

Juliana Catarina Bruno

INFLUÊNCIA DA METODOLOGIA DE SÍNTESE  
NAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA  
CERÂMICA PMN-PT

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Mestre em  
Química.

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela

Araraquara

2005

## Dados Curriculares

### 1. Dados pessoais:

1. 1. Data de nascimento: 23 de abril de 1981.
1. 2. Naturalidade: Moji Mirim/SP.
1. 3. Nacionalidade: Brasileira.
1. 4. Filiação: Vera Rita Salvato Bruno e Norberto Bruno.

### 2. Endereço profissional:

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química  
Instituto de Química de Araraquara – UNESP.  
R. Prof. Francisco Degni, s/n – Bairro do Quitandinha.  
CEP: 14810-970 - CP: 355. Araraquara, SP, Brasil.  
Fone: +55 (16) 3301-6600, R.6865.  
E-mail: julicatarina@yahoo.com.br

### 3. Formação acadêmica:

3. 1. Bacharel em Química. Conclusão: 2002.  
Instituição: Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

### 4. Publicações:

Study of potassium additive on the phase formation and ferroelectric properties of 0.9PMN-0.1PT ceramics. J.C. Bruno, A.A. Cavalheiro, M.A. Zaghete, J.A. Varela. **Ceramics International**, em publicação.

Characterization of the columbite precursor and (1-x)PMN-xPT powders prepared by Ti-modified columbite route. J.C. Bruno, A.A. Cavalheiro, M.A. Zaghete, M. Cilense, J.A. Varela. Aceito para publicação: **Ferroelectrics**, 2005.

Study of Ti-modified columbite route and the effect of lithium doping in 0.9PMN-0.1PT ceramics. A.A. Cavalheiro, J.C. Bruno, M.A. Zaghete, J.A. Varela. Aceito para publicação: **Ferroelectrics**, 2005.

Synthesis and Characterization of 0.9PMN-0.1PT Powders by the Use of a Modified Columbite Precursor. J.C. Bruno, A.A. Cavalheiro, M.A. Zaghete, M.Cilense, J.A. Varela. **Materials Science Forum**, V. 498-499, p. 642-647, 2005.

Physical Characterization of K-Doped 0.9PMN-0.1PT Synthesized by an Association of the Columbite Route and the Polymeric Precursor Method. A.A. Cavalheiro, J.C. Bruno, M.A. Zaghete, J.A. Varela. **Materials Science Forum**, V. 498-499, p. 669-675, 2005.

Structural effects for lithium and potassium additives on the columbite precursor and 0.9PMN-0.1PT powders. J.C. Bruno, A.A. Cavalheiro, M.A. Zaghete, M. Cilense, J.A. Varela. **Materials Chemistry and Physics**, V. 84, 1, p. 120-125, 2004.

Effect of PbO excess on the formation of lead magnesium niobate perovskite by the columbite method. A.A. Cavalheiro; S.M. Barrionuevo, J.C. Bruno, M.A. Zaghete, J.A. Varela. **Materials Chemistry and Physics**, V. 84, 1, p. 107-111, 2004.

# DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Vera e Norberto*

*Ao meu irmão Junior*

*Aos meus familiares*

*Ao Dri, com amor.*

# AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Arana Varela, pela dedicação durante o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao Alberto, pela ajuda nas interpretações e discussões.

Ao Prof. Dr. Mario Cilense e a Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Aparecida Zaghete, pelas discussões e auxílio nas etapas de caracterizações.

Ao Prof. Dr. Carlos Paiva, pela utilização do Labcacc e a Neide Felício, pelas análises por difratometria de raios-X.

As funcionárias Maria do Carmo e Luiza, pela atenção e ajuda em vários momentos.

Ao Vicente, Eder e Rossano, pela ajuda nas etapas de caracterizações elétricas.

Ao Gaspar, Tarek e Sebastião, pelos ajuda em diversas situações.

As funcionárias da Biblioteca do Instituto de Química, pelo auxílio nas pesquisas bibliográficas.

As funcionárias da Seção de Pós-Graduação, pela cordialidade e atenção.

Aos amigos e aos amigos do LIEC pela convivência e por todos os momentos de descontração e de troca de conhecimentos que passamos juntos.

Ao Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química e ao LIEC, pelo uso das dependências no desenvolvimento desse trabalho.

A Capes, pelo suporte financeiro concedido para o desenvolvimento dessa dissertação.

## RESUMO

Este trabalho propõe o estudo da influência dos métodos de síntese na obtenção da cerâmica  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ , com  $x = 0,10$ ;  $0,28$  e  $0,35$ . Foram investigados muitos aspectos envolvidos em cada uma das metodologias de síntese, como quantidade de fases, reatividade superficial, homogeneidade química, densidade, perda de massa e propriedades elétricas. As metodologias de síntese abordam métodos químicos, físicos e mistos, de forma a mostrar suas aplicabilidades nas propriedades de algumas composições cerâmicas do sistema, incluindo  $x=0,10$ , onde a propriedade é relaxora,  $x=0,35$  com propriedade ferroelétrica, e  $x=0,28$  com propriedade intermediária entre as duas. Através da técnica de difração de raios-X associada ao refinamento estrutural, análise de distribuição de partícula, microscopia eletrônica de varredura e dilatométrica foi possível demonstrar como os métodos de síntese afetam a formação de fases e a morfologia dos precursores columbita e pós de PMN-PT. É também apresentado um estudo detalhado sobre a utilização da rota da columbita modificada, demonstrando como a inserção prévia de titânio no precursor columbita melhora a homogeneidade química dos precursores, se comparada à rota da columbita convencional, onde se utilizam partículas de  $\text{TiO}_2$  ou de PT. O aparecimento de uma fase de alta simetria, denominada MNT, nos pós precursores não influenciou a formação da fase perovskita PMN-PT. Demonstrou-se também a versatilidade do método da columbita modificada, através da sua preparação por método químico e físico, para todas as composições estudadas. Os diferentes métodos de síntese também foram relacionados às propriedades dielétricas, ferroelétricas e piezoelétricas, correlacionando a composição cerâmica com diversos parâmetros, como quantidades de fases, densidade e tamanho de grão na cerâmica. De maneira geral, o tamanho de grão se mostrou o fator mais influente nas propriedades finais, sofrendo grandes variações entre os diferentes métodos de síntese. Os

métodos químicos atuaram favoravelmente na obtenção de pós cerâmicos mais homogêneos e com maior reatividade superficial. Para os métodos mistos, a etapa de inserção do chumbo por via química durante a síntese dos pós de PMN-PT levou a melhores resultados do que a obtenção do pó via reação de estado sólido. Por fim, a associação da composição com a aplicação do material pôde ser estabelecida, sendo demonstrado que as cerâmicas PMN-PT 28 são melhores ferroelétricos e as cerâmicas PMN-PT 35, melhores piezoelétricos.

Palavras-chaves: PMN-PT, Formação de fase, Relaxor, Ferroelétrico, Piezoelétrico.

## ABSTRACT

This work aims at studying the influence of the synthesis method in the attainment of (1-x)PMN-xPT ceramics, with  $x = 0.10$ ;  $0.28$  and  $0.35$ . Many aspects related to each one of the synthesis methodologies had been investigated, as phase amount, superficial reactivity, chemical homogeneity, density, weigh loss and electrical properties. The synthesis methodologies concerned chemical, physical and mixed methods, in a manner of showing its applicability in the properties of some ceramic compositions of such system, including  $x = 0.10$ , for relaxor property,  $x = 0.35$  for ferroelectric property, and  $x = 0.28$  with an intermediate property between the two. Using characterization techniques as X-ray diffraction associate to the structural refinement, particle size distribution, scanning electron microscopy and dilatometry, it was possible to demonstrate how the synthesis method affects the phase formation and morphology of the columbite precursors and PMN-PT powders. It was also demonstrated a detailed study about using the modified columbite route, showing how the previous titanium insertion into the columbite precursor improves the chemical homogeneity if compared to conventional columbite route, where  $\text{TiO}_2$  or PT particles are used. The arising of a high symmetry phase in the precursor powders, called MNT, does not influenced the formation of PMN-PT perovskite phase. The versatility of the modified columbite precursor was also demonstrated, through its preparation by chemical and physical methods, for all the studied compositions. Moreover, the different synthesis methods were related to the dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties, correlating the ceramic composition with several parameters, as phase amount, density and grain size in ceramics. In general, the grain size showed to be the most influential factor on the electrical properties, being distinct within the methods. The chemical methods have shown to be very favorable at getting more

homogeneous ceramic powders and with higher superficial reactivity. For mixed methods stage of lead insertion via chemical method during PMN-PT powder synthesis led to better results if compared to the solid state reaction. Finally, the association between composition and material application could be established, being demonstrated that PMN-PT 28 ceramic exhibits better ferroelectric properties, while PMN-PT 35 ceramic, piezoelectric one.

Keywords: PMN-PT, Phase formation, Relaxor, Ferroelectric, Piezoelectric.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura perovskita: a) acima e b) abaixo da temperatura de Curie. -----	22
Figura 2 - Ciclo de histerese ferroelétrica da curva de campo elétrico E versus polarização P. -----	24
Figura 3 - Ilustração dos efeitos direto e converso exibidos por um material piezoelétrico. -----	25
Figura 4 - Fenômeno envolvido na polarização de uma cerâmica piezoelétrica: a) antes, b) durante a aplicação de um campo elétrico e c) após remoção do campo. -----	26
Figura 5 - Ilustração da medida do coeficiente de carga piezoelétrico em diferentes direções (a) caracterizando as constantes: b) $d_{33}$ , c) $d_{31}$ e d) $d_{15}$ . -----	27
Figura 6 - Curva de permissividade elétrica ( $\epsilon$ ) versus temperatura exibindo dispersão de $\epsilon$ com a frequência aplicada, característica de um relaxor. -----	30
Figura 7 - Curva de permissividade elétrica versus temperatura exibindo a transição de fase característica de um: a) ferroelétrico normal e b) relaxor. -----	30
Figura 8 - Diagrama de fase do sistema PMN-PT. -----	35
Figura 9 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento de grão e ligação de cristalitos durante o processo de sinterização. -----	45
Figura 11 - Padrão de difração de raios-X do pó do precursor columbita calcinado a 1100°C por: a) 1h, b) 2h, c) 4h e d) 8h. -----	59
Figura 12 - Padrão de difração de raios-X do pó do precursor columbita calcinado a 1150°C por: a) 1h, b) 2h, c) 4h e d) 8h. -----	60
Figura 13 - Padrão de difração de raios-X do pó do precursor columbita calcinado a 1200°C por: a) 1h, b) 2h, c) 4h, d) 8h e e) 4h direto. -----	61
Figura 14 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMN-PT 10 calcinados a 700°C por: a) 2h e b) 4h, e c) 850°C por 2h. -----	64
Figura 15 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMN-PT 28 calcinados a 750°C por: a) 2h e b) 4h, e c) 850°C por 2h. -----	65
Figura 16 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMN-PT 35 calcinados a 800°C por: a) 2h e b) 4h, e c) 850°C por 2h. -----	66
Figura 17 - Distribuição do tamanho das partículas do núcleo de PT. -----	67
Figura 18 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMN-PT calcinados a 850°C por 2h: a) 10, b) 28 e c) 35. -----	70
Figura 19 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMN-PT 35 calcinados a 850°C por 2h: a) 35NM, b) 35CM e c) 35CSM. -----	72
Figura 20 - Distribuição de tamanho de partículas do precursor MN: a) não moído e b) moído. -----	73
Figura 21 - Distribuição de tamanho de partículas do núcleo de PT moído. -----	73
Figura 22 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós do precursor MN: a) não moído, b) moído. -	74
Figura 23 - Micrografia eletrônica de varredura dos núcleos de PT: a) não moído e b) moído. -----	74
Figura 24 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMCC calcinados a 850°C por 2h: a) 10, b) 28 e c) 35. Inset: corte no DRX mostrando o deslocamento do pico em 31,6° relativo à incorporação do titânio na estrutura. -----	76

