

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL**

VANESSA DA SILVA ALBANO

**DETERMINAÇÃO DA EVOLUÇÃO ESTRUTURAL EM FUNÇÃO DA
TEMPERATURA DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS RELAXORAS
DO SISTEMA PLZT**

DOURADOS

2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL**

VANESSA DA SILVA ALBANO

**DETERMINAÇÃO DA EVOLUÇÃO ESTRUTURAL EM FUNÇÃO DA
TEMPERATURA DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS RELAXORAS
DO SISTEMA PLZT**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientação: Professor Doutor Eriton Rodrigo Botero.

Área de concentração: Ciência Ambiental

DOURADOS

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

A326d Albano, Vanessa Da Silva
DETERMINAÇÃO DA EVOLUÇÃO ESTRUTURAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA
DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS RELAXORAS DO SISTEMA PLZT [recurso
eletrônico] / Vanessa Da Silva Albano. -- 2023.
Arquivo em formato pdf.

Orientador: Eriton Rodrigo Botero.
Coorientador: Jaldair Araújo e Nóbrega .
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da
Grande Dourados, 2023.
Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Ferroeletricidade. 2. PLZT. 3. Comportamento relaxor. 4. Refinamento estrutural. 5.
Método de Rietveld. I. Botero, Eriton Rodrigo. II. Nóbrega, Jaldair Araújo E. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

TERMO DE APROVAÇÃO

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer aprovada, para a dissertação intitulada: "**Determinação da Evolução Estrutural em Função da Temperatura de Cerâmicas Ferroelétricas Relaxoras do Sistema PLZT**", de autoria de **VANESSA DA SILVA ALBANO**, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero
Presidente da Banca Examinadora



Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão
Membro Examinador (UFGD)



Prof. Dr. Flávio Paulo Milton
Membro Examinador (UFSCAR)

Dourados/MS, 30 de janeiro de 2023.



Ministério da Educação
Universidade Federal da Grande Dourados
PROPP - Pró-Reitoria de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa



Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Área de Concentração: Ciência Ambiental

Linha de Pesquisa: DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS E MATERIAIS PARA O CONTROLE AMBIENTAL

**DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA – EM BANCA DE DEFESA DE MESTRADO /
UFGD**

Às 14h30 do dia 30/01/2023, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado da candidata Vanessa da Silva Albano, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pela candidata, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que a candidata pode ser considerada aprovada.

Atenciosamente,

Eriton Rodrigo Botero

Fundação Universidade Federal da Grande Dourados



Ministério da Educação
Universidade Federal da Grande Dourados
PROPP - Pró-Reitoria de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa



Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Área de Concentração: Ciência Ambiental

Linha de Pesquisa: DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS E MATERIAIS PARA O CONTROLE AMBIENTAL

**DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA – EM BANCA DE DEFESA DE MESTRADO /
UFGD**

Às 14h30 do dia 30/01/2023, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado da candidata Vanessa da Silva Albano, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pela candidata, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que a candidata pode ser considerada aprovada .

Atenciosamente,


Evaristo Alexandre Falção

Fundação Universidade Federal da Grande Dourados



Ministério da Educação
Universidade Federal da Grande Dourados
PROPP - Pró-Reitoria de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa



Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Área de Concentração: Ciência Ambiental

Linha de Pesquisa: DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS E MATERIAIS PARA O CONTROLE AMBIENTAL

**DECLARAÇÃO DE PARTICIPAÇÃO À DISTÂNCIA - SÍNCRONA – EM BANCA DE DEFESA DE MESTRADO /
UFGD**

Às 14h30 do dia 30/01/2023, participei de forma síncrona com os demais membros que assinam a ata física deste ato público, da banca de Defesa da Dissertação de Mestrado da candidata Vanessa da Silva Albano, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Considerando o trabalho avaliado, as arguições de todos os membros da banca e as respostas dadas pela candidata, formalizo para fins de registro, por meio deste, minha decisão de que a candidata pode ser considerada aprovada.

Atenciosamente,


Flávio Paulo Milton
Universidade Federal de São Carlos



ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA POR VANESSA DA SILVA ALBANO, ALUNA DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO "CIÊNCIA AMBIENTAL".

Aos trinta dias do mês de janeiro do ano de dois mil e vinte e três, às quatorze horas e trinta minutos, em sessão pública, realizou-se na Universidade Federal da Grande Dourados, a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulada "Determinação da Evolução Estrutural em Função da Temperatura de Cerâmicas Ferroelétricas Relaxoras do Sistema PLZT", apresentada pela mestrandia Vanessa da Silva Albano, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, à Banca Examinadora constituída pelos membros: Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero/UFGD (presidente/orientador), Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão/UFGD (membro titular interno), Prof. Dr. Flávio Paulo Milton/UFSCAR (membro titular externo). Iniciados os trabalhos, a presidência deu a conhecer ao candidato e aos integrantes da banca as normas a serem observadas na apresentação da Dissertação. Após a candidata ter apresentado a sua Dissertação, os componentes da Banca Examinadora fizeram suas arguições. Terminada a Defesa, a Banca Examinadora, em sessão secreta, passou aos trabalhos de julgamento, tendo sido a candidata considerada aprovada. O Presidente da Banca atesta a participação dos membros que estiveram presentes de forma remota, conforme declarações anexas. Nada mais havendo a tratar, lavrou-se a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Dourados/MS, 30 de janeiro de 2023.

Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero
Presidente/orientador (Participação
Remota)

Prof. Dr. Evaristo Alexandre Falcão
Membro Titular Interno
(Participação Remota)

Prof. Dr. Flávio Paulo Milton
Membro Titular Externo
(Participação Remota)

À minha doce Liz.

AGRADECIMENTOS

Gratidão primeiramente à Deus pela oportunidade e conquista. Embora tenha falhado diversas vezes, pensando em desistir, Ele até aqui e sustentou, me protegeu e me escondeu em Seu amor.

Aos professores Eriton Rodrigo Botero e Jaldair Araújo e Nóbrega pela orientação e paciência. Gratidão!

Aos meus pais e à minha família por todo apoio e incentivo durante todo percurso. Esta conquista é nossa, e agora, tem uma motivação maior: nossa pequena Liz.

Aos amigos de curso e laboratório Carlos Patrick, Bruna, Nina e Maycon pela partilha e auxílio durante este tempo que estivemos juntos.

Aos amigos de vida, Kevin e Viviane, pelo constante apoio e encorajamento desde sempre. Gratidão!

A todos contribuíram direta ou indiretamente para a concretização desta meta.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro à pesquisa, à Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD) pela disponibilidade dos equipamentos destituídos ao Laboratório de Óptica Aplicada (GOA), para a realização e desenvolvimento do projeto de pesquisa de mestrado e ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), sobretudo, à equipe da linha de luz XPD.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Contextualização Histórica.....	19
2.2. Ferroeletricidade	20
2.3. Estrutura Cristalina Perovskita	24
2.4. Transição de Fase em Materiais Ferroelétricos	27
2.5. Sistema Ferroelétrico PLZT	30
2.6. Método de Rietveld	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1. Amostras e obtenção de medidas	34
3.2 Refinamento estrutural para caracterização das amostras.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
5. CONCLUSÕES.....	53
6. PROPOSTAS TRABALHOS FUTUROS.....	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Primeiro ciclo de histerese ferroelétrica registrado por J. Valasek [14].	21
Figura 2. Configuração dos domínios ferroelétricos: (a) sem a presença de um campo elétrico; (b) com campo aplicado; (c) após remoção do campo elétrico (adaptado da referência [17]).	22
Figura 3. Curva de histerese para um ferroelétrico real [4].	23
Figura 4. Curvas de histerese típicas de materiais (a) ferroelétricos, (b) anti-ferroelétricos, (c) paraelétricos (adaptado da referência [19]).	23
Figura 5. Estrutura perovskita cúbica ideal (ABO_3) [25].	25
Figura 6. Combinações de elementos que podem ocupar os sítios A, B e X na estrutura cristalina de uma perovskita (adaptado da referência [26]).	26
Figura 7. Comportamento das componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para um material ferroelétrico normal (adaptado da referência [29]).	28
Figura 8. Comportamento das componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para um material ferroelétrico relaxor. (adaptado da referência [29]).	29
Figura 9. Diagrama de fases do sistema PLZT (adaptado da referência [1]).	31
Figura 10. Componentes básicos do gráfico de Rietveld.	32
Figura 11. Perfis de difração de raios X (experimental e calculado) e diferenças entre os perfis, obtidos mediante refinamento estrutural de fase única, a partir do programa GSAS, considerando um sistema com simetria cristalina cúbica. (Fonte própria).	35
Figura 12. Geometria das células unitárias convencionais das 14 Redes de Bravais, agrupadas por sistemas cristalográficos (adaptado da referência [16]).	36
Figura 13. Esquema dos procedimentos experimentais adotados no refinamento estrutural de fase única das cerâmicas de PLZT. (Fonte própria).	37
Figura 14. Perfis de difração de raios X (experimental e calculado) e diferenças entre os perfis, obtidos mediante refinamento estrutural de fase única, a partir do programa GSAS, considerando um sistema com simetria cristalina ortorrômbica. (Fonte própria).	38

Figura 15. Representação gráfica do fator de concordância (χ^2) em função da temperatura obtido mediante refinamento estrutural para cerâmicas de PLZT, considerando diferentes simetrias.....	41
Figura 16. Representação gráfica do fator de concordância (R_{WP}) em função da temperatura obtido mediante refinamento estrutural para cerâmicas de PLZT, considerando diferentes simetrias.....	42
Figura 17. Representação gráfica dos parâmetros de rede em função da temperatura obtidos mediante refinamento estrutural para cerâmicas de PLZT, considerando as simetrias cúbica e tetragonal. (Fonte própria).	43
Figura 18. Permissividade elétrica relativa do PLZT em função da temperatura para diferentes frequências [37].	44
Figura 19. Representação gráfica do refinamento estrutural de fase única executado na primeira etapa dos procedimentos, segundo os quais, o material apresenta simetria tetragonal abaixo da temperatura de Burns (T_B) e acima desta, simetria cúbica; a linha vermelha, indica o crescimento linear dos parâmetros de rede. (Fonte própria).....	45
Figura 20. Perfis de difração de raios X (experimental e calculado) e diferenças entre os perfis, obtidos mediante refinamento estrutural considerando a presença de duas simetrias cristalinas nas amostras (cúbica e tetragonal),	46
Figura 21. Perfis de difração de raios X (experimental e calculado) e diferenças entre os perfis, obtidos mediante refinamento estrutural considerando a presença de duas simetrias cristalinas nas amostras.....	48
Figura 22. Representação gráfica do fator de concordância (χ^2) em função da temperatura obtido mediante refinamento estrutural para cerâmicas de PLZT, considerando dois sistemas cristalinos. (Fonte própria).....	51
Figura 23. Representação gráfica do fator de concordância (R_{WP}) em função da temperatura obtido mediante refinamento estrutural para cerâmicas de PLZT, considerando diferentes simetrias.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados para os fatores de concordância, parâmetros de rede e temperatura obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias. Os resultados em negrito são aqueles cujos que compreendem os melhores refinamentos para cada temperatura. (Fonte própria).	39
Tabela 2. Fatores de concordância, parâmetros de rede e temperatura obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT, considerando a coexistência de duas fases nas amostras (cúbico + tetragonal). (Fonte própria).....	47
Tabela 3. Fatores de concordância, parâmetros de rede e temperatura obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT, considerando a coexistência de duas fases nas amostras (cúbico + romboédrica). (Fonte própria).....	49

RESUMO

O presente trabalho descreve a análise das propriedades estruturais de cerâmicas de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) em função da temperatura, com vistas a identificar as fases cristalinas presentes. O refinamento de tais amostras, foi realizado pelo método de Rietveld, usando o programa de refinamento General Structure Analysis System (GSAS), por meio de perfis de difração em alta resolução, obtidos nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, especificamente, através da linha de luz XPD, sujeitos a: $E = 9,00352 \text{ keV}$, $\lambda = 1,3775 \text{ \AA}$, varredura em etapas (2θ entre 15° e 120° , com passo de $0,02^\circ$, 1s por passo), com analisador Ge (111). A princípio, mediante o protocolo de refinamento de fase única, admitiu-se a simetria cristalina de rede cúbica, para todos os perfis; posteriormente, o refinamento estrutural utilizou-se de distintas simetrias cristalinas, todas previstas para o PLZT: o sistema cristalino tetragonal, o sistema cristalino ortorrômbico e o sistema cristalino romboédrico. No entanto, mediante os resultados obtidos a partir deste refinamento, observou-se que, os sistemas cristalinos ortorrômbico e romboédrico, não apresentaram coerência no refinamento, embora descritos no diagrama de fases do PLZT. Os resultados sugeriram ainda que o material apresenta simetria tetragonal ($P4mm$) abaixo de T_B e acima desta, simetria cúbica ($Pm-3m$). A análise dos fatores de concordância auferidos nesta etapa do estudo, evidenciaram, contudo, que um refinamento de fase dupla seria necessário para descrição do sistema PLZT. Assim, considerando a presença de duas simetrias cristalinas nas amostras, foram realizados refinamentos cujos resultados foram confrontados aos refinamentos de fase única, ao perfil dielétrico do sistema e ao diagrama de fases do PLZT. Observou-se que a composição PLZT 9/65/35, assim como fundamentam estudos anteriores e a literatura, consiste em uma composição de simetrias cristalinas tetragonal-cúbica, evoluindo para um estado de única simetria cúbica por influência do aumento da temperatura.

Palavras-chave: Ferroeletricidade; PLZT; Comportamento relaxor; Refinamento estrutural; Método de Rietveld.

ABSTRACT

The present work describes the analysis of the structural properties of lanthanum-modified lead zirconate titanate (PLZT) ceramics as a function of temperature, in order to identify the crystalline phases present. The refinement of such samples, was performed by the Rietveld method, using the refinement program General Structure Analysis System (GSAS), by means of diffraction profiles at high resolution, obtained at the facilities of the National Synchrotron Light Laboratory, specifically, through the XPD beamline, subject to: $E = 9.00352$ keV, $\lambda = 1.3775$ Å, step scan (2θ between 15° and 120° , with 0.02° step, 1s per step), with Ge analyzer (111). At first, by means of the single phase refinement protocol, the cubic lattice crystal symmetry was admitted, for all profiles; subsequently, the structural refinement used distinct crystal symmetries, all predicted for PLZT: the tetragonal crystalline system, the orthorhombic crystalline system, and the rhombohedral crystalline system. However, through the results obtained from this refinement, it was observed that, the orthorhombic and rhombohedral crystalline systems, did not present coherence in the refinement, although described in the phase diagram of PLZT. The results also suggested that the material presents tetragonal symmetry ($P4mm$) below TB and above TB, cubic symmetry ($Pm-3m$). The analysis of the agreement factors obtained in this stage of the study, however, showed that a dual phase refinement would be necessary to describe the PLZT system. Thus, considering the presence of two crystalline symmetries in the samples, refinements were performed, and the results were compared to the single phase refinements, the dielectric profile of the system, and the phase diagram of PLZT. It was observed that the PLZT 9/65/35 composition, as substantiated by previous studies and the literature, consists of a composition of tetragonal-cubic crystalline symmetries, evolving to a single cubic symmetry state by the influence of increasing temperature.

Keywords: Ferroelectricity; PLZT; Relaxation behavior; Structural refinement; Rietveld method

1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta por Joseph Valasek de propriedades ferroelétricas em cristais de tartarato de sódio e potássio tetra-hidratado (sal de Rochelle), materiais ferroelétricos tem sido objeto de intensas investigações científicas [1, 2]. O estudo de suas propriedades ferroelétricas, dielétricas, piroelétricas, piezoelétricas e ópticas tem ampliado cada vez mais o potencial de aplicações tecnológicas desses materiais. Salienta-se, por exemplo, o uso em dispositivos eletroeletrônicos tais como capacitores, atuadores eletromecânicos, sensores piroelétricos, memórias não voláteis, etc. [3, 4].

