

# IMPLEMENTAÇÃO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIAS PARA O ESTUDO DE PROPRIEDADES FÍSICAS EM MATERIAIS FERROELÉTRICOS

CAROLINA HATHENHER RODRIGUES, JOSÉ DE LOS SANTOS GUERRA

Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila ,  
2121; CEP: 38400-902 - Uberlândia - Minas Gerais – Brasil e-mail: *carolhathenher@fis.ufu.br*

**Resumo:** A Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC) é um método não destrutivo capaz de estudar as propriedades microestruturais e elétricas de sistemas óxidos policristalinos. Este método permite correlacionar as características estruturais e elétricas destes materiais em uma ampla faixa de frequência e temperatura. A EIC também é capaz de descrever os processos elétricos inerentes de materiais através da aplicação de um campo elétrico de corrente alternada como perturbação de entrada, o que ajuda a separar as contribuições das regiões eletro-ativas, tais como efeitos de grão e de contornos de grão. A partir de análises por espectroscopia de impedância, é possível investigar as propriedades elétricas de uma grande variedade de eletrocerâmicas, incluindo os materiais ferroelétricos, eletrólitos sólidos e condutores mistos. Em muitos casos, as cerâmicas estudadas contém ambos os efeitos, impedâncias intra- e intergranulares ligadas em série, e a EIC pode ser usada para determinar a dependência com a temperatura das componentes resistivas (R) e capacitivas (C) de cada região. A fim de obter essas informações, é importante modelar os dados experimentais utilizando um circuito elétrico equivalente, ou seja, uma combinação de resistores, capacitores e elementos de fase constante (CPE), ligados em série e/ou paralelo, o que dá a mesma resposta da impedância. Com o uso desta técnica é possível separar a componente real e imaginária dos parâmetros elétricos e, portanto, fornece uma verdadeira imagem das propriedades do material. Este trabalho reporta a investigação das propriedades elétricas e dielétricas do sistema cerâmico ferroelétrico titanato e zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT), obtidas pelo método cerâmico

convencional, usando a técnica de espectroscopia de impedância. Os resultados foram analisados em uma ampla faixa de frequência e temperatura.

**Abstract:** Complex impedance spectroscopy (CIS) is a nondestructive method able to study the micro-structural and electrical properties of polycrystalline oxide systems. Such a method can correlate the structural and electrical characteristics of polycrystalline materials in a wide temperature and frequency range. The CIS also describes the electrical processes inherent of materials by applying an ac electric field as input perturbation, which helps to separate the contributions of electro-active regions, such as grain boundary and bulk effects. From impedance spectroscopy (IS) analyses it is possible to investigate the electrical properties of a wide variety of electro-ceramics, including ferroelectric materials, solid electrolytes and mixed conductors. In many cases, the studied ceramics contain both intra- and inter-granular impedances connected in series and IS can be used to establish the temperature dependence of the resistive (R) and capacitive (C) components of each region. In order to obtain such information, it is important to model the experimental data using an equivalent electrical circuit, i.e. some combination of resistors, capacitors and constant phase elements (CPEs) connected in series and/or parallel, which give the same impedance response. The present work reports the investigation of the electrical and dielectric properties of the lanthanum modified lead titanate zirconate (PLZT) ferroelectric ceramic system, obtained by the conventional sintering method, using the complex impedance spectroscopy technique. Results were analyzed in a wide frequency and temperature range.

**Palavras Chave:** Espectroscopia de impedância, eletro-cerâmicas, ferroelétricos

**Keywords:** Impedance Spectroscopy, electro-ceramics, ferroelectrics

**Mots-clés :** Spectroscopie d'impédance, électro-céramiques, ferroélectriques

**Palabras claves:** Espectroscopia de Impedância, electro-cerámicas, ferroelétricos

## 1. Introdução

A espectroscopia, de forma geral, é uma técnica que já vem sendo usada há alguns séculos e estuda, basicamente, a interação da radiação eletromagnética com a matéria (Sawyer, 1951 – Rao, 1970). Na espectroscopia busca-se estudar a resposta de um determinado material quando estimulado por um sinal cuja frequência é variada dentro de uma determinada faixa de frequência. Entre outros tipos de espectroscopias, por exemplo, a espectroscopia eletrônica, de microondas, de ressonância magnética nuclear, Raman, infravermelho, espectroscopia de massa, a espectroscopia de impedância, em particular, permite obter importantes informações acerca do caráter elétrico e dielétrico de uma ampla variedade de materiais e dispositivos, informações estas necessárias para o desenvolvimento de novas tecnologias em vários ramos da ciência.

A Espectroscopia de Impedância (do Inglês, Impedance Spectroscopy – IS) é uma ferramenta de caracterização elétrica que explora a dependência entre a resposta de um sistema e a frequência do estímulo aplicado, com a posterior análise desta resposta, a fim de adquirir informações sobre as propriedades físicas e químicas do sistema (Macdonald, 1992). A utilização desta técnica é relativamente simples uma vez que os resultados obtidos podem ser relacionados com as propriedades dielétricas, efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e condutividade em sólidos, por meio de termos que envolvem variáveis complexas. Isto, porém, é possível apenas através de medidas de condutividade em corrente alternada (ac) dentro de uma faixa de frequência entre  $10^{-4}$ Hz e  $10^7$ Hz. Podendo ser obtidas, além disso, informações adicionais como mecanismos de condução e de polarização dielétrica, o que não seria possível através de simples medidas da condutividade em corrente contínua (dc), pois tais medidas de ‘dc’ fornecem apenas o valor da condutividade total, não fornecendo informações sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem ocorrer em determinados materiais.

Na técnica de Espectroscopia de Impedância, as propriedades elétricas são obtidas a partir de um conjunto de medidas de impedância complexa  $Z^*$  (usa-se o símbolo ‘\*’ por se tratar de unidades complexas), tomadas em um intervalo de frequências ( $\omega$ ). Os dados experimentais de espectroscopia de impedância podem ser estudados por meio de quatro formalismos complexos: *i*) impedância,  $Z^*$ ; *ii*) admitância,  $Y^*$ ; *iii*) módulo elétrico,  $M^*$ ; e *iv*) permissividade dielétrica,  $\epsilon^*$ . Algumas vezes usa-se uma forma mais geral para denotar qualquer um dos

formalismos anteriores, chamada de imitância, que é dada como  $I^* = I' + jI''$ , onde  $I'$  e  $I''$  são as componentes real e imaginária da imitância, respectivamente. Esses quatro formalismos básicos estão relacionados entre si e podem ser apresentados conforme mostrado na tabela 1 (Macdonald, 1987), considerando-se o fator de inter-relação  $\mu = j\omega C_0$ , sendo  $C_0$  a capacitância do vácuo.

