



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

Determinação das propriedades estruturais em cerâmicas ferroelétricas relaxoras do sistema titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio ((PbLa)(ZrTi)O₃) através do refinamento de seus perfis de difração.

Azevedo, D. H. M.^{(1)*}, Botero, E. R.⁽¹⁾ and Garcia, D.⁽²⁾

(1) Grupo de Óptica Aplicada (GOA), Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas (FACET), Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), Rodovia Dourados Itahum, km 12, CEP 79.804-970, Dourados-MS.

(2) Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (GCFerr), Departamento de Física (DF), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Rodovia Washington Luiz (SP 310), km 235, CEP 13.565-905, São Carlos-SP.

RESUMO - Neste trabalho foi realizada análises de algumas propriedades estruturais, tais como: o tipo de estrutura, os parâmetros de rede e o volume das celas unitárias de cerâmicas de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT, nas porcentagens molares fixas de Zr/Ti = 65/35, e de La/Pb, variáveis = 05/95, 08/92, 09/91 e 10/90) tendo como objetivo descrever a relação estrutura/propriedade de materiais ferroelétricos relaxores. As análises foram feitas através do refinamento estrutural dos perfis de difração obtidos em um difratômetro convencional (difração de raios-X) e dos perfis de difração em alta resolução obtidos por luz Síncrotron, todos obtidos à temperatura ambiente. Os refinamentos estruturais foram feitos no programa WinPLOTR (FullProf) utilizando o método de Rietveld. Com isso, descrevemos as características estruturais à luz das propriedades relaxoras dos materiais do sistema PLZT, em função da concentração molar de óxido de lantânio. Mostrando que, mais do que pela simetria ou grau de distorção da fase centrossimétrica, há uma relação aparente entre a concentração molar de lantânio com as propriedades estruturais desses sistemas

relaxores. Além disso, com o protocolo de refinamento utilizado, obtivemos índices de refinamento melhores do que os do caso tradicional, o qual considera o material relaxor com uma única simetria cristalina, mostrando uma maior concordância entre os resultados experimentais e os calculados.

PALAVRAS-CHAVE: PLZT; Refinamento Estrutural; LNLS.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Materiais ferroelétricos

Os cristais são classificados de acordo com a sua estrutura cristalina baseado na simetria dos átomos em centrossimétricos e não-centrossimétricos. Estes dois grupos compõem as 32 classes estruturais de cristais. Nesse critério, esse grupo pode ser dividido em: 11 centrossimétricos e 21 não-centrossimétricos.

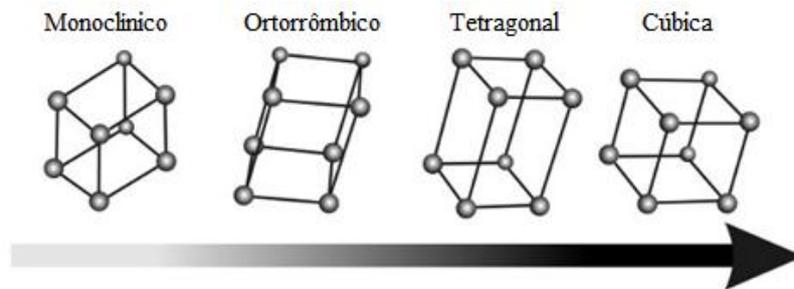
Entre os cristais não-centrossimétricos, 20 classes exibem a piezoelectricidade. Um material piezoelétrico é aquele que apresenta uma variação em sua polarização elétrica quando submetido a uma tensão mecânica externa. Reciprocamente, se um campo elétrico é aplicado ao cristal produzirá uma deformação elástica, chamado de efeito piezoeletrico inverso. Cristais piezoeletricos apresentam uma relação linear entre o estímulo aplicado e a resposta apresentada.

Dessas 20 classes, 10 são piroelétricas, os quais possuem polarização espontânea em um determinado intervalo de temperatura. Nesses materiais uma variação térmica pode alterar a polarização macroscópica, tanto por meio de mudanças nos parâmetros de rede, quanto por redefinição do emparelhamento dos dipolos em decorrência das vibrações térmicas [1-9].

Uma subclasse dos materiais piroelétricos são os materiais ferroelétricos. Esses apresentam dipolo elétrico mesmo na ausência de campo elétrico externo, tal como os piroelétricos, com a particularidade desse dipolo ser reversível sob a aplicação de um campo elétrico externo [2]. Dependendo de sua organização estrutural é possível encontrar materiais ferroelétricos com estruturas tungstênio bronze, pirocloro, de camadas e perovskita. Essa última pode apresentar as seguintes simetrias: cúbica ($P m - 3 m$), monoclinica ($C m 1$), ortorrômbica ($P m m m$), tetragonal ($P 4 m m$) ou romboédrica ($R 3 m$ e $R 3 m R$) [1].

Tais mudanças orientacionais do eixo polar típicas de materiais ferroelétricos, tanto como uma função da temperatura, quanto uma função de um campo elétrico externo podem ser de duas formas: do tipo ordem-desordem ou displaciva, na qual é acompanhada por uma mudança geométrica da simetria cristalina do material. Para um caso específico de um material ferroelétrico típico como o: CaTiO_3 , a evolução da simetria cristalina dos ferroelétricos com a temperatura ocorre em uma ordem como sugerido na Figura 1 [1,3].

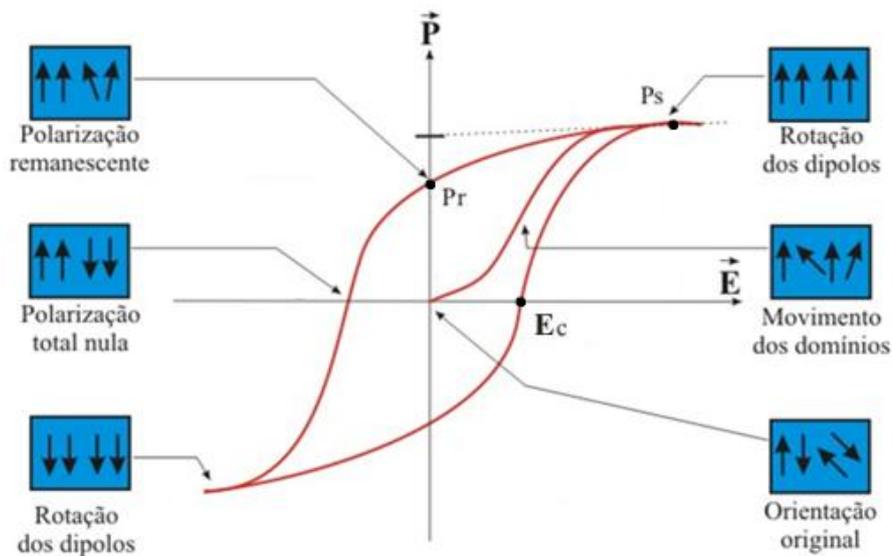
Figura 1. Esboço das transições estruturais que ocorrem com o aumento da temperatura para o sistema CaTiO_3 .



Fonte: ferroeletricos.com. Acessado em 06/20012.

A curva característica que representa um material ferroelétrico é conhecida como histerese ferroelétrica, que é um ciclo da polarização em função do campo elétrico externo, como exemplificado na Figura 2. As grandezas características do ciclo de histerese ferroelétrica são compreendidas por: polarização de saturação (P_s); a polarização remanescente (P_r), que persiste na ausência de campo elétrico externo; e campo coercivo (E_c), campo elétrico externo necessário para reorientar uma fração dos domínios ferroelétricos, tal que a polarização macroscópica seja nula. A aplicação de um campo superior ao campo coercivo reverte, pois, o sentido da polarização do material [2,5-7,9].

Figura 2. Representação de um ciclo de histerese ferroelétrica.



Fonte: ferroeletricos.com. Acessado em 06/20012.

Na evolução térmica do diagrama de histerese, nota-se a redução da polarização remanescente, da polarização de saturação e do campo coercivo com o aumento da temperatura. Tal curva deixa de existir para temperaturas superiores à transição de fase ferroelétrica-paraelétrica, cuja temperatura característica é conhecida como temperatura de Curie. Essa temperatura marca a evolução estrutural de uma simétrica não-centrossimétrica, essencial para a existência da polarização em ferroelétricos, para uma simetria centrossimétrica, típica da estrutura de um material paraelétrico, como visto na Figura 1. Para o comportamento da polarização remanescente versus temperatura os aspectos que merecem destaque são:

- Se a polarização apresentar uma descontinuidade em T_C , a transição (entre as fases ferroelétrica e paraelétrica) é conhecida como de primeira ordem. Caso a polarização não apresente descontinuidade tem-se então uma transição de segunda ordem (ou superior) [1,5-7];
- Na transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, a constante dielétrica apresenta uma singularidade em T_C . Nesse caso, diz-se que as interações dipolares, sendo de longo alcance, e o comprimento de correlação tendendo a infinito quando se aproxima de T_C , semelhante a mecanismos de ressonância, o que leva a uma elevada resposta com pequenos estímulos elétricos [1,5-7].