Nesse contexto, alguns materiais ferroelétricos ganharam destaque e dominaram o campo ao longo da história, sendo amplamente estudados; dentre estes, encontram-se o titanato de bário (BT), titanato de chumbo (PT) e titanato zirconato de chumbo (PZT) por exibirem, excelentes propriedades dielétricas, piezoelétricas e piroelétricas [1, 4]. O PZT, quando em solução sólida, consiste em um sistema cerâmico de estrutura perovskita cujas excelentes propriedades ferroelétricas e piezoelétricas, contribuem para que o material viabilize importantes aplicações tecnológicas em transdutores, amplificadores, sensores piezoelétricos, piroelétricos e memórias ferroelétricas. Assim, em virtude de seu destaque tecnológico e científico, o material tem sido alvo de inúmeras pesquisas nos últimos anos [1, 5].

No intuito de melhorar tais características para aplicações práticas específicas, o sistema PZT tem sido modificado com metais terras raras. Emprega-se, por exemplo, o íon lantânio (La^{+3}) como aditivo em diferentes concentrações [6]. Um dos efeitos da adição de La à referida estrutura é o surgimento de um comportamento típico de um material ferroelétrico relaxor [1, 5].

Os intitulados materiais ferroelétricos relaxores exibem propriedades elétricas não usuais, tais como, alta constante dielétrica e piezoelétrica, as quais os qualificam como potenciais candidatos para aplicação em capacitores de alta densidade de energia e atuadores [2, 3]. Além disso, apresentam como características, o comportamento difuso da curva de permissividade elétrica com a temperatura e forte dependência da temperatura de máximo (T_m) com o aumento da frequência aplicada. No entanto, opondo-se aos ferroelétricos normais, para tais materiais, T_m não corresponde a uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica [7].

Embora os primeiros trabalhos relacionados ao estudo dos materiais relaxores tenham ocorrido há mais de 70 anos [8], o tema continua atraindo a atenção de muitos pesquisadores, sobretudo, pelo desafio de melhor compreender o comportamento relaxor e sua origem. Partindo desse pressuposto, o principal objetivo deste trabalho é estudar e analisar as propriedades estruturais do sistema ferroelétrico relaxor PLZT. A referida análise, deu-se mediante o refinamento de perfis de difração de raios X do sistema, utilizando o método de Rietveld, em função da temperatura.

Proposto pelo cientista Hugo M. Rietveld (1932 – 2016) em 1966 e, conseqüentemente nomeado Método de Rietveld, a técnica para refinamento de estruturas baseia-se na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado, levando em consideração, os dados cristalográficos teóricos (sistema cristalino, grupo espacial, posições atômicas, parâmetros de rede, número de ocupação e fator de temperatura isotrópica) das fases cristalinas. O método possibilita, simultaneamente, o refinamento de célula unitária, refinamento da estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial [9, 10].

O trabalho está dividido em: fundamentos teóricos e revisão bibliográfica (segundo capítulo), no qual discorre-se acerca da história da ferroeletricidade, propriedades dos materiais ferroelétricos, estrutura cristalina perovskita, modelos fenomenológicos sobre transição de fase, bem como, uma revisão bibliográfica sobre o sistema PLZT; ao final do referido item, aborda-se também o intitulado método de Rietveld.

No terceiro capítulo, descrevem-se os procedimentos experimentais adotados, tanto para a obtenção das amostras e medidas quanto para o refinamento/caraterização destas. No quarto capítulo (resultados e discussões), apresentam-se, inicialmente, os fatores de concordância e parâmetros de rede obtidos através dos refinamentos de estruturas utilizando-se o programa GSAS. Posteriormente, salientam-se os resultados da análises estruturais do sistema, mediante os refinamentos dos perfis de difração de raios X.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos, e por fim, no sexto capítulo, sugestões de trabalhos que podem ser realizados com o propósito de dar continuidade ao estudo.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Contextualização Histórica

A história da ferroeletricidade inicia-se em 300 a.C., quando Theophrastus (372 a.C. - 287 a.C.), sucessor de Aristóteles na escola peripatética, fez uma menção intrigante ao comportamento eletrostático de certas rochas. De acordo com ele, uma pedra preciosa chamada *Lyngurium* (uma gema que acreditavam formar-se a partir da urina solidificada de um linco) seria capaz de atrair pedaços de palha, madeira e metal se provenientes de machos selvagens, devido à sua dieta superior e regime de exercício. As propriedades do mineral foram, contudo, redescobertas em 1707, quando Johann Georg Schmidt (1685 – 1748) reparou a manifestação de propriedades atrativas quando este era aquecido [12].

Em 1785, o mineralogista francês René Just Haüy (1743 - 1822), realizou o primeiro estudo cristalográfico acerca do efeito piroelétrico, voltando sua atenção aos cristais de turmalina. O escocês David Brewster (1781 – 1868), deu continuidade à discussão, identificando o comportamento piroelétrico no tartarato de sódio e potássio tetra-hidratado, comumente conhecido como sal de Rochelle ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), o qual fora preparado pela primeira vez pelo farmacêutico Elie Seignette (1632 - 1698) [11, 12].

Anos mais tarde, especificamente no início de 1921, a ferroeletricidade foi evidenciada detalhadamente pela primeira vez, quando Joseph Valasek, durante uma análise das propriedades dielétricas do referido cristal (sal de Rochelle), constatou que a polarização espontânea do material poderia ser revertida pela ação de um campo elétrico externo [1, 2]. Anteriormente à tal descoberta, a piezoeletricidade já havia sido verificada em alguns materiais cristalinos.

O chamado efeito piezoelétrico surgiu em 1880, quando Jacques (1855 – 1941) e Pierre Curie (1859 – 1906) notaram que, cristais de turmalina, de quartzo e de topázio exibiam polarização quando submetidos a uma tensão mecânica [1, 2]. Os avanços nas pesquisas, possibilitaram que os irmãos Curie apurassem a existência de materiais piezoelétricos com polarizações dependentes de efeitos térmicos, classificando estes como materiais piroelétricos [3]. Posteriormente, em consequência de limitações apresentadas pelo sal de Rochelle, como por exemplo, o surgimento da ferroeletricidade em um intervalo estreito de temperaturas, sua aplicação prática tornou-se incerta.

Em contrapartida, durante a Segunda Guerra Mundial, estudos levaram à descoberta do primeiro material ferroelétrico policristalino de estrutura perovskita, o titanato de bário (BaTiO_3) [4]. Já em meados de 1950, estudos com soluções sólidas de zirconato de chumbo (PbZrO_3) e titanato de chumbo (PbTiO_3) resultaram na obtenção do sistema composto denominado titanato zirconato de chumbo (PZT), o qual passou a ser objeto de frequentes investigações, sendo comumente utilizado com dopantes ou modificadores, no intuito de potencializar suas propriedades básicas para aplicações práticas específicas [2, 13].

Dentre os aditivos que têm sido inseridos à composição do PZT, destaca-se o La^{3+} , intitulado dopante suave, cujas mudanças marcantes causadas pela dopagem são: o aumento no coeficiente de acoplamento piezoelétrico, da permissividade relativa e da resistividade [5]. Com a adição de La^{3+} , tem-se uma liga metálica de chumbo associada a uma composição variável de zircônio e titânio com lantânio, o PLZT; ao ser incorporado à estrutura do PZT o metal terra rara acarreta o surgimento de um comportamento típico de um material ferroelétrico relaxor [8], amplamente debatido até os dias atuais e foco do presente estudo.

2.2. Ferroeletricidade

Denomina-se ferroeletricidade a característica de certos materiais, de apresentarem polarização elétrica espontânea, chaveada mediante um campo elétrico externo, em um determinado intervalo de temperatura [1, 4]. Opondo-se aos dielétricos “convencionais”, nos quais a polarização é uma função linear do campo elétrico aplicado, os materiais ferroelétricos distinguem-se por possuir uma dependência não linear entre o vetor polarização e o campo elétrico. A resposta dos materiais ferroelétricos à dependência da polarização em função do campo elétrico externo aplicado, descreve a chamada curva de histerese ferroelétrica [13]. O primeiro ciclo de histerese foi registrado, por Joseph Valasek e encontra-se representado na Figura 1 [12, 14].

Em virtude do comportamento semelhante ao do ferromagnetismo (por possuir um ciclo de histerese), o fenômeno veio a ser chamado ferroeletricidade; no entanto, apesar do nome sugestivo esses materiais nem sempre compreendem ferro em sua constituição [1, 15].

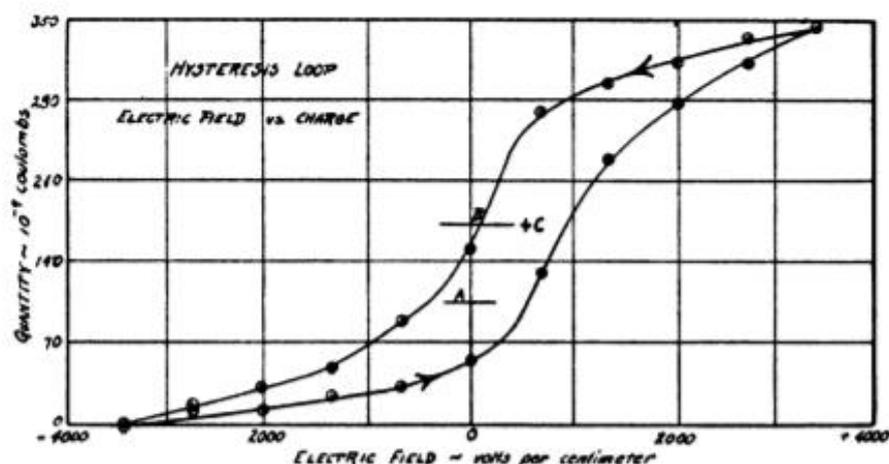


Figura 1. Primeiro ciclo de histerese ferroelétrica registrado por J. Valasek [14].

Os materiais ferroelétricos constituem uma classe especial de dielétricos, os dielétricos não lineares [4]. Conforme Callister e Rethwisch (2012), um material dielétrico é aquele que é eletricamente isolante (isto é, não condutor) e exibe ou pode ser levado a exibir uma estrutura de dipolo elétrico (permanentes, no caso dos dielétricos não lineares), ou seja, existe uma separação de entidades eletricamente carregadas positivas e negativas num nível molecular ou atômico. Os materiais dielétricos lineares, são aqueles que apresentam polarização elétrica espontânea diretamente proporcional à intensidade do campo elétrico; e os não lineares, compreendem àqueles materiais que possuem certa dependência da permissividade em função do campo elétrico aplicado [16].

Os maiores representantes dessa classe (dielétricos não lineares) são os materiais ferroelétricos, os quais têm como particularidade o fato de exibir polarização na ausência de um campo elétrico externo, que se dá pela transformação estrutural em todo o cristal, gerando microrregiões polares chamadas domínios ferroelétricos. Os domínios formam-se, por sua vez, por meio de mudanças nas forças eletrostáticas que agem sobre o cristal em torno da chamada temperatura de Curie [1, 4].

Os materiais ferroelétricos apresentam também uma transição de fases que se correlaciona com a alteração da simetria da célula unitária. A Temperatura de Curie (T_c) representa, portanto, a temperatura na qual o referido material sofre uma transição de fase ferroelétrica para a paraelétrica, em que $T > T_c$ (os materiais ferroelétricos, ditos normais, estão dentro dessa condição). A permissividade dielétrica tem seu valor máximo no ponto de Curie, acima da T_c o material é paraelétrico, isto é, não exibe ferroeletricidade [18].

A Figura 2 consiste na representação esquemática dos domínios ferroelétricos; a Figura 2a descreve a configuração de um material ferroelétrico não polarizado, em que a polarização espontânea resultante é nula. Mediante a aplicação de um campo elétrico, os domínios rearranjam-se de forma a se alinharem na mesma direção deste (Figura 2b); a Figura 2c descreve, por sua vez, o alinhamento dos domínios após a remoção do campo externo, observa-se nesta a presença de uma polarização remanescente no material, conhecida como efeito memória.

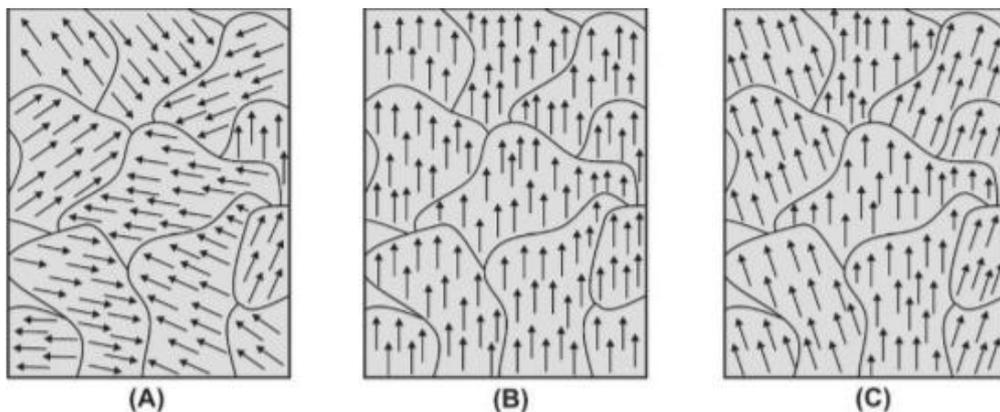


Figura 2. Configuração dos domínios ferroelétricos: (a) sem a presença de um campo elétrico; (b) com campo aplicado; (c) após remoção do campo elétrico (adaptado da referência [17]).

A Figura 3 exibe o comportamento da curva de histerese para um material ferroelétrico real. Inicialmente, antes de aplicar o campo elétrico, os dipolos do material encontram-se orientados aleatoriamente, como se observa no ponto A [4, 15]. Conforme o campo aumenta, os dipolos passam a se orientar, assim, a polarização satura-se até atingir o valor máximo. No ponto B os dipolos encontram-se totalmente orientados na direção do campo elétrico. Excedendo o trecho de saturação (correspondente ao ponto E), o material atinge a polarização de saturação (P_S). Quando o campo é reduzido a zero, a maior parte dos dipolos permanecem alinhados no sentido positivo do campo; em tais condições o material exibe uma polarização remanescente (P_R). Aplicando-se o campo no sentido negativo a polarização do material torna-se nula; representando o chamado campo coercitivo (E_C). À medida que a intensidade do campo elétrico aumenta no sentido negativo do eixo, os dipolos tendem a alinhar-se completamente na direção do campo, agora oposta à direção anterior; é o que pode-se observar no ponto G. Em seguida, ao alterar novamente a direção do campo elétrico, passamos pelo ponto de polarização remanescente, orientada, entretanto, no sentido contrário à anterior (ponto H). Se continuarmos

modificando o campo elétrico o ciclo pode completar-se, passando novamente pelo campo coercitivo (na direção positiva do eixo x), em que a polarização é novamente nula, conforme ilustra o ponto I [4, 15, 18].

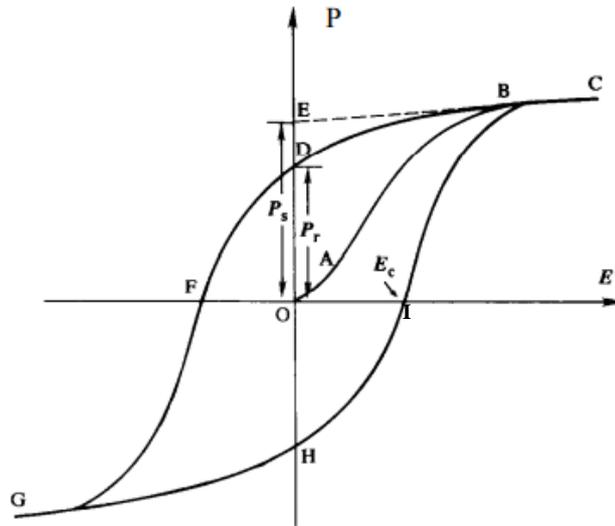


Figura 3. Curva de histerese para um ferroelétrico real [4].