Tabela 1: Relação entre os formalismos derivados da impedância elétrica

	$M$	$Z$	$Y$	$\varepsilon$
$M$	$M$	$\mu Z$	$\mu Y^{-1}$	$\varepsilon^{-1}$
$Z$	$\mu^{-1} M$	$Z$	$Y^{-1}$	$\mu^{-1} \varepsilon^{-1}$
$Y$	$\mu M^{-1}$	$Z^{-1}$	$Y$	$\mu \varepsilon$
$\varepsilon$	$M^{-1}$	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	$\varepsilon$

### 1.1. Formalismo da técnica de espectroscopia de impedancia

A espectroscopia de impedância consiste basicamente em submeter o material a ser analisado (amostra) a um campo elétrico alternado com frequência variável,  $\omega = 2\pi f$ , e de pequena amplitude,  $V^*(\omega) = V_0 e^{j\omega t}$ , onde o material responde a este estímulo com uma corrente elétrica do tipo  $I^*(\omega) = I_0 e^{j(\omega t + \varphi)}$ , sendo  $\varphi$  o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. O termo de impedância é um conceito mais geral que resistência elétrica, por levar em conta a defasagem entre o estímulo e a resposta do sistema, podendo ser definida como a razão:

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t + \varphi}} = |Z| e^{j\varphi} \quad (1)$$

onde  $|Z| = V_0/I_0$ . Por ser  $Z^*(\omega)$  uma quantidade complexa, esta pode ser representada em coordenadas polares pelo modulo da impedância,  $|Z^*|$ , e pela fase  $\varphi$ , ou em coordenadas

cartesianas conforme a expressão (2), onde  $\text{Re}[Z^*]$  e  $\text{Im}[Z^*]$  são as partes real e imaginária da impedância, respectivamente, representadas pelos eixo-x e eixo-y de um plano ortogonal  $e^{j\frac{\pi}{2}} = \sqrt{-1} = e^{j\frac{\pi}{2}} = \cos\frac{\pi}{2} + j\text{sen}\frac{\pi}{2}$ , que expressa uma rotação anti-horária de  $\frac{\pi}{2}$  no mesmo plano.

$$Z^* = \text{Re}[Z^*] + j\text{Im}[Z^*] = Z' + jZ'' \quad (2)$$

Assim, temos que:

$$\text{Re}[Z^*] = Z' = |Z^*|\cos\varphi \quad (3)$$

$$\text{Im}[Z^*] = Z'' = |Z^*|\text{sen}\varphi \quad (4)$$

Onde o ângulo de fase é  $\varphi = \arctg\left(\frac{Z''}{Z'}\right)$  e o módulo é  $|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$ .

Tal plano de representação, chamado de diagrama de Argand, ou plano complexo, é um plano cartesiano usado para representar números complexos geometricamente. Nele, a parte imaginária de um número complexo é representada pela ordenada, e a parte real pela abscissa. Tal plano é apresentado na figura 1.

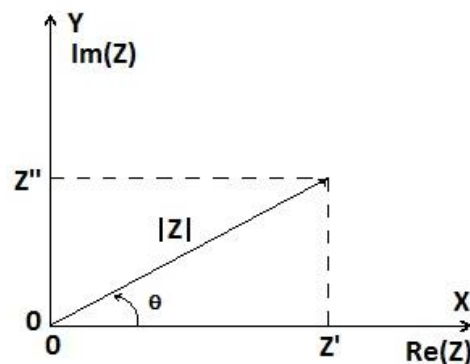


Figura 1: Representação gráfica pelo plano complexo (diagrama de Argand).

Segundo a definição apresentada pela equação (1), quando  $\varphi=0$  a impedância se torna uma quantidade real, assumindo assim um comportamento puramente resistivo,  $Z^*(\omega)=Z'=|Z^*|$ .

Convencionalmente, a espectroscopia de impedância é realizada em função da frequência do sinal ( $f$ ) ou da frequência angular  $\omega$  ( $\omega=2\pi f$ ) em uma faixa determinada segundo os objetivos do estudo, bem como a impedância do sistema a ser analisado. Essas faixas de frequência se diferem em casos de estudos das propriedades específicas do material, em que os valores de frequências utilizados são entre  $10^{-4}$  Hz e  $10^7$  Hz. Já as amplitudes aplicadas são determinadas por testes preliminares sobre a linearidade do sistema segundo o sinal de estímulo aplicado, levando em consideração de que neste tipo de medida não se deseja que o sinal afete qualquer propriedade do material, como por exemplo, a polarização.

Como já foi mencionado anteriormente, existem outras quantidades complexas que se relacionam com a impedância complexa ( $Z^*$ ) e possuem importância segundo o que se deseja analisar na espectroscopia de uma amostra. A seguir, se mostram esses parâmetros:

a- ADMITÂNCIA ( $Y^*$ ): é a primeira quantidade complexa que se relaciona com impedância complexa,  $Z^*$ , e é definida como sendo seu inverso, ou seja,

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + jY'' = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p = G(\omega) + jB(\omega) \quad (5)$$

onde a parte real  $Y'$  é denominada condutância, enquanto a parte imaginária  $Y''$  é conhecida como susceptância. Estas componentes se relacionam diretamente com a condutividade do material de acordo com as expressões (6) e (7):

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{A} Y' = \frac{1}{A} \frac{Z'}{|Z^*|^2} \quad (6)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{1}{A} Y'' = \frac{1}{A} \frac{Z''}{|Z^*|^2} \quad (7)$$

b- MÓDULO ELÉTRICO ( $M^*$ ): é definido como uma quantidade diretamente proporcional à impedância complexa,  $Z^*$ , e se relaciona através da expressão (8), onde  $C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{l}$ , é a capacitância da célula de medida vazia (do vácuo),  $A$  é a área do eletrodo, e  $l$  a distância de separação entre os eletrodos.

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + j M'' \quad (8)$$

c- PERMISSIVIDADE ( $\epsilon^*$ ): quando o campo elétrico que polariza o material é aplicado em modo alternado (ac), os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação do campo. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, originando uma dissipação de energia. Tal efeito é chamado relaxação dielétrica, e a grandeza que quantifica este fenômeno é a permissividade complexa, definida como o inverso do modulo elétrico e podendo ser relacionada com a impedância através da expressão (10).

$$\epsilon^* = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{\omega \epsilon_0 A} = \frac{1}{\omega \epsilon_0 A} \left[ \frac{Z''}{|Z^*|^2} - j \frac{Z'}{|Z^*|^2} \right] \quad (9)$$

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) + \epsilon''(\omega) \quad (10)$$

Assim, todos os quatro formalismos básicos relacionam-se entre si como mostrado na tabela 1, mostrada anteriormente.

Estudos utilizando esta técnica se dão principalmente devido à sua simplicidade e importância em descrever os processos elétricos que ocorrem em um sistema com a aplicação de um sinal alternado 'ac'. A resposta do material à aplicação deste sinal, quando representado em um plano complexo chamado diagrama de Argand, fornece uma sucessão de semicírculos que representam as contribuições (quando houver) das propriedades elétricas devido a efeitos do grão, do contorno de grão e fenômenos interfaciais. Em face de esta especialidade, a técnica de CIS nos permite separar efeitos devido a cada componente (grão, contorno de grão, eletrodos) muito facilmente em amostras policristalinas.

