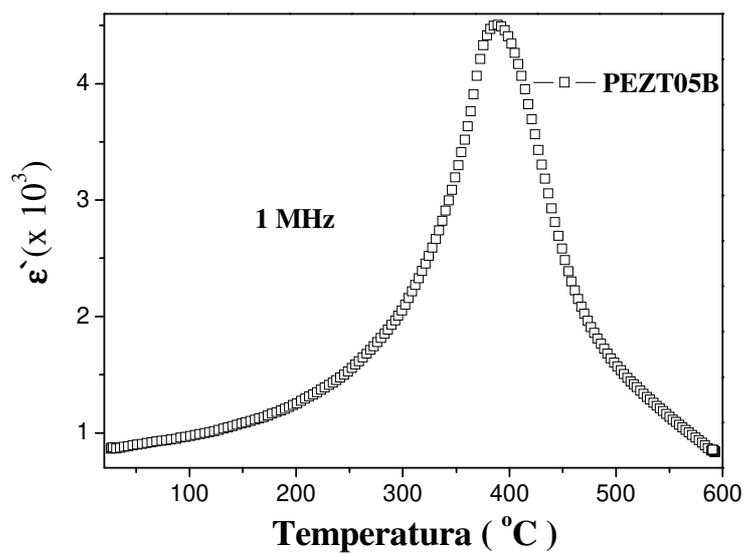
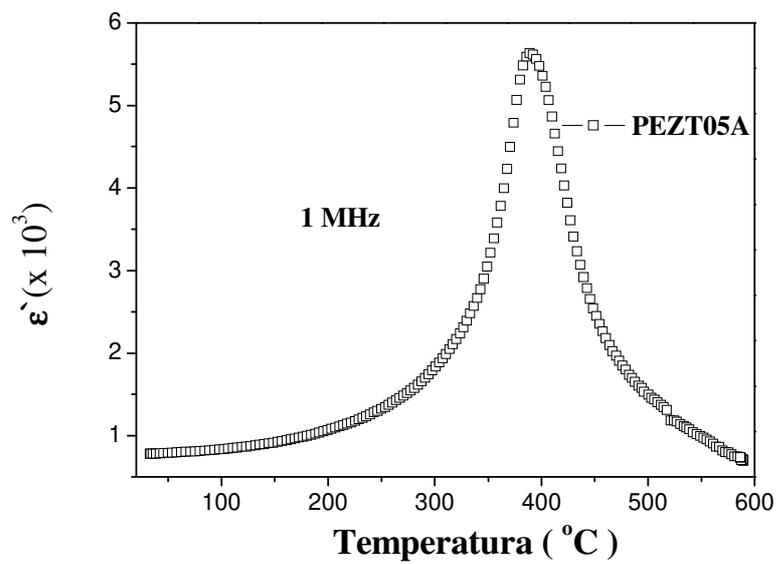


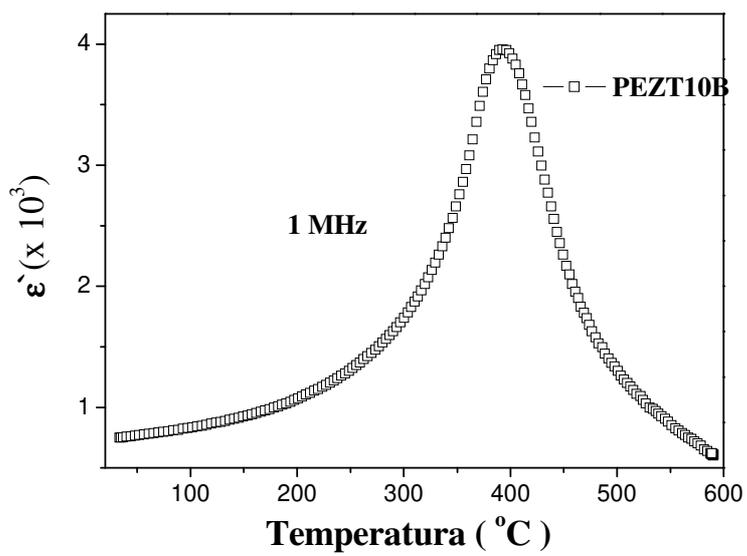
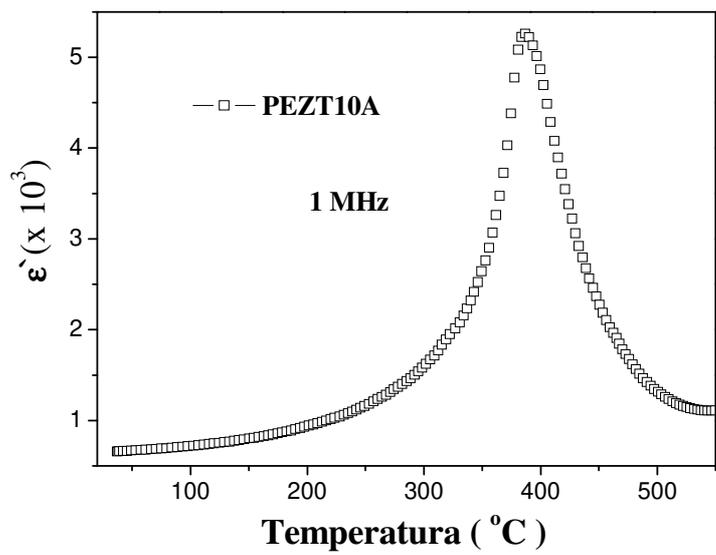
Figura 39 - Variação campo coercitivo em função da concentração de  $\text{Er}^{3+}$  nos sítios A e B.

#### 4.1.5. Caracterização por espectroscopia de impedância: Efeito do Tamanho de Grão

A Figura 40 mostra o comportamento da permissividade medida à frequência de 1 MHz em uma ampla faixa de temperaturas, para todas as amostras cerâmicas preparadas. Todas as curvas exibem um máximo numa temperatura específica definida como temperatura de Curie ( $T_c$ ). Em nosso caso,  $T_c$  caracteriza o ponto onde acontece a transição ferroelétrica-paraelétrica em materiais ferroelétricos. Espera-se que acima de  $T_c$  a permissividade de tais materiais (ferroelétricos “relaxores”) obedeçam a lei de Curie-Weiss.







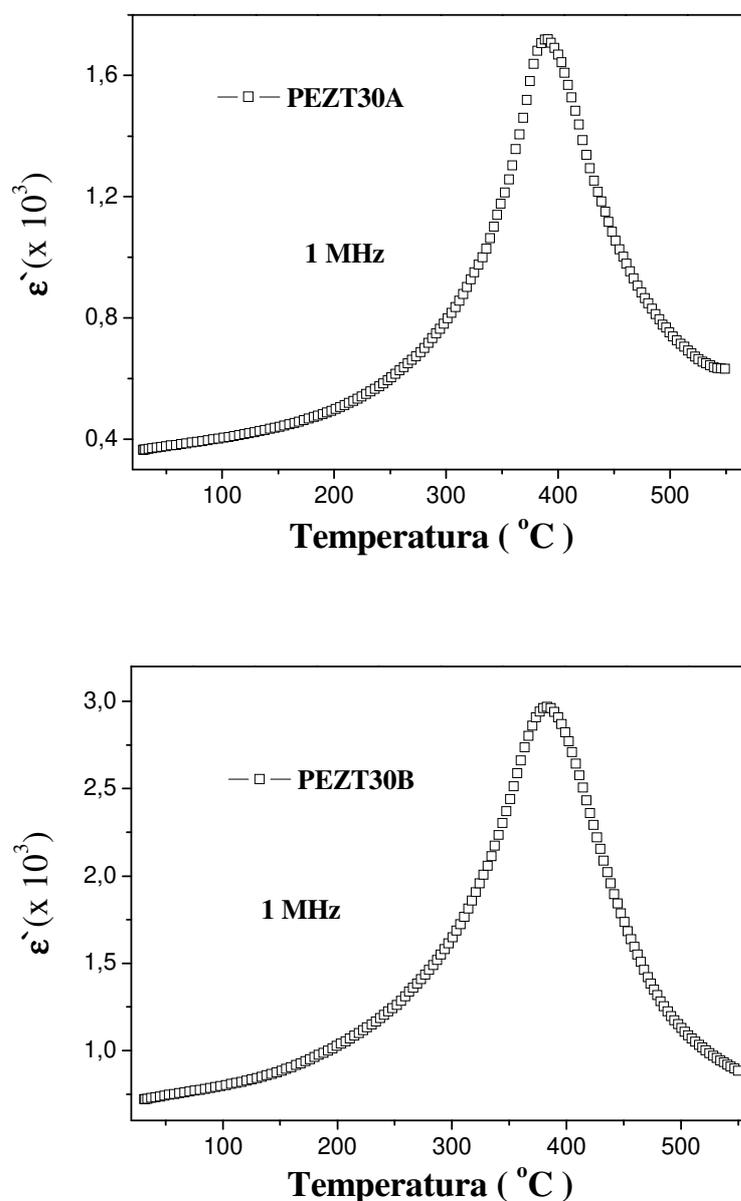
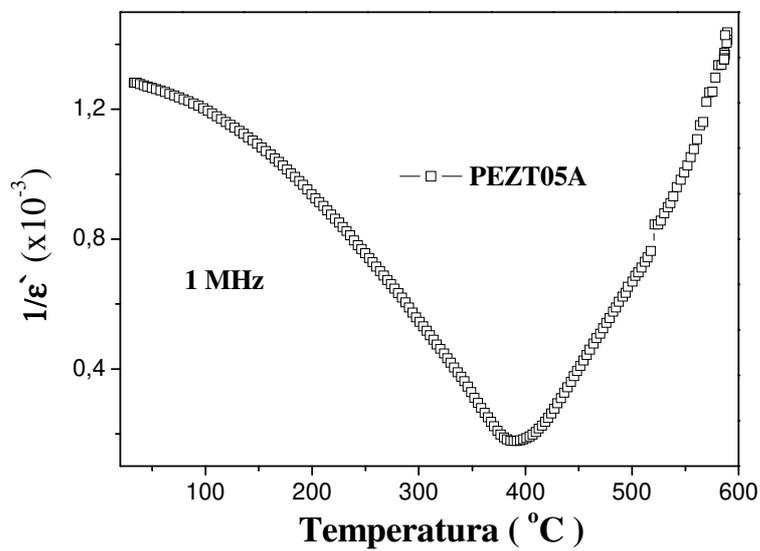
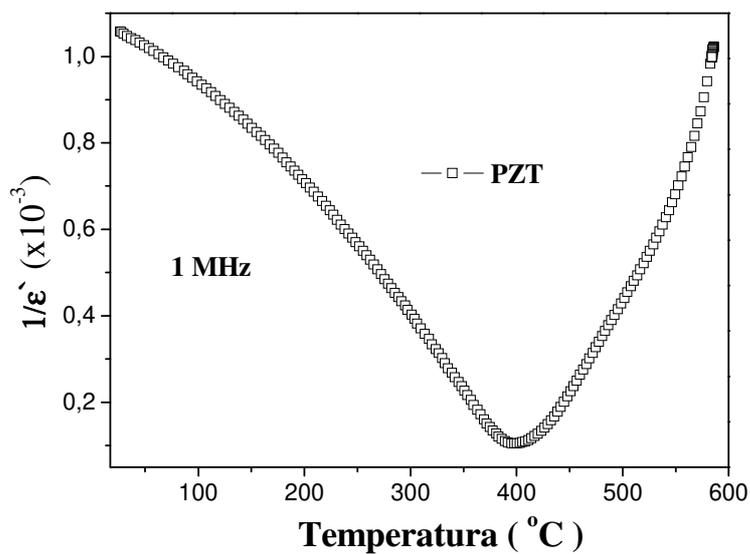
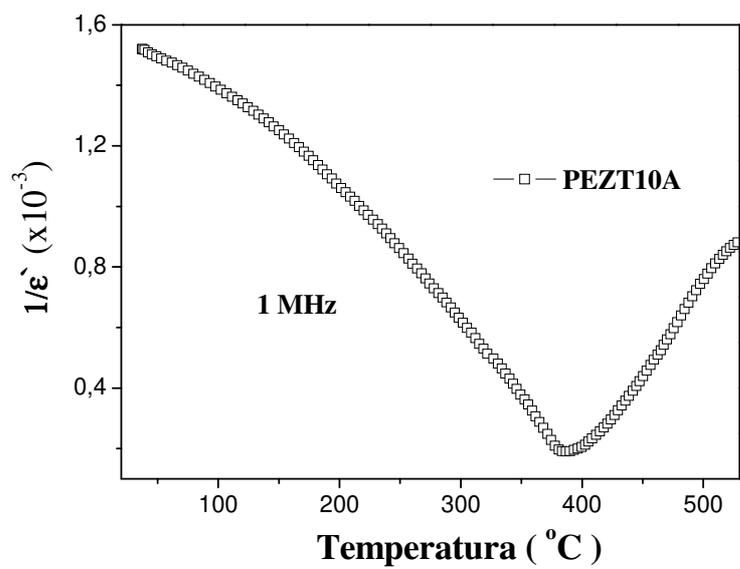
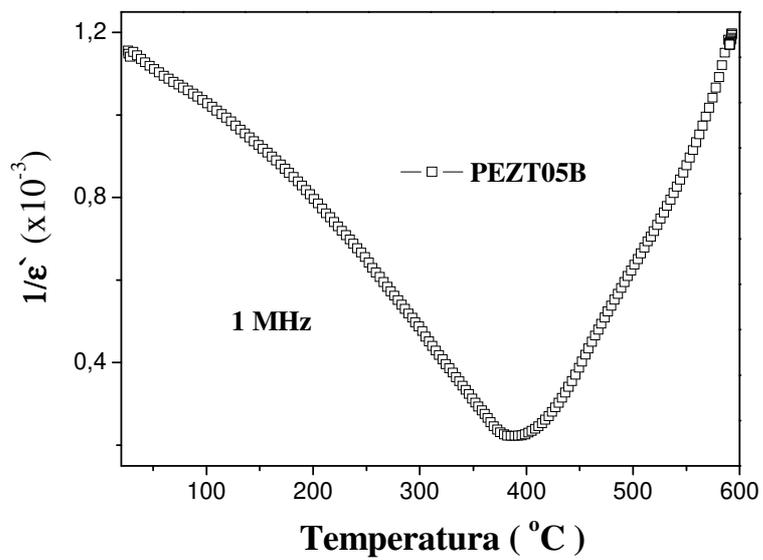