Figura 25 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMCC calcinados a 850°C por 2h: a)10, b)28 e c)35. -----	77
Figura 26 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMCCT calcinados a 850°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.-----	78
Figura 27 - Espectro de difração de raios-X das reflexões (200) e (214) referente aos picos em 45° e 75° da fase romboédrica, mostrando o desdobramento dos picos relacionados ao aparecimento da fase perovskita tetragonal: a) PMCC 35 e b) PMCCT 35. -----	80
Figura 28 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMCCT calcinados a 850°C por 2h: a)10, b)28 e c)35. -----	81
Figura 29 - Padrão de difração de raios-X dos pós dos precursores MN <sub>T</sub> : a)10, b)28 e c)35. -----	83
Figura 30 - Padrão de difração de raios-X dos pós dos precursores MNC calcinados a 900°C por 2h: a)10, b)28 e c)35. -----	86
Figura 31 - Padrão de difração de raios-X dos pós dos precursores MNC calcinados a 1100°C por 2h: a)10, b)28 e c)35. -----	86
Figura 32 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMCM calcinados a 700°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.-----	89
Figura 33 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMCM calcinados a 800°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.-----	89
Figura 34 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMCM calcinados a 800°C por 2h: a)10, b)28 e c)35. -----	90
Figura 35 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMNC calcinados a 800°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.-----	91
Figura 36 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMNC calcinados a 800°C por 2h: a)10, b)28 e c)35. -----	93
Figura 37 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMPP calcinados a 700°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.-----	94
Figura 38 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMPP calcinados a 800°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.-----	94
Figura 39 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMPP calcinados a 800°C por 2h: a)10, b)28 e c)35. -----	96
Figura 40 - Gráfico da: a) retração linear e b) taxa de retração das cerâmicas obtidas pelo método da columbita convencional.-----	99
Figura 41 - Gráfico da: a) retração linear e b) taxa de retração das cerâmicas obtidas pelo método dos precursores poliméricos.-----	100
Figura 42- Micrografia eletrônica de varredura da fratura das amostras cerâmicas: a)PMCC 10, b)PMCC 28 e c)PMCC 35, sinterizadas a 1100°C por 4h.-----	102
Figura 43 - Micrografia eletrônica de varredura da fratura das amostras cerâmicas: a)PMPP 10, b)PMPP 28 e c)PMPP 35, sinterizadas a 1100°C por 4h, com parada a 850°C por 1h. -----	102
Figura 44 - Micrografia eletrônica de varredura da fratura das amostras cerâmicas: a)PMCCT 10, b)PMCCT 28 e c)PMCCT 35, sinterizadas a 1100°C por 4 horas, com parada a 850°C por 1h. -----	104
Figura 45 - Padrão de difração de raios-X da cerâmica PMCC sinterizada a 1100°C por 4h direto: a)10, b)28 e c)35. -----	105
Figura 46 - Padrão de difração de raios-X da cerâmica PMCCT sinterizada a 1100°C por 4h com parada: a)10, b)28 e c)35. -----	105

Figura 47 - Curvas da constante dielétrica e fator de dissipação em função da temperatura e frequência para as cerâmicas PMCC: a)10, b)28 e c)35. -----	107
Figura 48 - Curvas da constante dielétrica e fator de dissipação em função da temperatura e frequência para as cerâmicas PMCCT: a)10, b)28 e c)35. -----	108
Figura 49 - Curva de polarização versus campo elétrico para as amostras PMCC. -----	111
Figura 50 - Curva de polarização versus campo elétrico para as amostras PMCCT. -----	111
Figura 51 - Micrografia eletrônica de varredura da fratura das amostras cerâmicas: a)PMNC 10, b)PMNC 28 e c)PMNC 35, sinterizadas a 1100°C por 4h. -----	114
Figura 52 - Micrografia eletrônica de varredura da fratura das amostras cerâmicas: a)PMCM 10, b)PMCM 28 e c)PMCM 35, sinterizadas a 1100°C por 4h, com parada a 850°C por 1h. -----	114
Figura 53 - Padrão de difração de raios-X da cerâmica PMNC sinterizada a 1100°C por 4h direto: a)10, b)28 e c)35. -----	115
Figura 54 - Padrão de difração de raios-X da cerâmica PMCM sinterizada a 1100°C por 4h com parada: a)10, b)28 e c)35. -----	115
Figura 55 - Padrão de difração de raios-X da cerâmica PMPP sinterizada a 1100°C por 4h com parada: a)10, b)28 e c)35. -----	116
Figura 56- Curvas da constante dielétrica e fator de dissipação em função da temperatura e frequência para as cerâmicas PMNC: a)10, b)28 e c)35.-----	118
Figura 57 - Curvas da constante dielétrica e fator de dissipação em função da temperatura e frequência para as cerâmicas PMCM: a)10, b)28 e c)35. -----	119
Figura 58 - Curvas da constante dielétrica e fator de dissipação em função da temperatura e frequência para as cerâmicas PMPP: a)10, b)28 e c)35.-----	120
Figura 59- Curva de polarização versus campo elétrico para as amostras PMNC. -----	122
Figura 60 - Curva de polarização versus campo elétrico para as amostras PMCM. -----	123
Figura 61 - Curva de polarização versus campo elétrico para as amostras PMPP. -----	123
Figura 62 - Espectro de difração de raios-X da reflexão (200), fase romboédrica, mostrando o desdobramento dos picos relacionados ao aparecimento da fase perovskita tetragonal, reflexão (020): a)PMCC 35, b) PMCCT 35, c)PMNC 35, d)PMCM 35 e e)PMPP 35. -----	125
Figura 63 – Curva da constante dielétrica recíproca versus $(T-T_m)^2$ em função da metodologia de síntese para as cerâmicas do sistema: a) PMN-PT 10, b) PMN-PT 28 e c) PMN-PT 35. -----	127

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados no preparo dos pós cerâmicos -----	48
Tabela 2 - Dados dos parâmetros de rede $a$ , $c$ , $V$ e porcentagem das fases perovskita PMN-PT, perovskita PT e pirocloro PNT obtidos pelo método de Rietveld-----	66
Tabela 3 - Relação estequiométrica entre os componentes para os sistemas de PMN-PT estudados --	69
Tabela 4 - Dados dos parâmetros de rede $a$ , $c$ , $V$ e porcentagem das fases perovskita PMN-PT e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural-----	77
Tabela 5 - Dados dos parâmetros de rede $a$ , $c$ , $V$ e porcentagem das fases perovskita PMN-PT e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural-----	79
Tabela 6 - Dados dos parâmetros de rede e porcentagem das fases MN e MNT obtidos através do refinamento estrutural-----	84
Tabela 7 - Dados dos parâmetros de rede e porcentagem das fases MN e MNT obtidos através do refinamento estrutural-----	88
Tabela 8 - Dados dos parâmetros de rede $a$ , $c$ , $V$ e porcentagem da fase perovskita PMN-PT e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural-----	90
Tabela 9 - Dados dos parâmetros de rede $a$ , $c$ , $V$ e porcentagem das fases perovskita PMN-PT e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural-----	92
Tabela 10 - Composição estequiométrica dos pós de PMN-PT estudados, da fase PNT e razão Nb/Ti para estes sistemas-----	95
Tabela 11 - Dados dos parâmetros de rede $a$ , $c$ , $V$ e porcentagem de fase perovskita PMN-PT e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural-----	96
Tabela 12 – Dados de densidade e perda de massa obtidos após o processo de sinterização-----	101
Tabela 13 – Dados de densidade e perda de massa obtidos após o processo de sinterização para as cerâmicas dos métodos físicos-----	104
Tabela 14 - Dados das porcentagens das fases perovskita romboédrica e tetragonal e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural-----	106
Tabela 15 - Dados de $K_m$ e $T_m$ para as amostra PMCC a frequência de 1kHz -----	110
Tabela 16 - Dados obtidos a partir da curva de campo elétrico versus polarização e dados do coeficiente piezoelétrico $d_{33}$ para as amostras do sistema PMCC e PMCCT-----	112
Tabela 17 – Dados de densidade e perda de massa obtidos após o processo de sinterização-----	113
Tabela 18 - Dados das porcentagens das fases perovskita romboédrica e tetragonal e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural-----	117
Tabela 19 - Dados de $K_m$ e $T_m$ para as amostra de PMCM a frequência de 1kHz-----	121
Tabela 20 - Dados obtidos a partir da curva de histerese ferroelétrica e dados do coeficiente piezoelétrico $d_{33}$ para as amostras do sistema PMCC e PMCCT-----	124
Tabela 21– Valores do expoente crítico $\gamma$ obtidos para as diferentes amostras do sistema PMN-PT	126
Tabela 22– Valores de $\Delta T_m$ e difusividade obtidos para as diferentes amostras do sistema PMN-PT	128

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Notação	Significado
MCC	Método da columbita convencional com $\text{PbTiO}_3$
MCCT	Método da columbita convencional com $\text{TiO}_2$
MCM	Método da columbita modificada com titânio
MNC	Método da columbita modificada com titânio via óxido
MPP	Método dos precursores poliméricos
$\text{MN}_T$	Precursor columbita modificado com titânio obtido via química
$\text{MN}_T\text{C}$	Precursor columbita modificado com titânio obtido via física
PMCC	Pós de PMN-PT obtidos pelo método da columbita convencional com $\text{PbTiO}_3$
PMCCT	Pós de PMN-PT obtidos pelo método da columbita convencional com $\text{TiO}_2$
PMCM	Pós de PMN-PT obtidos pelo método da columbita modificada com titânio
PMNC	Pós de PMN-PT obtidos pelo método da columbita modificada com titânio via óxido
PMPP	Pós de PMN-PT obtidos pelo método dos precursores poliméricos

# LISTA DE SÍMBOLOS

Notação	Significado
AFE	Antiferroelétrico
$C_0$	Constante de Curie
$E$	Campo elétrico aplicado
$E_c$	Campo coercitivo
FE	Ferroelétrico normal
PE	Paraelétrico
RE	Relaxor
LMF	Limite morfotrópico de fase
$P$	Polarização elétrica
$P_r$	Polarização remanescente
$P_s$	Polarização espontânea
$P_{sat}$	Polarização de saturação
$B'$	Cátion $B'$ (ferroelectricamente inativo)
$B''$	Cátion $B''$ (ferroelectricamente ativo)
$T_c$	Temperatura de Curie
$T_0$	Temperatura de transição de fase
TFD	Transição de fase difusa
$\delta$	Difusividade
$\text{tg } \delta$	Perda dielétrica
$T_m$	Temperatura de máxima constante dielétrica
$\Delta T_m$	Diferença do valor de $T_m$ a frequência de 1kHz a 100kHz
$\gamma$	Expoente crítico
$\tan \delta$	Perda dielétrica
AC	Corrente alternada
$\epsilon$	Permissividade elétrica do material
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica no vácuo
$\epsilon'$	Parte real da permissividade ou constante dielétrica
$K$	Constante dielétrica
$\epsilon''$	Parte imaginária da constante dielétrica ou fator de dissipação
$K_m$	Constante dielétrica máxima
$d$	Coefficiente de carga piezoelétrico
$P_i$	Polarização gerada ao longo do eixo $i$ em resposta a uma deformação aplicada

$e_{ij}$	Deformação gerada em uma orientação particular do cristal
$d_{15}$	Coefficiente de carga piezoelétrico referente ao modo de corte
$d_{33}$	Coefficiente de carga piezoelétrico referente ao modo longitudinal
$d_{31}$	Coefficiente de carga piezoelétrico referente ao modo transverso
C	Capacitância
A	Área do eletrodo
d	Distância entre os eletrodos
N	Número de camadas dielétricas
D	Densidade do disco cerâmico
$D_r$	Densidade do disco cerâmico relativa a densidade teórica
V	Volume do disco cerâmico
l	Espessura do disco cerâmico
d	Diâmetro do disco cerâmico
$D_g$	Densidade do disco cerâmico, obtida pelo método geométrico
m	Massa do disco cerâmico
$m_v$	Massa do disco cerâmico antes da sinterização
$m_s$	Massa do disco cerâmico após a sinterização
$D_A$	Densidade do disco cerâmico, obtida pelo método de Arquimedes
w	Densidade da água
$m_{sA}$	Massa do disco cerâmico seco
$m_u$	Massa do disco cerâmico imerso
$\Delta m$	Varição de massa no processo de sinterização
$\chi$	Fração molar

Notação	Significado
%Pe	Fração percentual da fase perovskita na amostra
%PNT	Fração percentual da fase PNT na amostra
PDF	Powder Diffraction File 1: Arquivo sobre dados cristalográficos
AQF	Análise quantitativa de fase
x Ti	Fator de ocupação de Ti no sítio B da estrutura Pe
a	Parâmetro de rede da cela unitária
c	Parâmetro de rede da cela unitária
V	Volume da cela unitária

Notação	Técnica
DRX	Difratometria de raios-X
BET	Isoterma de absorção: Brunauer, Emmett & Teller
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TMA	Análise termomecânica