A analogia entre os sinais de impedância de materiais e um modelo eletrônico com o uso de componentes distribuídos adequadamente torna a espectroscopia de impedância uma técnica versátil, possibilitando construir circuitos equivalentes, os quais facilitam o entendimento dos processos de condução e polarização ocorrida durante a aplicação do estímulo elétrico. Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistemas, em particular em cerâmicas, onde é possível associar blocos de circuitos às contribuições de grão e contorno de grão separadamente. Destaca-se, por exemplo, o modelo de Brick-Layer (Macdonald, 1987), bastante utilizado para representar o comportamento

elétrico de materiais cerâmicos. Este modelo, apresentado na figura 2, aproxima a estrutura do material a um conjunto de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos.

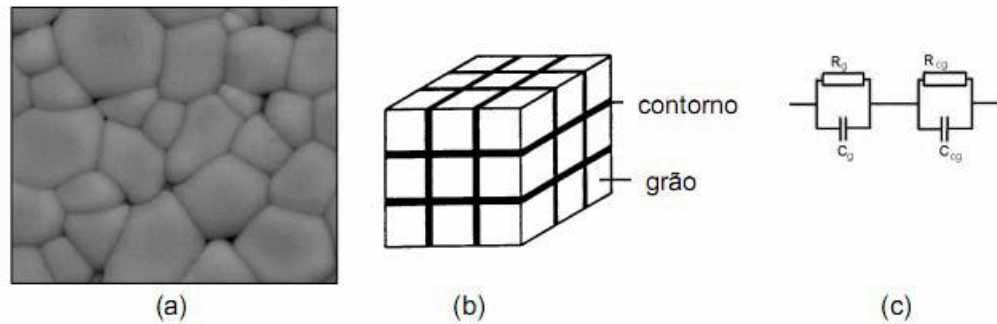


Figura 2: (a) Microestrutura de um corpo cerâmico; (b) representação da microestrutura segundo o modelo de Brick-Layer; (c) Circuito equivalente utilizado para analisar a impedância do sistema, com suas duas contribuições, grão (g) e contornos de grão (cg).

Em um experimento de impedância, a forma mais adequada para analisar os dados experimentais é aproximá-los pela impedância de um circuito elétrico equivalente constituído de resistores e capacitores ideais e, em alguns casos, também de indutores ideais.

Porém, os circuitos contêm elementos que apresentam comportamento muito mais complexo. Estes elementos forçam a abandonar o simples conceito de resistência. Em seu lugar, se usa a impedância, que é um parâmetro mais geral do circuito. Tal como resistência, a impedância é uma medida da capacidade de um circuito para resistir ao fluxo de corrente elétrica. Ao contrário da resistência, a impedância não é limitada pela simplificação propriedades listadas acima.

Assim, considerando a figura 3, que apresenta um circuito RC paralelo submetido a uma tensão elétrica  $V^*(t)=V_0e^{j\omega t}$  entre suas extremidades, a corrente total que atravessa a malha é dividida pelo circuito conforme expresso na relação (11).



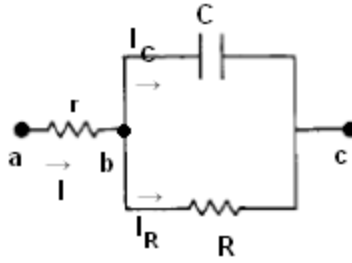


Figura 3: Esquema de um circuito elétrico RC paralelo.

$$I^*(t) = I_R(t) + I_C(t) \quad (11)$$

A impedância no circuito,  $Z^*$ , é uma quantidade complexa, assim, a impedância total do circuito acima é dada por,

$$Z^* = Z_r + Z_{RC}^* \quad (12)$$

Desta forma, obtemos a admitância do circuito para o ramo R e C em paralelo como sendo

$$Y_{RC}^* = \left( \frac{1}{Z_{RC}^*} \right) = \frac{I^*(t)}{V^*(t)} = \frac{1}{R} + j\omega C = \frac{1+j\omega RC}{R} = \frac{1+j\omega\tau}{R} = Y'_{RC} + jY''_{RC} \quad (13)$$

De acordo com a definição da equação (5), e aplicando algumas operações matemáticas, a impedância pode ser obtida segundo a expressão (14),

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} - j \frac{\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2} = Z' + jZ'' \quad (14)$$

onde  $\tau=RC$  é a constante de tempo do circuito. Deste modo, a impedância total no circuito é expressa por,

$$Z^*(\omega) = r + \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} - j\frac{\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2} = Z' + jZ'' \quad (15)$$

Tomando a equação (15), e representando  $Z^*$  como função de  $Z'$  e  $Z''$ , obtém-se a equação (16), que representa a equação de uma circunferência com raio  $R/2$ . Deste modo, a representação dos dados experimentais de impedância no plano complexo fornece um arco semicircular, cujo diâmetro equivale ao valor da resistência elétrica,  $R$ .

$$\left[Z' - \left(r + \frac{R}{2}\right)\right]^2 + [Z'']^2 = \left[\frac{R}{2}\right]^2 \quad (16)$$

Neste semicírculo, cada ponto corresponde a um valor de frequência, e no ponto de máximo, que corresponde à frequência  $\omega_0$ , tem-se a condição:

$$Z' = Z'' = R/2 \quad (17)$$

A condição (17), combinada com a equação (16), resulta na relação (18), onde  $\tau$  é a constante de tempo ou tempo de relaxação e, neste caso,  $\omega_0 = 2\pi f_0$ , sendo  $f_0$  a frequência de relaxação.

$$\omega_0\tau = 1 \quad (18)$$

O pico de alta frequência do semicírculo do espectro de impedância complexa permite obter a frequência de relaxação do material ( $\omega_{m\acute{a}x}$ ), de acordo com a relação (19a), derivando assim uma dependência entre tempo de relaxação e a frequência de relaxação, dada pela equação (19b), onde  $R_b$  e  $C_p$  são a resistência e a capacitância do grão, respectivamente, e  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular.

$$\omega_{m\acute{a}x}\tau = \omega_{m\acute{a}x}R_bC_b = 1 \rightarrow 2\pi f_{m\acute{a}x}R_bC_b$$

$$\rightarrow f_{m\acute{a}x} = \frac{1}{2\pi R_b C_b} \quad (19a)$$

$$\text{e, } \tau = \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x}} \quad (19b)$$

Com a determinação desta frequência e sob a mesma condição (17) é possível calcular através da equação (13) a capacitância  $C$  do circuito, dada pela expressão (20).

$$C = \frac{1}{\omega_0 R} = \frac{1}{2\pi f_0 R} \quad (20)$$

Obtidos os valores dos componentes R e C, o próximo passo é identificar a contribuição de cada região da amostra. Essa identificação é baseada nos valores de capacitância obtidos, como podemos observar na tabela 2 (García-Sanches et al., 2003).