Uma subclasse dos materiais ferroelétricos, designada quanto à ordem da transição, é conhecida como relaxor. Materiais ferroelétricos relaxores (FR) são materiais que possuem como principal característica uma transição de 2ª ordem, embora diferente dos ferroelétricos normais. Nos FR a polarização remanescente decai suavemente ao longo de uma ampla faixa de temperatura, e a singularidade na constante dielétrica associada à transição de fase se apresenta bem larga, sem um pico pronunciado. Também, a temperatura de máximo da constante dielétrica desloca-se para temperaturas maiores com o aumento da frequência do campo elétrico de medida. Nos FR não é possível definir uma temperatura de Curie, quando necessário, fala-se então em região de Curie [1,5-7].

Os modelos propostos para explicar o comportamento dos ferroelétricos relaxores evoluíram ao longo dos tempos, mas ainda continuam inconclusivos. Algumas considerações sobre a natureza microscópica dos FR, consideradas responsáveis pelo seu comportamento macroscópico, são baseadas no surgimento e evolução volumétrica de nano regiões polares (NP), que são regiões de polarização não nula com dimensões nanométricas. Alguns modelos sobre NP são apresentados a seguir [9]:

- **O modelo de flutuação composicional**, proposto por Smolenskii e Isupov, considera que as NP possuem diferentes composições químicas e, portanto, possuem temperaturas de transição (T_C) distintas (distribuídas simetricamente em torno de um valor médio), tal que, no resfriamento, as transições de fase ferroelétricas locais ocorrem nas regiões onde T_C é maior, enquanto que as outras partes do cristal permanecem na fase paraelétrica. Para este modelo, o número de NP que contribuem para o processo de relaxação é fortemente dependente da temperatura [5-7].
- **O modelo da superparaelectricidade**, proposto por Cross, é um modelo baseado nas ideias do modelo de flutuação composicional, porém com analogias ao superparamagnetismo, de modo que uma transição de fase difusa seria o reflexo também da distribuição volumétrica estatística dos NP, e não somente de seus diferentes valores de T_C . Por este modelo, o vetor polarização dos NP possui mobilidade em função do volume. Assim, a uma temperatura fixa, somente os NP de menor volume responderiam aos campos elétricos de prova de baixa intensidade. Além disso, em temperaturas suficientemente altas, a direção do vetor polarização dos NP variaria livremente, fazendo com que o

material se comportasse, macroscopicamente, como um material paraelétrico, o que nem sempre é observado [5-7];

- **O modelo de vidros de spin, ou “spin-glass”**, é uma extensão do modelo de superparaeletricidade, já que explica o comportamento dos materiais a mais relativamente altas temperaturas. Este modelo considera que os NP possuem interação de curto alcance, de modo que somente a temperaturas abaixo da de “freezing”, é que o vetor polarização dos NP seria congelado, formando um estado não-ergódico. A consideração que o comportamento relaxor é uma resposta da interação de curto alcance entre os NP, como também considerado no modelo de superparaeletricidade, difere do modelo de flutuações composicionais proposto por Isupov e Smolenski [5-7]; e
- **O modelo de campos aleatórios**, proposto por Westphal, Kleemann e Glinchuk, considera que somente NP de baixa simetria podem ser formadas, já que a presença de campos elétricos aleatórios, originados da heterogeneidade química dos sítios cristalinos em FR, inibe a formação espontânea de macrodomínios. Desse modo, no material FR as interações de curto-alcance entre os NP são sempre frustradas devido à presença destes campos aleatórios [5-7].

1.2. O sistema ferroelétrico relaxor PLZT

O sistema PZT é uma liga de chumbo associada a uma composição variável de zircônio e titânio, sendo um dos ferroelétricos mais estudados desde 1952, quando foi descoberto. O primeiro diagrama de fase desse material foi publicado por Jaffe em 1971 [1,5-7].

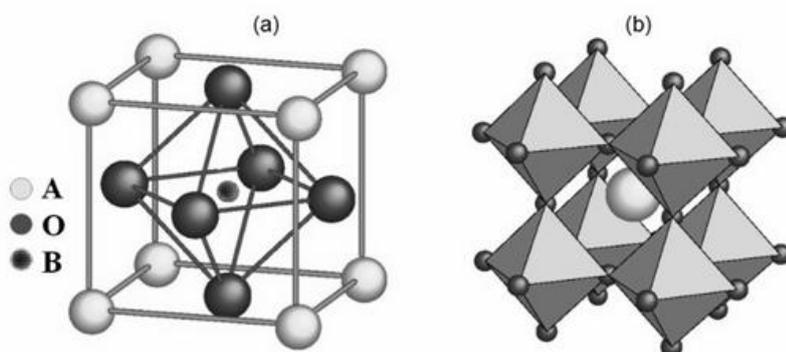
Mesmo tendo propriedades revolucionárias para a época, a necessidade de materiais com propriedades mais aprimoradas fez com que a dopagem, ou modificação do sistema PZT, se tornasse foco de estudos anos mais tarde de sua descoberta. Pela literatura, sabe-se que determinados acréscimos de íons de lantânio ao titanato zirconato de chumbo (PLZT) modifica suas propriedades, e principalmente favorece a transparência na classe de materiais ferroelétricos. Apesar do fato do PZT ser ferroelétrico, com estruturas tetragonal (F_T) e/ou romboédrica (F_R), (em todo

diagrama de fase) a alta transparência óptica do PLZT é devido à sua estrutura cúbica paraelétrica.

Sob a ótica estrutural, o sistema PLZT, assim como o PZT, apresenta um arranjo relativamente simples, cuja família pode ser genericamente representada pela fórmula ABO_3 [1,5-7]. A descrição da estrutura do PLZT é similar à do mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$), conhecido como perovskita. Na estrutura perovskita ideal os átomos nos sítios A e B são cátions metálicos e os átomos no sítio O são ânions não metálicos. Os átomos no sítio A podem ser monovalentes, bivalentes ou trivalentes e os átomos no sítio B trivalentes, tetravalentes ou pentavalentes [1,2,5-7]. Em ferroelétricos tradicionais, os sítios A são tipicamente ocupados por átomos de Pb, Ba, Ca, Sr, La, enquanto no sítio B pode-se ter Ti, Nb, Mg, Ta, Zr, e no sítio O está contido os átomos de oxigênio. A Figura 3b mostra a estrutura do ponto de vista do cátion B que ilustra unidades de octaedros (BO_6) compartilhando os vértices. A configuração da Figura 3a ilustra o esqueleto estável da estrutura perovskita, permitindo uma análise de longo alcance da interação dos átomos que compõem a rede cristalina [1,5-7].

O cátion A é o maior dos dois cátions e ocupa a posição central sendo rodeado por 12 átomos de oxigênio, numa coordenação dodecaédrica. Cada átomo B está rodeado por 6 átomos de oxigênio e oito cátions A [3].

Figura 3. Célula de uma estrutura perovskita (a) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b).



Fonte: ferroeletricos.com. Acessado em 06/20012.

Para se obter uma estrutura perovskita, o primeiro pré-requisito é a existência de um arranjo BO_6 estável, o segundo é que o cátion A tenha um tamanho adequado a ocupar o interstício gerado pelos octaedros. Por ser uma estrutura entre cátions e ânions,

a responsável pela estabilidade dessas estruturas é a energia eletrostática, atingida quando os cátions ocupam posições do octaedro unidas pelos vértices. Se o cátion A for grande demais, o comprimento de enlace B-O não pode ser otimizado gerando arranjos concorrentes ou até mesmo "destruindo" a estrutura [3].

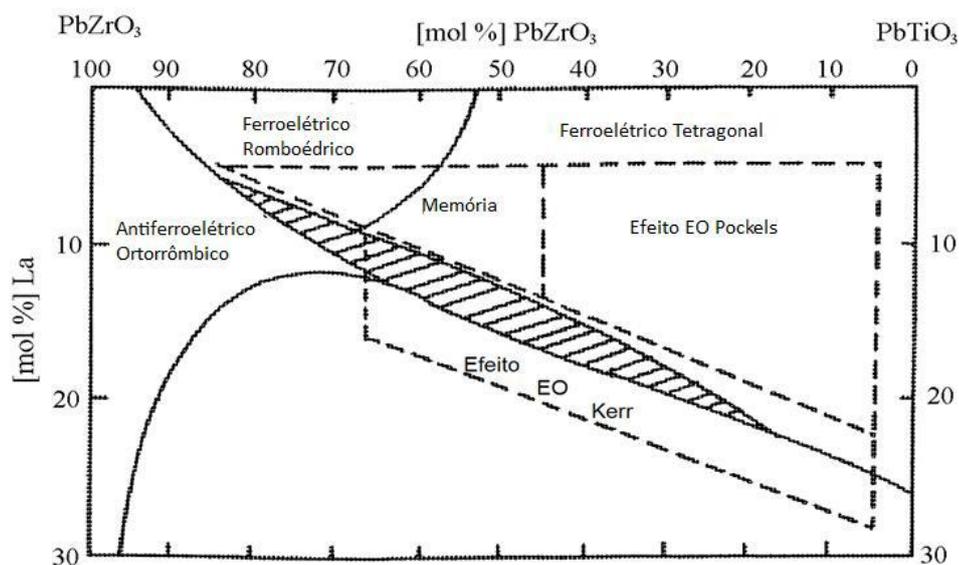
Com a finalidade de estimar os limites toleráveis dos tamanhos dos cátions que formam a estrutura perovskita, Goldschmidt definiu o fator de tolerância (t). Considerando que na estrutura ideal os átomos se tocam, o fator de tolerância é calculado, então, a partir das distâncias interatômicas A-O e B-O, onde corresponde aos parâmetros de célula unitária cúbica [10].