Símbolo	Descrição	Composição
IBMA	Isobutil metaacrilato	$\{-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3]-\}_n$
PMN-PT	Niobato de chumbo e magnésio-titanato de chumbo	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$
MN	Magnocolumbita ou columbita	$\text{MgNb}_2\text{O}_6$
MNT	Titanato de magnésio e nióbio	$\text{Ti}_{0,5}\text{Mg}_{0,167}\text{Nb}_{0,33}\text{O}_2$
PNT	Titanato de chumbo e titânio	$\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{TiO}_9$
PMN	Niobato de chumbo e magnésio	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PT	Titanato de chumbo	$\text{PbTiO}_3$
Pe	Perovskita – PMN	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
Py	Pirocloro - PMN	$\text{Pb}_{1,86}\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{1,76}\text{O}_{6,5}$ ou $\text{Pb}_{1,38}\text{Nb}_{1,71}\text{Mg}_{0,29}\text{O}_{6,39}$
PZT	Titanato zirconato de chumbo	$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
BT	Titanato de bário	$\text{BaTiO}_3$
Sal de Rochelle	Tartarato de sódio e potássio tetra-hidratado	$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Unidade SI	Descrição	Unidade SI	Descrição
Å	Ångstron	KV	Kilo Volt
nm	Nanômetro	µC	Micro Coulomb
µm	Micrometro	pC	Pico Coulomb
cm	Centímetro	g	Gramas
mm	Milímetro	KeV	Kilo eletron Volt
m	Metro	kHz	Kilo Hertz
MPa	Mega Pascal (N/mm <sup>2</sup> )	N	Newton

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>1.1 Os Materiais Ferroelétricos</b>	<b>20</b>
<b>1.2 Propriedades Gerais dos Materiais Ferroelétricos</b>	<b>20</b>
1.2.1 Simetria do cristal	21
1.2.2 Polarização Espontânea e Piroeletricidade	21
1.2.3 Temperatura de Curie e Transição de Fase	22
1.2.4 Domínio Ferroelétrico e Curva de Histerese	23
1.2.5 Efeito Piezoelétrico	25
1.2.6 Efeito Relaxor	28
1.2.7 Eletrostrição	30
1.2.8 Material Dielétrico, Constante e Perda Dielétrica	31
<b>1.3. A Cerâmica PMN-PT</b>	<b>33</b>
<b>1.4 Aplicações das Cerâmicas Ferroelétricas</b>	<b>35</b>
1.4.1 Capacitor	35
1.4.2 Sistemas Piezoelétricos	37
1.4.2.1 Geradores	37
1.4.2.2 Sensores	37
1.4.2.3 Atuadores	38
1.4.2.4 Transdutores	38
<b>1.5 Metodologias de Síntese e Técnicas de Processamento</b>	<b>38</b>
<b>1.6 Prensagem, Sinterização e Densificação</b>	<b>42</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>47</b>
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>48</b>
<b>3.1 Materiais Utilizados</b>	<b>48</b>
<b>3.2 Preparo dos Pós de PMN-PT</b>	<b>48</b>
3.2.1 Método da Columbita Convencional - MCC	48
3.2.2 Método da Columbita Convencional utilizando TiO <sub>2</sub> - MCCT	49
3.2.3 Método da Columbita Modificada com Titânio – MCM	49
3.2.4 Método da Columbita Modificada com Titânio via Óxido – MNC	51
3.2.5 Método dos Precursores Poliméricos - MPP	51
<b>3.3 Obtenção da Cerâmica PMN-PT</b>	<b>52</b>
3.3.1 Compactação, Prensagem e Sinterização dos Pós	52
<b>3.4 Métodos de Caracterização</b>	<b>52</b>

3.4.1 Difractometria de raios-X	52
3.4.2 Área de Superfície	53
3.4.3 Distribuição de Tamanho de Partícula	54
3.4.4 Análise Termomecânica	54
3.4.5 Determinação da Perda de Massa e Densidade dos Discos Cerâmicos	55
3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	56
3.4.7 Caracterização Elétrica	56
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>57</b>
<b>4.1 Método da Columbita Convencional</b>	<b>57</b>
4.1.1 Síntese do precursor columbita	57
4.1.2 Síntese dos pós de PMN-PT	63
4.1.2.1 Formação da fase perovskita em função do tempo e temperatura	63
4.1.2.2 Investigação da reatividade dos pós precursores na formação da fase perovskita	70
4.1.2.3 Síntese dos pós de PMN-PT a partir de pós precursores reativos	75
<b>4.2 Método da Columbita Convencional com TiO<sub>2</sub></b>	<b>78</b>
4.2.1 Síntese dos pós de PMN-PT	78
<b>4.3 Método da Columbita Modificada</b>	<b>81</b>
4.3.1 Síntese dos pós do precursor columbita modificado	81
4.3.1.1 Via química - MCM	81
4.3.1.2 Via óxido - MNC	85
4.3.2 Síntese dos pós de PMN-PT	88
4.3.2.1 A partir do precursor MN <sub>T</sub>	88
4.3.2.2 A partir do precursor MN <sub>T</sub> C	91
<b>4.4. Método dos Precursores Poliméricos</b>	<b>93</b>
4.4.1 Síntese dos pós de PMN-PT	93
<b>4.5. Obtenção da Cerâmica PMN-PT</b>	<b>97</b>
4.5.1 Estudo dilatométrico	97
4.5.2 Métodos Físicos – MCC e MCCT	103
4.5.3 Métodos Misto – MCM e MNC e Químico - MPP	112
4.5.4 Resultados comparativos entre as metodologias	124
<b>5 CONCLUSÕES</b>	<b>129</b>
<b>6 REFERÊNCIAS</b>	<b>130</b>

# **1. INTRODUÇÃO**

## **1.1 Os Materiais Ferroelétricos**

O fenômeno da ferroeletricidade foi descoberto em 1921, e o primeiro material a exibir propriedades ferroelétricas como polarização espontânea abaixo da temperatura de Curie, domínios e histerese ferroelétrica foi o Sal de Rochelle. Em 1950, os materiais cerâmicos a base de titanato de bário começaram a ter um uso difundido para aplicações em capacitores e transdutores piezoelétricos. A partir de então, outras cerâmicas ferroelétricas incluindo titanato de chumbo, titanato zirconato de chumbo e niobato de chumbo e magnésio foram desenvolvidas e utilizadas para diversas aplicações (XU, 1991; SAFARI et al., 2005). E com o desenvolvimento do processamento cerâmico e tecnologia de filmes finos, muitas outras aplicações emergiram. O maior uso de cerâmicas ferroelétricas tem sido como cerâmicas dielétricas para aplicações em capacitores, filmes finos ferroelétricos para memórias não voláteis, materiais piezoelétricos para aplicações médicas e materiais eletro-ópticos para armazenamento de dados (MORGAN ELECTRO CERAMICS, 2005).

## **1.2 Propriedades Gerais dos Materiais Ferroelétricos**

O entendimento da relação entre estrutura e propriedade de um material é um dos maiores objetivos da Ciência dos Materiais. A ferroeletricidade e piezoeletricidade são bons exemplos de fenômenos onde uma investigação da estrutura leva a um melhor entendimento das propriedades do material.

### 1.2.1 Simetria do cristal

A simetria de um cristal é governada pela estrutura de rede descrita pela cela unitária de Bravais. Embora haja centenas de cristais na natureza, eles podem ser agrupados em 230 tipos de simetrias microscópicas ou grupos espaciais baseados na simetria dos elementos. A maioria dos cristais possui elementos de simetria, além de repetições expressas pela rede do cristal. Combinando os elementos de simetria: centro de simetria, plano de espelhos e eixo de rotação, os cristais podem ser divididos em 32 classes. Estes por sua vez, podem ser classificados em cristais que possuem centro de simetria (centrossimétricos), o que implica na ausência de polaridade, e cristais que não possuem centro de simetria (não-centrossimétricos), neste caso, podendo exibir polaridade. Nesta condição se encaixam 21 das 32 classes de cristais, mas somente 20 apresentam o efeito piezoelétrico (NYE, 1990; NEWHAN, 1975).

### 1.2.2 Polarização Espontânea e Piroeletricidade

Das 20 classes de cristais que possuem piezoeletricidade, apenas 10 são piroelétricos. Isso ocorre porque estes cristais possuem somente um eixo polar, o que lhes confere a propriedade de adquirir cargas de sinais opostos sobre as faces se submetidos à variação de temperatura (LANG, 1974; PORTER, 1981). Um cristal piroelétrico mostra polarização espontânea em certo intervalo de temperatura e a perde completamente acima da temperatura de Curie. A polarização espontânea é dada pelo valor do momento de dipolo por unidade de volume, ou pelo valor da carga por unidade de área sobre a superfície perpendicular ao eixo de polarização espontânea. Se a magnitude e a direção da polarização espontânea puderem ser revertidas pela aplicação de um campo elétrico externo, então estes cristais apresentam o comportamento ferroelétrico. Conseqüentemente, para que haja o comportamento ferroelétrico, o cristal deve ser piroelétrico.

### 1.2.3 Temperatura de Curie e Transição de Fase

Todo material ferroelétrico apresenta uma temperatura de transição, denominada temperatura de Curie ( $T_c$ ). Em temperaturas maiores que  $T_c$  o cristal não exibe ferroeletricidade e para temperaturas menores que  $T_c$  o cristal é ferroelétrico. Acima de  $T_c$ , ou seja, na fase paraelétrica, cada cristal perovskita no elemento cerâmico PMN-PT exibe uma simetria cúbica simples sem momento de dipolo (Figura 1.a), e abaixo de  $T_c$ , na fase ferroelétrica, cada cristal tem simetria romboédrica ou tetragonal e um momento de dipolo (Figura 1.b). Na fase ferroelétrica, os cátions do sítio B têm mobilidade na rede do cristal. Na  $T_c$  a vibração é máxima, e quando o material se torna paraelétrico, a mobilidade destes cátions é cessada – distorção da estrutura romboédrica para cúbica.

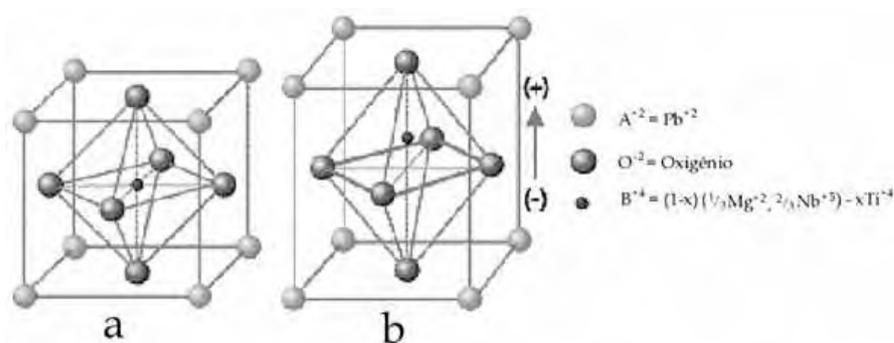


Figura 1 - Estrutura perovskita: a)acima e b) abaixo da temperatura de Curie.

Adaptada de: APC INTERNATIONAL LTD, 2005.

Um cristal será ferroelétrico se possuir uma polarização espontânea ( $P_s$ ) que pode ser revertida ou reorientada pela aplicação de um campo elétrico maior que o campo coercitivo ( $E_c$ ). As propriedades cristalinas, tais como defeitos e condutividade, aliados a temperatura, pressão e condições do eletrodo, podem afetar a reversibilidade ferroelétrica. A maioria dos

ferroelétricos tem um valor de  $P_s$  e  $T_c$  característicos, e a reorientação ou reversibilidade de  $P_s$  é resultado do deslocamento atômico (CHEN e HASEBE, 2005).

Próximo do ponto de Curie, as propriedades termodinâmicas, incluindo constante dielétrica, elástica e térmica apresentam um comportamento anômalo. Isso porquê há uma distorção no cristal conforme a fase muda de estrutura. A dependência da constante dielétrica acima do ponto de Curie é governada pela Lei de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C_0}{(T - T_0)} \quad \text{Eq. 1}$$

onde  $\varepsilon$  é a permissividade elétrica do material,  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica no espaço livre,  $C_0$  é a constante de Curie e  $T_0$  é a temperatura de transição de fase (JAFFE et al., 1971).

A polarização espontânea na maioria dos cristais ferroelétricos é maior em temperaturas bem abaixo de  $T_c$ , e decresce para zero em  $T_c$ . Em uma transição de fase ferroelétrica-paraelétrica de primeira ordem,  $P_s$  pode ter um valor substancial em temperaturas muito próximas de  $T_c$ , ao passo que numa transição de segunda ordem, o decréscimo em  $P_s$  conforme a temperatura se aproxima de  $T_c$  é mais gradual.

#### 1.2.4 Domínio Ferroelétrico e Curva de Histerese

Os materiais ferroelétricos são caracterizados pela histerese de polarização abaixo da temperatura de Curie, e esse comportamento histerético é uma consequência da presença de domínios no material (SESHADRI, 2005). As regiões de um cristal ferroelétrico que possuem polarização uniforme são denominadas domínios ferroelétricos, e todos os dipolos são alinhados na mesma direção. Em um cristal, os vários domínios estão separados por interfaces, denominadas paredes de domínios, e esses domínios podem ser convertidos em um único se as paredes de domínios forem re-arranjadas pela aplicação de um campo elétrico adequado (VON

HIPPEL, 1950). E com a aplicação de um campo elétrico muito forte há reversão da polarização no domínio.