As curvas de histerese podem, contudo, assumir vários tipos e formas, identificando assim cada um dos materiais. A Figura 4 apresenta algumas destas curvas de histereses, típicas de: (a) materiais ferroelétricos, os quais exibem perda de sua simetria estrutural; (b) materiais anti-ferroelétricos, cujos dipolos adjacentes apresentam direções opostas, anulando a polarização macroscópica; (c) materiais dielétricos (paraelétrico), em que o cristal assume a sua forma mais simétrica [17, 19].

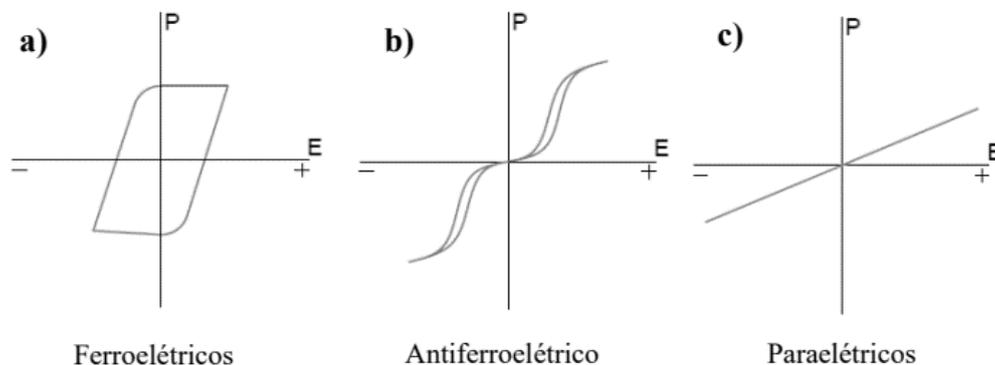


Figura 4. Curvas de histerese típicas de materiais (a) ferroelétricos, (b) anti-ferroelétricos, (c) paraelétricos (adaptado da referência [19]).

Os materiais ferroelétricos podem, ainda, serem classificados em: ferroelétricos normais e relaxores. Ferroelétricos normais caracterizam-se por uma transição de fase ferroelétrico-paraelétrico muito bem definida em torno de T_c ; ao passo que, os ferroelétricos relaxores (FER) apresentam uma transição de fase difusa em torno da temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m), na qual a parte real da permissividade dielétrica admite o seu máximo valor [1, 3].

Além disso, materiais ferroelétricos manifestam um comportamento específico quando submetidos a um campo elétrico cíclico inferior à sua rigidez de ruptura dielétrica, o qual relaciona-se à existência de domínios ferroelétricos em escala micrométrica, alta permissividade e polarização remanescente. Ferroelétricos relaxores possuem, por sua vez, domínios ferroelétricos na escala nanométrica, os quais impactam inerentemente em uma “histerese fina” (ou *slim loop*). O referido comportamento deve-se à quebra do ordenamento ferroelétrico de longo alcance, causado por heterogeneidades químicas localizadas, originando *nanodomínios* (nanoregiões polares são altamente dinâmicas e sensíveis ao campo elétrico) [22, 23, 24].

2.3. Estrutura Cristalina Perovskita

Os materiais ferroelétricos podem ser encontrados em quatro configurações cristalográficas, podendo apresentar estruturas do tipo perovskita, pirocloro, tungstênio bronze e de camadas de bismuto [1, 2]. Dentre os mais estudados estão aqueles que dispõem de estrutura do tipo perovskita [25].

Utiliza-se o termo perovskita para descrever um grande grupo de compostos cujas estruturas cristalinas se aproximam ao CaTiO_3 , originalmente chamado de perovskita pelo geólogo Gustav Rose (1798 – 1873) em homenagem ao mineralogista Count Lev Aleksevich von Perovski (1792 – 1856). A fórmula química geral das perovskitas é ABX_3 , na qual A e B são cátions metálicos e X um ânion. O cátion A refere-se aos íons que ocupam os vértices do cubo e possuem raio iônico um pouco maior quando comparado aos íons do sítio B, que consistem em metais de transição e, por sua vez, estão localizados no centro da estrutura; são os que sofrem o deslocamento, originando os dipolos. Os sítios X são comumente ocupados pelo íon O^{2-} , ou íons haletos (Cl^- , Br^- , F^-) [1, 2, 4].

A Figura 5 ilustra uma célula unitária de estrutura perovskita ideal, de simetria cúbica. Nesta, o sítio O representa os íons de oxigênio localizados nas faces do cubo,

formando um octaedro com os átomos do sítio B no centro; quando o íon B desloca-se do centro, a estrutura sofre uma deformação deixando de ser centrossimétrica (fase paraelétrica) e passando a ser não centrossimétrica (fase ferroelétrica) com momento de dipolo resultante diferente de zero [25].

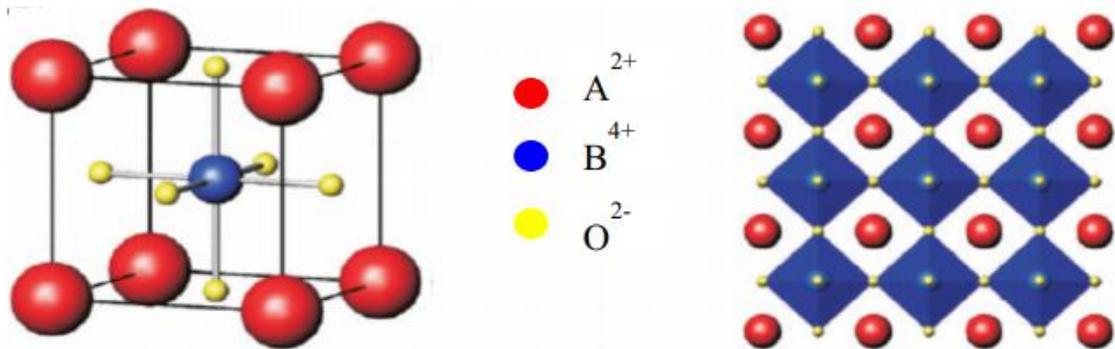


Figura 5. Estrutura perovskita cúbica ideal (ABO_3) [25].

Este tipo de estrutura pode ser encontrada também em sistemas cristalinos do tipo tetragonal, ortorrômbico, romboédrico ou triclínico. Caracterizadas por um sistema bem definido, as perovskitas apresentam grande versatilidade nos elementos que constituem sua estrutura cristalina, assim sendo, suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas podem ser moduladas, tornando-as semicondutores eficientes para diversas aplicações, tais como, dispositivos fotovoltaicos, produção de H_2 e sensores [1, 2, 4, 16]. A Figura 6 especifica a distinta variedade de substituintes que podem assumir as posições A, B e X na estrutura cristalina perovskita.

H																	He	
Li	Be	A						B	C	N	O	F	Ne					
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figura 6. Combinações de elementos que podem ocupar os sítios A, B e X na estrutura cristalina de uma perovskita (adaptado da referência [26]).

Ainda que uma grande diversidade de elementos possam ocupar cada um dos sítios ABX_3 , uma linha de estudo destaca-se ao pressupor se haverá a formação de perovskitas a partir da combinação de elementos. Para tal, utiliza-se o fator de tolerância de Goldschmidt (t), uma equação que relaciona os raios iônicos das espécies que constituem a estrutura (A, B, X) e consegue prever a estabilidade da estrutura desejada [25, 26]:

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

De acordo com a Equação 1, em que: t é o fator de tolerância; r_A , r_B e r_X , os raios iônicos dos elementos A, B e X, respectivamente. Para uma composição cúbica estável, espera-se que $0,89 < t < 1$; as perovskitas podem advir, por sua vez, no intervalo de t de 0,89 a 1,02. Quando t é diferente do intervalo para estrutura cúbica, formam-se estruturas de simetria ortorrômbica, romboédrica, hexagonal e tetragonal. Além disso, a neutralidade eletrônica da estrutura, a natureza dos cátions e do ânion e a coordenação de cada elemento devem ser contabilizadas para o equilíbrio estrutural [25, 26].

2.4. Transição de Fase em Materiais Ferroelétricos

Como já mencionado, os materiais ferroelétricos integram um grupo de materiais piroelétricos, no qual os estados polares são fortemente vinculados às condições térmicas. Estes sistemas modificam suas características, passando de dielétricos polares (fase ferroelétrica), para dielétricos não polares (fase paraelétrica). Diante desta condição, define-se uma temperatura característica para referida mudança de propriedade física, a temperatura de transição de fases.

Em linhas gerais, a transição de fases descreve modificações na energia total do sistema, caracterizada por divergências ou descontinuidades nas grandezas termodinâmicas (energia, entropia, polarização, permissividade, calor específico, entre outras). A interpretação precisa dessa alteração é essencial para revelar a natureza física da ferroeletricidade [4, 27, 28].

Conforme a classificação moderna, transições de fase de primeira ordem (denominadas transições descontínuas), são aquelas em que o sistema absorve ou libera uma quantidade (geralmente elevada) de energia. Neste caso, como a energia não pode ser transferida imediatamente entre o sistema e o meio, estas transições correlacionam-se com “regimes de misturas de fases” em que algumas partes do sistema apresentam uma transição completa e outras não.

As transições fase de segunda ordem, também chamadas de transições contínuas, compreendem, por sua vez, não associam-se ao calor latente. À vista disso, são aquelas nas quais o parâmetro de ordem varia continuamente em temperaturas próximas de T_c , associando-se à uma mudança contínua no valor do parâmetro de ordem que minimiza a energia livre do sistema [4, 32].

Para materiais chamados de displacivos, esta transição relaciona-se intrinsecamente com uma alteração instantânea na simetria da célula unitária do cristal [27, 29], a qual ocorre em temperaturas características e é acompanhada pela relação da amplitude da polarização elétrica e/ou modificação na sua orientação. Os ferroelétricos normais, como o $BaTiO_3$ e o $PbTiO_3$, caracterizam-se por apresentarem transição entre as fases ferroelétrica-paraelétrica em temperaturas muito bem definidas [7].

Nestes materiais, a transição de fases ocorre em torno de T_c , e está diretamente relacionada com a simetria da rede cristalina. Nesta temperatura, mudanças na estrutura do cristal ferroelétrico e algumas anomalias também podem ser notadas; a curva da permissividade dielétrica em função da temperatura, por

exemplo, revela um pico estreito bem definido e assume seu valor máximo (T_m); a curva da polarização espontânea em função da temperatura, entretanto, decai a zero abruptamente nessa mesma temperatura [4]. A Figura 7 mostra um exemplo da curva da permissividade dielétrica em função da temperatura para os materiais ferroelétricos normais.

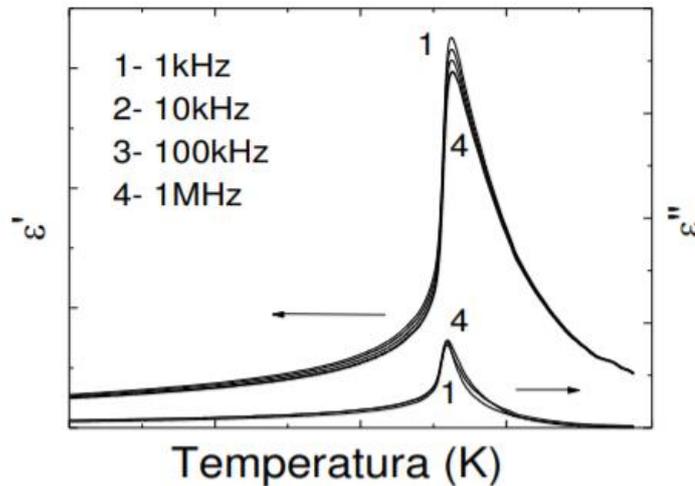


Figura 7. Comportamento das componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para um material ferroelétrico normal (adaptado da referência [29]).

Em ferroelétricos normais, a permissividade dielétrica obedece a lei de Curie-Weiss (Equação 2), em que C é a constante de Curie-Weiss, T a temperatura absoluta (K), T_0 a temperatura de Curie-Weiss (K), ϵ_r a constante dielétrica relativa e ϵ_0 a permissividade dielétrica no vácuo [30].

$$\epsilon_r = \frac{C}{(T - T_0)} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2)$$

Os ferroelétricos relaxores apresentam, no entanto, características únicas, que os diferem dos ferroelétricos normais: a curva de permissividade dielétrica em função da temperatura aclara a interação com a frequência do campo elétrico de prova aplicado para temperaturas inferiores à temperatura de máxima permissividade dielétrica (T_m), evidenciando um forte deslocamento da mesma para temperaturas mais altas mediante o aumento da frequência (Figura 8). Além disso, estes materiais manifestam a chamada transição de fase difusa (TFD), determinada pelo fato de a transição de fase prolongar-se em uma ampla faixa de temperatura, diferentemente dos ferroelétricos normais em que a transição ocorria na T_c [22, 29].

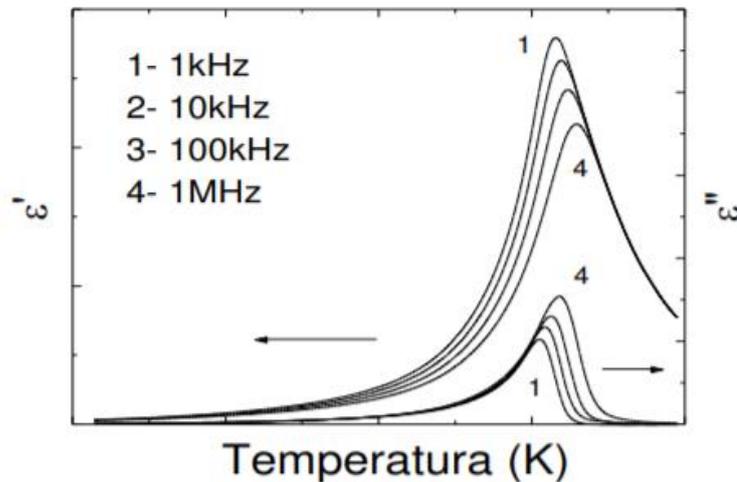


Figura 8. Comportamento das componentes real e imaginária da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência para um material ferroelétrico relaxor. (adaptado da referência [29]).

De acordo com a Figura 8, nota-se que os ferroelétricos relaxores contam com um intervalo de transição de fases e não uma temperatura específica de transição (isto é, materiais ferroelétricos relaxores, possuem distintas temperaturas de transição de fases), sendo $T_C \neq T_m$. Uma das teorias mais aceitas para compreensão do fenômeno relaxor é a da existência de Nano Regiões Polares (NRPs), as quais apresentam diferentes volumes e orientações da polarização [7]. As NRPs decorrem de temperaturas elevadas (temperatura de Burns) no estado paraelétrico, em função das interações de curto alcance que definem uma polarização local termicamente equivalente, oscilando entre estados polares [22, 23].