Devido a sua geometria, a estrutura cúbica ideal possui $t=1$. Sendo assim, o fator de tolerância mede o quanto uma estrutura desvia-se da estrutura cúbica ideal. Na prática, as estruturas que possuem um fator de tolerância entre $0,95 < t < 1,0$ ainda podem ser consideradas como cúbicas. Enquanto aquelas que apresentam um baixo valor de tolerância são levemente distorcidas, mas não são ferroelétricas, e as que exibem $t > 1$ tendem a ser geralmente ferroelétricas. No caso $t < 1$ o enlace B-O fica sob compressão e o enlace A-O sob tensão. Para aliviar esta tensão da estrutura os octaedros devem sofrer uma distorção abaixando a simetria da cela unitária. Por outro lado se $t > 1$ coloca-se o enlace B-O sob tensão e o enlace A-O sob compressão e mais uma vez a estrutura deve diminuir sua simetria para aliviar a tensão [10].

Desde a descoberta, cerâmicas do sistema zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) tem sido extensivamente estudadas, tal que para esse sistema um diagrama de fases foi elaborado à temperatura ambiente, no início da década de 70 por Haertling [1], como visto na Figura 4. É possível notar que a proporção das fases, é uma função tanto da concentração de La, quanto da razão PZ/PT. Em concentrações de lantânio no limite entre 5% e 25% em mol, observa-se a transformação de um estado ferroelétrico normal para um estado ferroelétrico relaxor.

Convém salientar alguns pontos relevantes sobre o diagrama de fases: existe uma completa solução sólida entre os componentes PbZrO_3 e PbTiO_3 , porém somente para concentrações de La até 30%; pequenas alterações nas concentrações de La causam mudanças significativas na estabilidade de fases cristalinas [2].

Figura 4. Diagrama de fases do sistema PZT/PLZT, à temperatura ambiente [2].



Fonte: Botero, E. R., Tese pós-graduação, 2010.

Outras propriedades causadas pela mudança na concentração de La nas cerâmicas podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Diferenças nas propriedades das cerâmicas de PLZT em função da modificação com lantânio.

PLZTX/65/35 (X = % em mol de La)	Propriedades	Referências
0	A constante dielétrica mostra uma pequena dispersão, com frequência de até 10^5 Hz, após esta frequência, diminui bruscamente este valor. Em contraste, na região de baixa frequência a perda tangencial aumenta o valor.	[11]
4	Exibe um comportamento ferroelétrico "rígido" com a T_c de 200 °C.	[12]
5	Comporta-se como um material ferroelétrico espontâneo à temperatura ambiente.	[13]
6,5	Os campos dielétricos aumentam muito acentuadamente com a diminuição da temperatura e quase satura em baixas temperaturas. A dependência de temperatura é linear com a constante dielétrica. Mudança de	[14, 15]

	polarização exposta à um campo elétrico forte.	
8	A polarização reversa torna-se maior com o aumento da temperatura e do campo aplicado. Mudança de polarização exposta à um campo elétrico forte.	[11, 16]
9	Extremamente sensível a perturbações externas. Mudança de polarização exposta à um campo elétrico forte.	[12]
9,5	Mudança de polarização exposta à um campo elétrico forte. Exibe uma transição difusa dependente da frequência de fase ferroelétrica-paraelétrica em seu complexo de permissividade dielétrica.	[17- 19]

Desde a obtenção de transparência no PLZT, outras matrizes, inclusive de diferentes estruturas cristalinas, têm sido estudadas. A dopagem com outros íons nas cerâmicas de PLZT foi uma maneira de manter a transparência do material e obter outras propriedades. A Tabela 2 reúne algumas propriedades de diferentes íons dopados nas cerâmicas de PLZT. Em muitos casos, algumas propriedades como o grau de transparência (avaliados a partir dos valores da transmissão ótica) e os valores dos coeficientes eletro-óticos são similares ou mesmo superiores aos do PLZT.

Tabela 2. Diferenças nas propriedades das cerâmicas de PLZT em função da dopagem de íons metálicos.

PLZT dopado com	Propriedades	Referência
Mn	Efeito ferroelétrico dependente da frequência (dependência do tipo Rayleigh); Polarização não instantânea.	[20]
Fe	Efeito ferroelétrico dependente da frequência (dependência do tipo Rayleigh); Polarização não instantânea.	[20,21,22, 23]
Er	Resistência térmica, mecânica e quimicamente estável.	[24]
Sm	Diminuição da constante dielétrica com aumento de Samarium.	[25]
Cs	Diminuição da constante dielétrica e da tangente de perda em função da frequência.	[26]
Bi	Constante dielétrica e tangente de perda são	[27,28,29]

	independente da frequência, diminuição da resistividade elétrica.	
Al	Condutividade dependente da temperatura e diminuição da permissividade.	[30,31]
Li	Aumento da constante dielétrica máxima em função da temperatura e frequência, decréscimo da tangente de perda em função da temperatura.	[32]
Na	Pouca variação da constante dielétrica e decréscimo da tangente de perda em função da frequência.	[33]
Sr	Redução do tamanho grão, fácil polarização, melhor constante de acoplamento planar,	[34]

1.3. O método de Rietveld

O método de Rietveld baseia-se na construção de um padrão de difração simulado de acordo com um modelo para a estrutura cristalina obtida, para poder descrevê-la. E, seu refinamento, tentando obter uma mínima diferença em comparação com o difratograma obtido [2,8].

Por meio das informações cristalográficas do grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas com valores próximos aos valores reais da estrutura do material em estudo, um padrão de difração pode ser simulado com o uso de uma equação que fornece a intensidade de cada reflexão sugerida por Rietveld. Esta equação dá a intensidade simulada para definir um padrão de difração que pode se ajustar de forma mais satisfatória a um padrão de difração experimental [2,8].

A posição de cada reflexão é obtida pelos parâmetros de rede e grupo espacial por meio da lei de Bragg [2,8]. Os parâmetros, específicos de cada fase no padrão simulado, que variam durante o refinamento são:

- **Estruturais:** posições atômicas, parâmetros de rede, ocupação de sítio, fator de escala, parâmetros de vibração térmica.
- **Não estruturais:** parâmetros de largura a meia altura (U, V, W), assimetria, 2 θ -zero, orientação preferencial, e coeficientes de background.

O refinamento baseia-se no ajuste dos parâmetros deste padrão simulado, de modo a apresentar uma mínima diferença em relação ao padrão de difração observado experimentalmente. Isto é feito através do método dos Mínimos Quadrados, onde o

objetivo é refinar e encontrar os valores dos parâmetros estruturais descritos, tal que minimizem o resíduo S_y na equação: [8]

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

Onde:

$$w_i : \frac{1}{y_i}$$

y_i é a intensidade experimental de passo i ,

y_{ci} é a intensidade calculada de passo i .

Esta expressão é chamada de soma dos quadrados dos desvios, e compara numericamente os padrões de difração simulado com o experimental. Deste modo, quando este resíduo for mínimo encontra-se o padrão simulado que melhor se ajusta aos pontos do padrão experimental [8].

Para observar a qualidade dos refinamentos são necessários critérios numéricos e gráficos que confirmem esta aproximação. Os critérios numéricos são conhecidos por critérios de ajuste (ou “R’s”), onde são: R_B , R_F , R_P e R_{WP} .

Os resíduos R_B e R_F são uma medida da concordância entre as intensidades das reflexões de Bragg simuladas e experimentais. As intensidades simuladas estão ligadas ao modelo estrutural então, R_B e R_F são indicadores do ajuste dos parâmetros estruturais. O resíduo R_P mede a concordância entre o simulado e o experimental e é obtido através das diferenças das intensidades do padrão simulado e experimental. Já o resíduo R_{WP} considera o erro associado a cada valor da intensidade, utilizando o fator w_i . O efeito do fator é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos, portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ter maior peso neste valor. R_{WP} é o indicador que melhor representa a aproximação do modelo, já que o numerador é o justamente o resíduo S_y do método de mínimos quadrados.