Tabela 2: Valores de capacitância e sua possível interpretação

Capacitância	Fenômeno
$10^{-12}$	Grão
$10^{-11}$	Fase secundária, ou minoritária
$10^{-11} - 10^{-8}$	Contorno de grão
$10^{-10} - 10^{-9}$	Grão ferroelétrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Camada superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface eletrodo amostra
$10^{-4}$	Reações eletroquímicas

## 1.2. Materiais Ferroelétricos: Características e Propriedades

O principal motivo em se estudar os materiais ferroelétricos, vem do grande e crescente interesse do uso destes materiais em aplicações práticas, por suas excelentes propriedades físicas. Dentre as principais aplicações, destacam-se seu uso para desenvolvimento de sensores de radiação infravermelha, capacitores, sensores de pressão, dispositivos de ondas acústicas, entre outras (Uchino, 2000). Os ferroelétricos são materiais dielétricos (ou isolantes), que não conduzem a corrente elétrica, ou seja, não possuem portadores de cargas livres que possam se deslocar pelo material com a aplicação de um campo elétrico externo. Diferentemente dos materiais dielétricos convencionais, nos quais a polarização é uma função linear do campo

elétrico aplicado, os materiais ferroelétricos são caracterizados por possuir uma dependência não linear entre o vetor polarização e o campo elétrico conhecida como curva de histerese, mostrada na figura 4 (Jaffe et al., 1971). Estes materiais exibem dipolos elétricos orientados espontaneamente mesmo sem a aplicação de um campo elétrico externo. Para um material ser considerado ferroelétrico, além de exibir uma polarização espontânea, a polarização deve poder ser reorientada com a inversão do sentido do campo elétrico externo. Desta forma, na fase ferroelétrica a polarização pode ser orientada entre possíveis direções de equilíbrio, e a direção de polarização é controlada pela simetria do cristal (Line & Glass, 1977).

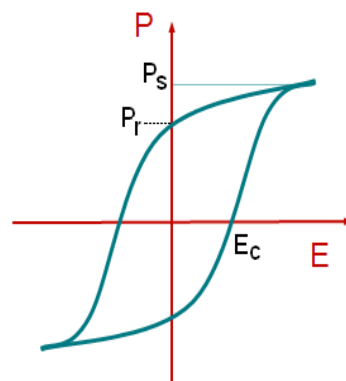


Figura 3: Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica.

Esta polarização ocorre devido ao deslocamento de átomos na estrutura cristalina. Entre as estruturas mais estudadas destacam-se as estruturas perovskitas (Xu, 1991). As perovskitas, que derivam o seu nome do mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) conhecido como perovskita, são estruturas com fórmula química  $\text{ABO}_3$  (figura 5).

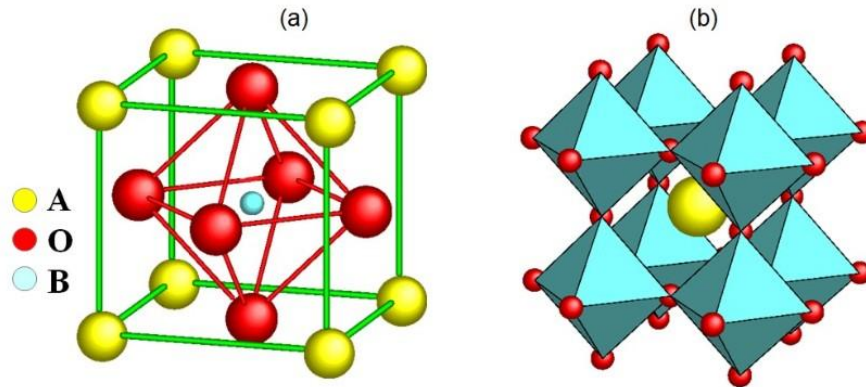


Figura 5 - Célula unitária de uma estrutura perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO<sub>6</sub> (b).

Em geral, são materiais que combinam elementos metálicos com não metálicos, freqüentemente oxigênio, possuindo um arranjo atômico particular. A estrutura perovskita ideal pertence ao grupo espacial cúbico e possui uma estequiometria ABO<sub>3</sub>; onde os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos O são ânions não metálicos, onde A e B são metais mono- ou divalentes e tetra- ou penta-valentes, respectivamente. Neste tipo de estrutura os átomos A situam-se nos vértices da estrutura cúbica, os átomos de oxigênio (O) estão localizados nas faces do cubo formando um octaedro, que contém no seu centro os átomos B (Xu, 1991).

Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, as maiorias das perovskitas (ABO<sub>3</sub>) apresentam distorções com perda de simetria para baixas temperaturas, como resultado de deslocamentos atômicos. Essa redução na simetria da cela unitária é de extrema importância para ferroeletricidade, já que justamente estas distorções provocam um desequilíbrio de cargas que irá proporcionar o fenômeno da ferroeletricidade (Line & Glass, 1977). Muitos compostos ferroelétricos apresentam uma mudança de simetria da cela unitária em função da temperatura como sugere a figura 6 (Guarany, 2004).

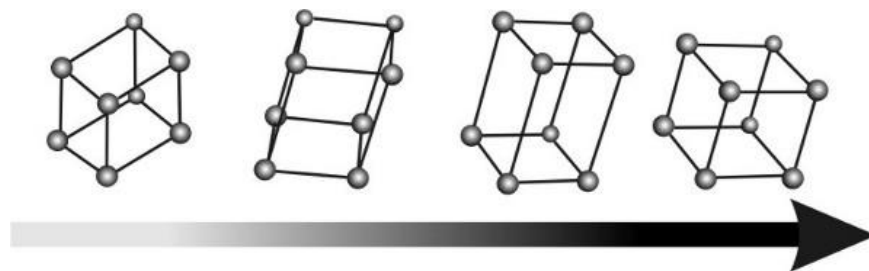


Figura 6: Representação das transições estruturais que ocorrem com a estrutura perovskita com o aumento da temperatura. Da esquerda para direita temos as estruturas: romboédrica, monoclínica, tetragonal e cúbica.

Devido às suas características, estes materiais se tornam fortes candidatos para a construção de dispositivos de memórias ferroelétricas não voláteis, que são comumente denominadas memórias ferroelétricas de acesso aleatório. Estes materiais possuem alta capacidade de armazenamento, sem que haja perda de informações em longo prazo.