A Figura 2 mostra o ciclo de histerese ferroelétrica exibido por um material ferroelétrico. Conforme o campo elétrico é aumentado, os domínios começam a se alinhar na direção positiva proporcionando um rápido aumento na polarização. Em campo elétrico alto, a polarização atinge um valor de saturação ( $P_{sat}$ ), e quando o campo externo é removido, a polarização não volta a zero. Quando o campo externo é zero, alguns domínios permanecem alinhados na direção positiva, e o cristal apresenta uma polarização remanescente ( $P_r$ ). O cristal não pode ser completamente despolarizado até que um campo de magnitude maior que um campo elétrico externo seja aplicado na direção negativa. Este campo necessário para reduzir a polarização a zero é chamado campo coercitivo ( $E_c$ ). Se o campo é aumentado para valores mais negativos, a direção da polarização inverte e a curva de histerese é obtida. Para retornar ao estado de dipolos aleatórios original, é necessário aquecer o material acima de  $T_c$ .

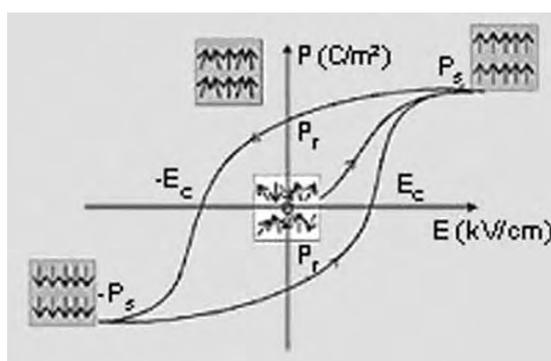


Figura 2 - Ciclo de histerese ferroelétrica da curva de campo elétrico  $E$  versus polarização  $P$ .

Fonte: MOVING THE NANOWORLD, 2005.

### 1.2.5 Efeito Piezoelétrico

A piezoelectricidade é a habilidade de desenvolver uma carga elétrica em resposta à tensão mecânica aplicada, e vice-versa. Desta forma, a aplicação de uma tensão mecânica no material piezoelétrico gera uma carga (efeito direto) e a aplicação de um campo elétrico através de um material piezoelétrico gera uma deformação (efeito converso) (PRASAD et al., 2005) como ilustrado na Figura 3. Os efeitos direto e converso podem ser expressos, respectivamente, por:

$$P_i = d_{ijk} s_{jk} \quad \text{Eq. 2}$$

$$e_{ij} = d_{kij} E_k \quad \text{Eq. 3}$$

onde  $P_i$  é a polarização gerada ao longo do eixo  $i$  em resposta a uma deformação aplicada  $s_{jk}$ , e  $d_{kij}$  é o coeficiente piezoelétrico. Para o efeito converso,  $e_{ij}$  é a deformação gerada em uma orientação particular do cristal sob a aplicação de um campo elétrico  $E_i$  ao longo do eixo  $i$  (ECERTEC MATERIAL INNOVATIONS, 2004).

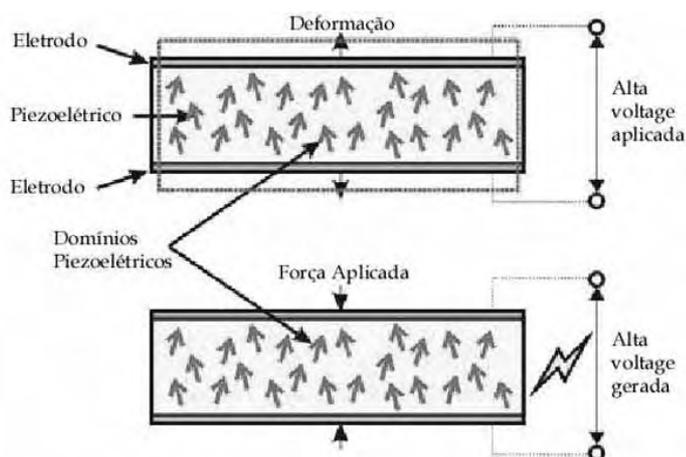


Figura 3 - Ilustração dos efeitos direto e converso exibidos por um material piezoelétrico.

Adaptado de: PEARCE, 2004.

O entendimento da origem do efeito piezoelétrico provém de um estudo da cela unitária. A maioria das cerâmicas ferroelétricas possui estrutura perovskita. Sua estrutura mais simples é a cúbica, do tipo  $ABO_3$  (Figura 1.a), apresentando também a sua forma complexa, do tipo  $A(B'_x B''_y)O_3$ . Na estrutura perovskita, os cátions A ocupam as posições dos vértices, os B, a do centro e os oxigênios ocupam as faces (BELLAICHE et al., 1999). A conexão entre deformação e campo acontece devido à mobilidade do cátion central da estrutura perovskita. Com a aplicação de um campo elétrico, o íon se desloca, gerando uma extensão na cela unitária, e uma deformação macroscópica (BRIGGLE et al., 2000).

Para um material ser macroscopicamente piezoelétrico, cada cela unitária deve estar alinhada para gerar um momento de dipolo global na rede, e isso é feito pela aplicação de um campo elétrico. Este processo é conhecido como polarização. Antes da polarização, os dipolos individuais estão orientados randomicamente (Figura 4.a), e com a aplicação de um campo elétrico os dipolos se alinham (Figura 4.b). Quando o campo é removido, a maioria dos dipolos permanece alinhada, conferindo ao material uma polarização remanescente (Figura 4.c).

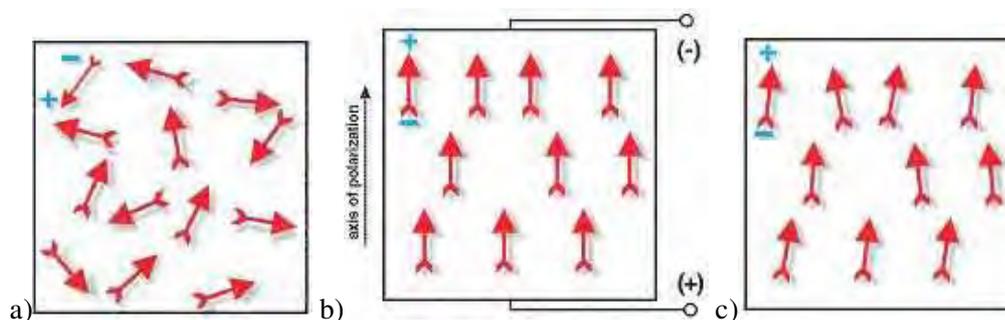


Figura 4 - Fenômeno envolvido na polarização de uma cerâmica piezoelétrica: a) antes, b) durante a aplicação de um campo elétrico e c) após remoção do campo.

Fonte: PEARCE, 2004.

Como consequência do processo de polarização, a cerâmica piezoelétrica se torna anisotrópica, e essa anisotropia é descrita por um número, com relação à direção da rede de polarização. Além das direções 1, 2 e 3, existem três outros modos, 4, 5 e 6, que se referem a cortes sobre as direções 1, 2 e 3, respectivamente (Figura 5.a) (MOVING THE NANOWORLD, 2005). A atividade de um material piezoelétrico é quantificada pelo coeficiente de carga piezoelétrico ( $d$ ), onde  $d$  é a polarização gerada por unidade de tensão mecânica aplicada no material, ou alternativamente, é a deformação mecânica experimentada por um material piezoelétrico por unidade de campo elétrico aplicado (SULC e POKORNY, 2005). Os três mais comuns são:  $d_{33}$ ,  $d_{31}$  e  $d_{15}$  (Figuras 5.b, 5.c, 5.d) usualmente referidos aos modos longitudinal, transverso e de corte. O primeiro subscrito está relacionado ao componente elétrico (direção do campo), e o segundo ao componente mecânico (direção da deformação) (APC INTERNATIONAL LTD, 2005).

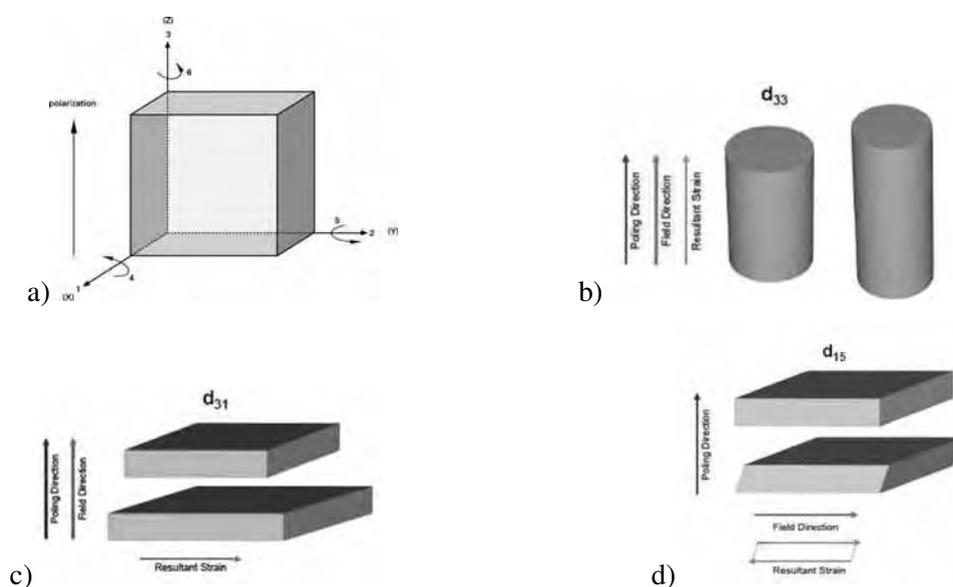


Figura 5 - Ilustração da medida do coeficiente de carga piezoelétrico em diferentes direções (a) caracterizando as constantes: b)  $d_{33}$ , c)  $d_{31}$  e d)  $d_{15}$ .

Fonte: ECERTEC MATERIAL INNOVATIONS, 2004.

### 1.2.6 Efeito Relaxor

Um material ferroelétrico que apresenta dispersão da constante dielétrica com a frequência aplicada, a uma dada temperatura, é classificado como um relaxor. Estruturas perovskitas contendo chumbo no sítio A,  $\text{Pb}(\text{B}', \text{B}'')\text{O}_3$ , onde  $\text{B}'$  é o cátion ferroelectricamente inativo (de baixa valência, como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) e  $\text{B}''$  é ferroelectricamente ativo (com alta valência, como  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{W}^{5+}$ ), apresentam um fator determinante para que um ferroelétrico exiba o comportamento relaxor: a diferença entre o tamanho dos cátions  $\text{B}'$  e  $\text{B}''$ . Para ser um relaxor, o cátion  $\text{B}'$  deve ser maior que o  $\text{B}''$ , para que o cátion  $\text{B}''$  tenha mobilidade dentro da cela unitária (CHEN I.W., 2000; COHEN, 2000).

Outra explicação para o comportamento relaxor reside no grau de desordenamento químico a curta distância das espécies do sítio B. Este desordenamento acarreta em dois tipos de distorções: uma de origem eletrostática e outra de origem mecânica (YOU e ZHANG, 1997; VALLAR et al., 1999). A distorção de origem eletrostática é gerada por um desbalanço de cargas na rede do cristal. Esta distorção ocorre devido ao ordenamento de curta distância no sítio B das espécies  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Nb}^{+5}$ , gerando microrregiões ricas em nióbio. A valência média do corpo cerâmico para este sítio seria de +4, estando em equilíbrio elétrico com as outras espécies do sistema,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $3\text{O}^{-2}$ , mas a valência média na vizinhança das microrregiões ricas em nióbio é aproximadamente +5, enquanto que nas outras microrregiões a valência média está em torno de +3,5 (TAKESUE et al., 2002).

A distorção de origem mecânica é consequência das diferenças de raios iônicos dos cátions do sítio B, causando diretamente uma distorção da rede do cristal. Deste modo, ambas as distorções provocam a destruição da simetria cúbica local, resultando em dipolos permanentes e aleatórios, o que impede o crescimento dos domínios ferroelétricos. Como consequência, o material passa a apresentar uma transição de fase difusa, em decorrência da flutuação composicional em escala nanométrica no sítio B (JANG et al., 1994) e dependência

da constante dielétrica com a frequência aplicada (Figura 6), ou seja, o caráter relaxor (YE et al., 2003).

As diferentes distorções na rede causada pelos cátions do sítio B e a natureza desconhecida do ordenamento químico B'-B'', encontrado para o sítio B do PMN e PMN-PT, foram postulados para provir um mecanismo que pudesse explicar a alta constante dielétrica e propriedades eletrostritivas desses sistemas. Duas características importantes foram constatadas através de técnicas utilizadas para estudar a distorção do sítio B: 1. Distorções de rede a longo alcance do sítio B podem ocorrer causando desvio a partir da simetria cúbica do cristal em baixa temperatura e 2. mudança do cátion do sítio B, a curto alcance, envolve o deslocamento central do íon. Ambas mudanças estruturais causam uma separação da carga positiva e negativa local nesses materiais e cria uma polarização espontânea no corpo cerâmico. Além dessas mudanças, o desordenamento químico dos cátions do sítio B, devido a uma distribuição distorcida dos íons  $Mg^{+2}$  e  $Nb^{+5}$ , gera nano-regiões locais com variação na razão Mg/Nb. Essas regiões de domínio em nanoescala produzem domínios de carga não compensadas, aumentando o conteúdo de regiões de domínio polar (HUANG, J. 1998).