Os recursos gráficos são também bastantes utilizados como critério de ajuste, podendo-se visualizar o gráfico dos pontos experimentais, dos pontos do padrão simulado, e a barra de erro, que é a diferença entre os pontos dos padrões simulado e experimental.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Analisaram-se materiais, na forma de cerâmica, com estrutura cristalina do tipo perovskita. Esses materiais foram preparados pelo Prof. Dr. Eriton Rodrigo Botero, com apoio do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, o qual se enquadra como grupo colaborador nesse projeto.

As cerâmicas de titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio, ou PLZT, foram investigadas em função das distintas concentrações de La (5; 8; 9 e 10 % em mol), para a razão $Zr/Ti = 65/35$.

2.2. Métodos

Os perfis de difração de raios-X das amostras cerâmicas foram obtidos em um difratograma convencional no equipamento Rigaku, utilizando comprimento de onda de $CuK\alpha$ ($\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,54430 \text{ \AA}$) e pela luz Síncrotron (LNLS) em um segundo momento, utilizando comprimento de onda de $\lambda = 1,37706 \text{ \AA}$. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 20 a 120 graus (2θ), com passo de $0,02^\circ$ com tempo de leitura de 5 segundos por passo, à temperatura ambiente. Os parâmetros de rede iniciais foram obtidos da base de dados de padrões de difração de raios-X, ICSD (Inorganic Crystal Structure DataFile) e o CRYSTMET.

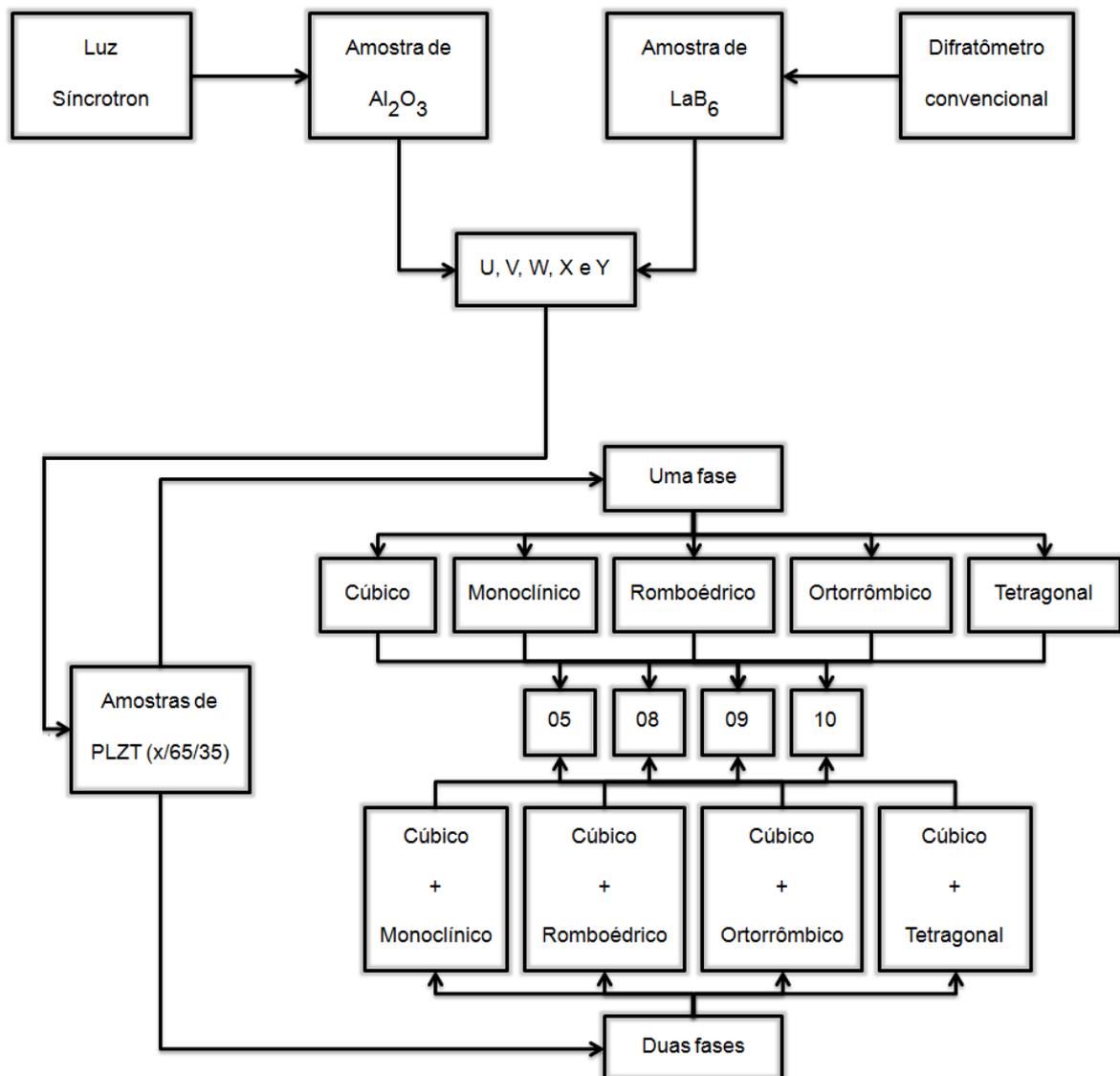
Inicialmente foram refinados os padrões, para se obter os valores das características instrumentais com a finalidade de eliminar erros de parâmetros dos resultados. Com isso, foram obtidos os valores de background para cada amostra de cada equipamento para evitar interferência das radiações de fundo, tendo menos interferência nos resultados.

As amostras de PLZT foram refinadas pelo método de Rietveld, utilizado o WinPLOTR, contido no software Fullprof. Primeiramente, considerando apenas uma fase para a descrição de sua simetria cristalina, de acordo com o diagrama de fases descrito por Haertling [1] e apresentado na Figura 4. Em um segundo momento, uma composição de duas simetrias cristalinas, sendo uma matriz centrossimétrica e outra composição de fases não-centrossimétricas foi realizado. Para isso utilizou-se de modelo criado por Eriton Rodrigo Botero [2], denominado Dual Phase Relaxor

Refinement Protocol, ou DPRRP, que considera essa composição de fases centrossimétricas e não-centrossimétricas para um mesmo material [2,8].

Para representar a ordem de como os refinamentos foram realizados, a Figura 5 apresenta um fluxograma dos procedimentos experimentais adotados para o refinamento das cerâmicas.

Figura 5. Fluxograma dos procedimentos experimentais adotados no refinamento estrutural das cerâmicas de PLZT s (x= porcentagem molar de La).



3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Diferença na resolução dos perfis de difração.

Tendo em vista que os perfis foram obtidos em dois equipamentos distintos, como foi descrito na metodologia, nesta etapa procuramos descrever as possíveis diferenças entre as medidas.

Na Figura 6, pode ser observado os perfis de difração tanto no difratômetro convencional quanto o obtido por luz Síncrotron das amostras de PLZT analisadas neste trabalho. Como se pode ver, aparentemente não há diferenças entre os dois equipamentos, apenas a diferença na posição angular dos picos causada pela diferença do comprimento de onda de cada equipamento. Uma outra maneira de analisar os perfis de difração, é como a indexação dos picos, para observar quais simetrias podem descrever, a Figura 7 mostra um exemplo de simetria indexada ao PLZT 05/65/35.

Figura 6. Perfis de difração para todas as amostras de PLZT analisadas tanto para um difratômetro convencional quanto para a luz Síncrotron.