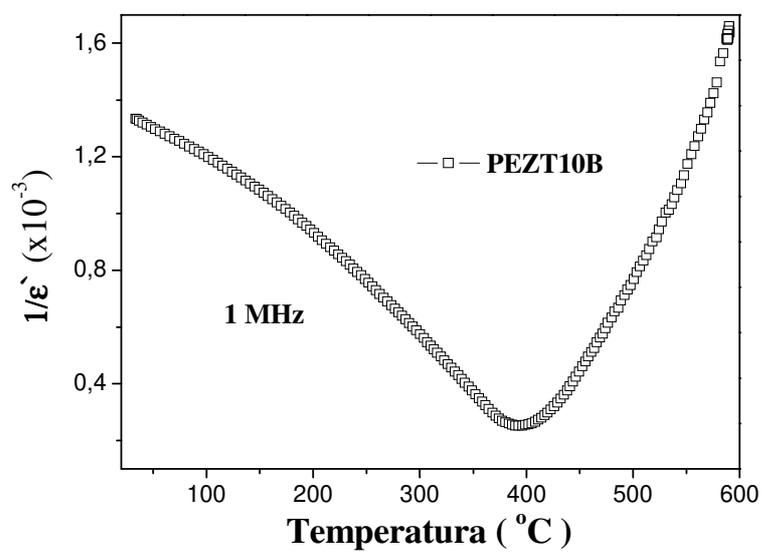
Figura 40 - Dependência da permissividade medida à frequência de 1 MHz com a temperatura para todas as amostras estudadas.

Isto pode ser comprovado (figura 41), ou seja, a tendência linear da permissividade acima da temperatura de Curie (lei de Curie-Weiss). Na figura 41 é apresentado o comportamento do inverso da permissividade com a temperatura. Na faixa de temperaturas analisada, os resultados mostram comportamentos lineares acima de  $T_c$  (lei de Curie-Weiss), temperatura de Curie-Weiss ( $T_{cw}$ ) e valores da constante de Curie ( $C$ ) que podem ser estimados. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 5,

conjuntamente com as temperaturas de Curie ( $T_c$ ) medidas. Os valores exibidos por todas estas propriedades são comparáveis, em magnitude e ordem, com aqueles esperados para estes materiais, segundo dados da literatura [1-4].







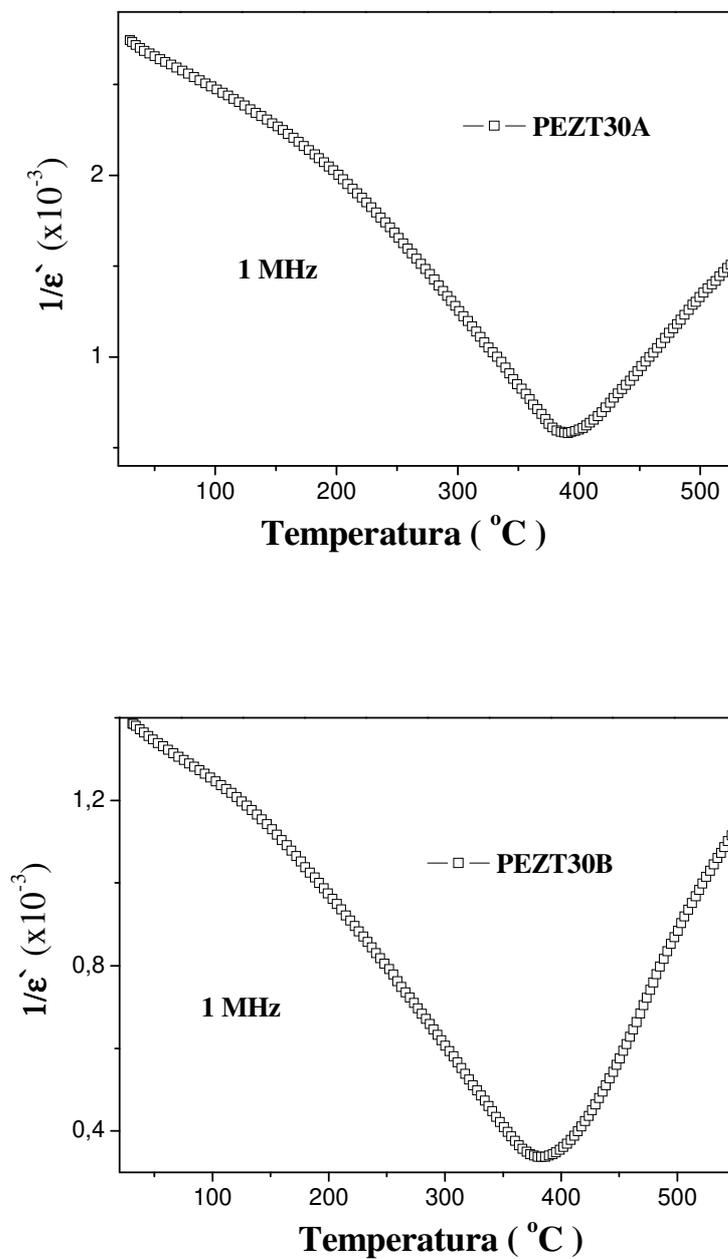
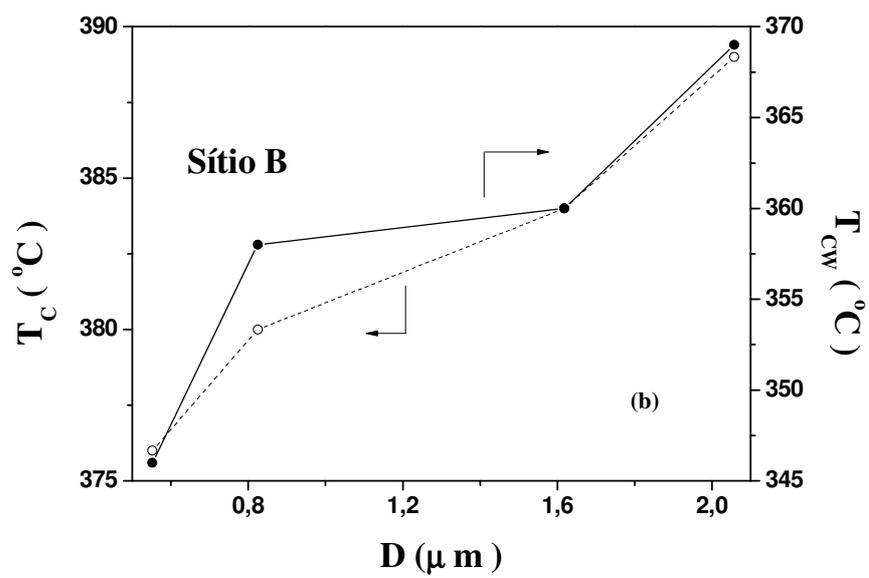
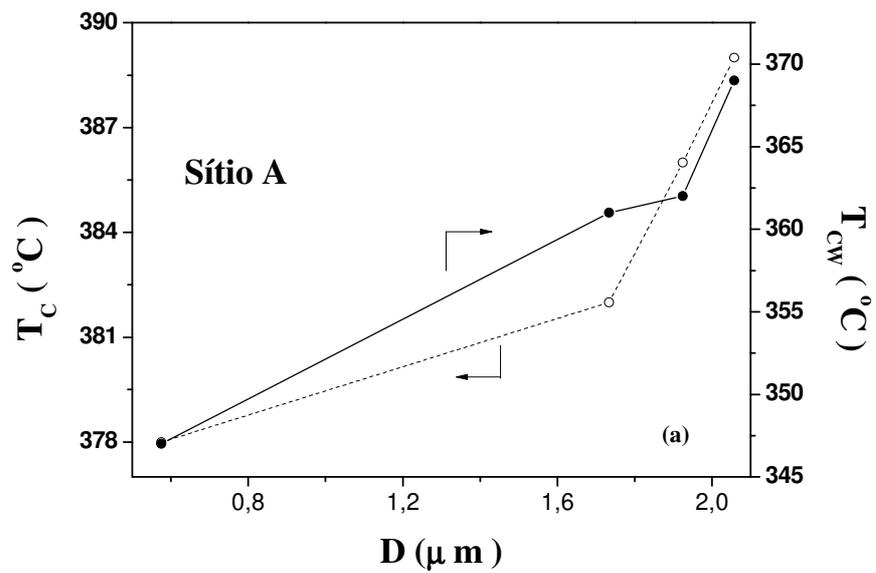


Figura 41 - Dependência do inverso da permissividade medida à frequência de 1 MHz com a temperatura para todas as amostras estudadas.

Tabela 5 - Temperaturas de Curie ( $T_c$ ), de Curie-Weiss ( $T_{cw}$ ) e valores da constante de Curie ( $C$ ) para todas as amostras cerâmicas sinterizadas.