A temperatura de Burns (T_B) representa, uma quebra do comportamento linear da variação do índice de refração em função da temperatura, o que seria esperado somente em T_C no caso de materiais ferroelétricos normais. Nesse sentido, consiste na temperatura em que o inverso da permissividade dielétrica e temperatura não seguem mais uma relação contínua durante o processo de resfriamento, não obedecendo, portanto, a lei de Curie-Weiss (Equação 2). Durante o resfriamento, os materiais relaxores sofrem uma transição do estado paraelétrico para um estado ergódico, o qual ocorre na T_B , isto é, bem acima de T_m e caracteriza-se pela presença de nanodomínios não correlacionados e pontualmente dispostos em uma matriz paraelétrica; posteriormente, a transição passa-se de um estado ergódico para um estado não-ergódico, a qual ocorre na temperatura de *freezing* do sistema (abaixo de T_m), em que os nanodomínios relacionam-se apenas em uma escala intermediária sem a formação de domínios ferroelétricos essenciais para identificar o material como

ferroelétrico normal [31]. Vale ressaltar que, o estado ferroelétrico normal, verifica-se abaixo da temperatura de *freezing* do sistema, mediante a aplicação de um campo elétrico de alta intensidade, o qual embora não crie regiões de nanodomínios, mimetiza o comportamento ferroelétrico clássico.

2.5. Sistema Ferroelétrico PLZT

O PZT (nome usual para o composto titanato zirconato de chumbo), de fórmula química $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ e o PLZT (titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (de fórmula química $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-1/4x}O_3$)), são exemplos de materiais que dispõem de comportamento piezoelétrico e piroelétrico variáveis conforme a composição [5]. O íon lantânio (La^{+3}), destaca-se, entre vários dopantes por propiciar ao sistema ferroelétrico PZT, melhor controle nos processos para obtenção de cerâmicas altamente densas, redução da dispersão da luz, dentre outras características [6, 33].

Além disso, quando modificado com La, a estrutura do material tem atributos básicos otimizados, tais como: o alargamento do ciclo de histerese, diminuição do campo coercitivo, aumento da constante dielétrica, comportamento difuso da transição de fase, exibindo também propriedades físicas oportunas como o comportamento relaxor. Partindo desse pressuposto, o titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) tem sido amplamente estudado e utilizado em aplicações tecnológicas [6] como: dispositivos de memória ferroelétrica de acesso aleatório (FeRAM), memória de acesso aleatório dinâmico (DRAM), detectores de infravermelho, capacitores dielétricos, sensores, janelas ópticas, atuadores, dentre outras funções [1, 2, 4, 11].

Conforme a composição, o sistema PLZT pode apresentar também distintas simetrias, tal como denota o diagrama de fases da Figura 9, através da qual observa-se que a solubilidade do lantânio depende da razão Zr/Ti [1, 33]. A área simbolizada pela cor laranja compreende as fases ferroelétricas com estrutura tetragonal (FE_{Tet}) e romboédrica (FE_{Rh}); em roxo destaca-se a fase anti-ferroelétrica de estrutura ortorrômbica (AFE_{Ortho}) e a área na cor branca representa a fase paraelétrica de simetria cúbica. O contorno de fases morfotrópico (MPB) é indicado pela cor rosa, seguindo uma linha vertical. As composições com maiores concentrações de titanato de chumbo ($PbTiO_3$) são utilizadas para aplicações piroelétricas (na cor azul); já a região representada pela cor verde abrange composições com ótimo potencial para aplicações em transdutores ultrassônicos. As linhas paralelas (SFE) correspondem

aos materiais cujas composições exibem um comportamento relaxor; a região cinza, por sua vez, refere-se à área composicional com características anti-ferroelétricas e as linhas cruzadas descrevem o excesso de concentração de lantânio em uma determinada composição de Zr/Ti, originando fases mistas, geralmente $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ e $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [1, 18].

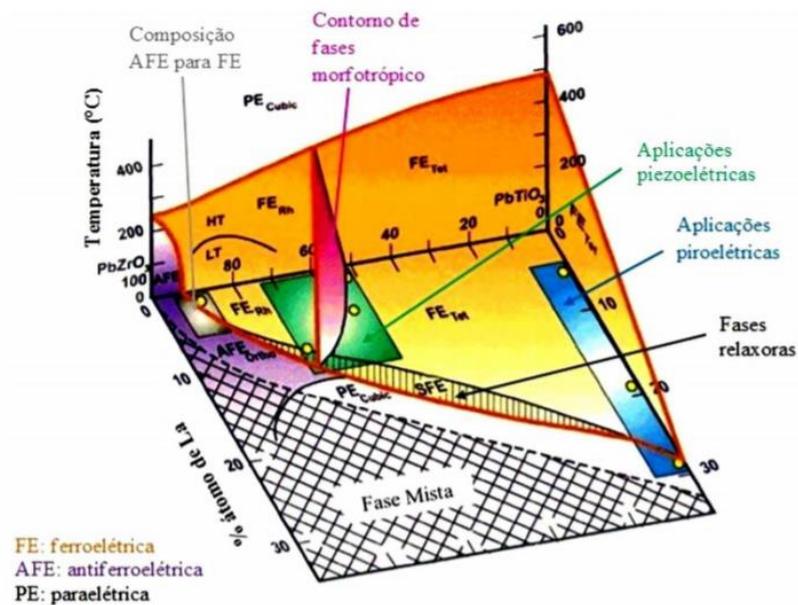


Figura 9. Diagrama de fases do sistema PLZT (adaptado da referência [1]).

Outras alterações na composição do PLZT, especialmente ao longo do contorno de fase morfotrópico, podem modificar significativamente as propriedades e o comportamento do material mediante aplicação de campos elétricos externos ou variações da temperatura. Em virtude da boa transparência no espectro visível e no infravermelho próximo, bem como, do elevado índice de refração ($n \sim 2,5$), cerâmicas de PLZT cujas composições encontram-se próximas ao MPB apresentam grande potencial tecnológico para aplicações em dispositivos óticos.

2.6. Método de Rietveld

Desenvolvido pelo cientista holandês Hugo M. Rietveld (1932 – 2016), o método de Rietveld (MR) é aplicado no refinamento de estruturas cristalinas, bem como, na análise quantitativa de fases presentes no material através do ajuste de perfis de raio X ou de nêutrons [10], refinando de forma precisa os fatores instrumentais e os parâmetros estruturais característicos (parâmetros de rede,

posições atômicas, anisotropia, parâmetros de alargamento relacionados com tensões da rede, tamanho de cristalitos).

A partir de informações de uma determinada estrutura cristalina (grupo espacial, cela unitária, posições dos átomos) e de informações instrumentais (radiação, geometria do difratômetro) o MR possibilita a simulação um difratograma (chamado difratograma calculado), o qual é confrontado com o difratograma obtido experimentalmente (difratograma observado) [10, 34, 36]. A comparação é realizada ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

Além das vantagens na utilização do método já apontadas, vale ressaltar que através deste também torna-se possível o ajuste simultâneo de diversos picos de difração, no intuito de obter o melhor e mais completo ajuste. A Figura 10 ilustra os componentes básicos do gráfico de Rietveld: a linha contínua mais abaixo representa a diferença entre os difratogramas observado e calculado (residual, $y_{obs} - y_{calc}$), enquanto a linha (verde) contínua é a radiação de fundo.

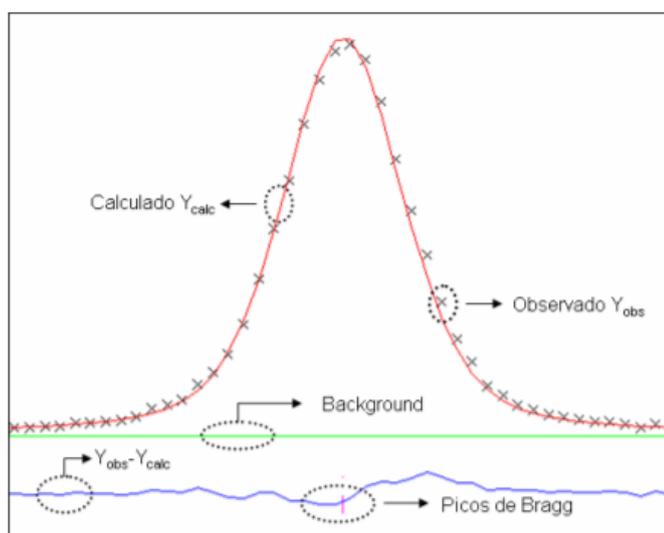


Figura 10. Componentes básicos do gráfico de Rietveld.

Durante o refinamento índices de qualidade podem ser acompanhados para examinar convergências do modelo, dentre os quais destacam-se os indicadores estatísticos numéricos R_P e R_{WP} , parâmetros comparativos entre os difratogramas teórico e experimental. R_P e R_{WP} devem atingir o valor de R_{EXP} para que a modelagem seja considerada aceitável. As Equações 3, 4 e 5 definem os indicadores R_P , R_{WP} e R_{EXP} , respectivamente [9, 37].

$$R_P = 100 \left\{ \frac{[\sum I_{i0} - I_{iC}]}{\sum I_{i0}} \right\} \quad (3)$$

$$R_{WP} = 100 \left\{ \frac{[\sum x(I_{i0} - I_{iC})^2]}{\sum x_i(I_{i0})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$R_{EXP} = 100 \left\{ \frac{(N - P)}{\sum x_i(I_{i0})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Em que: I_{i0} é a intensidade observada na posição angular i ; I_{iC} é a intensidade calculada na posição angular i ; N é o número de pontos experimentais; P é o número de parâmetros refinados; R_P é o fator de perfil; R_{WP} o fator de perfil ponderado e R_{EXP} é o fator relacionado com a qualidade experimental do espectro.

Também é usual observar o *goodness of fit* (GOF) ou χ^2 (Equação 6), que correlaciona o valor estatístico que está sendo obtido para o refinamento com o valor estatisticamente esperado para o refinamento (R_{exp}). R_{exp} , por sua vez, considera o número de pontos que estão sendo utilizados no refinamento e o número de parâmetros sendo refinados. Ao final do refinamento, espera-se que χ^2 seja aproximadamente 1 [35, 36].

$$GOF = \chi^2 = \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \quad (6)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Amostras e obtenção de medidas

As amostras consistem em pós-cerâmicos de PLZT (PLZT 9/65/35), cuja síntese foi realizada pelo método convencional de mistura de óxidos. Os pós, com fórmula estequiométrica $\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,09}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,9375}\text{O}_3$, levam em consideração a formação de vacâncias, em virtude da ocupação aliovalente do La^{+3} nos sítios do Pb^{+2} , a qual se dá apenas nos sítios B (Zr, Ti). Estes foram preparados a partir de óxidos precursores de alta pureza, alguns dos quais possuem fases polimorfas (como é o caso do óxido de chumbo PbO e do TiO_2) e impurezas voláteis [38].

Os perfis de difração, passo a passo em alta resolução, foram obtidos nas instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, especificamente, através da linha de luz XPD, estação experimental responsável por técnicas de difração de raios X em policristais, cobrindo a faixa de energia de 6 a 12 keV. As medições foram realizadas, em função da temperatura (a saber: 30°C, 60°C, 90°C, 120°C, 140°C, 190°C, 200°C, 210°C, 220°C, 230°C, 240°C, 250°C, 260°C, 300°C), nas condições: $E = 9,00352$ keV, $\lambda = 1,3775$ Å, varredura em etapas (2θ entre 15° e 120°, com passo de 0,02°, 1s por passo), com cristal analisador de Ge (111). Vale ressaltar, que os dados supracitados são provenientes de estudos anteriores, empreendidos pelo Professor Doutor Eriton Rodrigo Botero.

3.2 Refinamento estrutural para caracterização das amostras

A caracterização estrutural das amostras de PLZT foi realizada pelo método de Rietveld. Para o refinamento das estruturas e análise quantitativa de fases, utilizou-se o programa de refinamento General Structure Analysis System (GSAS), de distribuição livre para uso acadêmico [34].

Em linhas gerais, o refinamento estrutural consiste em tomar um perfil de difração de raios X (ou de nêutrons) de uma estrutura modelo, e ajustá-lo, dando lugar a um novo perfil (intitulado, perfil calculado). O ajuste do perfil calculado é realizado visando que os dados deste perfil aproximem-se dos dados observados. Para tal, emprega-se funções analíticas ou numéricas, com diversos parâmetros. Os parâmetros considerados para o refinamento ponderam a estrutura do cristal, a configuração do instrumento e o background. As referidas variáveis, são elucidadas na Figura 11 (uma captura de tela do programa GSAS).

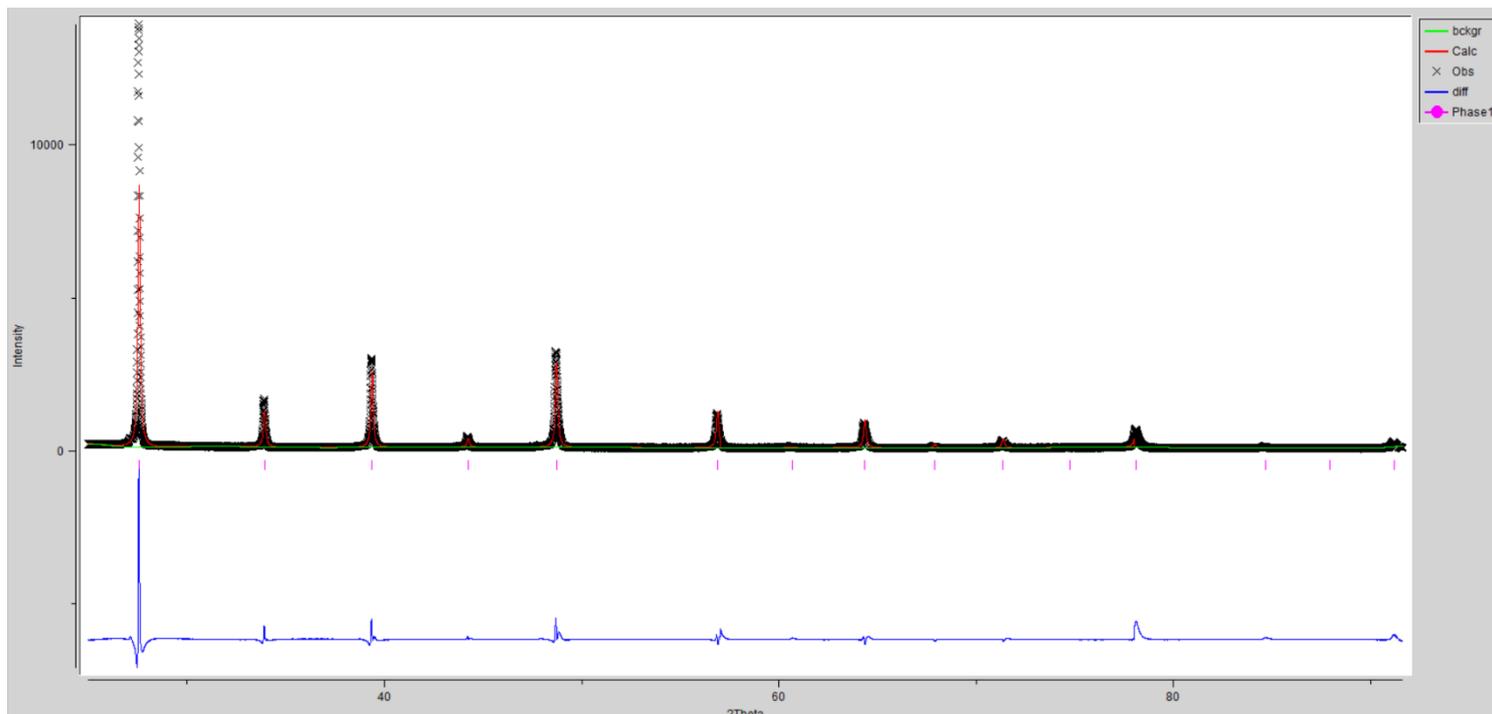


Figura 11. Perfis de difração de raios X (experimental e calculado) e diferenças entre os perfis, obtidos mediante refinamento estrutural de fase única, a partir do programa GSAS, considerando um sistema com simetria cristalina cúbica. (Fonte própria).