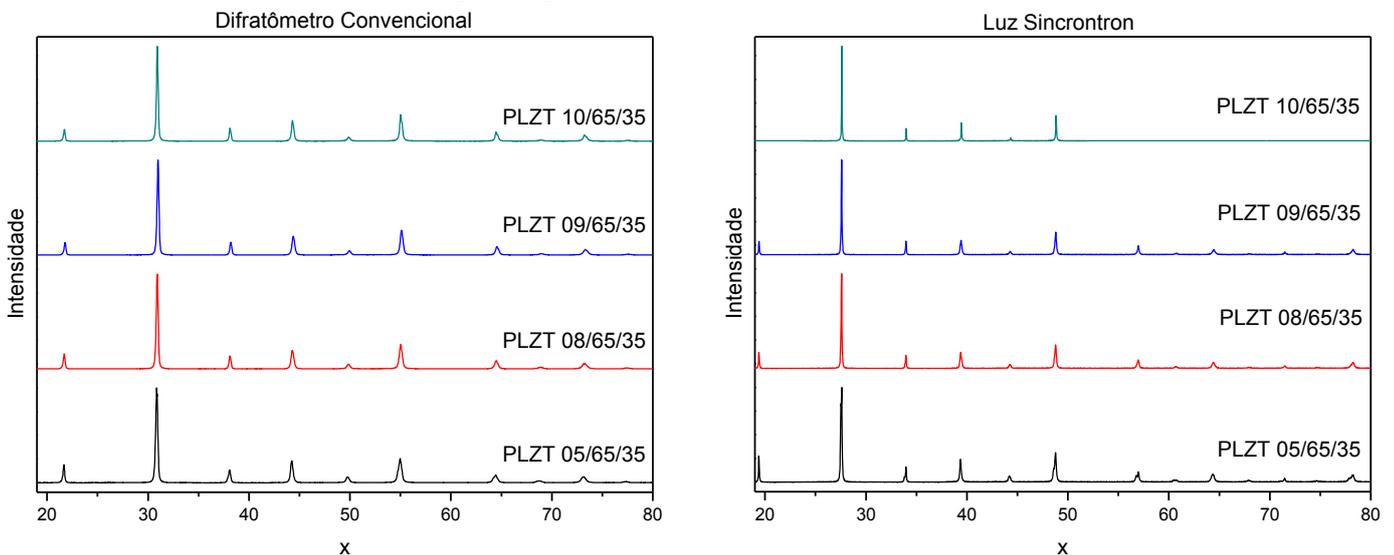
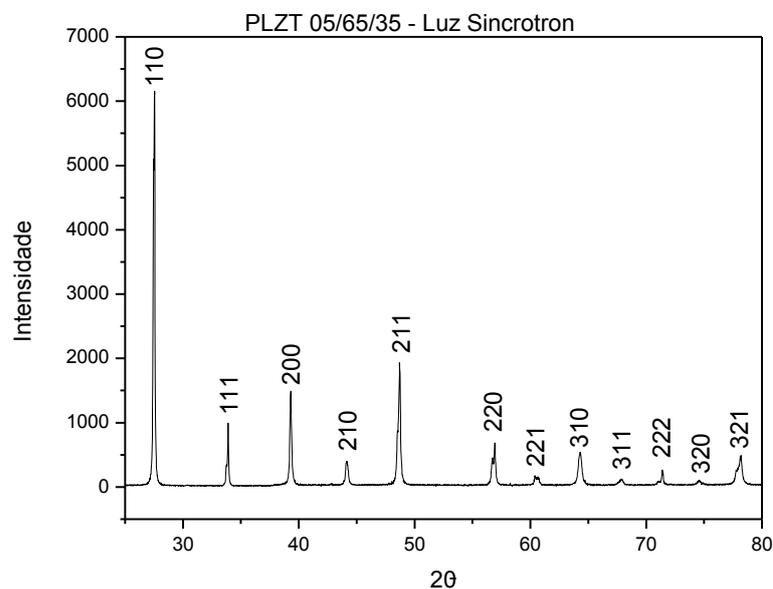


Figura 7. Perfis de difração para a amostra de PLZT 05/65/35 para a luz Síncrotron indexado para a simetria cúbica.



Após as caracterizações nos dois laboratórios, foram comparados os picos (200), (211) e (222) de duas amostras. Tais picos foram escolhidos pois apresentam uma assimetria de acordo com estudo realizado por Liu e colaboradores [35], nas amostras de PLZT, referente à existência de fases romboédricas. A Figura 8 mostra as diferenças entre as medidas de forma mais clara. Observa-se o surgimento de uma anomalia no pico (211), nas concentrações de 5% e 8% em mol de La, para as análises feitas com a luz Síncrotron, já o mesmo não pode ser observado nas medidas feitas no difratômetro convencional. Nesse último caso apenas se observa um pico alargado em toda a região de 2θ .

O pico (222) pode ser visto na Figura 9, onde mostra mais uma vez, a diferença nas resoluções da medida entre os dois equipamentos.

Figura 8. Ombro no pico (211) em uma amostra de PLZT 05/65/35 e em uma amostra de PLZT 08/65/35.

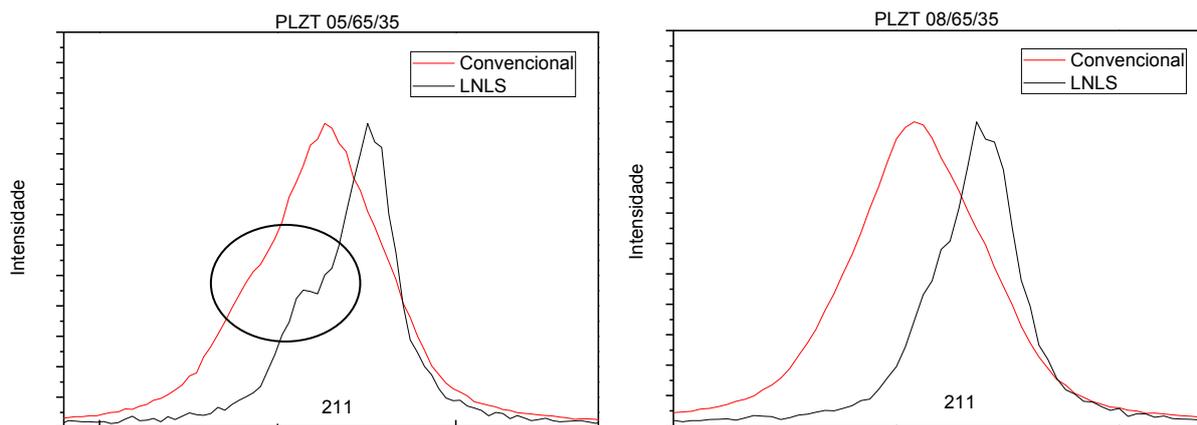
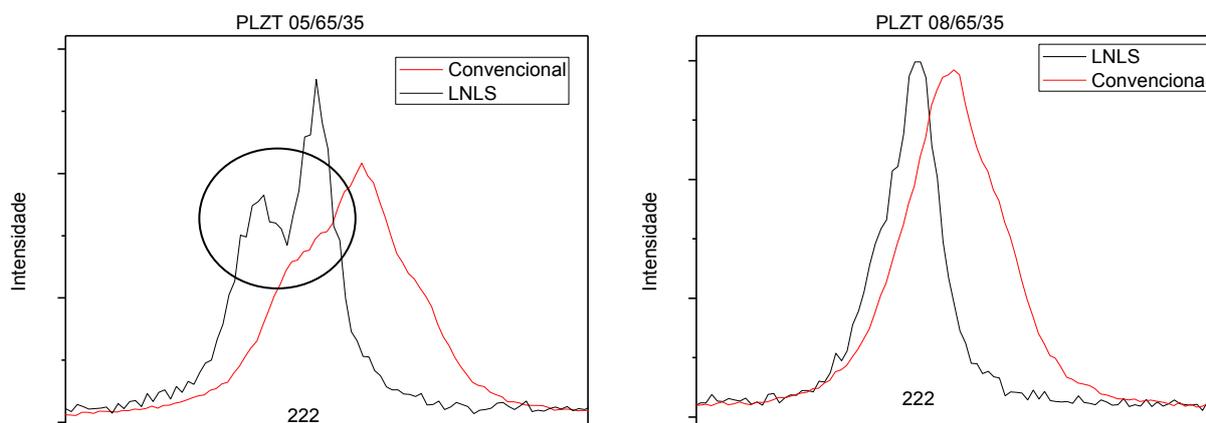


Figura 9. Ombro no pico (222) em uma amostra de PLZT 05/65/35 e em uma amostra de PLZT 08/65/35.



Mesmo sabendo da diferença de qualidade entre os picos, ainda foram feitas análises usando os dados dos perfis obtidos em um difratômetro convencional. O uso dessas medidas teve o objetivo de comparar os resultados entre as duas técnicas de obtenção dos perfis de difração. Caso os resultados sejam similares o uso do difratômetro convencional se mostrará mais indicado.

3.2. Os sistemas padrões LaB_6 e Al_2O_3

Com a finalidade de eliminar características instrumentais, inicialmente foi realizado o refinamento estrutural das amostras padrões para os equipamentos. Cada equipamento tinha sua amostra padrão, mas a finalidade desse procedimento é comum às duas técnicas.

A amostra padrão de LaB_6 foi utilizada para o difratômetro convencional de raios-X, e, para o LNLS foi utilizado uma amostra padrão de Al_2O_3 . Essas amostras contém um tamanho de cristalito alto, de modo que a resolução do pico é bem intensa o que facilita a obtenção dos valores dos parâmetros instrumentais.

Tais parâmetros, na linguagem de refinamento são U, V, W (parâmetros de largura de linha para o primeiro comprimento de onda) e X (variação do parâmetro da função Pseudo-Voigt que relaciona os pesos das funções Lorentziana e Gaussiana com 2θ), os parâmetros U, V, W não tem restrições nos valores, já o parâmetro X não pode ter valores negativos [36]. Os valores obtidos para cada técnica são resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros estruturais referentes ao alargamento instrumental, obtidos através do refinamento do perfil de difração das amostras de LaB₆ e de Al₂O₃.