No entanto, o fenômeno de polarização ocorre somente abaixo de uma determinada temperatura, denominada temperatura Curie ( $T_C$ ), onde ocorre a transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica. Acima de  $T_C$  o material é centro simétrico e perde suas propriedades ferroelétricas (tornando-se paraelétrico), deixando de apresentar o fenômeno de polarização (Xu, 1991). Outras propriedades estão associadas aos materiais ferroelétricos, as quais possibilitam aumentar a faixa de aplicabilidade desses materiais. Destacam-se entre elas, os fenômenos da piezoelectricidade e piroelectricidade, caracterizados por uma forte variação da polarização em função de uma tensão mecânica aplicada e da temperatura, respectivamente.

## 2. Procedimento Experimental

Cerâmicas ferroelétricas para aplicação em dispositivos piezoeletricos historicamente foram formuladas a partir de certo número de composições e soluções sólidas, incluindo os sistemas  $BaTiO_3$  (BT),  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT),  $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$  (PLZT),  $PbN_2O_6$  (PN),  $NaNbO_3$  (NN) e  $PbTiO_3$  (PT) (Haertling, 1999). O sistema mais importante tem sido o  $BaTiO_3$  (titanato

de bário), que data do início dos anos 1940, mas nas décadas posteriores, em grande parte, foi suplantado pelo PZT e PLZT para aplicações em transdutores eletromecânicos. Isso porque as composições de PZT e PLZT possuem excelentes propriedades físicas, tais como: (1) maior coeficiente de acoplamento eletromecânico que o BaTiO<sub>3</sub>, (2) têm valores mais elevados de T<sub>C</sub>, que permitem altas temperaturas de operação ou a altas temperaturas de processamento durante a fabricação de dispositivos, (3) pode ser facilmente polarizadas, (4) possui uma grande variedade de valores de permissividade dielétrica, (5) são de sinterização relativamente fáceis à temperaturas inferiores ao BaTiO<sub>3</sub> e (6) formam composições de solução sólida com uma grande variedade de componentes, permitindo assim uma ampla gama de aplicações possíveis.

As cerâmicas de PZT quase sempre são usadas com um dopante (ou modificador), formado por outro componente químico para melhorar e otimizar suas propriedades básicas para aplicações específicas (Haertling, 1999). Alguns exemplos desses aditivos incluem doadores como, por exemplo, o Nb<sup>5+</sup> que substitui o Zr<sup>4+</sup> ou La<sup>3+</sup> substituindo o Pb<sup>2+</sup>, para neutralizar a condutividade natural do PZT e, portanto, aumentar a resistividade elétrica dos materiais, em pelo menos, três ordens de magnitude.

A síntese destes materiais é feita por um método bastante comum de preparação de amostras cerâmicas ferroelétricas, chamado método cerâmico convencional (Xu, 1991). Nesta técnica, também conhecida como mistura de óxidos por reação de estado sólido, os óxidos dos compostos desejados para produção da cerâmica são misturados estequiometricamente até obter uma mistura homogênea. Esta mistura então é aquecida a uma determinada temperatura por um período entre 1 a 2 horas; este procedimento é denominado de processo de calcinação. Após a calcinação as partículas obtidas são conduzidas a um moinho de bolas de alumina e/ou zircônia, onde são trituradas com o atrito das bolas. O período de moagem pode variar, conduzindo à partículas com tamanhos inferiores a 1µm. A contaminação da amostra durante o processo de moagem é inevitável, porém quase sempre o índice de contaminação fica dentro de valores toleráveis para evitar qualquer degradação das propriedades piezoelétricas e ferroelétricas.

O formato das partículas, distribuição do tamanho de partículas e uniformidade composicional são fatores importantes para se obter reprodutibilidade das propriedades piezoelétricas.

Neste trabalho, as amostras cerâmicas ferroelétricas de composição nominal  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10})_{1-x/4}\text{O}_3$ , onde  $x = 7$  e  $8$  at.% de La (nomeadas como PLZT 7/90/10 e PLZT 8/90/10, respectivamente) foram preparadas pelo método cerâmico convencional. A mistura estequiométrica de pós de alta pureza, tais como  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , foi calcinada em atmosfera de ar por 1 hora. Os pós calcinados foram moídos e conformados em discos por prensagem a frio e sinterizadas em ar a  $1250^\circ\text{C}$ . A análise estrutural foi feita através da técnica de difração de raios-x, usando um difractômetro D-5000 (Bruker AXS), com radiação  $\text{CuK}\alpha$  e um passo de varredura de  $0.02$  graus. Os eletrodos foram fabricados em faces paralelas das amostras usando pasta de prata, por um tratamento térmico a  $590^\circ\text{C}$ . As propriedades dielétricas foram obtidas usando uma ponte LCR, Agilent 4284A Precision LCR Meter, em uma faixa de temperatura e frequência de  $30\text{--}500^\circ\text{C}$  e  $100\text{ Hz--}1\text{ MHz}$ , respectivamente.

### 3. Resultados e discussão

A figura 7 apresenta os resultados obtidos da difração de raios-x. O difratograma confirma uma estrutura perovskita com fase anti-ferroelétrica (ortorrômbica) (Pbam) para as composições estudadas. O resultado obtido está em concordância com o diagrama de fases do sistema PLZT (Xu, 1991).

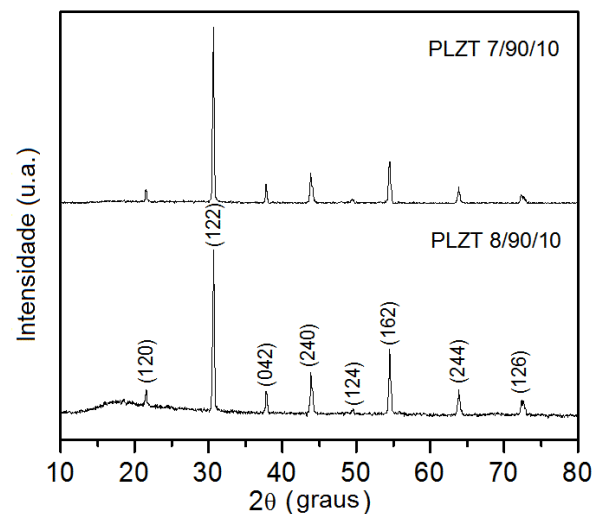


Figura 7: Diagrama de difração de raio-X a temperatura ambiente para as amostras PLZT 7/90/10 e PLZT 8/90/10.



As figuras 8 e 9 mostram a dependência com a temperatura das partes real ( $\epsilon'$ ) e imaginária ( $\epsilon''$ ) da permissividade dielétrica, obtidas para várias frequências, para as séries composicionais PLZT 7/90/10 e PLZT 8/90/10.