<b>Amostras</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>T_{cw}</math> (°C)</b>	<b><math>C</math> (<math>\times 10^5</math> °C)</b>
PZT	389	369	1.2
PEZT05A	386	362	1.1
PEZT05B	384	360	1.3
PEZT10A	382	361	1.2
PEZT10B	380	358	1.3
PEZT30A	378	347	1.4
PEZT30B	376	346	1.3

Na figura 42a e 42b mostram os comportamentos de  $T_c$  e  $T_{cw}$ , enquanto que a figura 42c e 42d se refere aos comportamentos da permissividade máxima  $\epsilon_m = \epsilon(T_c)$  e da permissividade medida à temperatura de 30 °C em função do tamanho médio de grãos ( $D$ ) das cerâmicas. Tais gráficos revelam que  $T_c$ ,  $T_{cw}$ ,  $\epsilon_m$  e permissividade medida à temperatura de 30 °C diminuem com o decréscimo do tamanho de grãos. Este é um resultado conhecido da literatura, mais que ainda desperta muita curiosidade do ponto de vista de interpretação. Uma hipótese comumente aceita é a razão superfície/volume do grão: os defeitos associados aos contornos de grãos afetam a estabilidade da fase e propriedades ferroelétricas que são essencialmente volumétricas (efeito de relação superfície/volume). Este fato já é conhecido em materiais nanoestruturados. Se um determinado composto (material *bulk*) não apresenta ordem magnética (desordenamento de momentos magnéticos), ele pode apresentar magnetização espontânea quando suas partículas são reduzidas a escala de nanométrica. As propriedades do material são modificadas quando a superfície influencia o volume do (nano)grão, ou seja, surge ordenamento do momentos magnéticos. Em nosso caso observamos o efeito contrário quando reduzimos o tamanho das partículas.



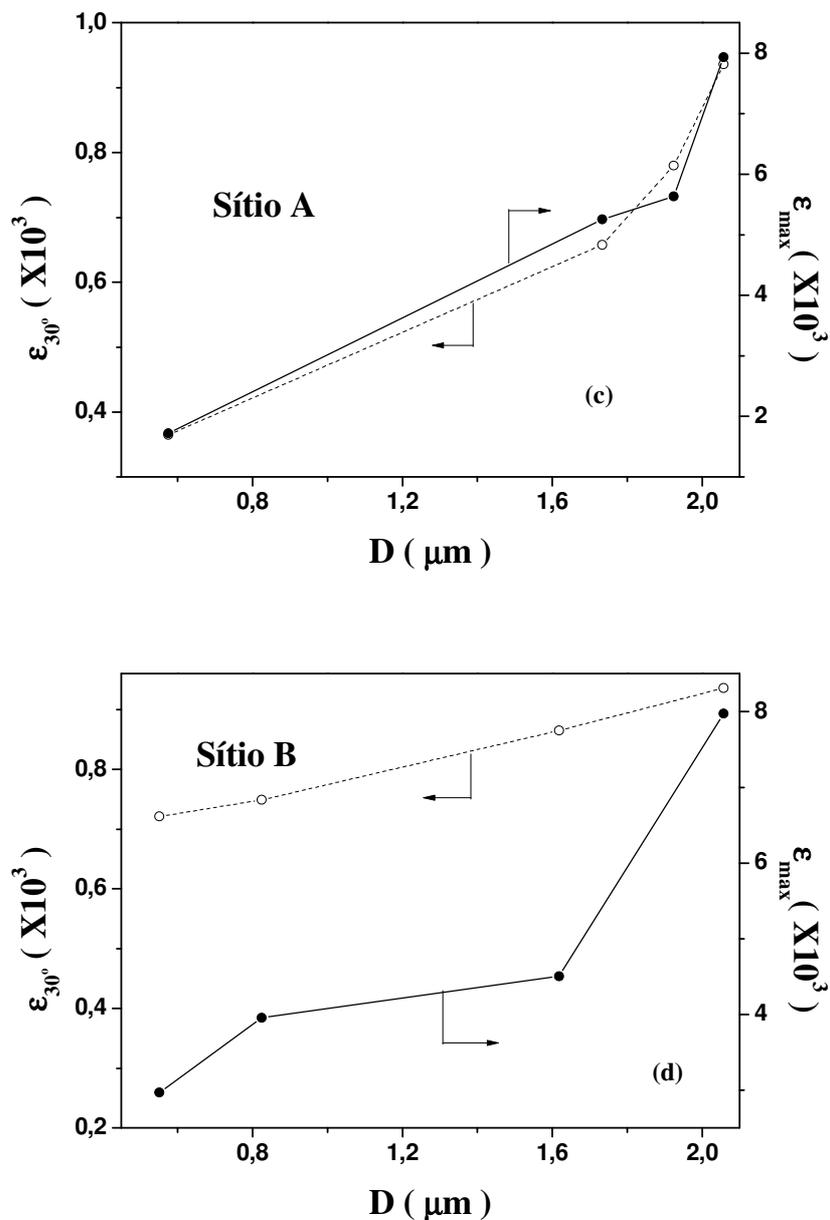


Figura 42 - Dependência das (a e b) temperaturas de Curie ( $T_c$ ) e Curie-Weiss ( $T_{cw}$ ) e (c e d) permissividades máxima ( $\epsilon_m$ ) e a permissividade à temperatura de 30 °C ( $\epsilon_{30^\circ C}$ ) com o tamanho de grãos ( $D$ ) dos materiais estudados.

#### 4.1.6. Anomalia Dielétrica: Estudo da Origem por Espectroscopia de Impedância

As Figuras 43 e 44 mostram, respectivamente, a dependência da permissividade e do inverso da permissividade com a temperatura para várias frequências. Em termos qualitativos, estes comportamentos foram iguais para todos os materiais estudados.

Observa-se um aumento da permissividade acima da temperatura de Curie, mais especificamente acima das temperaturas de 420 °C para a frequência de 1 kHz e 470 °C para frequência de 10 kHz, com decréscimo da frequência, ou seja, a permissividade aumenta acima da  $T_c$  em baixas frequências (Figura 43), podendo atingir valores significativamente superiores ao máximo desta propriedade ( $\epsilon_m \equiv \epsilon(T_c)$ ), onde ocorre um desvio da tendência linear esperada para a lei de Curie-Weiss (Figura 44). Este desvio da tendência linear da permissividade acima da temperatura de Curie é a anomalia dielétrica, que tem sido também relatada por alguns autores na literatura neste e outros tipos de materiais ferroelétricos [56].

Segundo a literatura, as causas de anomalias dielétricas em materiais ferroelétricos podem ser variadas e estão relacionadas a origens intrínsecas ou extrínsecas: interfaces inter-grãos e material-eletrodo, efeitos volumétricos envolvendo a combinação de processos de polarização e condução, efeitos indutivos, etc. [56]. As propriedades dielétricas de materiais ferroelétricos devem ser medidas a altas frequências para extrair suas características estritamente ferroelétricas em uma ampla faixa de temperaturas, já que a anomalia pode atingir uma relevância significativa e dificultar a avaliação dos parâmetros (como permissividade, por exemplo).

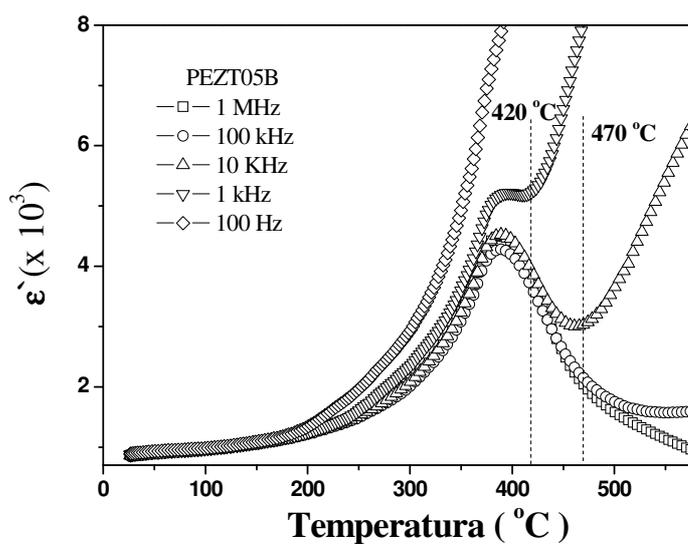
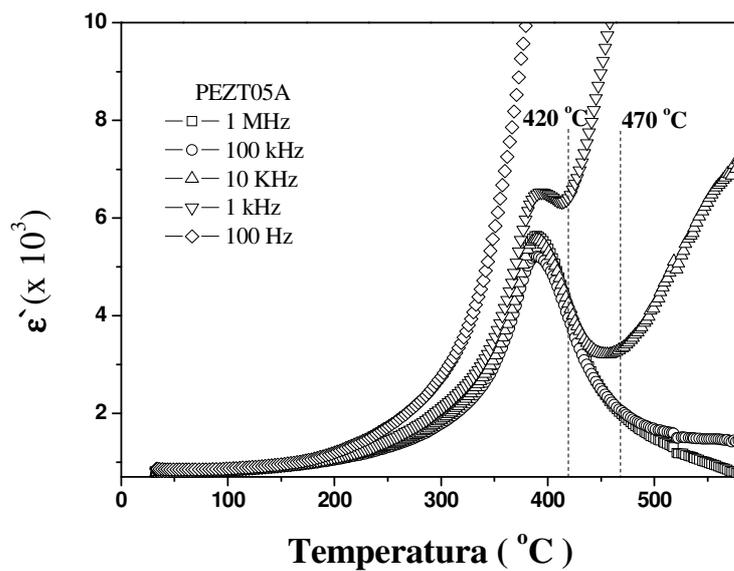


Figura 43 - Dependência da permissividade com a temperatura segundo medidas realizadas a várias frequências (desde 100 Hz até 1 MHz) para as amostras de PEZT05A e PEZT05B.

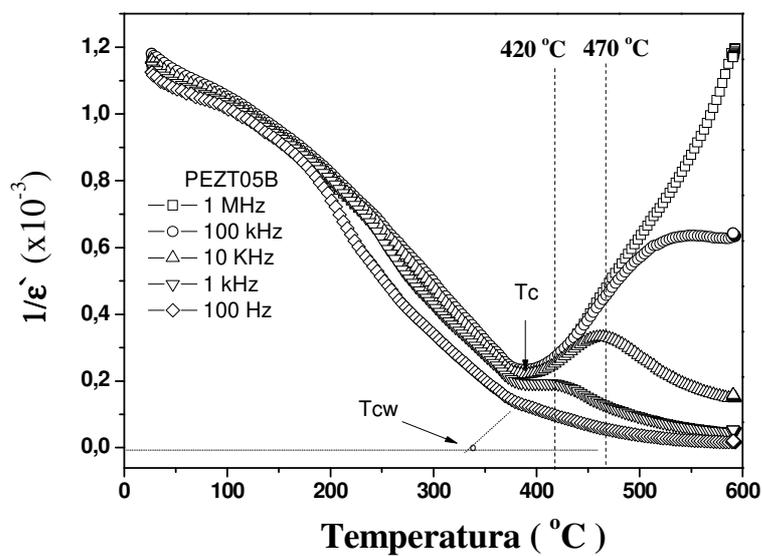
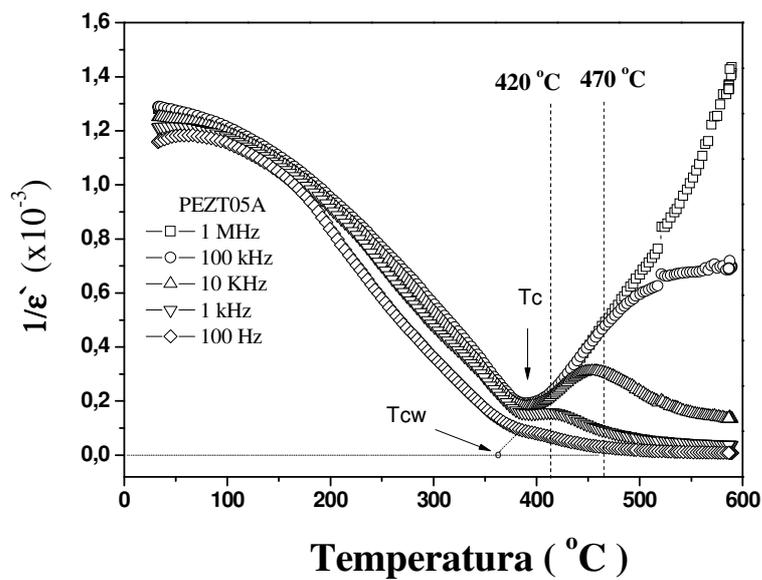
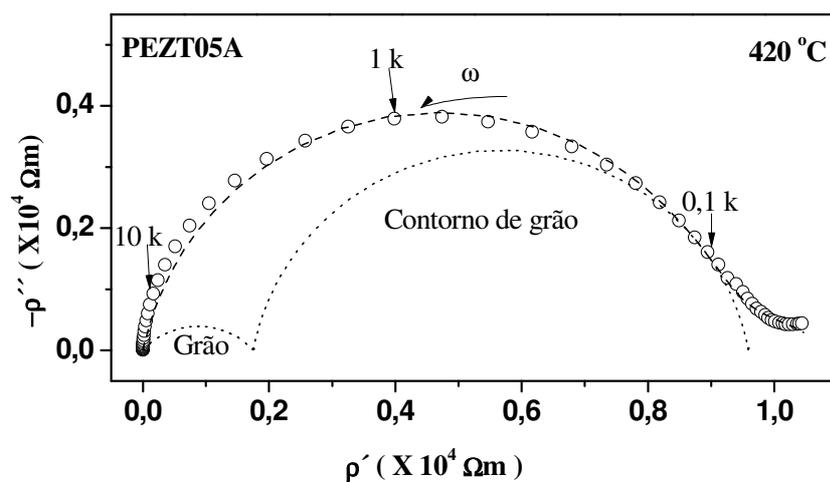


Figura 44 - Dependência do inverso da permissividade com a temperatura segundo medidas realizadas a várias frequências (desde 100 Hz até 1 MHz) para as amostras de PEZT05A e PEZT05B.