Amostra	Parâmetros			
	U	V	W	X
LaB ₆	0,052803	-0,095630	0,057803	0,001521
Al ₂ O ₃	0,052992	-0,007466	-0,000017	0,088584

3.3. Refinamento do sistema PLZT (x/65/35), considerando uma única estrutura cristalina.

Com os parâmetros instrumentais refinados (Tabela 3), seguiu-se com o refinamento das amostras de PLZT x/65/35. Para cada concentração molar de lantânio foram testados seis tipos diferentes de redes cristalinas: cúbica ($P m -3 m$), monoclinica ($C m I$), ortorrômbica ($P m m m$), tetragonal ($P 4 m m$) e romboédrica ($R 3 m$ e $R 3 m R$), todas previstas para o PLZT, de acordo com o digrama de fase do material.

Para todas as composições, a tentativa de refinamento com a simetria romboédrica houve divergência (o modelo não conseguiu relacionar os picos de difração com os picos da referida fase). Considerando, então, as outras simetrias cristalinas escolhidas, para cada concentração molar de La, houve uma simetria que apresentou melhores fatores de concordância em relação às demais, sendo indicada, então como uma estrutura para representar o PLZT naquela composição. Tais constatações foram baseadas nos índices de resíduos de perfil (R_p), os índices de resíduos ponderados de perfil (R_{wp}) e a qualidade de ajuste da curva (χ^2) do refinamento.

A Tabela 4 mostra os valores dos fatores de concordância em função do tipo de simetria e da concentração de La tanto para o difratômetro convencional quanto para o LNLS.

Tabela 4. Fatores de concordância para o refinamento estrutural das cerâmicas de PLZT x/65/35, utilizando uma simetria cristalina, para o difratômetro convencional e para a luz Síncrotron.

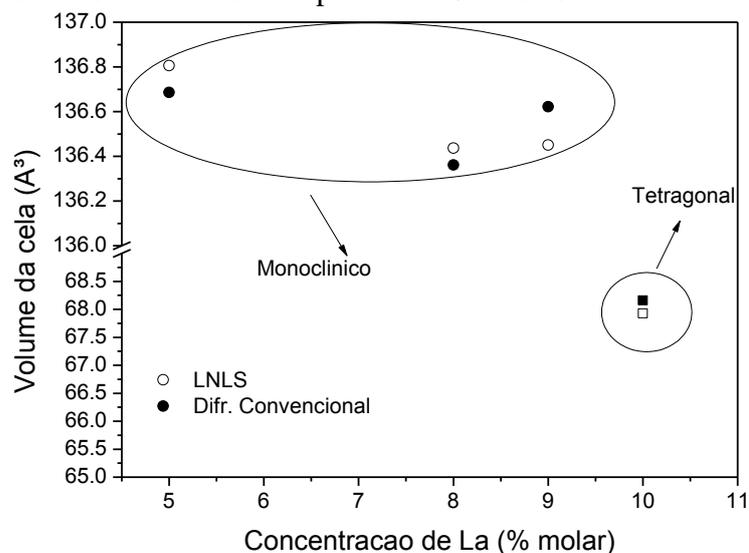
05			08			09			10		
R_p	R_{wp}	χ^2	R_p	R_{wp}	χ^2	R_p	R_{wp}	χ^2	R_p	R_{wp}	χ^2
Cúbica											

Difr. Convencional	56,4	51,5	113,0	70,5	58,2	179,0	61,9	55,7	167,0	58,5	53,6	161,0
Luz Síncrotron (LNLS)	127,0	74,2	18,3	83,0	69,5	15,2	122,0	75,9	20,4	73,5	61,1	18,9
Monoclínica												
Difr. Convencional	26,7	27,5	32,3	39,1	35,9	68,2	37,2	36,1	70,2	43,1	41,2	95,1
Luz Síncrotron (LNLS)	97,8	59,9	11,9	65,6	57,6	10,5	95,4	64,9	15,0	62,3	58,8	17,6
Tetragonal												
Difr. Convencional	41,3	40,7	70,8	47,1	40,9	88,7	41,1	39,4	83,6	43,8	39,9	89,3
Luz Síncrotron (LNLS)	112,0	66,6	14,7	66,1	59,3	11,1	99,7	67,9	16,4	61,8	58,0	17,1
Ortorrômbica												
Difr. Convencional	38,0	37,8	61,0	47,2	44,1	103,0	39,8	38,6	80,4	45,2	42,0	99,0
Luz Síncrotron (LNLS)	110,0	65,2	14,1	65,9	57,6	10,5	96,2	65,0	15,0	69,2	62,0	19,5

Nota-se que a simetria cristalina mais adequada que descreve a estrutura do PLZT para as concentrações molares de 5, 8 e 9 % de La, considerando uma única estrutura cristalina, é a simetria monoclínica (*C m I*). Já para 10 % de La, os índices (R_p , R_{wp} e χ^2) mostram quem a simetria cristalina que melhor descreve sua estrutura é a tetragonal (*P4mm*).

A Figura 10 mostra a variação do volume da cela unitária, obtido nos refinamentos, em função da concentração molar de La. Observa-se que houve um decréscimo no volume da cela unitária entre 5 e 8% em mol de La adicionando ao PLZT, mas um aumento de ~0,2 % no volume da cela unitária para a concentração de 9% em mol de La. Quando se observa o volume para a composição PLZT 10/65/35, observa-se uma queda mais drástica no volume da cela, principalmente ocasionado por uma mudança de simetria cristalina que descreve o material. De acordo com o diagrama de fases descrito por Haertling, para as cerâmicas de PLZT, este comportamento não seria esperado.

Figura 10. Gráfico do volume de cela do PLZT $x/65/35$ para o refinamento com fase única para o difratômetro convencional e para a luz Síncrotron.



Em relação aos parâmetros de rede das amostras, para ambas as radiações (CuK α e a Luz Síncrotron), nota-se que para a simetria tetragonal, que descreveu melhor as cerâmicas com composição molar de 10 % em mol de lantânio, possui dois de seus parâmetros de rede (a e b) com mesmo valor. Com isso, foi calculado o valor do fator de tetragonalidade (razão entre os parâmetros de rede c e a). Os fatores de tetragonalidade, aproximado e calculado, da amostra com 10 % em mol de La são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Relação de tetragonalidade com a concentração de lantânio

PLZT $x/65/35$	Tetragonalidade (c/a)	
	Difr. Convencional	Luz Síncrotron
10	1,002	0,9993

Como pode ser observado na Tabela 4, mesmo com os melhores resultados obtidos pela luz Síncrotron, os fatores de concordância continuam altos, tornando assim, necessário outro método para explicar o material. O método utilizado é denominado de *Dual Phase Relaxor Refinement Protocol*, que consiste na utilização de duas simetrias cristalinas para descrever o material. Onde seus resultados serão discutidos no próximo

tópico (7.4 Refinamento do sistema PLZT (x/65/35) considerando duas simetrias cristalinas).

3.4. Refinamento do sistema PLZT (x/65/35) considerando duas simetrias cristalinas

Devido às inconsistências entre os refinamentos e os resultados experimentais, as amostras de PLZT em função da concentração de lantânio foram refinadas novamente, agora seguindo um protocolo que envolve duas fases, já descrito anteriormente.

Nesse caso se considera que o material ferroelétrico relaxor possui simetria cristalina composta por uma fase paraelétrica (de simetria cúbica, centrossimétrica do grupo espacial $Pm\bar{3}m$) e uma média de fases não-centrossimétricas, de simetrias que podem ser romboédricas, ortorrômbricas ou tetragonais, com pequenas distorções e concentrações distintas, porém de mesma composição química, que podem representar nano-regiões polares. [37]

Nesse caso, para cada amostra, com distinta concentração molar de lantânio, foi refinada com seis tipos de redes cristalinas combinadas entre uma simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$) e outras não-centrossimétricas como: monoclinica ($Cm1$), ortorrômbrica (Pmm), tetragonal ($P4mm$) e romboédricas ($R3m$ e $R3mR$).

Mesmo adicionando mais uma simetria no refinamento, pôde-se observar que com qualquer combinação envolvendo ambas as simetrias romboédricas ($R3m$ e $R3mR$), descritas por Haertling no diagrama de fases [1], também não obteve-se convergência nos refinamentos.

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos com os refinamentos usando o protocolo de duas fases no refinamento. Observando os índices R_p , R_{wp} e χ^2 , as simetrias cristalinas que descrevem as estruturas do PLZT para o refinamento, são as simetrias cúbica ($Pm\bar{3}m$) e monoclinica ($Cm1$), para as concentrações molares de 5 a 9% de La, e as simetrias cúbica ($Pm\bar{3}m$) e tetragonal ($P4mm$), para a concentração molar de 10% de La.