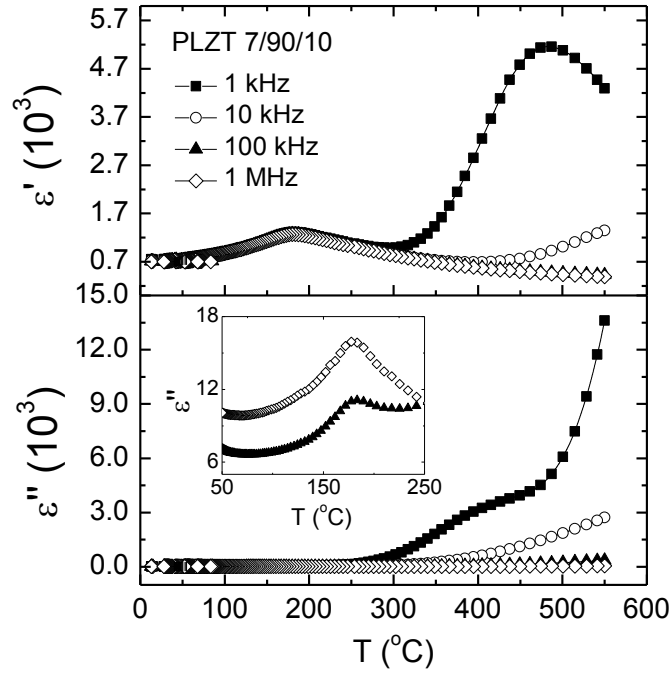


Figura 8: Dependência da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ) com a temperatura, obtidas para varias frequências, para a composicao PLZT 7/90/10.

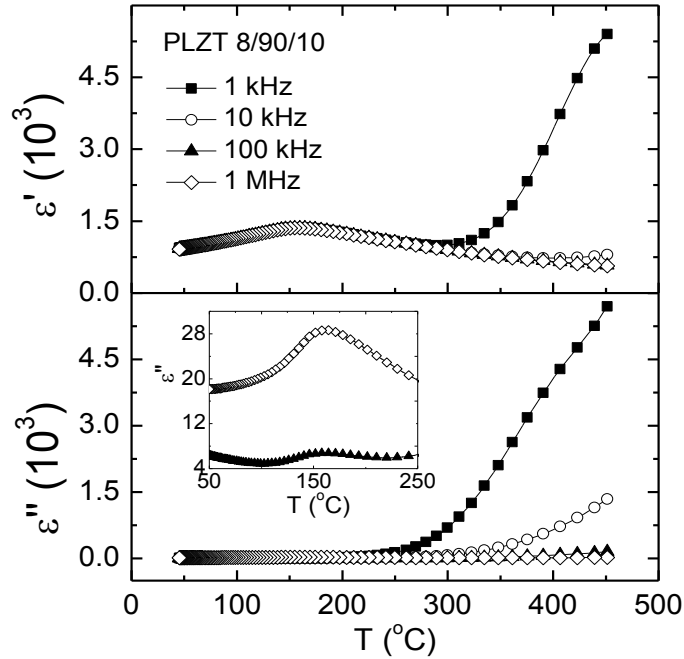


Figura 9: Dependência da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ) com a temperatura, obtidas para varias frequências, para a composicao PLZT 8/90/10.

Como pode ser observado, a temperatura correspondente ao máximo da permissividade dielétrica real ( $T_m$ ), para as composições estudadas, mostrou-se independente da frequência, para toda a faixa de frequência analisada. Ao mesmo tempo, é importante ressaltar que a  $T_m$  e  $T_{\epsilon''_{\max}}$  são fortemente dependentes do conteúdo de lantânio. O valor máximo do fator de perdas ( $\epsilon''_{\max}$ ) foi obtido para uma temperatura ( $T_{\epsilon''_{\max}}$ ) próxima ao observado para a permissividade dielétrica real ( $T_m$ ), como esperado para uma transição de fases 'normal'. Por outro lado, as figuras 10a e 10b mostram as curvas de histerese ferroelétrica obtidas para as composições de PLZT 7/90/10 e PLZT 8/90/10 estudadas, à temperatura ambiente. Como se pode observar, uma curva estreita, característica de um 'slim loop', foi obtida para ambas as composições de PLZT estudadas, mesmo com um elevado campo elétrico aplicado. Já para a amostra com maior conteúdo de lantânio o resultado revela indícios de um comportamento típico de um material antiferroelétrico, conforme esperado para essas composições (Haertling, 1999).

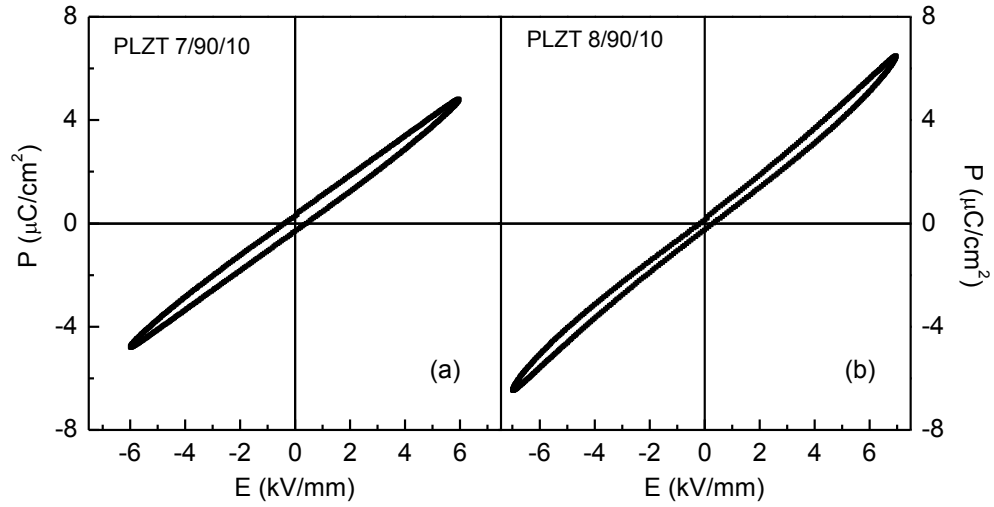


Figura 10: Curva de histerese para as composições PLZT 7/90/10 (a) e PLZT 8/90/10 (b), à temperatura ambiente.

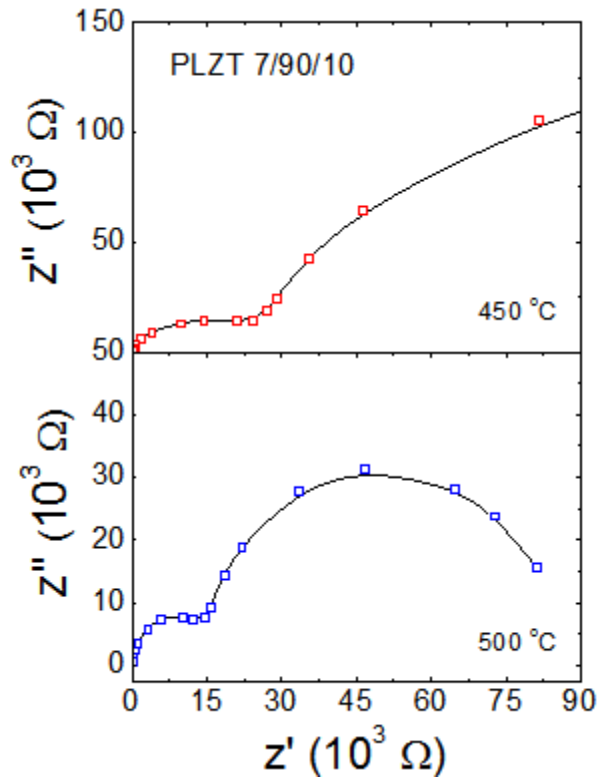


Figura 12: Diagrama de impedância complexa para a composição PLZT 7/90/10, para duas temperaturas selecionadas.