Assim, de maneira prática, os relaxores podem ser definidos como materiais estruturalmente não homogêneos, onde suas estruturas são divididas em pequenas regiões polares (tamanho  $\sim 100\text{\AA}$ ), as quais são randomicamente distribuídas em um matriz não polar (ZHAO et al., 1998). Os relaxores apresentam uma transição de fase ferroelétrica/ paraelétrica característica, assumindo uma forma alargada na curva de constante dielétrica em função da temperatura, diferente do que ocorre para os ferroelétricos normais, cuja transição se dá de forma abrupta e pronunciada em  $T_c$  (Figura 7) (CROSS, 1987; KOVAL e BRIANCIN, 2003; CORDERO et al., 2003).

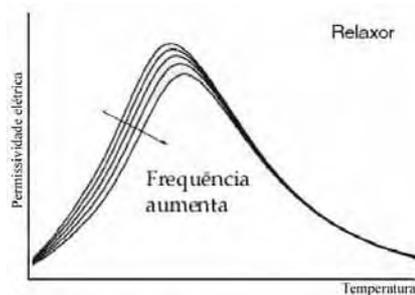


Figura 6 - Curva de permissividade elétrica ( $\epsilon$ ) versus temperatura exibindo dispersão de  $\epsilon$  com a frequência aplicada, característica de um relaxor.

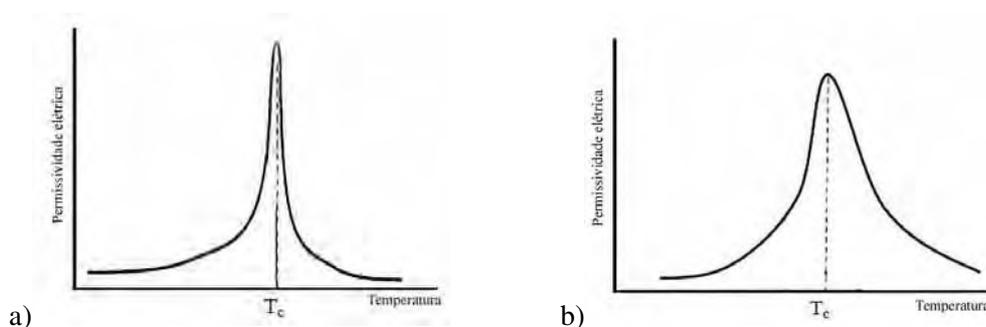


Figura 7 - Curva de permissividade elétrica versus temperatura exibindo a transição de fase característica de um: a) ferroelétrico normal e b) relaxor.

### 1.2.7 Eletrostrição

Outra propriedade exibida pelos ferroelétricos é a eletrostritividade. Na eletrostrição, o sinal da deformação varia quadraticamente com o campo elétrico aplicado, diferente do que acontece para os piezoelétricos, onde a deformação é linear ao campo aplicado e muda de sinal quando este é revertido. A eletrostrição produz uma expansão na maioria dos materiais na direção do campo independente de sua polaridade, e esta expansão relaxa a zero quando o campo é removido. Um ferroelétrico exibe eletrostritividade acima de  $T_c$ , com o cristal não polarizado, e efeito parcialmente piezoelétrico abaixo de  $T_c$ , com o cristal espontaneamente polarizado (PATNAIK e TOULOUSE, 2000). Os eletrostritivos se sobressaem a altas frequências e campo elétrico muito baixo e são aplicados em microatuadores especializados.

Os electrostritores exibem pequena ou nenhuma perda dielétrica mesmo em altas frequências de operação devido à falta de polarização espontânea.

As cerâmicas eletrostritivas apresentam algumas vantagens com relação os atuadores piezoelétricos, como o PZT, durante o controle de movimento simples. Uma comparação do coeficiente piezoelétrico dos sistemas  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$  (PZT) e  $0,60 \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + 0,40 \text{PbTiO}_3$  (PMN-PT) feito por BEILLAICHE et al. (1999) mostrou que uma melhora considerável pode ser conseguida no coeficiente piezoelétrico  $e_{33}$  do PMN-PT num fator de 2,7 comparado com o do PZT. O enorme valor deste parâmetro para o PMN-PT advém da grande resposta das coordenadas internas dos átomos de Pb, Nb, Ti e O na deformação macroscópica e da pouca contribuição do Mg para os fenômenos da piezoelectricidade. Isto talvez explique porque alguns substituintes do sítio B, diferente do PZT, não resultem em melhoras na resposta ferroelétrica para o PMN-PT (CHEN et al., 2001).

### 1.2.8 Material Dielétrico, Constante e Perda Dielétrica

Um material dielétrico é um fraco condutor de eletricidade, mas suporta eficientemente um campo eletrostático. Se um fluxo de corrente mínimo é mantido entre os pólos elétricos opostos enquanto as linhas eletrostáticas de fluxo não são impedidas ou interrompidas, um campo eletrostático pode armazenar energia. Esta propriedade é interessante para aplicações em capacitores, especialmente em rádio frequências (ANSWER.COM<sup>TM</sup>, 2005).

Uma importante propriedade de um dielétrico é sua habilidade de suportar um campo eletrostático enquanto dissipa uma energia mínima na forma de calor. Quanto menor a perda dielétrica (a proporção de energia perdida como calor), mais eficiente é o material dielétrico. Outra propriedade é a constante dielétrica (quantidade na qual um material concentra as linhas eletrostáticas do fluxo).

A permissividade de um material dielétrico tem duas representações matemáticas: real e imaginária. A parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ) descreve a perda de energia a partir de um sinal AC (corrente alternada) conforme este passa através de um dielétrico. A parte real da permissividade ( $\epsilon'$ ) é também chamada de constante dielétrica ou permissividade relativa. A permissividade de um material descreve a relação entre velocidade de transmissão do sinal AC e capacitância de um material dielétrico. A palavra relativa no termo permissividade implica que o número é reportado relativo às propriedades dielétricas do vácuo. Por definição, a constante dielétrica relativa é a razão entre  $\epsilon$  (quantidade de carga que um elemento pode armazenar) e  $\epsilon_0$  (carga que pode ser estocada pelos mesmos eletrodos quando separados pelo vácuo, em igual voltagem ( $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  farad / metro)) (ANSWER.COM<sup>TM</sup>, 2005).

O fator de dissipação (tangente da perda ( $\tan \delta$ )) é a razão entre energia dissipada e energia armazenada em um material dielétrico. O objetivo é ter 100% do sinal passado através da rede de interconexão e não ser absorvido pelo dielétrico. Quando o tempo de relaxação é muito mais rápido do que a frequência do campo elétrico aplicado, a polarização ocorre instantaneamente. Quando o tempo de relaxação é mais lento, a polarização não ocorre, e quando o tempo de relaxação e frequência do campo são similares, uma defasagem acontece e energia é absorvida, caracterizando uma perda dielétrica. O fator de dissipação é normalmente quantificado pela relação:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \text{Eq. 4}$$

onde  $\epsilon'$  é a parte real da permissividade e  $\epsilon''$  é a parte imaginária (NEVES, 2005).

### 1.3. A Cerâmica PMN-PT

Devido à crescente necessidade das indústrias em dispositivos eletrônicos, vários pesquisadores procuram otimizar o processo de obtenção da cerâmica. Apesar da grande importância dos passos subsequentes a partir da cerâmica verde (antes de sinterizar), as propriedades eletromecânicas finais dos componentes cerâmicos ferroelétricos também dependem das condições de processamento do pó. Por isso, cada etapa do processamento tem que ser cuidadosamente monitorada e controlada para se obter o melhor produto.

O niobato de chumbo e magnésio (PMN) de composição  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  é um material com propriedades dielétricas e de relaxação bastante interessantes do ponto de vista industrial, tornando-o promissor para utilização como capacitores de multicamadas com baixo custo. Além disso, como a deformação eletrostritiva é proporcional ao quadrado do campo elétrico o PMN é também bastante utilizado para aplicações como sensores de deslocamento (ESCURE et al., 1996). O valor de máxima constante dielétrica ( $K_m$ ) para o PMN atinge 25.000 com  $T_m$  (temperatura de máxima constante dielétrica) em  $-10^\circ\text{C}$ , a uma frequência de 100Hz, sendo o valor de  $K_m$  decrescente para altas frequências (HUANG, Z.Z. et al., 1998). Devido ao fato de  $K_m$  se situar em temperaturas negativas, a solução sólida niobato de chumbo e magnésio-titanato de chumbo (PMN-PT) tem sido largamente estudada nos últimos anos. O PT ( $\text{PbTiO}_3$ ) apresenta  $T_m$  em  $490^\circ\text{C}$ , elevando  $T_m$  do PMN para temperaturas maiores à medida que a concentração de PT aumenta. A taxa de elevação de  $T_m$  para a adição de PT no PMN é de aproximadamente  $5^\circ\text{C}$  por mol% de PT (HUANG, J. et al., 1998).

As propriedades da cerâmica PMN-PT são ligeiramente alteradas conforme a concentração de titânio varia. Uma cerâmica com baixa concentração de titânio se comporta como ferroelétrico relaxor e sua permissividade dielétrica pode ser maior que 30.000 (BABOORAM et al., 2004). O aumento do conteúdo de PT no PMN causa a redução do grau de difusividade da fase e do efeito de relaxação na cerâmica. Há também um aumento da taxa

de envelhecimento das propriedades elétricas, agravada ainda mais sobre a propriedade eletrostritiva (BROWN et al., 1996; ZHANG et al., 1996). Com o aumento da concentração de PT, a curva de constante dielétrica em função da temperatura se torna mais aguda, enquanto a temperatura de máxima constante dielétrica se eleva. No entanto, um ponto que ainda permanece obscuro a respeito da interpretação estrutural da relaxação dielétrica é porquê o aumento do ordenamento catiônico obtido pela adição de PT no PMN não acarreta no total desaparecimento da relaxação dielétrica (DKHIL et al., 2001).

As composições mais estudadas e utilizadas do sistema  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  são: 0,9PMN-0,1PT e 0,65PMN-0,35PT. A composição 0,9PMN-0,1PT é uma das mais promissoras por conciliar alta constante dielétrica e boa eletrostrição em temperaturas próximas à ambiente, sendo principalmente utilizada como capacitores de multicamadas e atuadores eletrostritivos (CAO et al., 2004). A composição de 0,65PMN-0,35PT está próxima ao limite morfotrópico de fase (LMF), o que corresponde a transição de fase entre a pseudo-cúbica (romboédrica) e tetragonal. Essa transição é a responsável por tornar um material ferroelétrico relaxor em ferroelétrico normal. O coeficiente piezoelétrico é bastante alto na composição do LMF, e as melhores propriedades piezoelétricas são obtidas no lado romboédrico do LMF (SABOLSKY et al., 2001; JIANG et al., 2002; CAO H. et al., 2004), sendo o material empregado como atuador (KING et al., 2003; BENAYAD et al., 2005), além de haver grande interesse em se utilizar cerâmicas piezoelétricas como fontes eletroacústicas de alta potência para aplicações como transformadores e motores ultra-sônicos (UCHINO, 1997; FAN e KIM, 2002; FAN et al., 2003). A representação desta transição de fase é mostrada na Figura 8.

Embora muitos estudos já tenham sido realizados, a região que corresponde ao LMF ainda não foi bem definida, e a transição de relaxor para ferroelétrico normal é fracamente entendida. Alguns estudos mostram que as composições PMN-28PT e PMN-40PT são os limites para fase única romboédrica e tetragonal, respectivamente (KELLY et al., 1997), e

portanto, composições neste intervalo apresentam a coexistência de ambas as fases (GUOY et al., 1998; FU e COHEN, 2000; CHEN et al., 2001). Outros pesquisadores constataram que a transição de fase ocorre para valores de  $0,30 < x < 0,33$ , verificado pela redução do efeito de relaxação dielétrica e aumento da histerese ferroelétrica (ZHANG e FANG, 1999; REN et al., 2005; ZEKRIA et al., 2005).

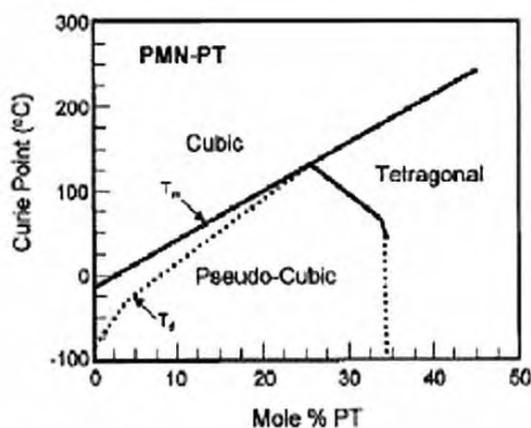


Figura 8 - Diagrama de fase do sistema PMN-PT.