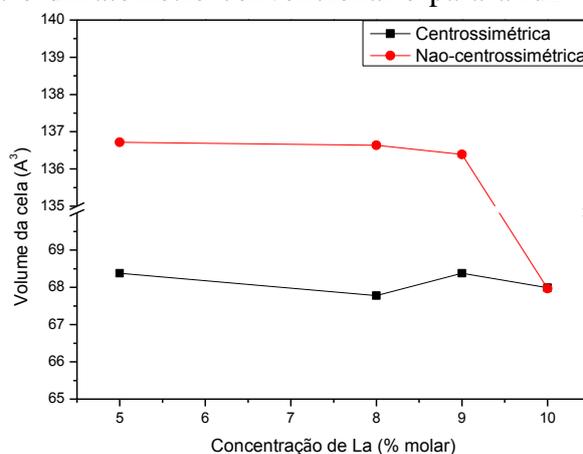
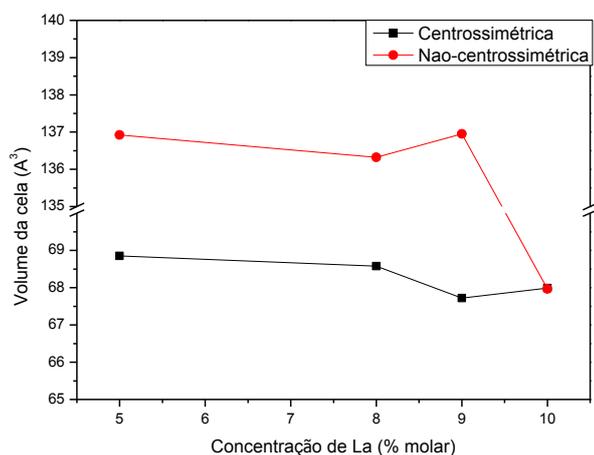
Tabela 5. Fatores de concordância para o refinamento estrutural das cerâmicas de PLZT x/65/35, utilizando duas simetrias cristalinas, para o difratômetro convencional e para a luz Síncrotron.

	R_p	R_{wp}	χ^2									
Cúbica + Monoclínica												
Difr. Convencional	25,5	26,1	29,2	34,4	32,1	54,8	30,2	30,6	50,5	36,9	34,1	65,2
Luz Síncrotron (LNLS)	90,3	58,0	11,2	60,4	52,6	8,73	91,4	63,8	14,5	55,8	55,0	15,4
Cúbica + Tetragonal												
Difr. Convencional	32,5	33,9	49,0	37,7	35,4	66,4	31,6	32,3	56,4	29,2	31,0	56,1
Luz Síncrotron (LNLS)	107,0	64,3	13,7	60,4	53,4	9,01	93,2	64,3	14,7	48,3	50,8	13,1
Cúbica + Ortorrômbica												
Difr. Convencional	28,8	29,7	37,8	36,3	32,9	57,3	32,4	30,8	51,4	30,4	31,1	56,6
Luz Síncrotron (LNLS)	96,0	60,2	12,1	60,4	52,9	8,85	96,5	64,7	14,9	59,7	56,7	16,3

De uma maneira geral, os fatores de concordância para um refinamento de duas estruturas cristalinas são menores que os obtidos para o refinamento com um simetria, o que mostra uma adequação do modelo proposto.

A Figura 11 mostra o gráfico do volume da cela unitária para as simetrias centrossimétrica e não-centrossimétrica, para as composições com concentração de lantânio entre 5 à 10 % em mol. Observa-se que ambas as simetrias mantiveram praticamente um padrão de volume da cela unitária. Já para a concentração molar de 10%, ambas as simetrias tiveram seu volume em $\sim 68,00 \text{ \AA}^3$, mostrando que as simetrias apresentam pouca distorção entre elas.

Figura 11. Gráficos dos volumes de fase do PLZT $x/65/35$ para as simetrias centrossimétrica e não-centrossimétrica para o difratômetro convencional e para a luz Síncrotron.



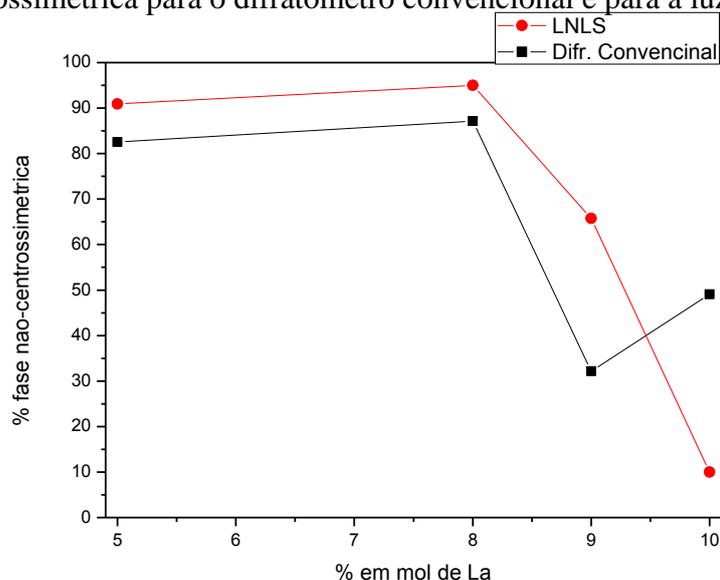
Para as simetrias cúbica e monoclínica, seus parâmetros de rede mostra que 2 dos parâmetros na simetria monoclínica coexistem quase com mesmo valor, mostrando que a mesma carga consigo um caráter tetragonal, embora o fator de tetragonalidade desse caso fosse muito alto devido ao arranjo angular da estrutura, entre $Cm1$ e $P4m$.

Para a radiação de $CuK\alpha$, a concentração molar de 10% de La, a simetria tetragonal teve os parâmetros de rede com valores bem próximos ($a = b: 4,08194 \text{ \AA}$ e $c: 4,07897 \text{ \AA}$) à simetria cúbica ($a = b = c: 4,076612 \text{ \AA}$). Já para a radiação da Luz Síncrotron, a concentração molar de 10% de La, a simetria tetragonal teve os parâmetros de rede com valores bem próximos ($a = b: 4,077420 \text{ \AA}$ e $c: 4,093880 \text{ \AA}$), à simetria cúbica ($a = b = c: 4,08117 \text{ \AA}$), o que reafirma os comentários feitos anteriormente sobre o volume estrutural das simetrias cristalinas que descrevem essa composição.

O mais interessante é quando analisamos a concentração de fases centrossimétrica e não-centrossimétricas em função da concentração de lantânio, como se pode ver na Figura 12:

- Para a radiação de $CuK\alpha$, a concentração de 5 e 8% em mol de La, a simetria não-centrossimétrica é praticamente majoritária para o sistema, tendo no máximo a concentração de 20% da simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$). Para a concentração de 9% em mol de lantânio, a concentração da simetria centrossimétrica ($Pm\bar{3}m$) aumenta abruptamente, até chegar em um máximo de ~70%. Já para a composição de 10% em mol de La, a simetria não-centrossimétrica aumenta, tendo com maior porcentagem de fase novamente.
- Para a Luz Síncrotron, a concentração de 5 e 8% em mol de La, a simetria não-centrossimétrica é praticamente majoritária para o sistema, tendo no máximo a concentração de ~6% da simetria cúbica ($Pm\bar{3}m$). A concentração de 9% e a concentração de 10% em mol de lantânio, a concentração da simetria centrossimétrica ($Pm\bar{3}m$) aumenta, até chegar a um máximo de ~90%.

Figura 12. Gráficos das porcentagens de fase do PLZT x/65/35 para as simetrias não-centrossimétrica para o difratômetro convencional e para a luz Síncrotron.



Na Figura 12 pode-se observar que mesmo havendo uma diferença nos valores entre os dados obtidos em um difratômetro convencional e os dados obtidos na Luz Síncrotron, ainda é possível observar uma coerência dos resultados (a mesma tendência de queda da concentração de fase não-centrossimétrica em função da concentração de lantânio para a mesma combinação de simetrias). Assim, é possível a utilização de um difratômetro convencional para descrever os materiais, mas os resultados podem não ser tão precisos, sendo recomendável a utilização da Luz Síncrotron para uma descrição quantitativa do fenômeno.

4. CONCLUSÕES

Devido às inconsistências entre as simetrias adotadas no refinamento com uma única fase para cerâmicas de PLZT e suas propriedades elétricas, e apesar do diagrama de fases prever apenas uma simetria para o sistema PLZT nas concentrações usadas nesse trabalho, os perfis de difração das cerâmicas foram refinados utilizando um protocolo inovador que considera duas simetrias cristalinas. Os resultados apresentados mostram que o protocolo inovador descreveu a estrutura do material de maneira mais adequada.

Considerando, então, que o material PLZT possui uma composição de simetrias cristalinas (uma centrossimétrica e outra não-centrossimétrica), verifica-se que

o melhor conjunto de simetrias que descrevem a estrutura de cerâmicas de PLZT para as concentrações de 5 a 9% em mol de La, são combinações entre as simetrias cúbica e monoclinica. Já para as cerâmicas de PLZT com a concentração de 10% em mol de La, verificou-se também a existência do mesmo arranjo de simetrias, mas neste caso a fase não-centrossimétrica possui simetria tetragonal.

Outro ponto a se ressaltar, é relação entre a concentração da fase não-centrossimétrica, entre as concentrações de 5 a 9 % em mol de La.