Por outro lado, a figura 12 mostra o diagrama de impedância complexa para a composição PLZT 7/90/10, para duas temperaturas selecionadas acima da temperatura de transição de fases ( $T_m$ ). Como pode ser observado, os resultados obtidos das análises de espectroscopia de impedância revelam a existência de dois semicírculos, que são fortemente dependentes da frequência do campo aplicado, e podem ser associados aos efeitos relacionados a efeitos de grão e contorno de grão.

O uso de instrumentos de espectroscopia de impedância que cobrem as frequências desde milihertz (mHz) até megahertz (MHz) oferece a possibilidade de uma caracterização geral da eletro-cerâmica analisada e, em particular, a caracterização da sua microestrutura. O conceito de microestrutura é, obviamente, fundamental para a o material analisado, mas a ligação entre a microestrutura e propriedades elétricas nem sempre é óbvia ou simples. Por exemplo, a partir de um exame microscópico da textura da cerâmica, normalmente não é possível pré-dizer se as propriedades elétricas dos contornos de grão são semelhantes ou significativamente diferentes daquelas dos grãos individuais. Isso pode depender de se as propriedades elétricas são intrínsecas ao material e são insensíveis às pequenas variações na estrutura e composição, ou se as propriedades são extrínsecas, uma vez que poderia variar drasticamente se as impurezas estiverem presentes. No primeiro caso, grãos e contornos de grão podem ser indistinguíveis eletricamente, enquanto no segundo as suas propriedades podem variar muito, especialmente se, como muitas vezes acontece, há segregação de impurezas nos contornos de grão. A grande força da espectroscopia de impedância é que, com a análise adequada de dados, muitas vezes, é possível caracterizar as diferentes regiões eletricamente ativas em um material, tanto qualitativas, através da demonstração de sua existência, quanto quantitativamente, medindo suas propriedades elétricas individuais.

Esta técnica (CIS) nos permite separar as componentes reais e imaginárias dos parâmetros elétricos e, fornece uma verdadeira imagem das propriedades do material. As figuras 13(a)-13(d) mostram os espectros de impedância complexa medidos a diferentes temperaturas, incluindo temperaturas mais baixas, para a composição PLZT 7/90/10. O efeito da temperatura na impedância do material é claramente visível com aumento da temperatura. O espectro de impedância é caracterizado pelo aparecimento de arcos semicirculares, cujo padrão de evolução muda com aumento da temperatura. Os arcos semicirculares nos fornecem informações

importantes sobre o comportamento elétrico do material sob investigação, e essas informações permitem identificar os tipos de processos que estão ocorrendo dentro da amostra analisada e sua correlação com a sua microestrutura, quando modeladas em termos de circuitos equivalentes. A cada arco semicircular no modelo de impedância, pode ser atribuído a uma combinação em paralelo de resistência e capacitância (Macdonald, 1987).

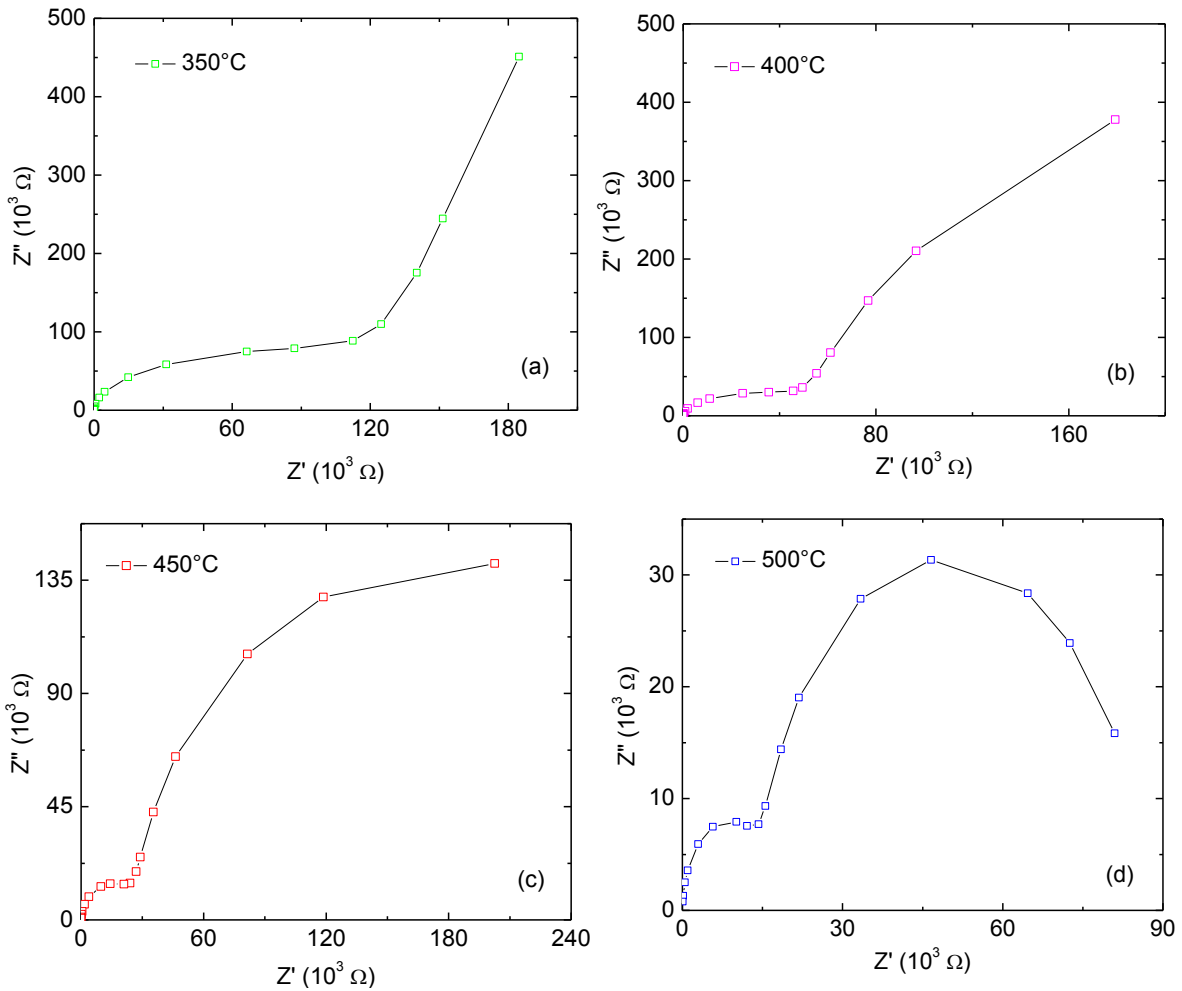


Figura 13: Representação da impedância no plano complexo em função da temperatura; (i) 350°C, (ii) 400°C, (iii) 450°C, (iv) 500°C