O experimento fornece um conjunto de valores observáveis, $Y(\text{obs})$, e o ajuste do modelo cristalográfico, um conjunto correspondente de valores calculados, $Y(\text{calc})$. O ajuste entre os dados experimentais e calculados é feito, por sua vez, por meio da equação de mínimos quadrados, segundo a qual [34]:

$$S = \sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2 \quad (7)$$

No programa de refinamentos GSAS, a função S está relacionada ao parâmetro χ^2 (Equação 6), no entanto, outros parâmetros também são usados como indicadores de qualidade do ajuste do refinamento, dentre os quais, pode-se mencionar os parâmetros R_P e R_{WP} (Equações 3 e 4, respectivamente). A relevância do refinamento é verificada através de diversos indicadores estatísticos numéricos, utilizados durante o processo iterativo e após o término deste, para verificar se o refinamento está se desenvolvendo de modo satisfatório [35]; bem como, quando o perfil calculado equipara-se ao observado, respeitando as particularidades da amostra.

Para o referido estudo, primeiramente, adotou-se um refinamento monofásico, isto é, o refinamento dos padrões de difração considerando apenas uma fase cristalina para a descrição do material. A priori, admitiu-se a simetria cristalina de rede cúbica (grupo espacial $Pm-3m$), para todas as temperaturas. Nesse caso, considera-se que os íons têm as posições da rede fixas, mas com concentração livre.

Posteriormente, o refinamento estrutural utilizou-se de distintas simetrias cristalinas, todas previstas para o PLZT, de acordo com o digrama de fases do material (Figura 10): $P4mm$ para o sistema cristalino tetragonal, $P222$ para o sistema cristalino ortorrômbico, $C1m1$ para o sistema cristalino romboédrico (nesta ordem). Os sistemas cristalinos supracitados encontram-se representados na Figura 12 (em destaque através da cor vermelha).

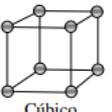
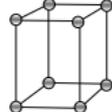
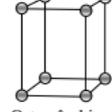
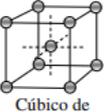
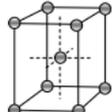
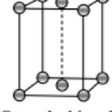
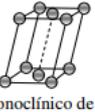
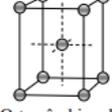
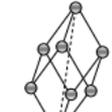
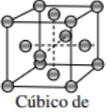
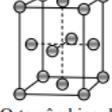
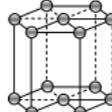
SISTEMAS			
CÚBICO	TETRAGONAL	ORTORRÔMBICO	MONOCLÍNICO
 Cúbico simples	 Tetragonal simples	 Ortorrômbico simples	 Monoclínico simples
 Cúbico de corpo centrado	 Tetragonal de corpo centrado	 Ortorrômbico de base centrada	 Monoclínico de base centrada
	ROMBOÉDRICO	 Ortorrômbico de corpo centrado	
	 Romboédrico		
 Cúbico de face centrada	HEXAGONAL	 Ortorrômbico de face centrada	TRICLÍNICO
	 Hexagonal		 Triclínico

Figura 12. Geometria das células unitárias convencionais das 14 Redes de Bravais, agrupadas por sistemas cristalográficos (adaptado da referência [16]).

A função do background adotada durante todos os refinamentos foi a Shifted Chebyshev [34, 38] com 18 parâmetros. Além disso, vale ressaltar que para identificação cristalográfica do material em estudo utilizou-se as bases de dados de padrões de difração de raios X, ICSD (Inorganic Crystal Structure DataFile) e CRYSTMET; através das quais, adquiriu-se os parâmetros de cada célula unitária (a , b , c , α , β , γ) necessários ao refinamento.

Inicialmente, para cada análise, os padrões foram refinados, com vistas a obter os valores das características instrumentais, eliminando assim, erros de parâmetros dos resultados. Em seguida, auferiu-se, respectivamente, os valores dos parâmetros de rede e fatores de concordância (Equações 4 e 6) para cada temperatura e estrutura adotada. A Figura 13 apresenta um fluxograma dos procedimentos experimentais adotados para o refinamento de fase única.



Figura 13. Esquema dos procedimentos experimentais adotados no refinamento estrutural de fase única das cerâmicas de PLZT. (Fonte própria).

No intuito de uma melhor descrição para o sistema PLZT relaxor, empreendeu-se adiante, o refinamento considerando a coexistência de duas fases nas amostras. Para tal, fez-se uso dos mesmos procedimentos experimentais adotados para o refinamento de fase única (Figura 13), no entanto, utilizando-se simultaneamente de dois CIFs (Crystallographic Information File), correspondentes às eventuais fases cristalinas presentes nas amostras, a saber, para os sistemas cristalinos cúbico + romboédrico e cúbico + tetragonal, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Refinamento de fase única

A Figura 14 ilustra uma captura de tela do programa GSAS, compreendendo os perfis de difração de raios X (experimental, em azul e calculado, em vermelho) e diferenças entre os perfis, obtidos mediante etapas do refinamento estrutural de fase única.

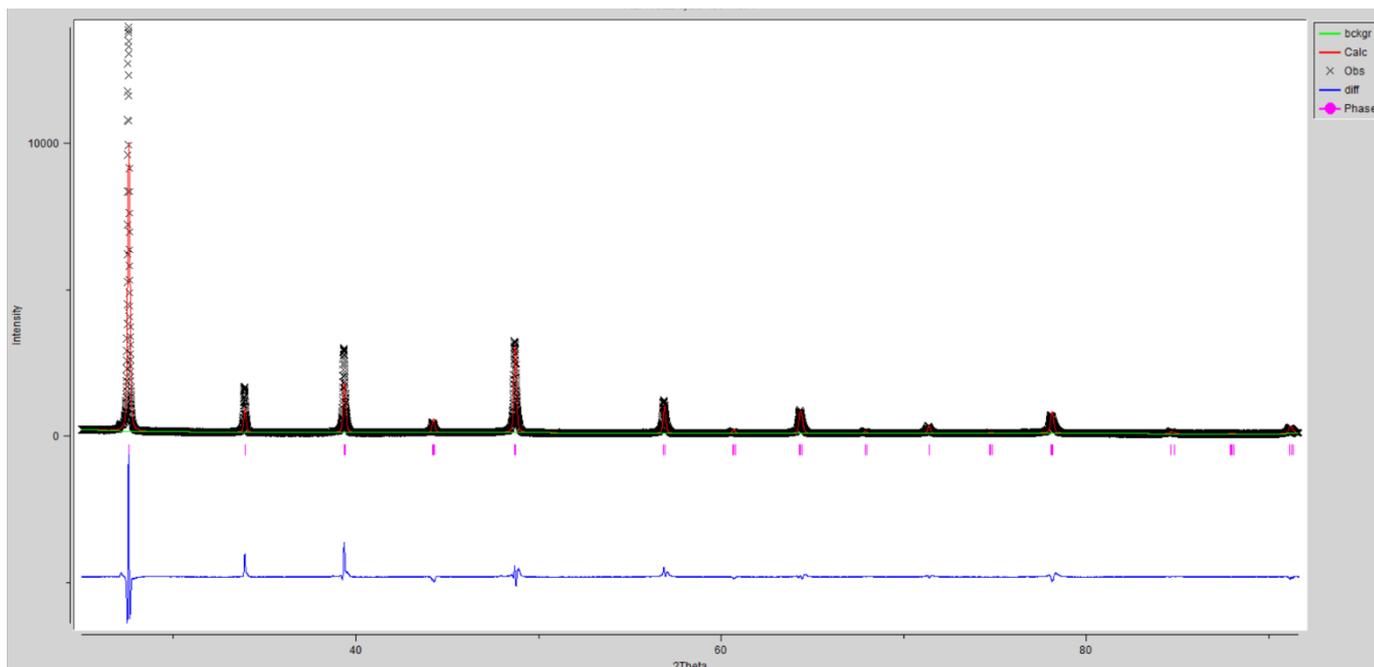


Figura 14. Perfis de difração de raios X (experimental e calculado) e diferenças entre os perfis, obtidos mediante refinamento estrutural de fase única, a partir do programa GSAS, considerando um sistema com simetria cristalina ortorrômbica. (Fonte própria).

A Tabela 1 apresenta os resultados dos valores obtidos para os fatores de concordância (χ^2 e R_{WP}), parâmetros de rede (distância entre dois átomos da cela unitária, simbolizados por a , b , c) e temperatura dos refinamentos estruturais de fase única dentre as simetrias cristalinas $Pm-3m$, $P4mm$, $P222$ e $C1m1$ selecionadas nessa etapa do estudo. Os resultados em negrito são aqueles cujos que compreendem os melhores refinamentos para cada temperatura.

Tabela 1. Resultados para os fatores de concordância, parâmetros de rede e temperatura obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT, considerando um sistema com estrutura perovskita para diferentes simetrias. Os resultados em negrito são aqueles cujos que compreendem os melhores refinamentos para cada temperatura. (Fonte própria).

Temperatura	Simetria	R _{WP}	χ^2	Parâmetros de rede (Å)
30°C	<i>Pm3m</i>	0,202	6,715	a=b=c 4,0850±0,085x10 ⁻³
	<i>P4mm</i>	0,147	3,573	a=b≠c a=b=4,0820±0,081x10⁻³ c=4,0922±0,156x10⁻³
	<i>P222</i>	0,278	12,730	a=4,105±0,215x10 ⁻³ b=4,089±0,331x10 ⁻³ c=4,072±0,251x10 ⁻³
	<i>C1m1</i>	0,122	2,479	a=5,765±0,165x10 ⁻³ b=5,777±0,147x10 ⁻³ c=4,093±0,091x10 ⁻³
90°C	<i>Pm3m</i>	0,086	0,965	a=b=c 4,086±0,041x10⁻³
	<i>P4mm</i>	0,125	2,022	a=b≠c a=b=4,085±0,061x10 ⁻³ c=4,092±0,112x10 ⁻³
	<i>P222</i>	0,157	3,221	a=4,070±0,840x10 ⁻³ b=4,092±0,128 x10 ⁻³ c=4,097±0,780 x10 ⁻³
	<i>C1m1</i>	0,102	1,343	a=5,767±0,110x10 ⁻³ b=5,783±0,099x10 ⁻³ c=4,092±0,071x10 ⁻³
140°C	<i>Pm3m</i>	0,213	8,265	a=b=c 4,088±0,095x10 ⁻³
	<i>P4mm</i>	0,114	2,365	a=b≠c a=b=4,086±0,171x10⁻³ c=4,087±0,348x10⁻³
	<i>P222</i>	0,187	6,378	a=4,082±0,155x10 ⁻³ b=4,092±0,244x10 ⁻³ c=4,089±0,226x10 ⁻³
	<i>C1m1</i>	0,281	14,410	a=5,789±0,450x10 ⁻³ b=5,768±0,441x10 ⁻³ c=4,085±0,402x10 ⁻³
200°C	<i>Pm3m</i>	0,178	5,145	a=b=c 4,090±0,042x10 ⁻³
	<i>P4mm</i>	0,148	3,524	a=b≠c a=b=4,088±0,100x10⁻³ c=4,092±0,199x10⁻³
	<i>P222</i>	0,328	17,390	a=4,082±0,694x10 ⁻³

				$b=4,097\pm 0,280\times 10^{-3}$ $c=4,087\pm 0,654\times 10^{-3}$
	<i>C1m1</i>	0,192	5,941	$a=5,771\pm 0,641\times 10^{-3}$ $b=5,790\pm 0,510\times 10^{-3}$ $c=4,085\pm 0,320\times 10^{-3}$
220°C	<i>Pm3m</i>	0,200	7,225	$a=b=c$ $4,090\pm 0,084\times 10^{-3}$
	<i>P4mm</i>	0,141	3,596	$a=b\neq c$ $a=b=4,090\pm 0,317\times 10^{-3}$ $c=4,089\pm 0,639\times 10^{-3}$
	<i>P222</i>	0,158	4,498	$a=4,085\pm 0,128\times 10^{-3}$ $b=4,096\pm 0,556\times 10^{-3}$ $c=4,089\pm 0,509\times 10^{-3}$
	<i>C1m1</i>	0,111	2,231	$a=5,774\pm 0,118\times 10^{-3}$ $b=5,787\pm 0,105\times 10^{-3}$ $c=4,094\pm 0,074\times 10^{-3}$
240°C	<i>Pm3m</i>	0,171	6,002	$a=b=c$ $4,091\pm 0,081\times 10^{-3}$
	<i>P4mm</i>	0,153	4,766	$a=b\neq c$ $a=b=4,090\pm 0,197\times 10^{-3}$ $c=4,092\pm 0,378\times 10^{-3}$
	<i>P222*</i>	-	-	-
	<i>C1m1</i>	0,116	2,741	$a=5,775\pm 0,141\times 10^{-3}$ $b=5,788\pm 0,135\times 10^{-3}$ $c=4,095\pm 0,100\times 10^{-3}$
260°C	<i>Pm3m</i>	0,148	5,197	$a=b=c$ $4,091\pm 0,096\times 10^{-3}$
	<i>P4mm</i>	0,122	3,506	$a=b\neq c$ $a=b=4,090\pm 0,098\times 10^{-3}$ $c=4,094\pm 0,168\times 10^{-3}$
	<i>P222</i>	0,363	31,170	$a=4,085\pm 0,603\times 10^{-3}$ $b=4,075\pm 0,434\times 10^{-3}$ $c=4,093\pm 0,461\times 10^{-3}$
	<i>C1m1</i>	0,149	5,273	$a=5,791\pm 0,273\times 10^{-3}$ $b=5,774\pm 0,215\times 10^{-3}$ $c=4,095\pm 0,182\times 10^{-3}$

* O programa de refinamento não convergiu para esta simetria e temperatura.

As Figuras 15 e 16 exibem, por sua vez, a representação gráfica dos fatores de concordância (χ^2 e R_{WP}) em função da temperatura para as simetrias cúbica, tetragonal e ortorrômbica, dado que, para sistema cristalino romboédrico não observou-se tendência física expressiva para o estudo, apesar de indicado no

diagrama de fases do PLZT. Estes elementos foram evidenciados tendo em vista que, como mencionado em sessão anterior, configuram-se como índices de qualidade e/ou parâmetros comparativos entre os difratogramas teórico e experimental.