Fonte: GU, 2003.

## 1.4 Aplicações das Cerâmicas Ferroelétricas

As cerâmicas ferroelétricas são base para a maioria dos dispositivos eletrônicos. Dentre as principais aplicações destacam-se os capacitores, atuadores, sensores, equipamentos de telecomunicação, ópticos e médicos.

### 1.4.1 Capacitor

Um capacitor é um componente eletrônico que armazena energia na forma de um campo eletrostático. Consiste de dois eletrodos condutores separados por um material dielétrico. A capacitância é diretamente proporcional à área dos eletrodos e inversamente proporcional à

distância entre eles. A capacitância é uma unidade de medida que descreve a capacidade de armazenamento elétrico de um capacitor, definida por:

$$C = \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot A}{d} \quad \text{Eq. 5}$$

onde: C é a capacitância,  $\epsilon_o$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $\epsilon_r$  é a permissividade relativa, A é a área do eletrodo, d é a distância entre os eletrodos.

Para ter uma alta eficiência volumétrica (capacitância por unidade de volume) o material dielétrico entre os eletrodos deve ter alta constante dielétrica, grande área e pequena espessura. Em um capacitor, uma alta constante dielétrica permite uma maior quantidade de carga a ser armazenada, aumentando a capacitância.

A eficiência volumétrica pode ser aumentada usando um capacitor cerâmico de multicamada. A estrutura de um capacitor em multicamada consiste de camadas alternadas de material dielétrico e eletrodo onde cada camada dielétrica contribui individualmente para a capacitância do capacitor em multicamadas. Assim, a equação efetiva para capacitância pode ser definida como:

$$C = \frac{n \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot A}{d} \quad \text{Eq. 6}$$

onde, n é o número de camadas dielétricas.

A alta constante dielétrica dos materiais relaxores como PMN-PT são ideais pra aplicações como capacitores em multicamadas. Relaxores são mais vantajosos que a cerâmica BaTiO<sub>3</sub>, pois a dependência da permissividade com a temperatura é muito menor. Além disso, os relaxores a base de chumbo podem ser sinterizados a temperatura <1000°C, permitindo o

uso de eletrodos mais baratos (a base de prata) em vez de eletrodos de paládio (como utilizado com o BaTiO<sub>3</sub>, o qual sinteriza a temperaturas muito maiores) (SAFARI et al., 2005).

### 1.4.2 Sistemas Piezoelétricos

Um sistema piezoelétrico pode ser construído para muitas aplicações, considerando que para uma dada aplicação há alguns fatores determinantes como tamanho, peso e custo do sistema. Os dispositivos piezocerâmicos se encaixam em quatro categorias gerais: geradores, sensores, atuadores e transdutores (APC INTERNATIONAL LTD, 2005).

#### *1.4.2.1 Geradores*

Cerâmicas piezoelétricas podem gerar voltagens suficientes para lançar faíscas através de eletrodos, podendo ser usado como ignidores em isqueiros, fogão a gás e muitas outras aplicações. Os sistemas de ignição piezoelétricos são pequenos e simples.

#### *1.4.2.2 Sensores*

Um sensor converte um parâmetro físico, como aceleração ou pressão, em um sinal elétrico. Em alguns sensores, o parâmetro físico atua diretamente sobre o elemento piezoelétrico; em outros dispositivos um sinal acústico estabiliza vibrações no elemento e as vibrações são convertidas em sinal elétrico. Geralmente o sistema proporciona uma resposta física, visual ou auditiva para o dispositivo de entrada a partir do sensor – o travamento dos cintos automotivos em resposta a uma rápida desaceleração, por exemplo.

### ***1.4.2.3 Atuadores***

Os atuadores piezoelétricos convertem energia elétrica diretamente em energia mecânica de extrema alta resolução. São principalmente utilizados para ajuste finos de aparatos de precisão, lentes e espelhos. Também tem uso difundido na área médica, em equipamentos microeletrônicos e para armazenamento de dados.

### ***1.4.2.4 Transdutores***

Os transdutores piezoelétricos convertem energia elétrica em energia mecânica vibracional, geralmente som, que é utilizado para realizar uma tarefa. Transdutores que geram sons auditivos apresentam vantagens relativas a dispositivos eletromagnéticos alternativos: são compactos, simples, altamente confiáveis, e pequena quantidade de energia pode produzir um alto nível de som. Como o efeito piezoelétrico é reversível, um transdutor pode gerar um sinal de ultra-som a partir de energia elétrica e converter o som que chega em sinal elétrico. Os transdutores piezoelétricos também são utilizados para gerar vibrações ultra-sônicas para limpeza, fragmentação de partículas, diagnósticos médicos e outros propósitos.

## **1.5 Metodologias de Síntese e Técnicas de Processamento**

A obtenção de um material com boas propriedades elétricas é função direta do processamento cerâmico e das condições de sinterização. Para obter um compacto sinterizado altamente denso, é essencial controlar a pureza, o tamanho e grau de aglomeração das partículas constituintes nos materiais precursores. Sem o controle desses parâmetros a cerâmica pode ser formada por grãos com ampla distribuição de tamanho, além de exibir grande quantidade de poros, o que influenciará as propriedades físicas e elétricas (VAN VLACK, 1970; REED, 1995).

A grande dificuldade na síntese dos pós de PMN-PT é conseguir uma cerâmica monofásica, sem fase pirocloro, e com propriedades reprodutíveis. Muitos estudos sobre métodos de preparação deste material foram realizados, e outros estão sendo propostos para se obter o material com excelentes propriedades e baixo custo (SEKAR et al., 1996; YOSHIKAWA e UCHINO, 1996; SEKAR e HALLIYAL, 1998).

As características da fase ferroelétrica dependem de parâmetros como: pureza do material precursor, homogeneidade e reatividade dos precursores, técnicas de conformação no processamento cerâmico, tempo e temperatura das reações de estado sólido, estabilidade dos óxidos formadores e volatilização de PbO (CAVALHEIRO, 2002). Alterações nestes parâmetros podem levar a formação de uma fase secundária estável (pirocloro) que degrada as propriedades elétricas e mecânicas do PMN (GU et al., 2003; CAVALHEIRO et al., 2004).

O método baseado na mistura convencional de óxidos foi o pioneiro para síntese deste tipo de cerâmica. Esse método consiste na mistura dos óxidos dos metais formadores do material e moagem exaustiva para garantir o contato entre as partículas. No entanto, a reação preferencial entre os óxidos de chumbo e de nióbio leva à formação da fase pirocloro.

Em 1982, Swartz e ShROUT desenvolveram o método da columbita, mostrando ser o mais promissor para a síntese de pós de PMN com pequena porcentagem de fase secundária. Este método consiste em duas etapas: a primeira na reação entre MgO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, resultando em uma fase cristalina de composição MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (MN) e estrutura ortorrômbica (columbita). Na segunda etapa, ocorre a reação entre o precursor MN e PbO, resultando na fase perovskita PMN (LEJEUNE e BOILOT, 1982a; 1982b). A imobilização do nióbio na estrutura columbita é responsável pela predominância da fase perovskita, uma vez que a reação entre os óxidos de nióbio e chumbo não ocorre preferencialmente. Isso, se a formação da columbita for completa e não houver excesso de nióbio, pois a presença da fase secundária Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no precursor, leva à formação da fase pirocloro devido à reação com o PbO. Uma maneira de evitar a presença

desta fase no precursor é adicionando excesso de MgO (JOY e SREEDHAR, 1997; PANDA e SAHOO, 2005). Esse excesso também pode apressar o crescimento de grão, diminuindo o tempo de sinterização (JANG et al., 1994), além de melhorar as propriedades dielétricas do PMN (WANG e SCHULZE, 1990). A adição de ZnO também auxilia na formação da fase perovskita, além de aumentar o valor da constante dielétrica em 40% quando 3mol% de ZnO está presente na cerâmica PMN-PT (YOON et al., 1995).

Outro problema encontrado durante a síntese de materiais a base de chumbo é a dificuldade de se manter a estequiometria devido à volatilização de PbO durante a sinterização. A maioria dos óxidos precisa ser sinterizada acima de 900°C e para cerâmicas à base de chumbo há volatilização do PbO superior a 0,5mol% por hora nesta temperatura. Com isso o conteúdo de PbO se torna indefinido e as propriedades irreprodutíveis. Para minimizar este problema, reduz-se a temperatura do processo utilizando pós homogêneos e altamente reativos, com tamanho de partícula em torno de 0,1µm (ANDERSON et al., 1987). HAN, et al. (1998) mostraram que a cerâmica PMN-PT com fase única perovskita pode ser obtida em temperatura menor do que o PMN se partículas do pós de PT cristalino atuarem como núcleos na formação da fase perovskita.

A fabricação de cerâmicas mistas, como PMN-PT ou PSN-PT (CHEN et al., 2001) também pode ser efetuada utilizando a rota da columbita. A possibilidade de síntese de grande parte delas utilizando esta rota pode ser muito atrativa quando se busca material livre de fases secundárias (TSUZUKU e FUJIMOTO, 1994; GLINCHUK, 1997). A formação da fase perovskita a partir de mistura de óxidos aliado ao método da columbita, no sistema PMN-PT, foi estudada por BOUQUIN et al. (1991). Eles mostraram que a quantidade de fase pirocloro é diminuída devido a menor volatilização de PbO, reduzida pela presença de PT no sistema. Esse efeito se deve ao fato do TiO<sub>2</sub> se combinar ao PbO ainda livre a 600°C e formar o PbTiO<sub>3</sub> (PARK et al., 1996; LI e VIELHAND, 1996; CARVALHO et al., 1996).

Embora a rota da columbita seja bastante utilizada para sintetizar a cerâmica PMN-PT, este método requer o controle de diversos parâmetros como homogeneidade da mistura, reatividade, distribuição de tamanho de partículas e cristalinidade de cada um dos componentes ( $\text{PbO}$ ,  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{PbTiO}_3$ ) da reação de estado sólido, o que dificulta a reprodutibilidade da metodologia a ser empregada na fabricação da cerâmica. Recentemente, BRUNO et al. (2004) utilizaram o método da columbita modificada para a síntese de pós de 0,9PMN-0,1PT, obtendo ótimos resultados. Este método inclui a imobilização do titânio na estrutura do precursor MN, reduzindo os parâmetros de cada componente a serem controlados ( $\text{MgNb}_2\text{O}_6\text{-TiO}_2$  e  $\text{PbO}$ ). Pós com 100% de fase perovskita foram obtidos, além de uma cerâmica densa com excelentes propriedades dielétricas.

Além dos métodos convencionais, a obtenção da cerâmica PMN-PT também pode ser efetuada via rota mecanoquímica (BAEK et al., 1997; GU et al., 2003), método sol-gel (FAN et al., 2002) e síntese hidrotérmica (PITICESCU et al., 2003). Outro processo amplamente investigado é o método dos precursores poliméricos proposto por PECHINI (1967). Por se tratar de um método químico, permite obter pós com homogeneidade química em escala nanométrica, tamanho de partícula controlado e alta área superficial, condições favoráveis para a adequada conformação dos pós. Partículas mais finas favorecem o processo de densificação, pois a rápida difusão da fase sólida ocorre no estágio inicial do processo de sinterização, o que inibe também a formação da fase pirocloro (KWON et al., 2001). Uma outra vantagem dos métodos químicos para obtenção de pós cerâmicos é que, em geral, as fases secundárias formadas nos pós apresentam pequeno crescimento cristalino e são convertidas nas fases de interesse durante a sinterização (SHYU et al., 1995; YANAGISAWA, 1995).

Com a utilização do método dos precursores poliméricos, há uma distribuição uniforme dos cátions na estrutura polimerizada, conferindo uma homogeneidade química. Apesar de parecer simples, existe uma série de dificuldades e cuidados a serem tomados, como controle

na mistura de cátions, relação de metal/ agente complexante/ agente polimerizante e controle da temperatura na quebra da cadeia polimérica (LESSING, 1989). A principal vantagem é a fixação espacial dos cátions antes da formação do pó, o que evita a formação de fases intermediárias à da cerâmica requerida. O único inconveniente dos métodos químicos é o alto custo de fabricação, o que o torna inviável para comercialização em escala industrial (YOSHIKAWA e UCHINO, 1996).

Embora haja uma infinidade de metodologias para a fabricação do PMN-PT ainda há uma certa limitação na utilização desta cerâmica em dispositivos eletrônicos, em decorrência da falta de uma metodologia reproduzível para se obter esse material.