As figuras 45 e 46 mostram os espectros de impedância medidos a duas temperaturas diferentes (420 e 470 °C). Cada ponto nos gráficos corresponde a medidas realizadas a uma frequência determinada. Observa-se a ocorrência de dois semicírculos atribuídos ao grão e ao contorno de grão.



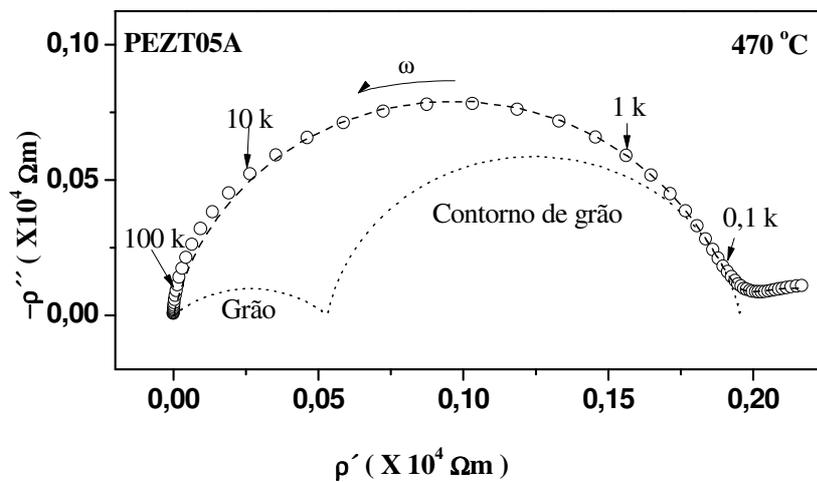
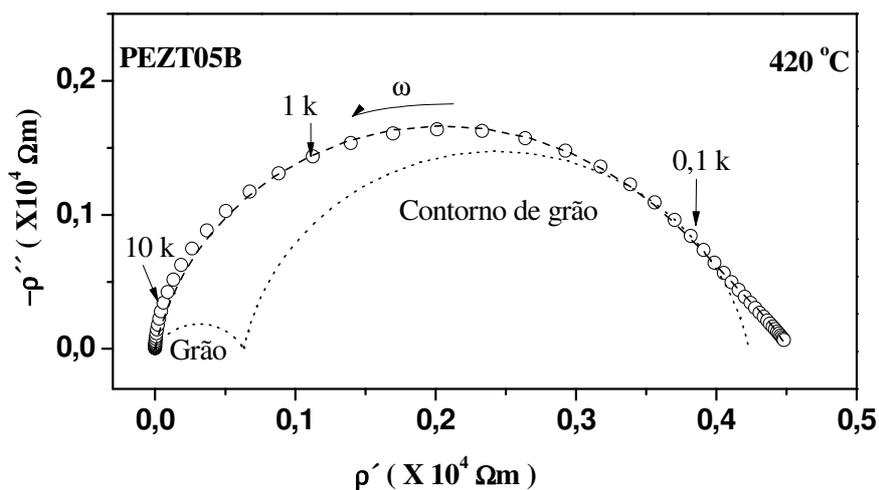


Figura 45 - Espectros de impedância,  $\rho''$  versus  $\rho'$ , medidos a duas temperaturas diferentes (420 e 470 °C) para a amostra de PEZT05A. Algumas frequências de medida são indicadas.



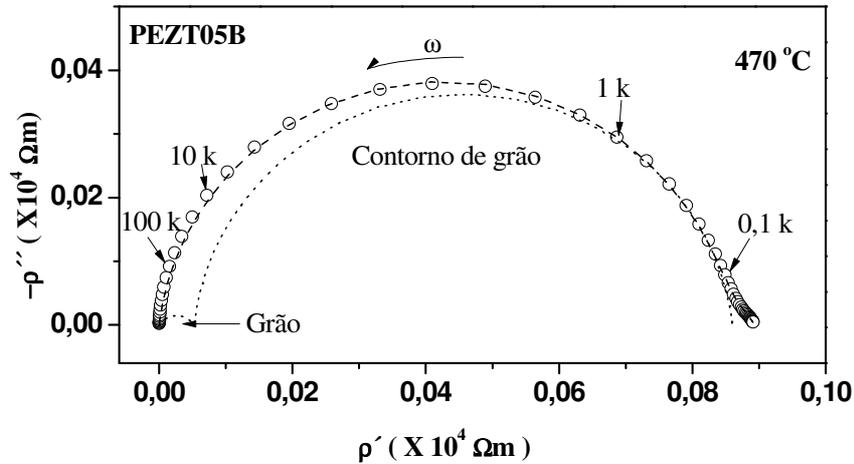


Figura 46 - Espectros de impedância,  $\rho''$  versus  $\rho'$ , medidos a duas temperaturas diferentes (420 e 470 °C) para a amostra de PEZT05B.

Em termos de circuito equivalente, este tipo de resposta dielétrica sugere que o material cerâmico (não homogêneo por natureza) pode ser representado por um circuito RC como aquela configuração descrita na figura 47. Nesta figura, há dois blocos R-C, onde cada um dos dois elementos resistor R e o capacitor C (em cada bloco) estão acoplados em paralelo, enquanto que os dois blocos estão conectados em série [8]. Cada um destes blocos é representativo de um processo de condução combinado (em paralelo) com polarização, sendo teoricamente responsável pela ocorrência de um semicírculo nos planos complexos de impedância.

A impedância total do circuito equivalente pode ser descrita como:

$$Z^*(\omega) = Z' - j Z'' = \sum_i \left( \frac{R_i}{1 + \omega^2 \tau_{ci}^2} - j \frac{R_i \omega \tau_{ci}}{1 + \omega^2 \tau_{ci}^2} \right) \quad (35)$$

onde  $i$  representa o número de blocos R-C envolvidos, e  $\tau_c (\equiv R \times C)$  o tempo de relaxação (ou constante de tempo) de cada bloco.

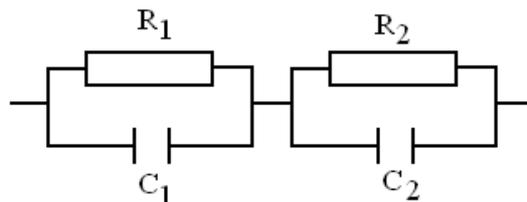


Figura 47 - Circuito equivalente do material segundo os espectros de impedância mostrando dois semicírculos nas figuras 45 e 46. O mesmo consiste de dois blocos R-C conectados em série, onde cada dois elementos R e C estão arranjados em paralelo.

Na prática, para uma maior precisão dos dados a serem extraídos de todos os espectros de impedância, eles foram simulados usando o programa profissional ZView, onde foi feito um ajuste dos espectros, conforme modelo mostrado na figura 47, de forma a se obter semicírculos de resistividade referentes aos grão e contornos de grão. Este também programa contempla a possibilidade de se usar elementos de fase constante (EFC – associados à consideração de capacitâncias não ideais) no lugar de capacitâncias C ideais, [8].

Em termos de resultados, é importante assinalar que neste trabalho, as capacitâncias exibiram valores da ordem de  $10^{-10}$  F para os semicírculos de altas frequências, e da ordem de  $10^{-8}$  F para aqueles de baixas frequências, o que está de acordo com valores encontrados cerâmicas PZT comerciais, onde exibem valores da ordem de  $10^{-8}$  a  $10^{-10}$  [8].

Seguindo a ampla literatura sobre espectroscopia de impedância, existe um critério de ordem de magnitude das capacitâncias para identificar a origem “microscópica” das respostas dielétricas associadas a tais semicírculos [8]. Estes semicírculos podem ser aqui interpretados como causados por grãos ferroelétricos, a altas frequências, e contornos de grãos, a baixas frequências.

Com estes resultados, uma comparação visual e direta entre as Figuras 43 a 44 e as Figuras 45 e 46 permite construir uma idéia qualitativa da origem da anomalia dielétrica analisada. Nota-se, à temperatura de  $420^{\circ}\text{C}$ , por exemplo, enquanto na frequência de 1 kHz se localiza no semicírculo correspondente aos contornos de grãos, as outras frequências de referência estão sobre o semicírculo dos grãos (Figuras 45 e 46). Paralelamente, a esta temperatura a frequência de 1 kHz encontra-se na região de ocorrência da anomalia dielétrica, enquanto a permissividade medida às outras frequências não mostram desvio da lei de Curie-Weiss esperada (Figuras. 44 e 45). As observações

realizadas em relação às duas temperaturas acima mencionadas estão resumidas nas Tabelas 6 e 7. Estas observações permitem concluir que a anomalia dielétrica analisada neste trabalho (em relação às Figuras 43 e 44) manifesta-se quando a resposta dielétrica do material passa a refletir, predominantemente, a resposta correspondente aos contornos de grãos. Isto não é necessariamente a resposta das propriedades ferroelétricas do material, que são definidas essencialmente como volumétricas. Esta interpretação é corroborada nas referências [56,69].

Tabela 6 - Localização de algumas frequências em termos de semicírculo (de grãos ou contornos de grãos) e região de cumprimento ou não da lei de Curie-Weiss (LCW) para algumas temperaturas de medida no caso da amostra **PEZT05A**.

T (°C)	f (kHz)	Localização em termos de semicírculo segundo a figura 45	Observação segundo as figuras 43 e 44
420	0.1 e 1	C. Grãos	LCW → Não
	10, 100 e 1000	Grãos	LCW → Sim
470	0.1, 1 e 10	C. Grãos	LCW → Não
	100 e 1000	Grãos	LCW → Sim

Tabela 7 - Localização de algumas frequências em termos de semicírculo (de grãos ou contornos de grãos) e região de cumprimento ou não da lei de Curie-Weiss (LCW) para algumas temperaturas de medida no caso da amostra **PEZT05B**.

T (°C)	f (kHz)	Localização em termos de semicírculo segundo a figura 46	Observação segundo as figuras 43 e 44
420	0.1 e 1	C. Grãos	LCW → Não
	10, 100 e 1000	Grãos	LCW → Sim
470	0.1, 1 e 10	C. Grãos	LCW → Não
	100 e 1000	Grãos	LCW → Sim

Em outras palavras, a permissividade de alta frequência provém do mecanismo de polarização que está associado à orientação dipolar dos domínios ferroelétricos, enquanto os contornos dos grãos são responsáveis pela aparição de uma polarização adicional, do tipo interfacial. Tal interpretação está semi-quantitativamente analisada a seguir.