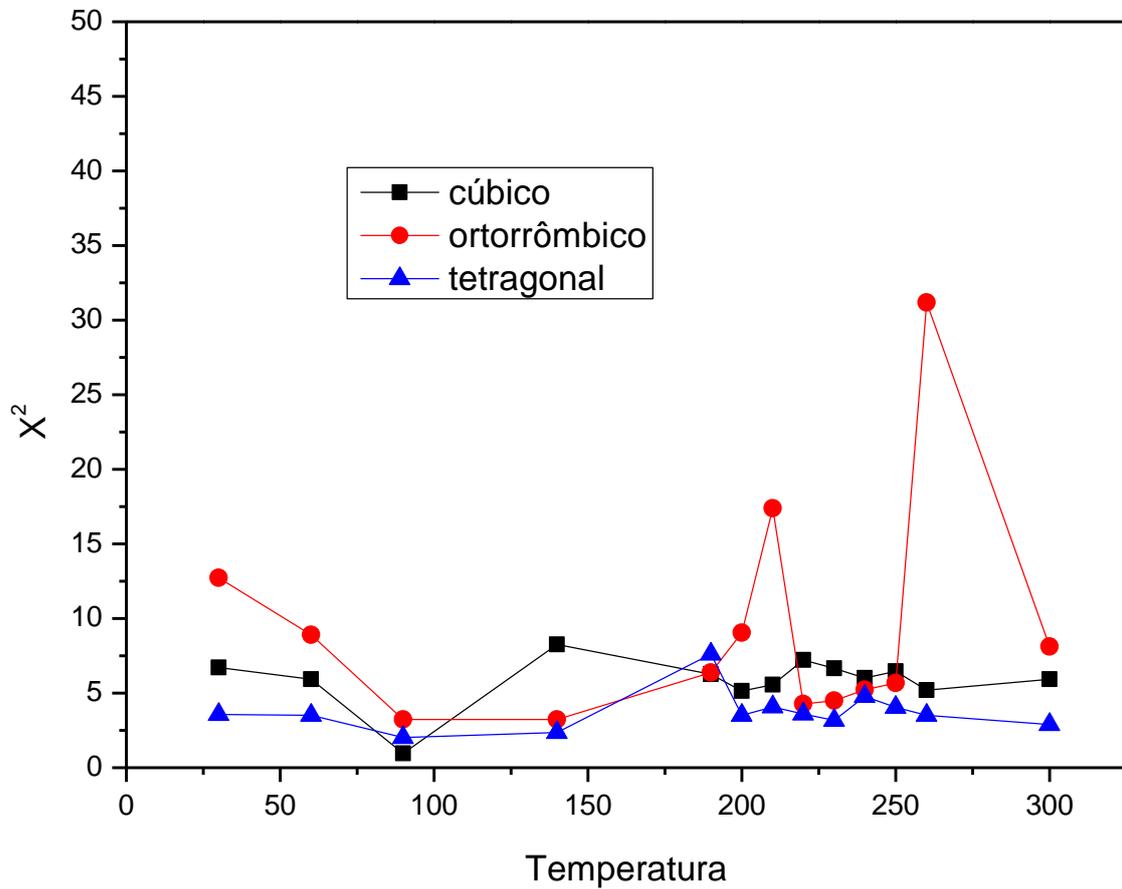


Figura 15. Representação gráfica do fator de concordância (χ^2) em função da temperatura obtido mediante refinamento estrutural para cerâmicas de PLZT, considerando diferentes simetrias. (Fonte própria).

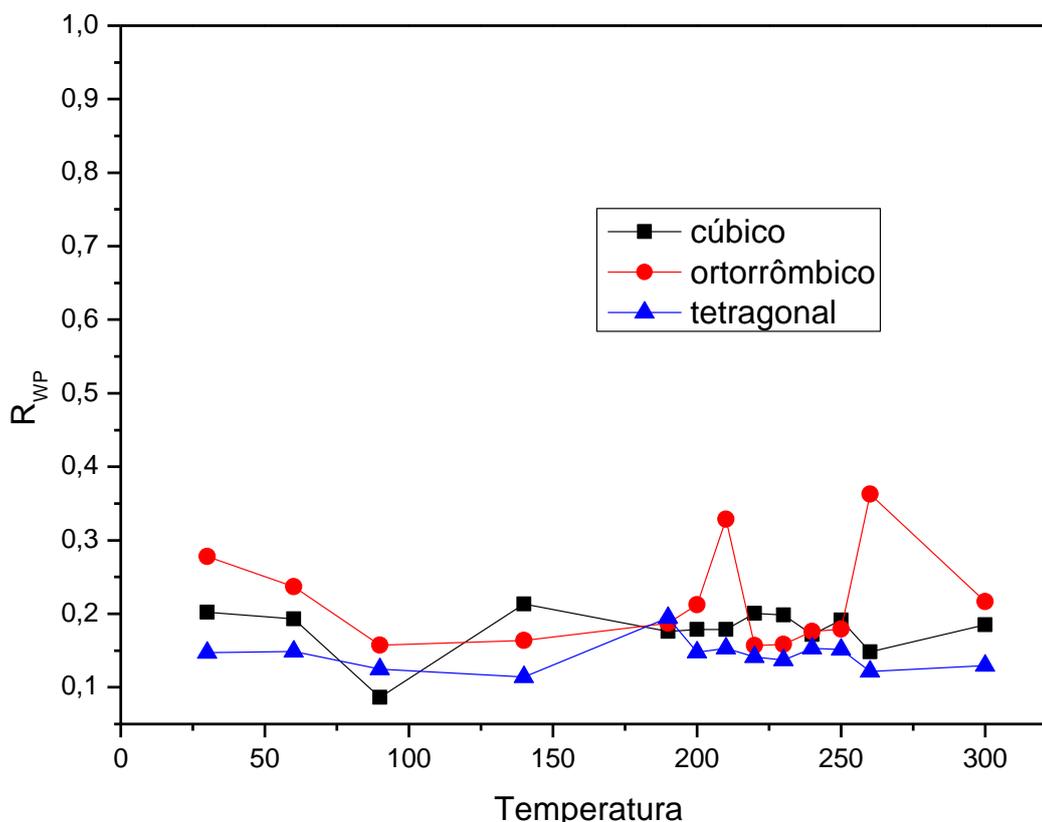


Figura 16. Representação gráfica do fator de concordância (R_{WP}) em função da temperatura obtido mediante refinamento estrutural para cerâmicas de PLZT, considerando diferentes simetrias. (Fonte própria).

A observação destas revela que os valores auferidos para os fatores de concordância χ^2 e R_{WP} encontram-se próximos ao esperado para as três simetrias (tratando-se de materiais reais), ainda que, sejam relativamente altos. De acordo com a literatura, espera-se que ao final do refinamento, o valor de χ^2 seja aproximadamente 1 e R_{WP} em torno de 0, no entanto, ao considerar as Equações 4, 5 e 6, observa-se que, a correspondência entre os fatores de concordância e o número de contagens do perfil de difração é muito alta (como os dados exibidos na Tabela 1). Uma pequena diferença entre o perfil calculado e o perfil observado, pode acarretar um grande valor para o fator de concordância de um refinamento, o que nem sempre designa um processo de refinamento de má qualidade (concomitante com este caso) [38].

Como já mencionado, o sistema cristalino romboédrico (não representado graficamente), não manifesta tendência física expressiva para descrição do material (nas configurações adotadas para o referido estudo), embora esteja descrito no diagrama de fases do PLZT. Os fatores de concordância para a referida simetria

encontram-se próximos aos ideais, parâmetros oscilam em torno de um valor médio, todavia, não foi possível definir para esta simetria características pertinentes, no que tange às propriedades estruturais do material em função da temperatura.

Os resultados auferidos mediante refinamento estrutural das simetrias cúbica e tetragonal demonstram, por sua vez, que os parâmetros de rede para ambas as simetrias oscilam similarmente, conforme as variações na temperatura (Figura 17). Considerando os sistemas isoladamente, observa-se que a simetria tetragonal embora possua parâmetros de rede distintos, estes convergem (em determinado ponto) para um valor específico, análogos aos obtidos para a simetria cúbica. Em mais altas temperaturas, há uma tendência de crescimento linear, tendo em vista que, em termos físicos, o processo de dilatação é proporcional ao aumento de temperatura.

Por tratar-se de uma material ferroelétrico displacivo, evidencia-se, ainda uma tendência do material para a simetria cúbica, a partir de aproximadamente 220°C, consoante com literatura, a qual denota que, materiais dielétricos displacivos, possuem uma fase polar à baixas temperaturas e, uma fase não polar, mediante temperaturas mais elevadas (fase paraelétrica) [27, 29].

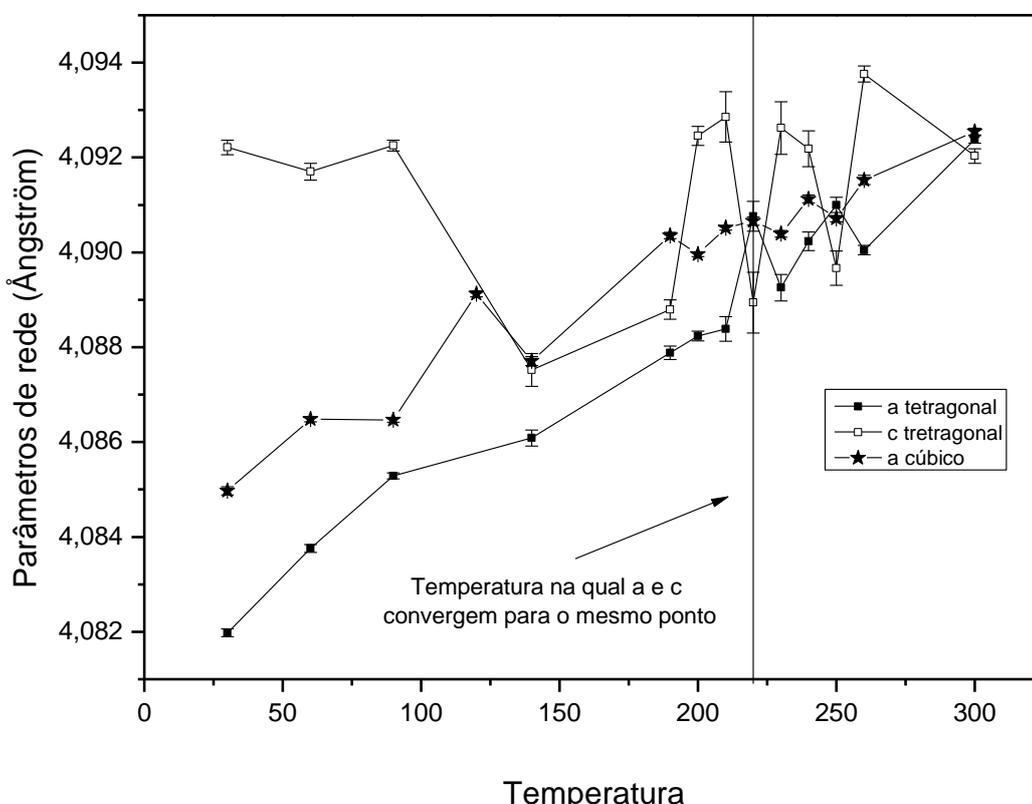


Figura 17. Representação gráfica dos parâmetros de rede em função da temperatura obtidos mediante refinamento estrutural para cerâmicas de PLZT, considerando as simetrias cúbica e tetragonal. (Fonte própria).

Levando em consideração o perfil dielétrico para este material (Figura 18) na temperatura evidenciada anteriormente, verifica-se que esta equivale ao início da dispersão da permissividade dielétrica em função da temperatura. Nesse sentido, torna-se possível notar uma relação entre as medidas de difração de raios X e as medidas elétricas do PLZT. Atenta-se ainda, para indícios de uma convergência, bem como, constata-se, a partir de 315 K, a temperatura de *freezing* na medida dielétrica. Em princípio, esta tendência da simetria tetragonal aproximar-se da cúbica tangencia a esta temperatura característica.

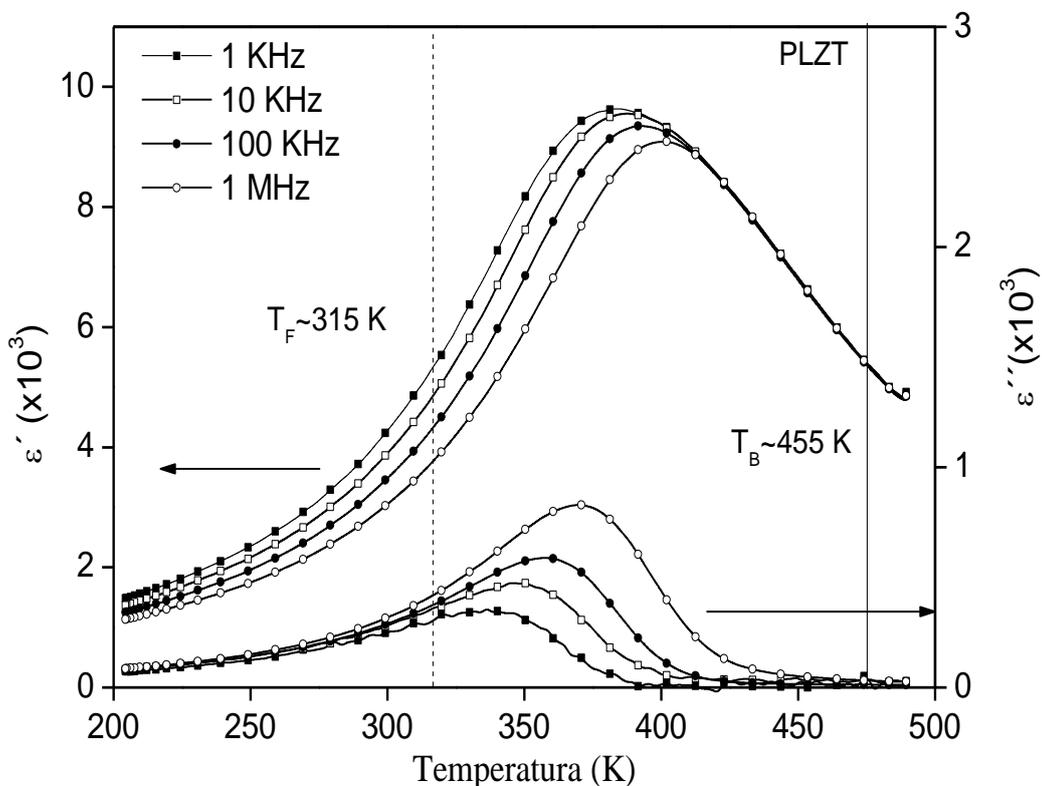


Figura 18. Permissividade elétrica relativa do PLZT em função da temperatura para diferentes frequências [37].

A Figura 19 consiste em um rearranjo da Figura 17, reiterando os resultados anteriormente discutidos, em consonância com o perfil dielétrico do material, demonstrando através dos parâmetros de rede das simetrias em foco que, o material apresenta simetria tetragonal ($P4mm$) abaixo de T_B e acima desta, simetria cúbica ($Pm-3m$); a linha vermelha na figura, indica o crescimento linear dos parâmetros de rede.

Os valores obtidos mediante o refinamento estrutural de fase única, demonstram assim, similaridade com a literatura, segundo a qual, o comportamento relaxor existe entre duas temperaturas características, a temperatura de

congelamento, que limita as regiões ergódicas e não ergódicas, e a temperatura de Burns (T_B), que demarca as regiões relaxoras e paraelétricas [22, 23].

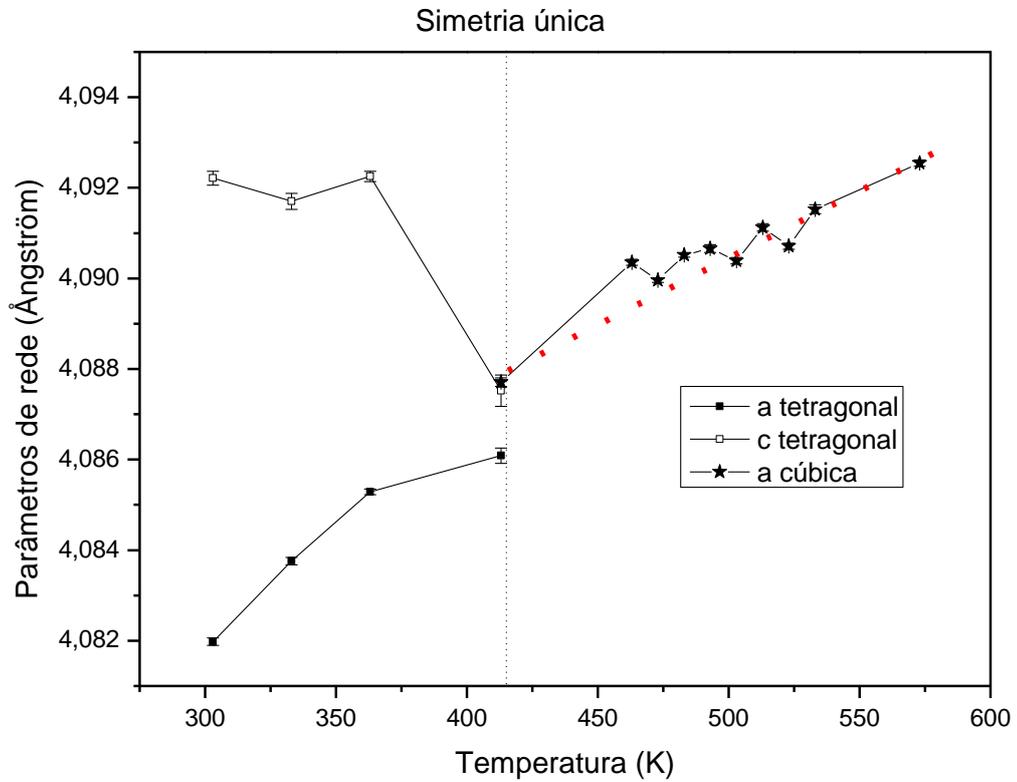


Figura 19. Representação gráfica do refinamento estrutural de fase única executado na primeira etapa dos procedimentos, segundo os quais, o material apresenta simetria tetragonal abaixo da temperatura de Burns (T_B) e acima desta, simetria cúbica; a linha vermelha, indica o crescimento linear dos parâmetros de rede. (Fonte própria).