## **1.6 Prensagem, Sinterização e Densificação**

Após a preparação do pó cerâmico, a próxima etapa consiste na prensagem deste pó para se obter o corpo cerâmico. Para produzir um material sem defeitos, opta-se pelo uso dos aditivos de prensagem. A finalidade dos aditivos é permitir que as partículas do pó cerâmico formem um arranjo mais empacotado e promover pressão equivalente em todas as regiões do granulado cerâmico. Os principais aditivos normalmente utilizados são os ligantes, plastificantes e lubrificantes. O ligante proporciona uma maior resistência ao corpo prensado; o plastificante modifica o ligante para torná-lo mais flexível e os lubrificantes reduzem a fricção interpartículas e com a parede do molde. Uma quantidade de aditivo de 1 a 5% em massa é usualmente empregado no processamento cerâmico (KINGERY et al., 1976; RICHERSON, 1992; REED, 1995).

A prensagem é uma etapa do processamento cerâmico em que se efetua, simultaneamente, a conformação e a condensação do pó cerâmico. A prensagem uniaxial idealizada impõe uma condensação vigorosa e grande densidade às partículas cerâmicas antes

da sinterização. Na prensagem, uma tensão transmitida à massa cerâmica provoca deformação do granulado por deslizamento e rearranjo das partículas. Essas deformações reduzem a porosidade e aumentam o número de contatos inter-granulares. O ar comprimido nos poros migra para o molde, onde é eliminado. A compactação ocorre pela fratura e deformação do granulado, o que reduz o volume dos interstícios e elimina os poros no meio do granulado deformado, promovendo uma maior condensação das partículas cerâmicas (RICHERSON, 1992, REED, 1995).

O processo de sinterização é fator determinante na obtenção de materiais cerâmicos com boas propriedades, pois a densidade da cerâmica e sua microestrutura são definidas de acordo com os fenômenos envolvidos durante a sinterização do material. A sinterização é um processo térmico que causa a redução da área de superfície através da formação de contornos de grãos, crescimento de pescoço entre as partículas e também densificação. Durante o processo de sinterização de estado sólido, a porosidade decresce e a microestrutura do material, a qual define o desempenho do produto final, é desenvolvida (GERMAN et al., 1996).

O processo de sinterização é estudado em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. Estes estágios representam uma evolução geométrica que ocorre durante a transformação de um pó compacto em um sólido denso e resistente, e no decorrer das etapas do processo, a energia livre interfacial total de um conjunto de partículas decresce, porque a redução da energia de interface sólido-vapor (partícula-poro) é maior do que o aumento da energia de interface sólido-sólido (contorno de grão) do sistema (DIAS et al., 1998). A força dirigida do processo de sinterização é a redução da energia livre total pelo decréscimo da área de superfície específica e interfaces compactas. A sinterização de estado sólido deve ser efetuada por dois processos alternativos: densificação, com mudança da interface sólido-vapor em interface sólido-sólido com menos energia; ou crescimento de grão, com a transformação de numerosos pequenos grãos em um pequeno número de grandes grãos. A partir deste ponto, as

transformações microestruturais que ocorrem durante a sinterização resultam dos efeitos de densificação e crescimento de grão (COSTA et al., 2005).

Durante o estágio inicial do processo de sinterização, as partículas se rearranjam para atingir maiores pontos de contato entre si. Nos pontos de contato, onde a energia de superfície é a mais alta, as partículas se juntam umas as outras através dos mecanismos de transporte de massa, tanto pela difusão de superfície (mecanismo de transporte que promove o alisamento da superfície dos grãos, união das partículas e arredondamento dos poros) quanto por difusão de rede (mecanismo de difusão que transporta os vazios para a superfície, com um concomitante escoamento de átomos em direção oposta) para formação do pescoço. Este estágio avança até o ponto onde os pescoços interferem uns com os outros, isto é, até o ponto onde o ângulo diedral de equilíbrio é atingido (GERMAN, 1996).

A próxima etapa é conhecida como sinterização intermediária. Durante este estágio mais material é transferido em direção ao pescoço causando retração e um decréscimo na porosidade intersticial, acompanhado de densificação. Conforme isso ocorre, algumas partículas crescem em tamanho às custas de outras, havendo desta forma crescimento de grão. Durante o estágio final da sinterização, os tamanhos dos grãos continuam a aumentar e a maioria dos poros remanescentes é removida através da difusão pela vacância ao longo dos contornos de grão (RING, 1996). A Figura 9 ilustra o mecanismo envolvido no processo de sinterização.

Algumas reações químicas ocorrem durante a sinterização. Estas reações ocorrem quando a temperatura aplicada ao sistema alcança a faixa entre a metade e dois terços da temperatura de fusão do material. Esta energia é suficiente para causar difusão atômica no estado sólido e escoamento viscoso quando uma fase líquida está presente (REED, 1995). Produtos cerâmicos sinterizados representam um sistema de materiais que podem variar em número de componentes, características das partículas, complexidade das reações químicas

envolvidas e mecanismos de contração durante a síntese. As mudanças que ocorrem na microestrutura, quando é realizada a sinterização, são novas características de empacotamento das partículas.

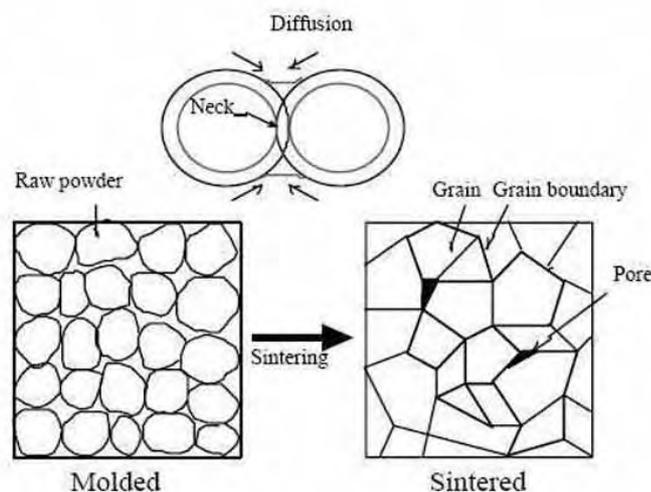


Figura 9 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento de grão e ligação de cristalitos durante o processo de sinterização.

Fonte: UCHINO e GINIWEICZ, 2004.

Estudos sobre a etapa de sinterização são de grande interesse, pois algumas propriedades elétricas dos materiais cerâmicos, como  $K_m$ , dependem da densidade da cerâmica sinterizada. A sinterização de perovskitas a base de chumbo em baixa temperatura é uma importante meta do processamento cerâmico devido a significativa volatilização de chumbo, que prejudica a densificação da cerâmica (YIMNIRUN et al., 2003). A sinterização destas cerâmicas em sistemas fechados contribui positivamente para reduzir a perda de PbO (PAIK e SRIDHAR, 1999). Estudos sobre a temperatura de sinterização da cerâmica PMN-10PT mostraram que o máximo de densificação ocorre em 1100°C e acima desta temperatura o processo se torna comprometido, acarretando, conseqüentemente, em diminuição das propriedades dielétricas da cerâmica (HAN et al., 1998). A obtenção do pó cerâmico com finas partículas permite que a

sinterização possa ser efetuada em temperaturas menores, evitando a perda excessiva de PbO, o que contribui para não formação de fases secundárias (KWON et al., 2001).

Uma alternativa bastante utilizada para compensar a perda de chumbo durante a sinterização é a adição de excesso de PbO na composição cerâmica. Embora o PbO adicionado durante a síntese do pó reduza a temperatura de obtenção de uma cerâmica com densidade elevada, uma vez que este excesso contribui para uma distribuição homogênea de PbO com saturação através dos grãos, esse excesso pode prejudicar as propriedades elétricas do material (PAIK et al., 1999). Estudos mostram que um excesso de 5mol% de PbO auxilia na obtenção de alta porcentagem de fase perovskita mesmo a baixas temperaturas de calcinação (700°C), porém prejudica a propriedade dielétrica da cerâmica, onde o valor de  $K_m = 20.000$  (para amostra sem excesso de PbO), passa para 10.000 quando PbO é utilizado (BABOORAM et al., 2004). A microestrutura do material também pode ganhar maior heterogeneidade com relação ao tamanho de grão se usado um grande excesso de PbO (VILLEGAS et al., 1999a; 1999b; 2000). Muitas vezes, esse excesso atua mais negativamente nas propriedades da cerâmica do que uma deficiência de PbO, como mostrado por CHE e YAO (2004), onde uma deficiência de 1mol% de PbO no PMN-20PT proporciona um aumento de 35% no valor de  $K_m$  se comparado à cerâmica estequiométrica. A deficiência de chumbo elimina a baixa permissividade das camadas intergranulares ricas em PbO. É válido mencionar que a fase pirocloro é menos prejudicial às propriedades dielétricas do que as camadas ricas em PbO (JAMES, 2004).

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência de metodologias de síntese na obtenção de cerâmicas do sistema  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  com  $x = 0,10; 0,28$  e  $0,35$ , analisando os aspectos envolvidos em cada metodologia, tanto do ponto de vista de obtenção do pó cerâmico, como quantidade de fase pirocloro, reatividade superficial e homogeneidade química, bem como do ponto de vista da obtenção da cerâmica, como densidade, perda de massa e propriedades elétricas.

Foram selecionadas algumas metodologias de síntese, incluindo os métodos químicos e físicos, de forma a mostrar a aplicabilidade dessas metodologias nas propriedades de algumas composições cerâmicas do sistema  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ , incluindo  $x = 0,10$ , onde a propriedade é relaxora,  $x = 0,35$  com propriedade ferroelétrica, e  $x = 0,28$  com propriedade intermediária entre as duas.

Para alcançar esses objetivos, algumas metas foram estabelecidas:

1. Otimizar as condições de processamento, monitorando a influência da reatividade dos pós precursores durante a reação de estado sólido.
2. Compreender o mecanismo de formação de fases em função da concentração de titânio através da caracterização física e estrutural dos precursores e pós cerâmicos.
3. Obter corpos cerâmicos mais densos e com melhores propriedades dielétricas, otimizando as condições de processamento e sinterização.
4. Relacionar a metodologia de síntese utilizada através da caracterização microestrutural e elétrica das cerâmicas.

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 Materiais Utilizados

Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados no preparo dos pós cerâmicos

Reagente	Pureza (%)	Procedência	Fórmula
Óxido de nióbio	99,9	Alfa Aesar	$Nb_2O_5$
Etóxido de nióbio	99,5	Inorgtech	$NbC_2H_5O$
Carbonato básico de magnésio	99,5	CQ	$(MgCO_3)_4Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$
Acetato de chumbo tri-hidratado	99,5	Merck	$(CH_3CO_2)_2Pb \cdot 3H_2O$
Óxido de chumbo	99,0	Merck	$PbO$
Nitrato de chumbo	99,5	Merck	$Pb(NO_3)_2$
Isopropóxido de titânio	99,5	Fluka	$Ti(OC_3H_7)_4$
Óxido de titânio	99,0	Vetec	$TiO_2$
Etilenodiamina	98,0	Nuclear	$C_2H_8N_2$
Etileno glicol	99,8	Synth	$C_2H_4(OH)_2$
Ácido cítrico	99,5	Synth	$C_6H_8O_7$
Hidróxido de Amônio	99,5	Synth	$NH_4OH$

### 3.2 Preparo dos Pós de PMN-PT

#### 3.2.1 Método da Columbita Convencional - MCC

Para o preparo do precursor columbita MN foram utilizados como materiais precursores o óxido de nióbio e o carbonato básico de magnésio. Quantidades estequiométricas destes pós foram homogeneizadas em almofariz de ágata e pré-calcinadas a 900°C por 1h para decompor o precursor de magnésio em seu óxido. Este pó foi caracterizado por DRX e análise de área superficial, sendo posteriormente moído em moinho de atrição, utilizando bolas de zircônia e uma frequência de 400 rpm durante 30 minutos, em meio álcool isopropílico. Após secagem, o pó resultante foi peneirado (0,075mm) e a melhor temperatura de calcinação para se obter o precursor MN monofásico foi estudada.

Após obtenção do precursor MN, o próximo passo consistiu na síntese dos pós de PMN-PT mediante a reação de estado sólido entre o precursor MN, núcleos de  $\text{PbTiO}_3$ , obtidos através da reação entre  $\text{PbO}$  e  $\text{TiO}_2$  a  $700^\circ\text{C}$  por 1h, e  $\text{PbO}$ . Os pós foram homogeneizados e levados à etapa de calcinação a fim de se obter os pós de PMN-PT. Os parâmetros tempo e temperatura para se obter estes pós também foram estudados.