#### 4.1.7. Anomalia Dielétrica, Espectroscopia de Impedância e Tamanho dos Grãos: Correlação Semi-Quantitativa

Uma questão importante a ser entendida e respondida é aquela relacionada com o nível (no sentido de intensidade) em que os contornos de grãos (ou interfaces, em geral) são capazes de perturbar, em termos de aparência, a resposta ferroelétrica de materiais. A questão é tentar entender até que níveis de “anormalidade” se espera que aumente a permissividade ao se aumentar a temperatura acima de  $T_c$  (Figura 43). Considerando as relações matemáticas existentes entre as diferentes propriedades dielétricas de um material, com especial atenção àquela que associa impedância e capacitância complexa ( $C^* = [j \omega Z^*]^{-1}$ ), pode ser demonstrado da equação (18) que, para uma combinação série entre grãos (g) e contornos de grãos (cg), a capacitância total [8] do material deve obedecer a relação:

$$C^*(\omega) = C' - j C'' = \left[ C_\infty + \frac{C_s - C_\infty}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \right] - j \left[ \frac{1}{\omega(R_g + R_{cg})} + \frac{(C_s - C_\infty) \omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \right], \quad (36)$$

onde  $C_s = \frac{C_g R_g^2 + C_{cg} R_{cg}^2}{(R_g + R_{cg})^2}$  e  $C_\infty = \frac{C_g C_{cg}}{C_g + C_{cg}}$  representam regiões de capacitância (a parte

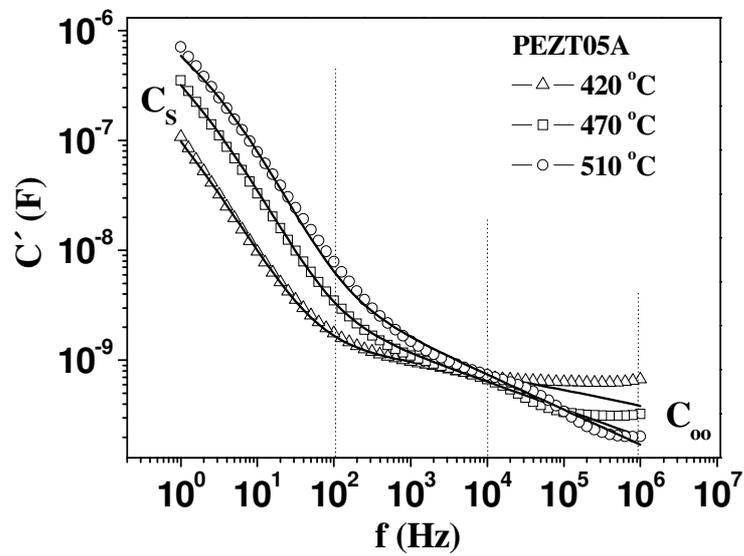
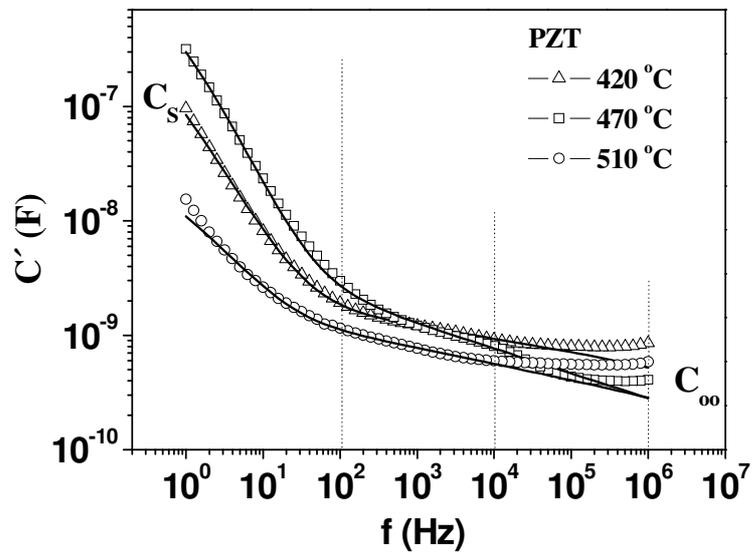
real, no caso) independentes da frequência (isto é, teoricamente, mas não necessariamente se elementos de fase constante –EFC– são considerados no lugar de capacitâncias  $C$ ) no sentido, respectivamente, das baixas e as altas frequências.

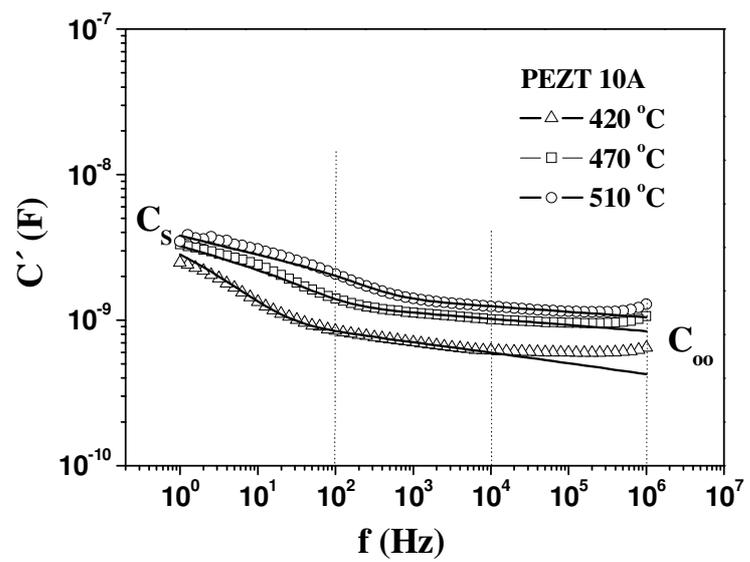
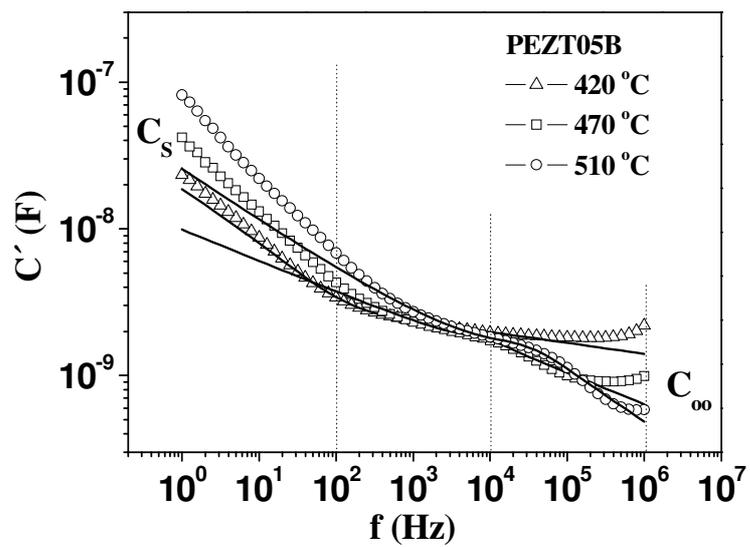
Do ponto de vista experimental a Figura 48 mostra o espectro dielétrico completo da capacitância (parte real) medida para as amostras PZT e PEZT em uma ampla faixa de frequências e a várias temperaturas. As curvas contínuas são simulações dos dados realizadas a partir do circuito equivalente (Figura 47) usando capacitâncias do tipo EFC.

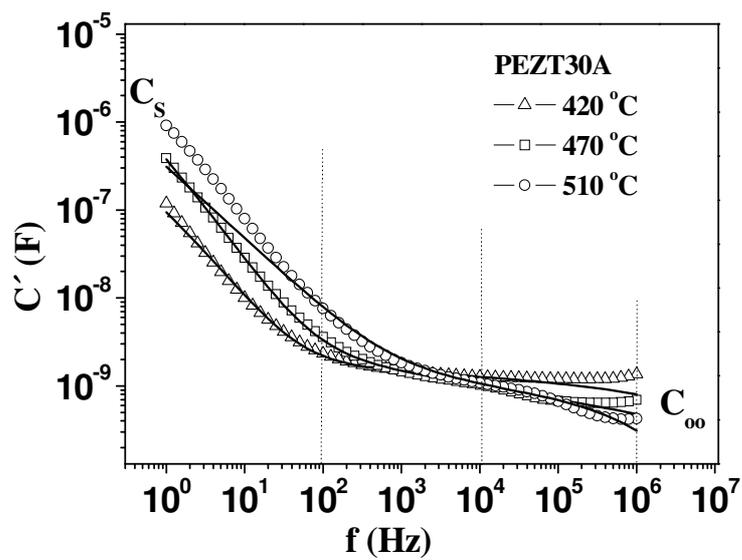
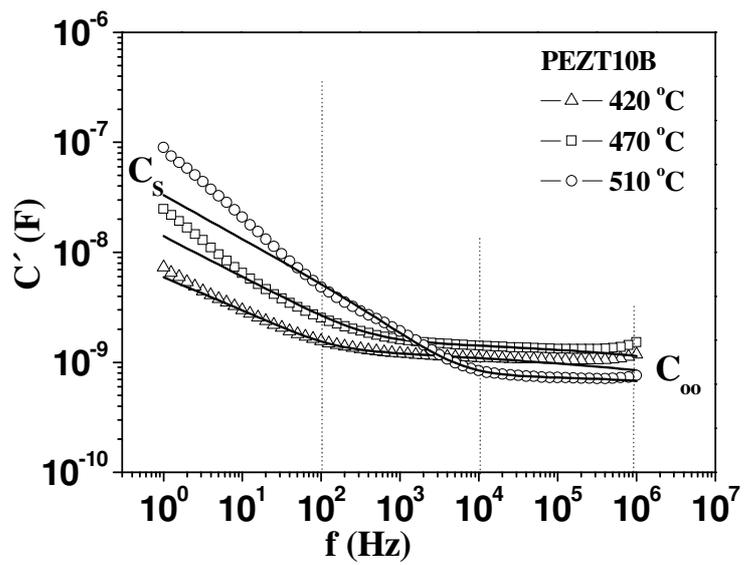
Observa-se uma dispersão da capacitância total do material transitando desde  $C_\infty$  a altas frequências,  $C'(\omega \rightarrow \infty) = C_\infty$ , e também para  $C_s$  em baixas frequências,  $C'(\omega \rightarrow 0) = C_s$ , como esperado segundo a equação (36). Todo aumento de capacitância é devido ao processo de polarização adicional que se manifesta no tempo de relaxação

$\tau_p = \frac{R_g R_{cg}}{R_g + R_{cg}} (C_g + C_{cg})$ . Na literatura este fenômeno é conhecido como polarização

interfacial de Maxell-Wagner [8]