A diferença entre as medidas dos perfis de difração realizadas nos dois equipamentos descritos nesse trabalho ficou para os valores das concentrações das fases centrossimétrica e não-centrossimétrica. Para o difratômetro convencional, a concentração de fase não-centrossimétrica em função da concentração de lantânio diminuiu aproximadamente 50 % em relação a concentração de fase centrossimétrica. O mesmo foi observado para os perfis de difração obtidos com Luz Síncrotron, contudo para o mesmo intervalo de concentração de lantânio, a queda foi de aproximadamente 20 %.

5. REFERÊNCIAS

1. Haertling, G. H.; **Ferroelectric Ceramics: History and Technology**. Journal of the American Ceramic Society, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
2. Botero, E. R.; Garcia D; **Structure description of relaxor ferroelectric materials by an alternative structural refinement protocol**. Dourados, Brasil: Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD, 2010.
3. Pauling, L.; **The Principles Determining the Structure of Linus Pauling**. Journal of the American Chemical Society, v. 51, p. 1010-1026, 1929.
4. Park, H. B.; Park, C. Y.; Hong, Y. S.; Kim, K.; and Kim, S. J.; **Structural and Dielectric Properties of PLZT Ceramics Modified with Lanthanide Ions**. Seoul, Korea: Korea University, 1999.
5. Uchino, K.; **Ferroelectric Devices**. Marcel Dekker, New York, 2000.
6. Calliester, W. D.; **Materials Science and Engineering, An Introduction**. John Wiley & Sons, New York, 2007.

7. Von Hippel, A. R.; **Dielectrics and Waves**. The M.I.T. Press, Massachusetts, 1966.
8. Grande, H. L. C.; **Curso Introdutório ao Método de Rietveld**. UEM, Maringá, 2007.
9. Welter, C.; **Comportamento relaxor de polímeros ferroelétricos submetidos a radiações eletromagnéticas**. Belo Horizonte, Minas Gerais: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
10. Goudochnikov, P.; Bell, A. J.; **Correlations between transition temperature, tolerance factor and cohesive energy in $^{2+}:^{4+}$ perovskites**. J. Phys.: Condens. Matter v. 19, 2007.
11. Thomas, R.; Mochizuki, S.; Mihara, T.; Ishida, T.; **PZT(65/35) and PLZT(8/65/35) thin films by sol-gel process: a comparative study on the structural, microstructural and electrical properties**. Thin Solid Films, v. 443, p. 14–22, 2003.
12. Efimova, V. V.; Efimova, E. A.; Iakoubovskii, K.; Khasanov, S.; Kochubey, D. I.; Kriventsov, V. V.; Kuzmin, A.; Mavrin, B. N.; Sakharov, M.; Sikolenko, V.; Shmakov, A. N.; Tiutiunnikov, S. I.; **EXAFS, X-ray diffraction and Raman studies of $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ ($x = 0.04$ and 0.09) ceramics irradiated by high-current pulsed electron beam**. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 67, p. 2007–2012, 2006.
13. Vodopivec, B.; Kutnjak, Z.; Holc, J.; Kosec, M.; **Ferroelectric behavior in 5/65/35 hot-pressed PLZT ceramics**. Journal of the European Ceramic Society, v. 27, p. 1093–1096, 2007.
14. Vodopivec, B.; Filipic, C.; Levstik, A.; Holc, J.; Kutnjak, Z.; **E–T phase diagram of the 6.5/65/35 PLZT incipient ferroelectric**. Journal of the European Ceramic Society, v. 24, p. 1561–1564, 2004.
15. Filipic, C.; Vodopivec, B.; Holc, J.; Levstik, A.; Kutnjak, Z.; Beige, H.; **Relaxor and incipient ferroelectric phases in 6.5/65/35 PLZT ceramics**. Journal of the European Ceramic Society, v. 24, p. 1565–1568, 2004.

16. Li, Q.; Pan, W. Y.; Cross, L. E.; **Polarization reversal in PLZT 8/65/35 under hydrostatic pressures.** *Materials Letters*, v. 5, p. 1-2, 1986.
17. Sadykov, S. A.; Kallaev, S. N.; Agalarov, A. S.; Alieva, S. M.; Bormanis, K.; **Electroluminescence of $(\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09})(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ relaxor ceramics.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 74, p. 902–909, 2013.
18. Sabat, R. G.; **Characterization of PLZT Ceramics for Optical Sensor and Actuator Devices, Ceramic Materials - Progress in Modern Ceramics**, Prof. Feng Shi (Ed.), ISBN: 978-953-51-0476-6, InTech. Acessado em: www.intechopen.com/books/ceramic-materials-progress-in-modern-ceramics/characterization-of-plzt-ceramics-for-optical-sensor-and-actuator-devices.
19. Yadav, K. L.; Choudhary, R. N. P.; **Synthesis and Characterization of PLZT (9.5/65/35).** *Journal of Materials Science*, v. 28, p. 769-772, 1993.
20. Rai, R.; Mishra, S.; Singh, N. K.; **Effect of Fe and Mn doping at B-site of PLZT ceramics on dielectric properties.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 487, p. 494–498, 2009.
21. Rai, R.; Sharma, S.; Choudhary, R. N. P.; **Dielectric and piezoelectric studies of Fe doped PLZT ceramics.** *Materials Letters*, v. 59, p. 3921 – 3925, 2005.
22. Dutta, S.; Choudhary, R. N. P.; Sinha, P. K.; **Impedance spectroscopy studies on Fe^{3+} ion modified PLZT ceramics.** *Ceramics International*, v. 33, p. 13–20, 2007.
23. Rai, R.; Sharma, S.; Soni, N. C.; Choudhary, R. N. P.; **Investigation of structural and dielectric properties of (La, Fe)-doped PZT ceramics.** *Physica B*, v. 382, p. 252–256, 2006.
24. Camargo, A. S. S.; Possatto, J. F.; Nunes, L. A. O.; Botero, E. R.; Andreetta, E. R. M.; Garcia, D.; Eiras, J. A.; **Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er^{3+} -doped PLZT transparent ceramics.** *Solid State Communications*, v. 137, p. 1–5, 2006.

25. Prakash, C.; Thakur, O. P.; **Effects of samarium modification on the structural and dielectric properties of PLZT ceramics.** *Materials Letters*, v. 57, p. 2310–2314, 2003.
26. Ray, J.; Hing, P.; Choudhary, R. N. P.; **Diffuse phase transition in sol–gel-prepared modified Pb,La,Cs/Zr,Ti/O₃.** *Materials Letters*, v. 51, p. 434–443, 2001.
27. Choudhary, R. N. P.; Mal, J.; **Phase transition in Bi-modified PLZT ferroelectrics.** *Materials Letters*, v. 54, p. 175–180, 2002.
28. Dutta, S.; Choudhary, R. N. P.; Sinha, P. K.; **Ferroelectric phase transition in Bi-doped PLZT ceramics.** *Materials Science and Engineering*, v. 98, p. 74-80, 2003.
29. Rai, R.; Sharma, S.; Choudhary, R. N. P.; **Structural and dielectric properties of Bi modified PLZT ceramics.** *Solid State Communications*, v. 133, p. 635–639, 2005.
30. Dutta, S.; Choudhary, R. N. P.; Sinha, P. K.; **Structural, dielectric and electrical properties of Al⁺³-modified PLZT ceramics.** *Materials Letters*, v. 58, p. 2735–2740, 2004.
31. Dutta, S.; Choudhary, R. N. P.; Sinha, P. K.; **Structural, dielectric and piezoelectric properties of aluminium doped PLZT ceramics prepared by sol–gel route.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 430, p. 344–349, 2007.
32. Rukmini, H. R.; Choudhary, R. N. P.; Rao, V. V.; **Diffused phase transition in Pb_{0.91}(La_{1-z/3},Li_z)_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.9775}O₃ ceramics.** *J. Phys. Chem Solids*, V. 59, p. 1541–1548, 1998.
33. Rukmini, H. R.; Choudhary, R. N. P.; Rao, V. V.; **Effect of doping pairs (La, Na) on structural and electrical properties of PZT ceramics.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 55, p. 108-114, 1998.

34. Kalem, V.; Çam, I.; Timuçin, M.; **Dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramics doped with strontium and lanthanum.** *Ceramics International*, v. 37, p. 1265–1275, 2011.
35. Liu, H.; Harrison, R.; Putnis, A.; **A triclinic phase of relaxor La-modified $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ and its structure at 40 K by high-resolution neutron diffraction.** *J. Appl. Phys.* v. 90, p. 6321, 2001.
36. Larson, A. C.; Von Dreele, R. B.; **General Structure Analysis System (GSAS).** Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004.
37. Botero, R., E.; **Determinação da relação estrutura /propriedades em materiais ferroelétricos relaxores utilizando um protocolo alternativo de refinamento estrutural (“Dual Phase Relaxor Refinement Protocol”).** São Carlos, São Paulo: UFSCar, 2010.