4.2 Refinamento considerando a coexistência de duas simetrias

Propondo-se uma melhor descrição para o sistema PLZT relaxor, realizaram-se refinamentos estruturais considerando a presença de duas simetrias cristalinas nas amostras. Constam nas Tabelas 2 e 3, os resultados obtidos para os fatores de concordância (χ^2 e R_{WP}), parâmetros de rede (distância entre dois átomos da cela unitária, simbolizados por a , b , c) e temperatura dos refinamentos estruturais considerando os respectivos sistemas cristalinos: cúbico + romboédrico; cúbico + tetragonal.

A Figura 20 denota a interface do programa GSAS, durante o refinamento estrutural considerando a presença de duas simetrias cristalinas nas amostras; neste caso, cúbica (representada por *phase 1*, em rosa) e tetragonal (representada por *phase 2*, em azul turquesa). Assim como nas capturas anteriores, pode-se observar através desta, os perfis de difração de raios X (experimental, em azul e calculado, em vermelho) e as diferenças entre os perfis.

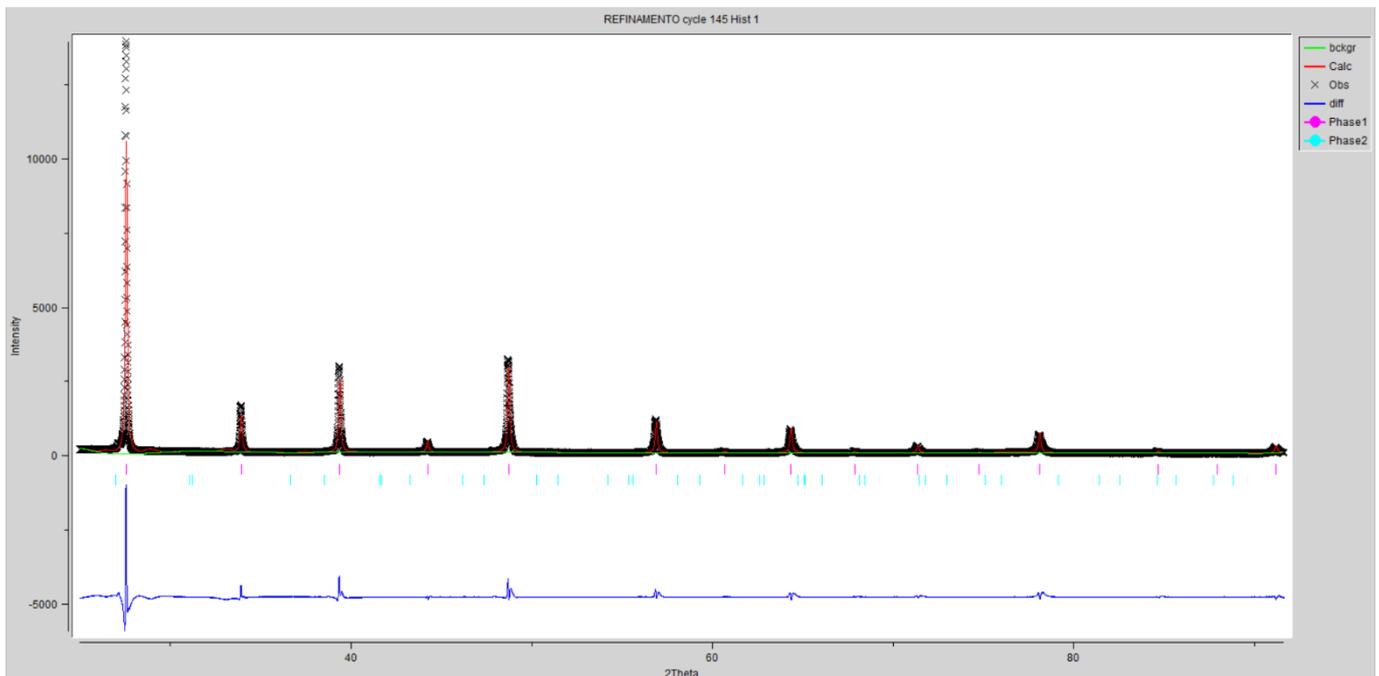


Figura 20. Perfis de difração de raios X (experimental e calculado) e diferenças entre os perfis, obtidos mediante refinamento estrutural considerando a presença de duas simetrias cristalinas nas amostras (cúbica e tetragonal), a partir do programa GSAS. (Fonte própria).

Destaca-se ainda que, os refinamentos empreendidos levando em consideração os demais sistemas cristalinos, não tiveram sucesso, em virtude de falhas indicadas pelo programa GSAS durante os processos de refinamento.

Tabela 2. Fatores de concordância, parâmetros de rede e temperatura obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT, considerando a coexistência de duas fases nas amostras (cúbico + tetragonal). (Fonte própria).

T	Fase 1 (Simetria Cúbica)			Fase 2 (Simetria Tetragonal)			X ²	R _{WP}
	a	b	c	a	b	c		
30°C	4,085 ± 0,254x10 ⁻³	4,085 ± 0,254x10 ⁻³	4,085 ± 0,254x10 ⁻³	4,084 ± 0,128x10 ⁻³	4,084 ± 0,128x10 ⁻³	4,089 ± 0,146x10 ⁻³	4,478	0,165
60°C	4,085 ± 0,202x10 ⁻³	4,085 ± 0,202x10 ⁻³	4,085 ± 0,202x10 ⁻³	3,972 ± 0,008	3,972 ± 0,008	4,117 ± 0,009	14,080	0,298
90°C	4,087 ± 0,047x10 ⁻³	4,087 ± 0,047x10 ⁻³	4,087 ± 0,047x10 ⁻³	3,232 ± 0,056	3,232 ± 0,056	3,755 ± 0,045	1,784	0,117
120°C	4,089 ± 0,059x10 ⁻³	4,089 ± 0,059x10 ⁻³	4,089 ± 0,059x10 ⁻³	3,886 ± 0,002	3,886 ± 0,002	4,056 ± 0,003	2,501	0,144
140°C	4,087 ± 0,065x10 ⁻³	4,087 ± 0,065x10 ⁻³	4,087 ± 0,065x10 ⁻³	4,008 ± 0,004	4,008 ± 0,004	4,252 ± 0,005	4,329	0,154
200°C	4,090 ± 0,036x10 ⁻³	4,090 ± 0,036x10 ⁻³	4,090 ± 0,036x10 ⁻³	4,038 ± 0,003	4,038 ± 0,003	3,933 ± 0,004	3,211	0,141
210°C	4,090 ± 0,048x10 ⁻³	4,090 ± 0,048x10 ⁻³	4,090 ± 0,048x10 ⁻³	3,743 ± 0,007	3,743 ± 0,007	4,592 ± 0,013	3,864	0,149
220°C	4,090 ± 0,054x10 ⁻³	4,090 ± 0,054x10 ⁻³	4,090 ± 0,054x10 ⁻³	4,178 ± 0,009	4,178 ± 0,009	5,139 ± 0,014	4,671	0,161

230°C	4,089 ± 0,157x10 ⁻³	4,089 ± 0,157x10 ⁻³	4,089 ± 0,157x10 ⁻³	4,215 ± 0,023	4,215 ± 0,023	4,070 ± 0,015	13,140	0,279
240°C	4,091 ± 0,070x10 ⁻³	4,091 ± 0,070x10 ⁻³	4,091 ± 0,070x10 ⁻³	4,085 ± 0,031	4,085 ± 0,031	4,726 ± 0,043	3,986	0,140
250°C	4,090 ± 0,095x10 ⁻³	4,090 ± 0,095x10 ⁻³	4,090 ± 0,095x10 ⁻³	3,809 ± 0,043	3,809 ± 0,043	7,585 ± 0,113	7,593	0,207
260°C	4,091 ± 0,093x10 ⁻³	4,091 ± 0,093x10 ⁻³	4,091 ± 0,093x10 ⁻³	4,949 ± 0,121	4,949 ± 0,121	9,849 ± 0,697	8,657	0,191

NOTA: O programa de refinamento não convergiu 190°C e 300°C.

A Figura 21 exibe, por sua vez, a interface do programa GSAS, durante o refinamento estrutural considerando a presença de duas simetrias cristalinas nas amostras; neste caso, cúbica (representada por *phase 1*, em rosa) e romboédrica (representada por *phase 2*, em azul turquesa). Assim como nas capturas anteriores, pode-se observar através desta, os perfis de difração de raios X (experimental, em azul e calculado, em vermelho) e as diferenças entre os perfis.

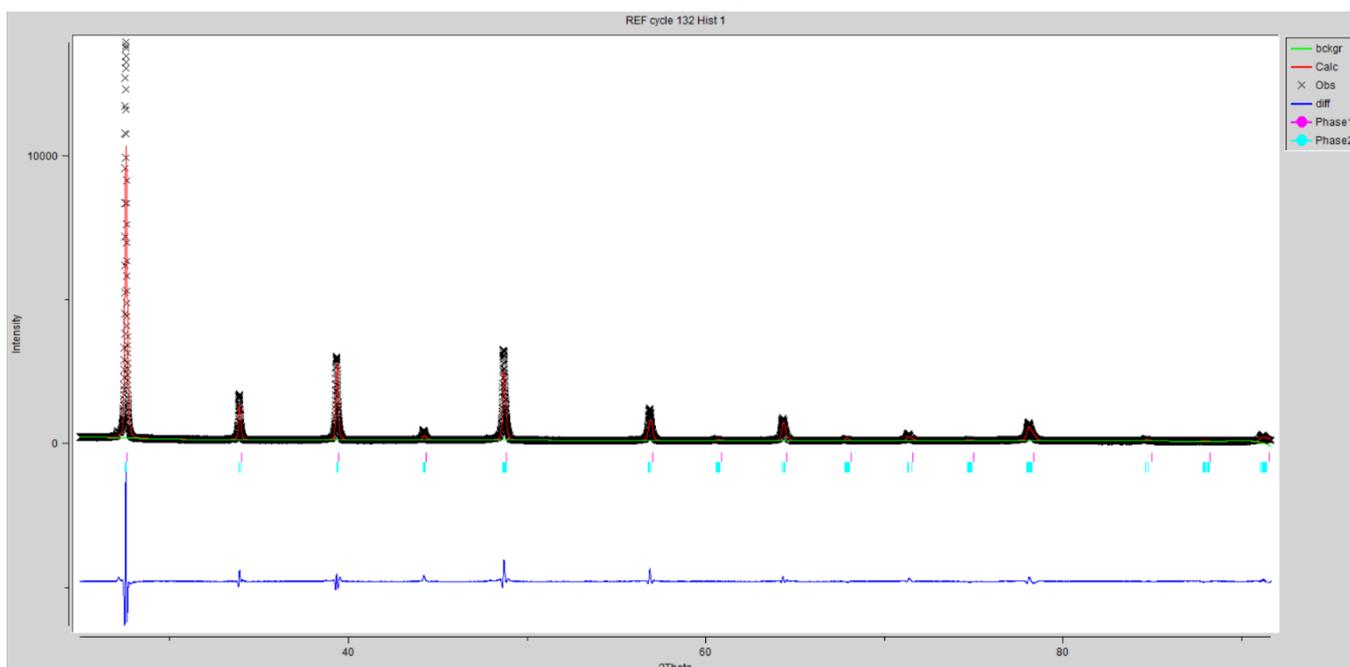


Figura 21. Perfis de difração de raios X (experimental e calculado) e diferenças entre os perfis, obtidos mediante refinamento estrutural considerando a presença de duas simetrias cristalinas nas amostras (cúbica e romboédrica), a partir do programa GSAS. (Fonte própria).

Tabela 3. Fatores de concordância, parâmetros de rede e temperatura obtidos pelo refinamento de estrutura a partir do programa GSAS, para cerâmicas de PLZT, considerando a coexistência de duas fases nas amostras (cúbico + romboédrica). (Fonte própria).

T	Fase 1 (Simetria Cúbica)			Fase 2 (Simetria Romboédrica)			χ^2	Rwp
	a	b	c	a	b	c		
30°C	4,075 ± 0,174x10 ⁻³	4,075 ± 0,174x10 ⁻³	4,075 ± 0,174x10 ⁻³	5,775 ± 0,338x10 ⁻³	5,777 ± 0,321x10 ⁻³	4,094 ± 0,112x10 ⁻³	2,056	0,112
60°C	4,067 ± 1,015x10 ⁻³	4,067 ± 1,015x10 ⁻³	4,067 ± 1,015x10 ⁻³	5,784 ± 0,234x10 ⁻³	5,780 ± 0,194x10 ⁻³	4,080 ± 0,137x10 ⁻³	2,609	0,128
90°C	4,074 ± 0,129x10 ⁻³	4,074 ± 0,129x10 ⁻³	4,074 ± 0,129x10 ⁻³	5,783 ± 0,131x10 ⁻³	5,775 ± 0,166x10 ⁻³	4,095 ± 0,074x10 ⁻³	1,518	0,108
120°C	4,084 ± 0,110x10 ⁻³	4,084 ± 0,110x10 ⁻³	4,084 ± 0,110x10 ⁻³	5,784 ± 0,624x10 ⁻³	5,780 ± 0,627x10 ⁻³	4,095 ± 0,105x10 ⁻³	1,988	0,128
140°C	4,024 ± 2,540x10 ⁻³	4,024 ± 2,540x10 ⁻³	4,024 ± 2,540x10 ⁻³	5,766 ± 0,339x10 ⁻³	5,786 ± 0,304x10 ⁻³	4,092 ± 0,174x10 ⁻³	5,734	0,177
190°C	4,070 ± 0,369x10 ⁻³	4,070 ± 0,369x10 ⁻³	4,070 ± 0,369x10 ⁻³	5,786 ± 0,286x10 ⁻³	5,785 ± 0,345x10 ⁻³	4,089 ± 0,216x10 ⁻³	3,529	0,132
200°C	4,073 ± 0,251x10 ⁻³	4,073 ± 0,251x10 ⁻³	4,073 ± 0,251x10 ⁻³	5,786 ± 0,106x10 ⁻³	5,774 ± 0,115x10 ⁻³	4,0937 ± 0,069x10 ⁻³	2,093	0,114
210°C	4,090 ± 0,183x10 ⁻³	4,090 ± 0,183x10 ⁻³	4,090 ± 0,183x10 ⁻³	5,782 ± 0,334x10 ⁻³	5,793 ± 0,294x10 ⁻³	4,086 ± 0,112x10 ⁻³	2,406	0,117
220°C	4,079 ± 0,235x10 ⁻³	4,079 ± 0,235x10 ⁻³	4,079 ± 0,235x10 ⁻³	5,788 ± 0,237x10 ⁻³	5,787 ± 0,212x10 ⁻³	4,087 ± 0,143x10 ⁻³	2,986	0,129

230°C	4,081 ± 0,162x10 ⁻³	4,081 ± 0,162x10 ⁻³	4,081 ± 0,162x10 ⁻³	5,779 ± 0,141x10 ⁻³	5,788 ± 0,152x10 ⁻³	4,094 ± 0,088x10 ⁻³	1,613	0,098
240°C	4,081 ± 0,254x10 ⁻³	4,081 ± 0,254x10 ⁻³	4,081 ± 0,254x10 ⁻³	5,791 ± 0,214x10 ⁻³	5,787 ± 0,275x10 ⁻³	4,092 ± 0,237x10 ⁻³	3,975	0,139
250°C	4,030 ± 1,284x10 ⁻³	4,030 ± 1,284x10 ⁻³	4,030 ± 1,284x10 ⁻³	5,774 ± 0,100x10 ⁻³	5,787 ± 0,110x10 ⁻³	4,094 ± 0,080x10 ⁻³	2,150	0,110
260°C	4,078 ± 0,384x10 ⁻³	4,078 ± 0,384x10 ⁻³	4,078 ± 0,384x10 ⁻³	5,794 ± 0,499x10 ⁻³	5,783 ± 0,536x10 ⁻³	4,090 ± 0,240x10 ⁻³	3,270	0,117
300°C	4,095 ± 0,183x10 ⁻³	4,095 ± 0,183x10 ⁻³	4,095 ± 0,183x10 ⁻³	5,750 ± 0,901x10 ⁻³	5,774 ± 0,539x10 ⁻³	4,092 ± 0,428x10 ⁻³	16,320	0,307

As Figuras 22 e 23 exibem a representação gráfica dos fatores de concordância em função da temperatura para os refinamentos supracitados.