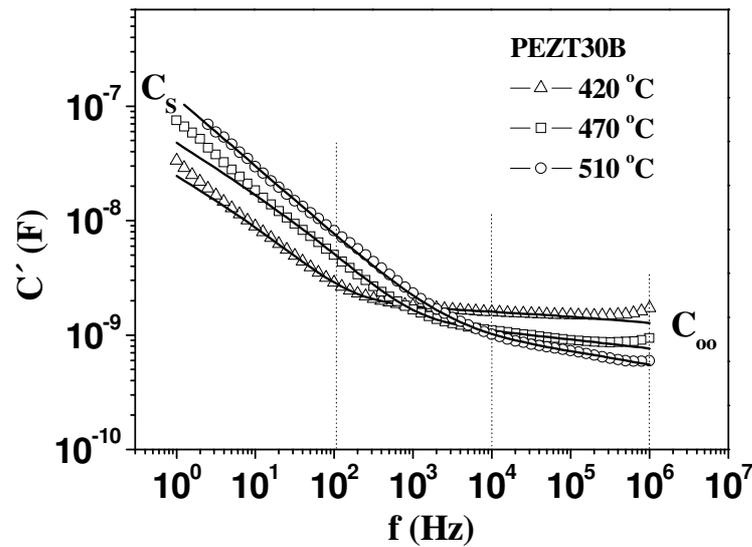
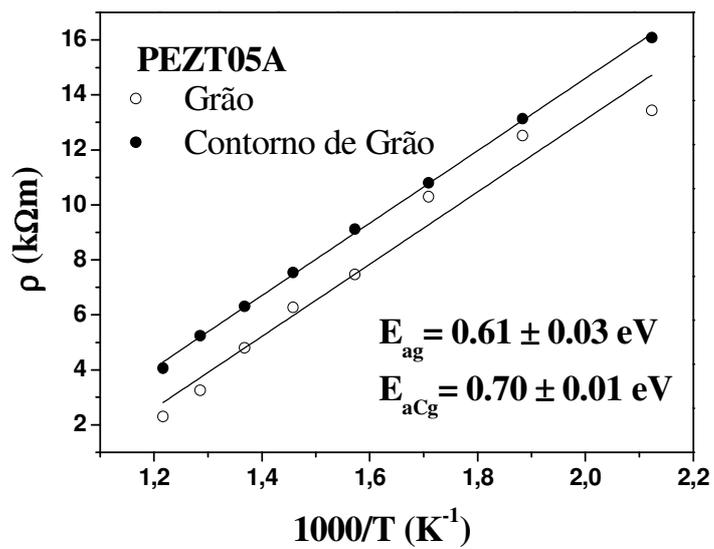
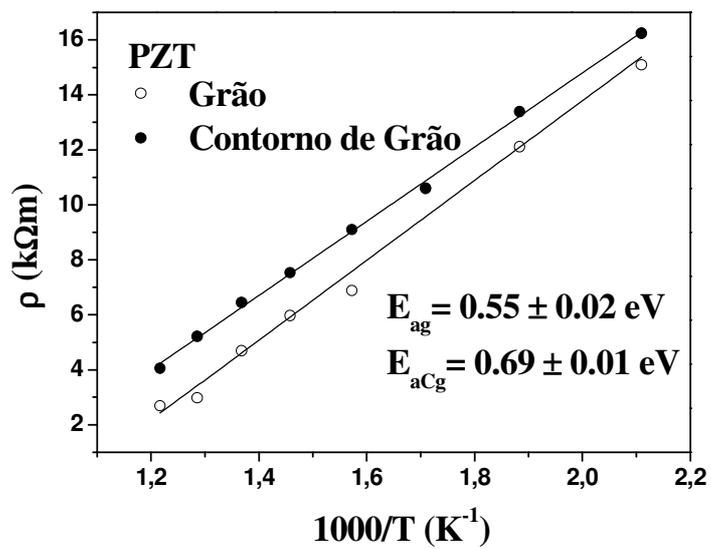


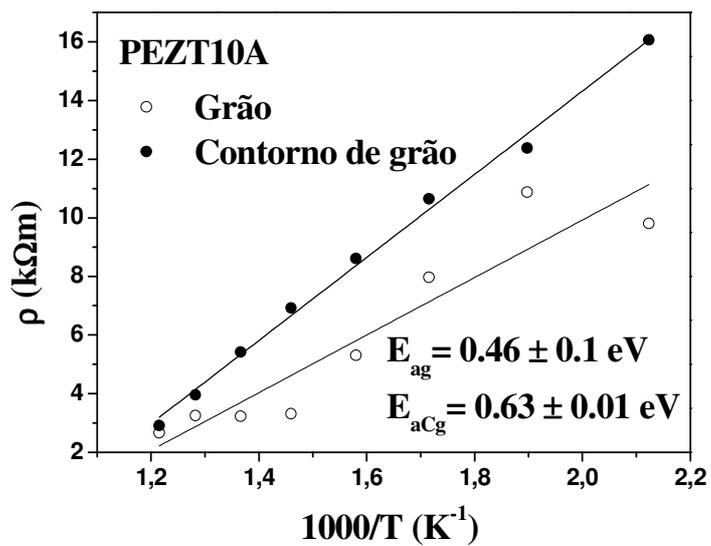
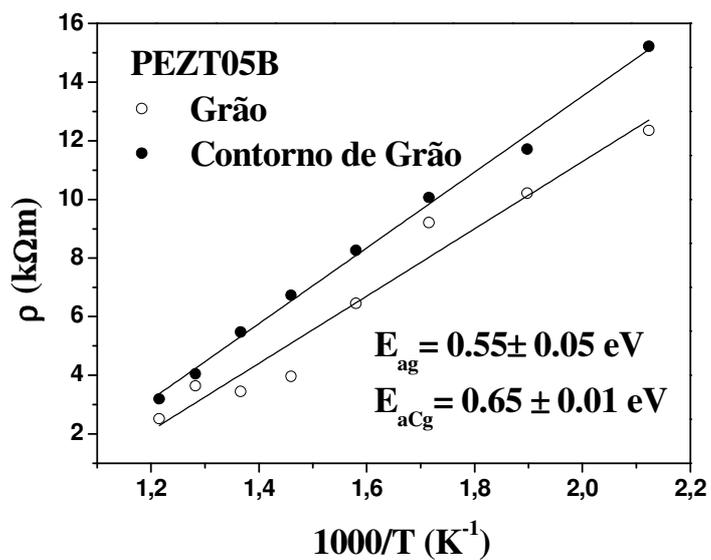
Figura 48 - Espectro de freqüência da parte real da capacitância segundo medidas realizadas a várias temperaturas para todas as amostras sinterizadas.

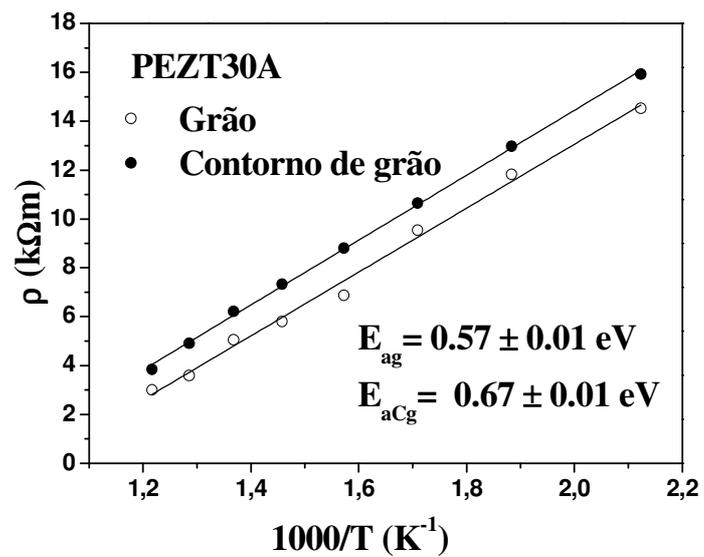
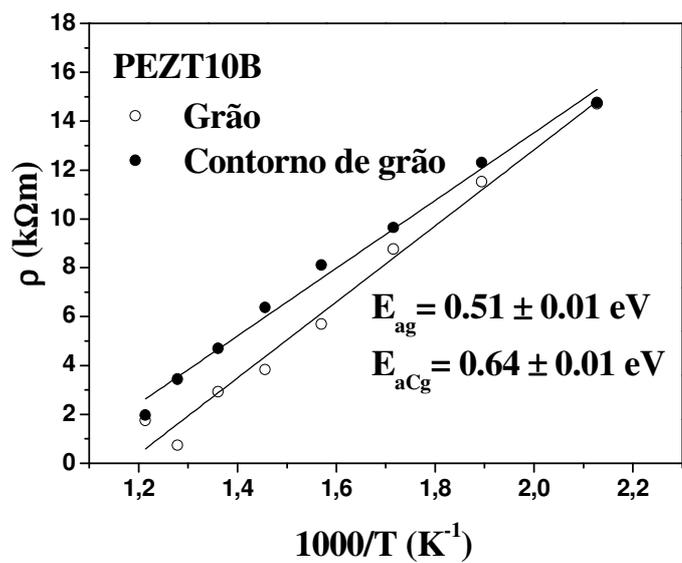
Para completar a análise, a Figura 49 mostra de forma ilustrativa os dados obtidos para as resistências ( $\rho$ ) dos grãos e contornos de grãos para todas as amostras, segundo o formalismo gráfico do tipo Arrhenius. Comportamentos lineares são observados, cada conjunto de dados podendo ser descrito segundo a fórmula (de Arrhenius):

$$R = R_0 \exp(-\Delta E / k T), \quad (37)$$

onde  $R_0$  é o fator pré-exponencial,  $\Delta E$  a energia de ativação (ou barreira de energia) dos processos condutivos envolvidos,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta. A tabela 8 mostra os valores obtidos para  $\Delta E$ , além dos valores de resistividade e capacitância a uma determinada temperatura de medida (420°C), para todas as amostras estudadas.







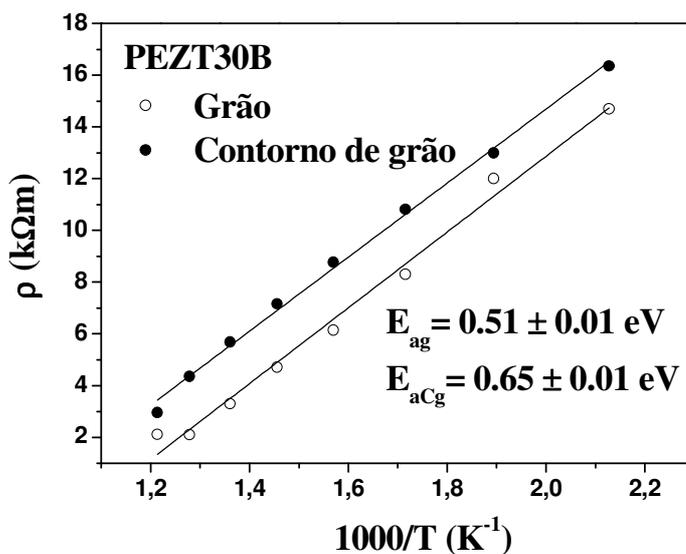


Figura 49 - Comportamento do tipo Arrhenius para as resistências de grãos e contornos de grãos para todas as amostras cerâmicas.

Tabela 8 - Valores obtidos para as energias de ativação ( $\Delta E$ ), resistividades ( $\rho$ ) e capacitâncias ( $C$ ) à temperatura de 420 °C, segundo a região microestrutural de grãos ou contornos de grãos nas amostras PZT e PEZT.

Amostras	$\Delta E$ (eV)		$\rho$ (kΩm)		$C$ (nF)	
	Grãos	C. Grãos	Grãos	C. Grãos	Grãos	C. Grãos
PZT	0,43	0,88	317	1540	0,42	3,2
PEZT05A	0,45	0,87	668	2400	0,22	2,8
PEZT05B	0,62	0,93	57	1600	0,11	4,2
PEZT10A	0,79	0,96	47	846	0,48	1,8
PEZT10B	0,59	0,96	43	860	0,61	2,0
PEZT30A	0,42	0,93	54	700	0,32	2,6
PEZT30B	0,59	0,96	51	588	0,10	2,4

Em particular, os valores obtidos para  $\Delta E$  são coerentes com os resultados da literatura para cerâmicas a base de PZT envolvendo processos de condução por vacâncias de oxigênio (atuando como portadores de carga) [47]. Estes valores mostram serem maiores para os contornos dos grãos em relação aos grãos, indicando que a primeira região é relativamente mais resistiva em relação à segunda. A consequência desta relação é que, durante o seu processo de migração através do material, os portadores de carga são parcialmente acumulados nos contornos dos grãos, dando origem a uma polarização

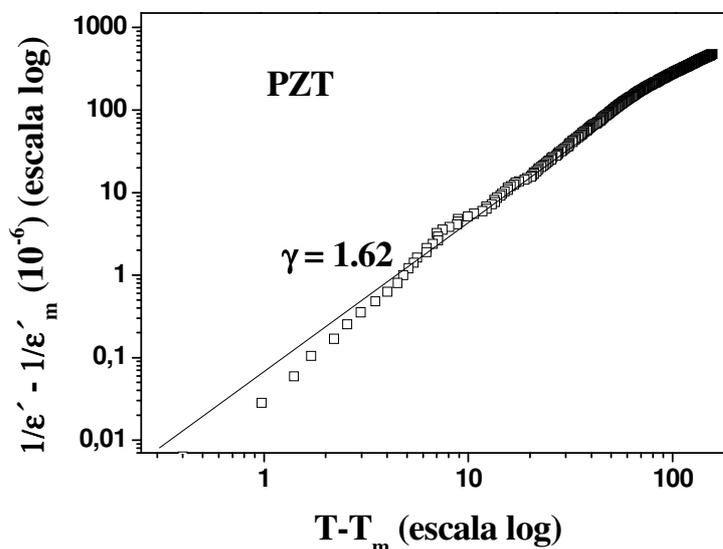
interfacial como observado na figura 48. Em resumo, as conclusões mais importantes a serem extraídas das Figuras 43 e 44 são que  $\Delta E_{cg} > \Delta E_g$ ,  $\rho_{cg} \gg \rho_g$  (especialmente no sentido das baixas temperaturas) e  $C_{cg} \gg C_g$ . As últimas duas condições teriam como consequência o fato de as expressões dadas anteriormente para  $C_s$ ,  $C_\infty$  e  $\tau_p$  se reduzirem basicamente a  $C_s \cong C_{cg}$ ,  $C_\infty \cong C_g$  e  $\tau_p \cong \rho_g C_{cg}$ , em primeira aproximação.