A Figura 14 apresenta a sobreposição dos arcos para as diferentes temperaturas analisadas nas figuras 13(a)-13(d). Observa-se claramente que com o aumento da temperatura, os arcos se tornam progressivamente semicirculares, favorecendo o aparecimento de um segundo arco para mais baixas frequências. A presença de dois arcos semicirculares indica a que os processos elétricos no material referem-se basicamente à contribuição do grão, e do contorno de grão, indicando atividades inter-granulares dentro da amostra com contribuições definidas, destas regiões. Além disso, pode-se observar que os diâmetros destes semicírculos se aproximam da origem do plano complexo, indicando uma diminuição do comportamento resistivo da amostra com a temperatura.

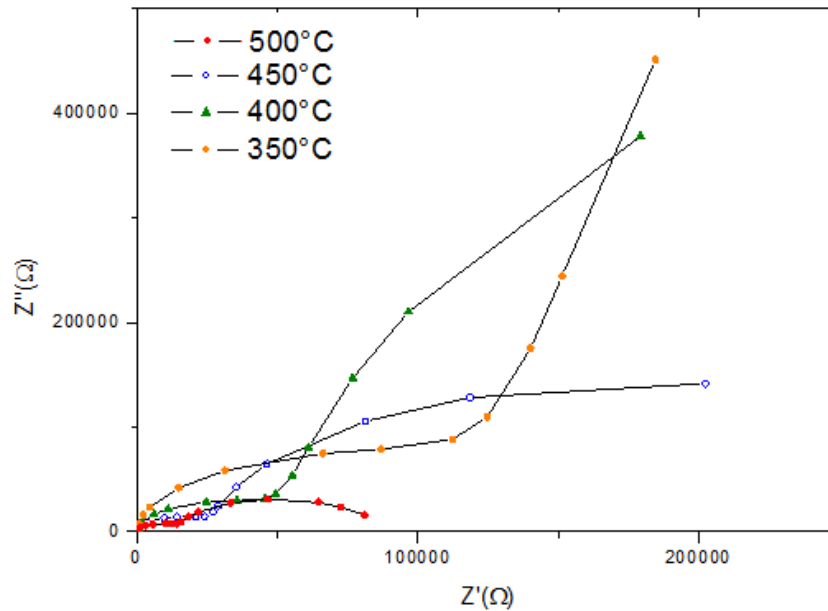


Figura 14: Comportamento do arco de impedância com o aumento da temperatura.

Estes tipos de fenômenos elétricos no material podem ser modelados em termos de circuitos elétricos equivalentes de acordo com o modelo Brick Layer, composto de uma combinação de séries de dois circuitos RC paralelos, atribuídos aos efeitos de grão e de contorno de grão. Os valores de resistência nas diferentes temperaturas podem ser estimados através do espectro de impedância. A diminuição da resistência no contorno de grão com o aumento da temperatura sugere a redução das barreiras à mobilidade de transportadores de carga, auxiliando

na condução elétrica para altas temperaturas (Brahma & Choundary, 2005). A partir dos resultados obtidos, uma análise detalhada a respeito do mecanismo de condução envolvido em cada processo pode ser realizada considerando os parâmetros característicos da condução presente nestes sistemas (energia de ativação, tempo de relaxação, entre outros). Este procedimento está sendo realizado atualmente e será apresentado em trabalhos futuros.

#### 4. Conclusões

A transição de fases e as propriedades elétricas do sistema PLZT  $x/90/10$  (com  $x = 7$  e 8 at.% de La) foram investigadas. Os parâmetros dielétricos foram encontrados e uma transição de fase termodinâmica foi avaliada. As propriedades ferroelétricas (P-E) mostraram uma curva estreita, mesmo com um elevado campo elétrico aplicado, típico do comportamento antiferroelétrico. Os resultados dos espectros de impedância indicam que as propriedades elétricas do material são fortemente dependentes da temperatura e têm uma boa correlação com a microestrutura da amostra analisada, isto é, a presença de grão, contorno de grão características em diferentes faixas de temperaturas. Os resultados obtidos revelam que a técnica de espectroscopia de impedância é uma excelente ferramenta para a caracterização destes materiais, pois fornece informações acerca da estrutura do material e de fenômenos relacionados com cada região do material, fornecendo parâmetros próprios de cada um.

#### 5. Referências bibliográficas

BRAHMA, S.; CHOUDHARY, R.N.P.; THAKUR, A.K.; AC impedance analysis of  $\text{LaLiMo}_2\text{O}_8$ , *Electroceramics Physica B* 355 (2005) 188-201.

GARCÍA-SÁNCHEZ, M.F.; M'PEKO, J.C. ; RUIZ-SALVADOR, A.R.; RODRÍGUES-GATTORNO, G.; ECHEVARRÍA, Y.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, F.; DELGADO, A. An Elementary Picture of the Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis. *Journal of Chemical Education*, v. 80, p. 1062-1073, 2003.

- GUARANY, C.A.; Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais), UNESP, 2004.
- HAERTLING, G.H.; J. Am. Ceram. Soc. **82**, 797 (1999).
- JAFFE, B., COOK, W.R.; JAFFE, H. Piezoelectric Ceramics, Ed. Academic Press, London-New York (1971).
- LINES, M.; GLASS, A. Principles and applications on ferroelectric and related materials, Clarendon Press, Oxford (1977).
- MACDONALD, J.R; Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Material and Systems, John Wiley & Sons, Canadá (1987).
- MACDONALD, J.R; Impedance Spectroscopy, Annals of Biomedical Engineering, Vol. 20, pp. 289-305 (1992).
- RAO, C.N; Espectroscopia ultravioleta y visible, Tradução: Fernando Castano Almendral, Madrid: Alhanbra, 1970.
- SAWYER, R.A; Experimental Spectroscopy (2<sup>a</sup> ed.), Prentice-Hall, New York, (1951).
- SALA, O; Fundamentos de espectroscopia Raman e no Infravermelho, Ed. UNESP (1926).
- UCHINO, K. Ferroelectric Devices, Marcell Dekker Inc., New York (2000).
- WEST, A.R; SINCLAIR, D.C; HIROSE, N. Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy. Journal of Electroceramics 1:1, p. 65-71, 1997
- XU, Y; Ferroelectric Materials and Their Applications, Ed. Elsevier Science, New York (1991).