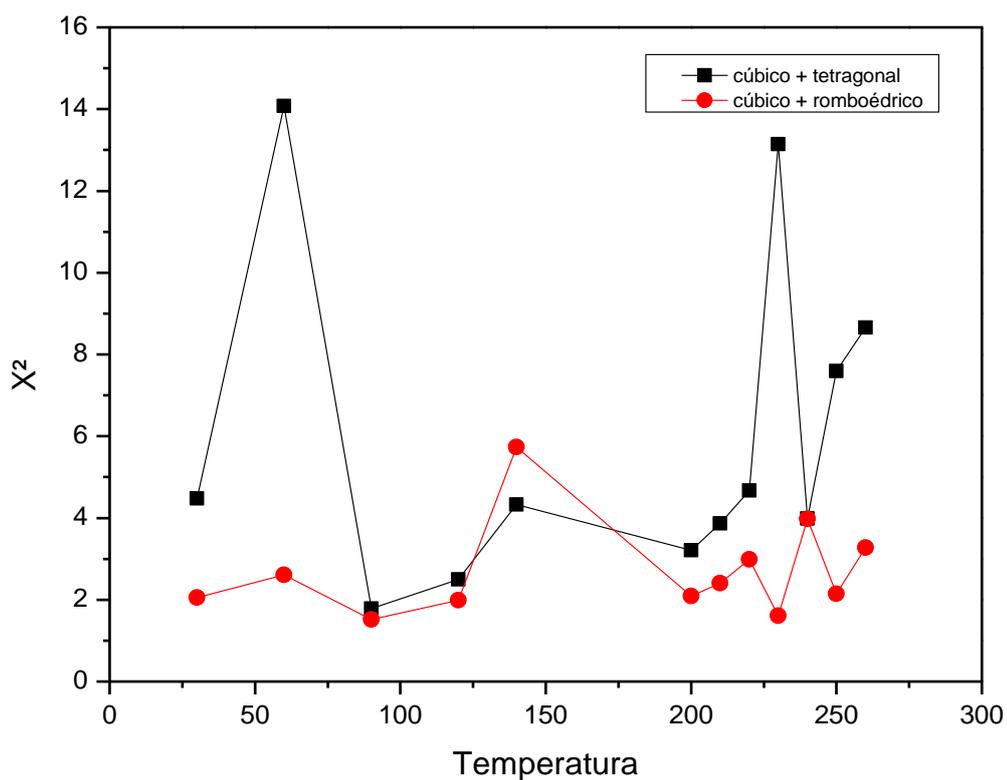


Figura 22. Representação gráfica do fator de concordância (χ^2) em função da temperatura obtido mediante refinamento estrutural para cerâmicas de PLZT, considerando dois sistemas cristalinos. (Fonte própria).

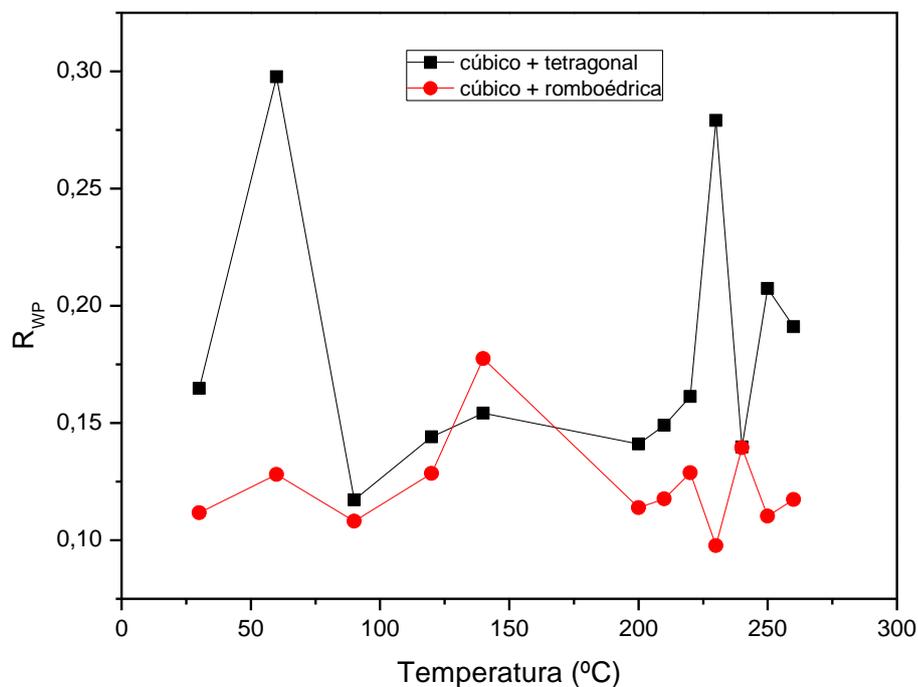


Figura 23. Representação gráfica do fator de concordância (R_{wp}) em função da temperatura obtido mediante refinamento estrutural para cerâmicas de PLZT, considerando diferentes simetrias. (Fonte própria).

Em linhas gerais, observou-se através destas representações, que assim como nos refinamentos de fase única, os fatores de concordância χ^2 e R_{WP} encontram-se próximos ao esperado para ambos os arranjos de simetrias (tratando-se de materiais reais), ainda que, como mencionado antes, espera-se que ao final de um refinamento, o valor de χ^2 seja aproximadamente 1 e R_{WP} em torno de 0. Os parâmetros de rede para ambos os arranjos de simetrias oscilam, por sua vez, similarmente, conforme as variações na temperatura.

Contrapondo tais verificações aos refinamentos de fase única (empreendidos anteriormente), ao perfil dielétrico do sistema e ao diagrama de fases do PLZT, observa-se que a composição PLZT 9/65/35 situa-se no contorno de fases morfotrópico, ponto de convergência entre as simetrias cristalinas cúbica, romboédrica e tetragonal [18]. Contudo, assim como evidenciam estudos anteriores e a literatura, diante do protocolo de refinamento adotado, o sistema PLZT consiste em uma composição de simetrias cristalinas tetragonal-cúbica, evoluindo para um estado de maior simetria por influência do aumento da temperatura.

5. CONCLUSÕES

A partir do refinamento de estruturas de fase única, constatou-se que, embora tenham sido observadas inconsistências em algumas das simetrias adotadas, a saber, no que tange aos sistemas cristalinos ortorrômbico e romboédrico, os quais não apresentam retorno estrutural e/ou tendência física expressiva para o estudo (apesar de característicos do diagrama de fases do PLZT), os resultados obtidos encontram-se em concordância com o perfil dielétrico do material, demonstrando através dos parâmetros de rede que o material tende a apresentar simetria tetragonal ($P4mm$) abaixo de T_B e acima desta, simetria cúbica ($Pm-3m$).

Todavia, a análise dos fatores de concordância (χ^2 e R_{WP}) auferidos durante esta etapa, evidenciaram que um refinamento de fase dupla teria melhor coexistência se comparado ao protocolo de refinamento de fase única, sendo desse modo, mais favorável para descrição do sistema PLZT.

No que concerne aos refinamentos considerando a presença de duas simetrias cristalinas nas amostras, os fatores de concordância situam-se próximos ao esperado para ambos os arranjos de simetrias utilizados, ainda que, como mencionado em sessões anteriores, espera-se que ao final de um refinamento, o valor de χ^2 seja aproximadamente 1 e R_{WP} em torno de 0.

Confrontando tais verificações aos refinamentos de fase única, ao perfil dielétrico do sistema e ao diagrama de fases do PLZT, observa-se que a composição PLZT 9/65/35, assim como fundamentam estudos anteriores e a literatura, diante do protocolo de refinamento adotado, consiste em uma composição de simetrias cristalinas tetragonal-cúbica, evoluindo para um estado de maior simetria por influência do aumento da temperatura.

6. PROPOSTAS TRABALHOS FUTUROS

Para uma descrição mais concreta do referido sistema sugere-se o estudo detalhado das propriedades estruturais do sistema ferroelétrico relaxor PLZT, considerando a descrição da estrutura cristalina do material como sendo constituída de duas fases (uma centrossimétrica e outra não-centrossimétrica). Assim sendo, pode-se averiguar a relação entre as características estruturais e as propriedades dielétricas, ferroelétricas, óticas e eletro-ópticas, para cada sistema.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HAERTLING, G.H. Ferroelectric ceramics: history and technology, South Carolina, v. 82, p.797-818, 1999.
- [2] JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. Piezoelectric Ceramics. Academic Press, London, New York, 1971.
- [3] LINES, M. E.; GLASS, A. M. Principles and applications of ferroelectric and related materials. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- [4] XU, Y. Ferroelectric Materials and their Applications. E.S. Publishing, New York, 1991.
- [5] UCHINO, K. Ferroelectric Devices. Marcel Decker, 2000.
- [6] XIE, M. et al. The effects of composition, temperature and hydrostatic pressure on phase transition behaviors in $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ ceramics. Research Square, v. 1, p. 1-13, 2020.
- [7] GARCÍA-ZALDÍVAR *et al.* Modeling the dielectric response of lanthanum modified lead zirconate titanate ferroelectric ceramics-an approach to the phase transitions in relaxor ferroelectrics, p. 1-7, 2008.
- [8] BOKOV, A. A.; YE, Z. G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. Journal of Materials Science, v. 41, n. 1, p. 31-52, 2006.
- [9] KNIESS, C. T. Refinamento de Estruturas Cristalinas através do Método de Rietveld. 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu, Brasil, p. 943-951, 2010.
- [10] HEHNES, É. F.; DUTRA, J. C. Análise Quantitativa de Fases pelo Método de Rietveld. X Simpósio de Iniciação Científica, Didática e de Ações Sociais da FE, São Bernardo do Campo, v. 4452, 2020.
- [11] SANTOS, I. A. *et al.* Cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT: processamento e propriedades. Cerâmica, São Paulo, v. 49, p. 92-98, 2003.
- [12] SPALDIN, N. A.; SESHADRI, R. History of Ferroelectrics – A Crystallography Perspective. 2021.
- [13] QUIROGA, David Antonio Barbosa. Processamento e propriedades do sistema ferroelétrico livre de chumbo $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ — $(\text{Bi}, \text{K})\text{TiO}_3$ — BaTiO_3 . 2015. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

- [14] VALASEK, J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt, *Physical Review*, v. XVII, n. 4, p. 475, 1921.
- [15] KAO, K. C. Dielectric phenomena in solids. London: Elsevier, 2004.
- [16] CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2012. 845p.
- [17] REIS, I. C. Estudo Das Propriedades Físicas De Sistemas Ferroelétricos Com Estruturas Tipo Aurivillius. 2015. 140 f. Tese (Doutorado) – Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2015.
- [18] SILVA, A. C. D. Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PLZT – análise composicional e mecanismos de vacâncias. 2013. 109 f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.
- [19] ZOU, K. et al. Recent advances in lead-free dielectric materials for energy storage. *Materials Research Bulletin*, v. 113, p. 190–201, 2019.
- [20] YANG, L. et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications. *Progress in Materials Science*, v. 102, n. December 2018, p. 72–108, 2019.
- [21] YAO, F.; YUAN, Q.; WANG, H. Multiscale structural engineering of dielectric ceramics for energy storage applications: from bulk to thin films. *The Royal Society of Chemistry - Nanoscale*, p. 17165–17184, 2020.
- [22] LI-LI, Z.; YI-NENG, H. Theory of relaxor-ferroelectricity. *Scientific Reports*, 2020.
- [23] ISUPOV, V. A. Nature of physical phenomena in ferroelectric relaxors. *Physics of the Solid State, Moscow*, v. 45, n. 6, p. 1107-1111, 2003.
- [24] AHN, C. W. et al. A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 68, n. 12, p. 1481–1494, 2016.
- [25] ASSIREY, E. A. R. Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal*, Saudi Arabi, p. 818-827, 2019.
- [26] BARTEL, C. J., SUTTON, C., GOLDSMITH, B. R., OUYANG, R., MUSGRAVE, C. B., GHIRINGHELLI, L. M., SCHEFFLER, M. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides *Sci. Adv.* 2019.

- [27] MNYUKH, Y. Ferroelectric State and Phase Transitions. Chemistry Department and Radiation and Solid State Laboratory, New York University, New York, USA, p. 119-130, 2017.
- [28] WHATMORE, R. W. et al. 100 years of ferroelectricity - A celebration. APL Materials, [S. l.], v. 9, n. 7, 2021.
- [29] LENTE, M. H. *et al.* Investigation of dielectric anomalies at cryogenic temperatures in $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$ system. Applied Physics Letters, v. 85, p. 982-984, 2004.
- [30] JULLIAN, C. Investigations of polarization switching over broad time and field domains in various ferroelectrics, 74 p. Master Thesis – Compiègne: University of Technology of Compiègne, 2002.
- [31] MIHAILOVA, B. *et al.* Ferroic clustering and phonon anomalies in Pb-based perovskite-type relaxors. Journal of Physics-Condensed Matter, v. 19, n. 27, p. 2007.
- [32] FRIDKIN, V; KUEHN, M; KLIEM, H. The Theory of Ferroelectric Ordering-Type Phase Transition Based on Configurational Energy Contribution. Ferroelectrics, p. 11-15, 2010.
- [33] ARORA, AK. Piezoelectric, pyroelectric and dielectric properties of lanthanum modified lead zirconate titanate ceramics, Índia, p. 9-25, 1992.
- [34] LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General structure analysis system (GSAS). Los Alamos: National Laboratory, 2001.
- [35] POST, J.E.; BISH, D.L. Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-ray Diffraction Data. Modern Powder Diffraction, Mineralogical Society of America, 1989.
- [36] YOUNG, R. A. The Rietveld method. New York: Oxford University Press, 1995. p. 312.
- [37] PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen, 2009.
- [38] BOTERO, E. R. Regras de ocupação e influência de dopantes trivalentes em matrizes cerâmicas transparentes de PLZT 9/65/35. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade de São Carlos. São Carlos, p. 87. 2010.