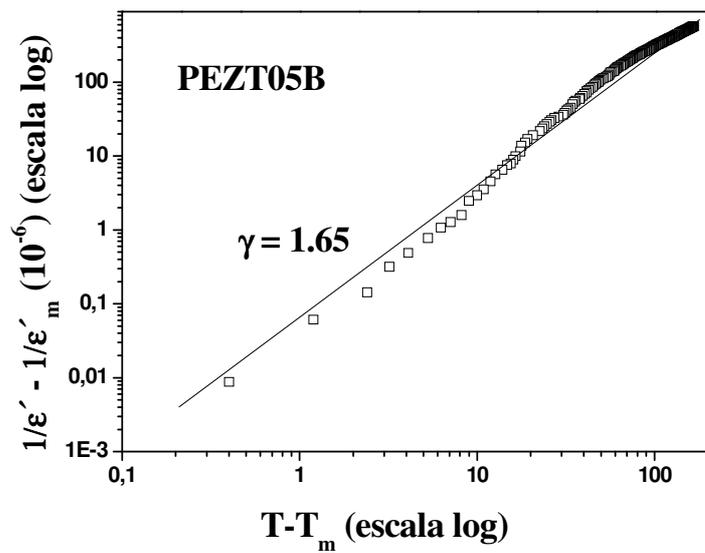
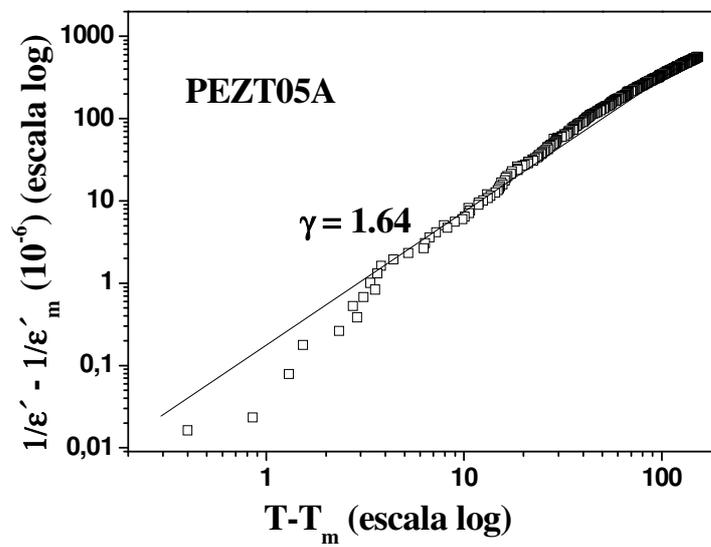
#### 4.1.8. Espectroscopia de Impedância e Tamanho dos Grãos: Caráter Difuso

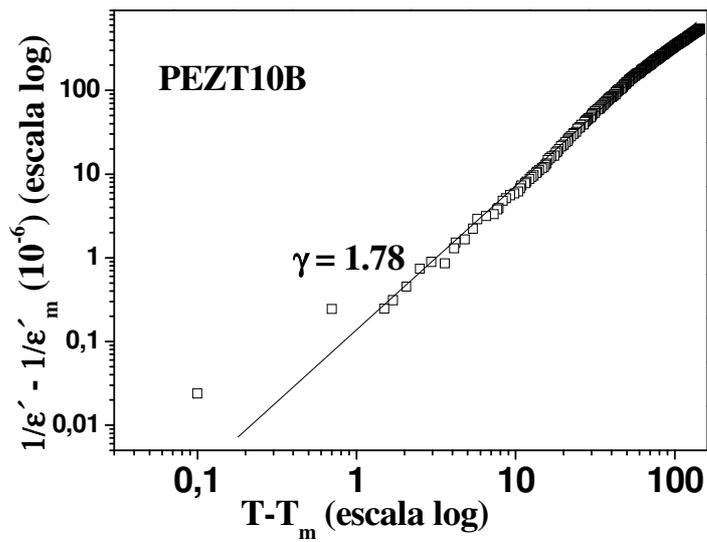
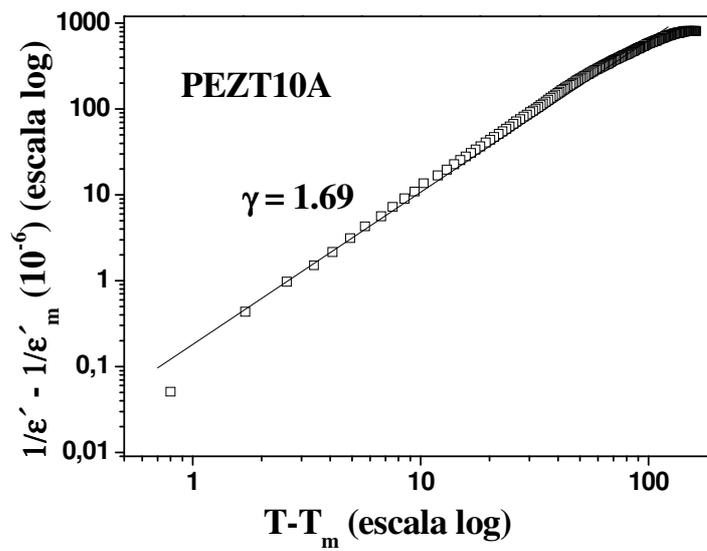
A partir das curvas apresentadas na Figura 40, os valores do coeficiente de difusidade ( $\gamma$ ) da lei de Curie-Weiss segundo a Equação 6 podem ser determinados para as amostras cerâmicas PZT e PEZT sinterizadas, como se pode observar na Figura 50.

Conforme a literatura, a redução do tamanho de grão para uma escala nanométrica implica na mudança do comportamento da curva da permissividade em função da temperatura, passando de um caráter ferroelétrico normal para um caráter difuso. Esta alteração decorre do grande número de contornos de grão provenientes da redução da escala de tamanho dos grãos [70,71]. Segundo Buscaglia *et al.* [71,72], a queda da permissividade em cerâmicas nanocristalinas do sistema BaTiO<sub>3</sub> estaria relacionada à presença de uma linha de contorno de grão não ferroelétrica de baixa permissividade.

Pode-se observar que quanto maior o percentual de érbio tanto no sítio A como no B o valor de ( $\gamma$ ) aumenta, o que ocorre o inverso com o tamanho de grão, ou seja, quanto menor o grão mais difuso é o comportamento do material.







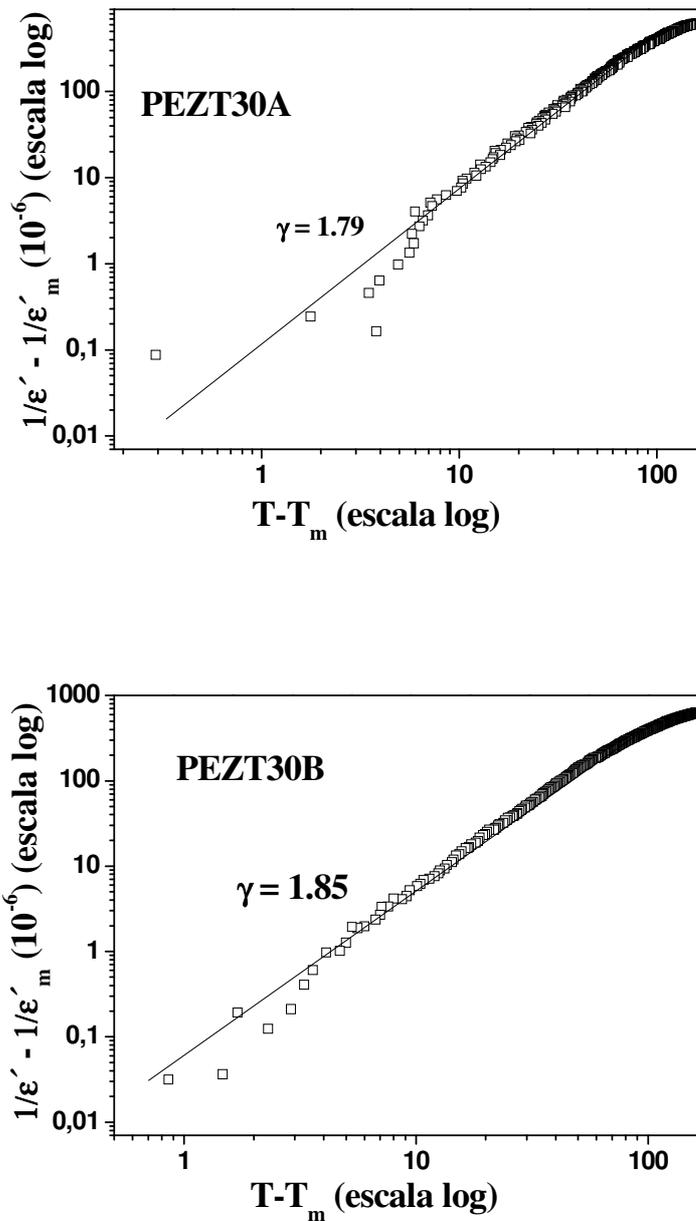


Figura 50 - Expoentes da lei de Curie-Weiss modificada da amostra cerâmica PZT e PEZT sinterizadas.

A presença de impurezas dipolares 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. Desta forma, a redução do tamanho de grão ou dos cristalitos a uma escala nanométrica leva a uma formação de nanodomínios. Esta redução para uma escala nanométrica induz, portanto, o comportamento relaxor apresentado nas amostras

cerâmicas PZT e PEZT. A diminuição no valor da constante dielétrica está também associada com o tamanho das partículas que compõem a amostra.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, o composto  $\text{PbTi}_{0,52}\text{Zr}_{0,48}\text{O}_3$  foi sinterizado pelo método dos precursores poliméricos (Pechini). Este método possibilitou produzir pós com tamanho de partículas em escala nanométrica. Como consequência, permitiu produzir amostras cerâmicas com diferentes tamanhos de grãos (na faixa desde 0,54 até 2,01 $\mu\text{m}$ ). Este passo inicial foi importante para o estudo da influência do tamanho de grãos nas propriedades dielétricas destas cerâmicas.

De maneira geral, pode-se considerar que os objetivos propostos da realização de um estudo sistemático das condições de síntese das amostras cerâmicas ferroelétricas  $\text{Pb}_{1-x}\text{Er}_x(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$  e  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_3$  dopadas com érbio nos sítios A e B foram alcançadas com sucesso. As melhores condições de temperatura de sinterização de cada uma das composições foram determinadas pelos testes de dilatométrica. E isto mostrou que as amostras apresentaram densificação acima de 95% e isto implicou em partículas nanométricas. E, portanto, maior densidade de defeitos, um fato que melhora expressivamente os processos de difusão iônica.

Os resultados de difração de raios X para amostras sinterizadas indicam formação de uma solução sólida, tetragonal para todas as composições e não foi detectada a presença de fase secundária. E em relação à estrutura 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 do Er que surgem devido a diferenças de massa e raio atômico entre os átomos de Pb, Ti e Zr e em razão da formação de vacâncias de chumbo e oxigênio.

Houve redução da polarização remanescente e campo coercitivo das cerâmicas dopadas com érbio nos sítios A e B quando comparada com a cerâmica não dopada. Este fato está associado a formação de vacâncias de chumbo e oxigênio, maior simetria das cerâmicas dopadas, maior movimentação das paredes de domínios e maior densidade dos contornos de grão.

Em relação à microestrutura das amostras cerâmicas sinterizadas, foi observado que a substituição do  $\text{Er}^{3+}$  nos sítios A e B proporciona uma redução do tamanho dos grãos. Essa redução do tamanho médio dos grãos pode estar associada a um processo de “pinning”.

No que diz respeito às propriedades dielétricas, além de serem verificados aspectos como altas permissividades, observação de picos dielétricos denotando a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica e cumprimento da lei de Curie-Weiss em uma ampla faixa de temperaturas, observou-se o fenômeno de anomalia dielétrica em baixas frequências e altas temperaturas. Nestas condições (de frequência e temperatura), a anomalia se manifesta como um desvio dos dados de permissividade total do material da lei de Curie-Weiss.

Considerando a espectroscopia de impedância via circuito equivalente (modelo de camadas em série, foi possível estabelecer que a anomalia dielétrica é consequência da influência das propriedades dielétricas dos contornos de grãos, cujas respostas dielétricas são dominantes em baixas frequências.

Verificou-se que quanto maior o percentual de érbio tanto no sítio A como no B o valor de ( $\gamma$ ) aumenta, o que ocorre o inverso com o tamanho de grão, ou seja, quanto menor o grão mais difuso é o comportamento do material.

Em resumo, a substituição do  $\text{Er}^{3+}$  nos sítios A e B não proporcionou mudanças significativas em relação as propriedades ferroelétricas das amostras, quando comparado um sítio com o outro.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- 1- Preparar amostras com concentrações de érbio acima de 3,0 % em mol nos sítios A e B e verificar as alterações no comportamento ferroelétrico;
- 2- Quantificar a intensidade da anomalia dielétrica causada pelos contornos de grão;
- 3- Preparar amostras utilizando o método de reação em estado sólido e comparar com amostras produzidas pelo método Pechini com objetivo de avaliar as diferenças nas propriedades dielétricas e ferroelétricas;
- 4- Realizar uma análise estrutural utilizando as técnicas de espectroscopia Ramam e espectroscopia de absorção de raios-X com o objetivo de verificar se todo o érbio realmente entrou nos sítios A e B.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. XU, Y. **Ferroelectrics Materials and Their Applications**. Amsterdam: Elsevier Publishers B.V, 1991.
2. JAFFE, B.; JAFFE, H.; COOK, W. R. **Piezoelectric Ceramics**. Londres: Academic Press, 1971.
3. LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977.
4. HERBERT, J. M. **Ferroelectric Transducers and Sensors**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1982.
5. BELL, J. M.; KNIGHT, P. C.; JOHNSTON, G. R. Ferroelectric-Electrode Interactions. In: ARAUJO, C. P. D.; SCOTT, J. F.; TAYLOR, G. W. **Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1996. p. 93-134.
6. NUFFER, J. et al. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 2133, 2002.
7. LENTE, M. H.; EIRAS, J. A. **Journal of Applied Physics**, v. 92, p. 2112, 2002.
8. JIANG, A. Q.; SCOTT, J. F.; DAWBER, M. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 6756, 2002.
9. LEE, J. K. et al. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 3593, 2002.
10. LUPASCU, D. C.; AULBACH, E.; RODEL, J. **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 5551, 2003.
11. LENTE, M. H. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 2646, 2004.
12. HUANOSTA, A.; WEST, A. R. **Journal of Applied Physics**, v. 61, p. 5386, 1987.
13. EAST, J.; SINCLAIR, D. C. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, p. 422, 1997.
14. MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Emphasizing in Solid State Materials and Systems**. New York: Wiley, 1987.
15. SATO, Y.; KANAI, H.; YAMASHITA, Y. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 33, p. 1380, 1994.
16. SHIRANE, G.; TAKEDA, A. **Journal of the Physics Society of Japan**, v. 7, p. 5,

- 1952.
17. SHIRANE, G.; SUZUKI, K.; TAKEDA, A. **Journal of the Physics Society of Japan**, v. 7, p. 12, 1952.
  18. SHIRANE, G.; SUZUKI, K. **Journal of the Physics Society of Japan**, v. 7, p. 333, 1952.
  19. ARI-GUR, P.; BENGUIGUI, L. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 8, p. 1856, 1975.
  20. MISHRA, S. K.; PANDEY, D.; SINGH, A. P. **Applied Physics Letters**, v. 69, p. 1707, 1996.
  21. NOHEDA, B. et al. **Ferroelectrics**, v. 237, p. 541, 2000.
  22. NOHEDA, B.; COX, D. E.; SHIRANE, G. **Physics Review B**, v. 63, p. 014103, 2000.
  23. FILHO, A. G. S. et al. **Physics Review B**, v. 61, p. 14283, 2000.
  24. RAGINI, S.; DHANANJAI, P. **Physics Review B**, v. 63, p. 1, 2001.
  25. SEN, A. D.; ANICICH, V. G.; ARAKELIAN, T. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 25, p. 516-521, 1992.
  26. BREWSTER, D. **Edinburgh Journal of Science**, v. 1, p. 14, 1824.
  27. CURIE, J.; CURIE, P. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v. 91, p. 294, 1880.
  28. CADY, W. G. **Report to the National Research Council**. Washington. 1918.
  29. ANDERSON, J. A. **Report to the National Research Council**. Washington. 1918.
  30. VALASEK, J. **Physical Review**, v. 17, p. 475-481, 1921.
  31. IKEDA, T. **Fundamentals of Piezoelectricity**. New York: Oxford Science Publications, 1990.
  32. SMOLENSKII, G. A. et al. **Soviet Physics-Solid State**, v. 2, p. 2584-2594, 1961.
  33. SAMARA, G. A. **Solid State Physics**, v. 56, p. 239-458, 2001.
  34. JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric Crystals**. New York: Dover Publications, 1993.
  35. MENDIOLA, J.; PARDO, L. **Ferroelectrics**, v. 54, p. 539-542, 1984.
  36. CAO, W. W.; RANDALL, C. A. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 57,

- p. 1499-1505, 1996.
37. REITZ, J.; MILFORD, J.; CHRISTY, R. W. **Foundation of Electromagnetic Theory**. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1982.
  38. SHIH, W. Y.; SHIH, W. H.; AKSAY, I. A. **Physical Review B**, v. 50, p. 15575-15585, 1994.
  39. SHAKMANOV, V. et al. **Kristallografiya**, v. 17, p. 351, 1972.
  40. GOLDSCHMIDT, V. M. **Geochemische Verteilungsgesetze des Element**. Oslo: Norske Videnskaps, 1927.
  41. BURNS, G.; DACOL, F. H. **Physical Review B**, v. 28, p. 2527-2530, 1983.
  42. SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 13, p. 11733-11740, 2001.
  43. BERGER, S. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 58, p. 1141-1156, 2005.
  44. JACCARD, C.; KANZIG, W.; PETER, M. **Helvetica Physica Acta**, v. 26, p. 521, 1953.
  45. MARTIRENA, H. T.; BURFOOT, J. C. **Journal of Physics C-Solid State Physics**, v. 7, p. 3182-3192, 1974.
  46. KEIZER, K.; BURGGRAAF, A. J. **Physica Status Solidi a-Applied Reserach**, v. 26, p. 561-569, 1974.
  47. ANLIKER, M.; BRUGGER, H. R.; KANZIG, W. **Helvetica Physica Acta**, v. 27, p. 99-124, 1954.
  48. ROELOFS, A. et al. **Applied Physic Letters**, v. 81, p. 5231-5233, 2002.
  49. HSIANG, H. I.; YEN, F. S. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, p. 1053-1060, 1996.
  50. FU, C. L. et al. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 461-465, 2005.
  51. JIANG, B. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 87, p. 3462-3467, 2000.
  52. JUNQUERA, J.; GHOSEZ, P. **Nature**, v. 422, p. 506-509, 2003.
  53. CHU, M. W. et al. **Nature Materials**, v. 3, p. 87-90, 2004.
  54. FONG, D. D. et al. **Science**, v. 304, p. 1650-1653, 2004.
  55. KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido**. 5<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: Gráfica

- Editora Primor, 1978.
56. GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1946.
  57. SHAW, N. J. **Powder Metallurgy International**, v. 21, p. 16-21, 1989.
  58. BAUERLE, J. E. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 30, p. 2657-2670, 1969.
  59. M'PEKO, J. C. **Applied Physics A: materials science and processing**, v. 89, p. 509-515, 2007.
  60. PECHINI, M. U. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. 3330697, 11 jul. 1967.
  61. DAI, X. H.; XU, Z.; VIEHLAND, D. **Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties**, v. 70, p. 33-48, 1994.
  62. RIETVELD, H. M. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.
  63. LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos Laboratory Report LAUR. [S.l.], p. 86-748. 1994.
  64. TOBY, B. H. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-213, 2001.
  65. FRANTTI, J. et al. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, p. 5697-5703, 2000.
  66. MENDELSON, M. I. **Journal of American Ceramic Society**, v. 52, p. 443-446, 1969.
  67. SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. **Physical Review B**, v. 39, p. 13486-13492, 1989.
  68. ZIEBERT, C. et al. **Physics Review B**, v. 69, p. 214106, 2004.
  69. BUSCAGLIA, V. et al. **Journal of European Ceramic Society**, v. 26, p. 2889, 2006.
  70. BUSCAGLIA, M. T. et al. **Physical Review B**, v. 73, p. 064114, 2006.
  71. NOHEDA, B. **Current opinion in Solid State & Materials Science**, v. 6, p. 27, 2002.
  72. FRENKEL, J. **Kinetic Theory of Liquids**. Oxford: Oxford University Press, 1946.
  73. PRABU, M. et al. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 200-207, Fevereiro 2013.

74. KAHOUL, F.; HAMZIOUI, L.; BOUTARFAIA, A. **Energy Procedia**, v. 74, p. 184-190, Agosto 2015.
75. SAMANTA, S. et al., v. 157, p. 514-523, Novembro 2018.
76. KOUR, P.; SINHA, S. K. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 7, p. 1327-1333, Setembro 2012.
77. KOUR, P.; SINHA, S. K. **Cerâmica**, v. 59, p. 34-38, 2013.
78. PRABU, M. et al. **Journal of Material Science: Mater Electron**, v. 27, p. 5351-5356, 2016.
79. OLIVEIRA, C. A. et al. **Ceramics International**, v. 40, p. 1717-1722, 2014.
80. LV, P.; ROBERTS, C. C.; LYNCH, C. S. 20th International Conference on Composite Materials. Copenhagen: [s.n.]. 2015.

## 8. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- 1- Jaime. A. S. Caceres, Carlos A.C. Passos, João. V. S. Chagas, Raoni C. Barbieri, Rodolpho. T. Corteletti - Study of structural and electric properties of the PZT 52/48 doped with Er<sup>+3</sup> . Materials Research – <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0123>;
- 2- Chagas, João Victor Soares; Caceres, Jaime Alberto Sanchez; Nunes, Lumena Gloria de Souza; Barbieri, Raoni Caetano; Passos, Carlos Augusto Cardoso. DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO EM MATERIAIS CERÂMICOS ATRAVÉS DA ANÁLISE COMPUTACIONAL DE IMAGENS, p. 2193-2199. In: *74º Congresso Anual da ABM*, São Paulo, 2019. ISSN: 2594-532, DOI 10.5151/2594-5327-33635