### 3.2.2 Método da Columbita Convencional utilizando $\text{TiO}_2$ - MCCT

Este método consiste na síntese dos pós de PMN-PT mediante a reação de estado sólido entre o precursor columbita MN (obtido como descrito no item 3.2.1),  $\text{PbO}$  e  $\text{TiO}_2$ . Estes pós foram homogeneizados em almofariz de ágata e submetidos à etapa de calcinação a  $850^\circ\text{C}$  por 2h. Embora estudos utilizando temperatura inferior tenham sido efetuados, a síntese dos pós de PMN-PT só foi efetiva quando a reação foi promovida a  $850^\circ\text{C}$ , de maneira similar ao MCC.

### 3.2.3 Método da Columbita Modificada com Titânio – MCM

Este método consiste na obtenção do precursor MN modificado com titânio ( $\text{MN}_T$ ) através de um método químico (método dos precursores poliméricos, no caso). Este método consiste na preparação dos citratos dos metais em água e posterior esterificação com etileno glicol. Foram preparados apenas os citratos correspondentes aos cátions do sítio B da estrutura perovskita, ou seja, os citratos de nióbio, magnésio e titânio.

Citrato de nióbio: O material de partida utilizado para preparar o citrato de nióbio foi o etóxido de nióbio. A relação molar utilizada foi de 1 metal: 4 ácido cítrico: 16 etileno glicol. O procedimento efetuado consistiu primeiramente na dissolução do ácido cítrico em etileno glicol; a seguir o etóxido de nióbio foi adicionado e a solução concentrada até cessar a

liberação de etanol. O pH da solução foi limitado a no máximo pH 7 com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para que a solução não gelificasse.

**Citrato de magnésio:** O citrato de magnésio foi preparado pela adição do carbonato básico de magnésio em solução de ácido cítrico pré-aquecido e sob agitação. Após dissolução total, etileno glicol foi adicionado a fim de promover a esterificação. As relações molares descritas anteriormente foram mantidas.

**Citrato de titânio:** A solução de citrato de titânio foi preparada de modo direto mediante a adição de isopropóxido de titânio em uma mistura de ácido cítrico e etileno glicol. Obedeceram-se as mesmas relações molares dos demais citratos.

Para o preparo dos pós precursores, quantidades estequiométricas da solução dos citratos dos metais, relativas a composição de cada pó, foram misturadas e os poliésteres foram preparados sob constante agitação e aquecimento, primeiro entre 80-100°C, até obter uma solução límpida para garantia de que os precursores estejam solúveis, e depois, com aquecimento entre 150-250°C, para promover a reação de condensação com formação de moléculas de poliéster e liberação de água. O contínuo aquecimento nesta faixa de temperatura promove a polimerização do éster formado, obtendo-se uma resina viscosa. Esta resina foi pré-calcinada a 410°C por 2h para eliminação de matéria orgânica. Após a pré-calcinação, as etapas de calcinação foram efetuadas seguindo as condições: 500°C por 2h, 700°C por 2h e 900°C por 2h, sendo o pó triturado em almofariz de ágata para inibir a formação de aglomerados nos pós, e peneirado (0,075mm) em cada etapa do processo. Para a obtenção dos pós de PMN-PT, os pós dos precursores foram homogeneizados com óxido de chumbo, via reação de estado sólido, e os pós resultantes foram calcinados em duas condições diferentes: 700°C por 2h e 800°C por 2h.

### 3.2.4 Método da Columbita Modificada com Titânio via Óxido – MNC

Este método consiste na obtenção do precursor  $MN_T$  através da reação de estado sólido entre os óxidos de nióbio e titânio e carbonato de magnésio. As condições de calcinação utilizadas foram de: 500°C por 2h, 700°C por 2h, 900°C por 2h e 1100°C por 2h, sendo o pó triturado e peneirado (0,075mm) em cada etapa do processo. Diferente do MCM, a adição de chumbo no MNC foi feita via química, onde o precursor  $MN_T$  obtido foi adicionado a uma solução de nitrato de chumbo, utilizando hidróxido de amônio para promover a precipitação do hidróxido de chumbo. A solução foi concentrada e levada ao forno a 350°C por 2h para eliminação do nitrato de amônio. O pó resultado foi triturado, peneirado e levado à etapa de calcinação a 800°C por 2h para formação da fase perovskita PMN-PT.

### 3.2.5 Método dos Precursores Poliméricos - MPP

A síntese dos pós de PMN-PT utilizando o método dos precursores poliméricos consiste no preparo da solução dos citratos dos metais (como descrito no item 3.2.3), incluindo o de chumbo, e devido à instabilidade do chumbo na solução essa metodologia requer muito cuidado. Os pós de PMN-PT foram preparados adicionando as quantidades exatas dos citratos de magnésio, nióbio e titânio e etileno glicol, também referente ao do citrato de chumbo, mantendo a estequiometria de cada pó de PMN-PT. Esta solução foi mantida sob agitação e aquecimento enquanto, à parte, o acetato de chumbo tri-hidratado era dissolvido em água. Uma vez dissolvido, foi efetuada sua adição à solução que continha os demais citratos. Foi utilizada etilenodiamina para prevenir a formação de precipitados durante o processo de polimerização. A solução se torna estável e totalmente límpida em  $pH \approx 12$ . A seguir, procedeu ao aquecimento a 250°C até a obtenção de uma resina de alta viscosidade. Esta resina foi pré-calcinada a 410°C por 2h para eliminação de matéria orgânica, e posteriormente calcinada a

500°C por 2h. O pó foi triturado, peneirado (0,075mm) e levado à calcinação nas mesmas condições que o MCM, obtendo-se os pós de PMN-PT.

### **3.3 Obtenção da Cerâmica PMN-PT**

#### **3.3.1 Compactação, Prensagem e Sinterização dos Pós**

Antes de iniciar a etapa de compactação, os pós de PMN-PT obtidos pelas diferentes metodologias foram moídos em moinho de bolas por 6h, utilizando álcool isopropílico, e após eliminação do solvente os pós foram peneirados (0,075mm). Para auxiliar a compactação dos pós na forma de disco cerâmicos 1% em massa de IBMA foi adicionado aos pós de PMN-PT. O IBMA é um ligante, e confere maior resistência ao compacto à verde. Em seguida, os pós de PMN-PT foram prensados uniaxialmente em molde de aço de 1,0cm de diâmetro utilizando uma pressão de 30MPa por 30s. Antes de iniciar a etapa de sinterização, os compactos a verde foram submetidos à temperatura de 500°C por 1h com taxa de aquecimento de 1°C.min<sup>-1</sup> para eliminação do ligante. E para promover a etapa de sinterização foi utilizado um aparato contendo cavidades de volume aproximado ao dos discos, sendo esse sistema vedado com alumina para minimizar a volatilização de PbO durante a sinterização. As condições de sinterização foram estudadas a fim de se obter uma cerâmica com alta densidade.

### **3.4 Métodos de Caracterização**

#### **3.4.1 Difratomia de raios-X**

A difratometria de raios-X (DRX) de pó é uma das técnicas mais poderosas para análise qualitativa e quantitativa de compostos cristalinos. Através da DRX é possível identificar os

tipos e natureza das fases cristalinas presentes, a estrutura das fases e grau de cristalinidade. Outros parâmetros como substituição atômica e fator de ocupação também podem ser determinados pelo refinamento estrutural utilizando os dados coletados através da DRX.

A formação de fases no pós precursores e pós de PMN-PT em função da concentração de titânio foi monitorada através da DRX utilizando o método do pó. A formação de fases nas cerâmicas sinterizadas também foi averiguada. Utilizou-se um difratômetro de raios-X da marca Rigaku, modelo Rint 2000, equipado com anodo rotatório e operando a 50KV e 100mA. Utilizou-se radiação  $K\alpha Cu$ , passo de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ), com tempo por passo de 0,3s, fendas de  $1^\circ:0,3^\circ:1^\circ$  e intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ . Simultâneas às análises qualitativas, foram feitas análises quantitativas das fases cristalinas principais e secundárias através do refinamento estrutural utilizando o método de RIETVELD (1969) (YOUNG et al., 1995).

### 3.4.2 Área de Superfície

A área específica é a área de superfície das partículas por unidade de massa ou volume do material. A área específica de um pó depende do tamanho e forma das partículas constituintes e sua determinação é feita através da adsorção física de um gás ( $N_2$ ), a temperatura criogênica. Antes da adsorção do gás, a superfície do pó é degaseificada; a adsorção então ocorre e o valor da área específica é determinado em função da quantidade de gás adsorvido pela amostra.

A área de superfície dos pós de PMN-PT foi investigada utilizando um medidor de superfície específica ASAP da marca Micrometrics, modelo 2010, usando a técnica de adsorção de  $N_2$  e método BET de análise.

### 3.4.3 Distribuição de Tamanho de Partícula

Uma das técnicas para determinar a distribuição de tamanho de partícula é a sedimentação gravitacional. Nesta técnica, a taxa de sedimentação das partículas no líquido é medida e relacionada à massa pelo uso da lei de Stokes. A taxa de sedimentação é determinada medindo a transmissão de raios-X no líquido em intervalos de tempos e pesos específicos, e a distribuição de tamanho baseada na diferença de massa é calculada. As medidas são efetuadas com um analisador de tamanho de partícula e os dados consistem em um gráfico mostrando a distribuição de massa acumulada e diferencial, dados estatísticos como o tamanho, diâmetro médio e desvio padrão. A distribuição de tamanho de partículas no precursor columbita e do núcleo de PT foi efetuada com um analisador de tamanho de partículas da marca Brook Haven, modelo BI-XDC.

### 3.4.4 Análise Termomecânica

A análise termomecânica (TMA), ou dilatometria, é usada para monitorar a expansão ou contração da amostra durante o aquecimento ou resfriamento. As principais diferenças no processo de retração e densificação das diversas composições cerâmicas de PMN-PT foram monitoradas por TMA. O equipamento utilizado é da marca Netzsch - Thermische Analyse com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2. Utilizou-se o termopar Pt10 (Pt/Pt-Rh 10%), atmosférica estática e velocidade de aquecimento de 5°C por minuto até o patamar 1200°C.

### 3.4.5 Determinação da Perda de Massa e Densidade dos Discos Cerâmicos

A massa de cada pastilha foi determinada antes e após a sinterização para determinar a perda de massa ocorrida no processo. Também foram determinadas as densidades a verde das cerâmicas usando o método geométrico. Os discos foram medidos e, através da equação 7, calculou-se o volume do disco  $V$  ( $\text{cm}^3$ ), considerando o diâmetro  $d$  ( $\text{cm}^2$ ) e a espessura  $l$  ( $\text{cm}$ ). A equação 8 foi aplicada para calcular a densidade  $D_g$ , onde  $m$  corresponde a massa (g) da amostra. A porcentagem de perda de massa ( $\Delta m$ ) foi calculada através da equação 9 onde  $m_v$  é a massa antes da sinterização e  $m_s$  após a sinterização. A densidade relativa foi calculada dividindo o valor experimental da densidade pelo valor teórico e multiplicando por 100.

$$V = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot l}{4} \quad \text{Eq. 7}$$

$$D_g = \frac{m}{V} \quad \text{Eq. 8}$$

$$\% \Delta_m = 100 \cdot \left( \frac{m_v - m_s}{m_s} \right) \quad \text{Eq. 9}$$

Além do método geométrico, utilizou-se também o método de Arquimedes para a determinação da densidade das cerâmicas sinterizadas. A consideração da massa do sólido na água  $m_u$  na expressão, minimiza o erro provocado pela porosidade da amostra.

$$D_A = \frac{m_{sA}}{m_{sA} - m_u} w \quad \text{Eq. 10}$$

onde  $m_{sA}$  é a massa seca,  $m_u$  é a massa do sólido na água e  $w$  a densidade da água na temperatura da análise.

### 3.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível visualizar a estrutura do material, o tamanho aproximado de partícula, sua forma, além de informações topográficas. O modo de detecção consiste em uma fonte de elétrons de alta energia (~ KeV), que é focada para a superfície da amostra, sob vácuo. A amostra é recoberta, previamente, com uma fina camada de ouro e bombardeada com elétrons para visualizar a superfície. Um detector coleta uma parte dos elétrons emitidos, e uma imagem é construída por modulação de sinal e amplificação. A microscopia é uma técnica qualitativa e por isso as informações obtidas são geralmente complementadas por análises quantitativas, como área de superfície e tamanho de partícula. Neste trabalho, a morfologia dos pós precursores e de PMN-PT, bem como a microestrutura da fratura das cerâmicas foram investigadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Topcom, modelo SM-300.

### 3.4.7 Caracterização Elétrica

Antes de iniciar a caracterização elétrica, os corpos cerâmicos foram lixados para obter superfícies lisas e paralelas e eletrodos de prata foram aplicados uniformemente sobre as superfícies. A cura do eletrodo foi efetuada a 700°C por 1h com taxa de aquecimento de 1°C.min<sup>-1</sup>.

A medida da capacitância foi efetuada utilizando um analisador de impedância modelo 3330 LCZ Meter da Keithley que opera em frequências de 40Hz a 100kHz. Este impedâncímetro está acoplado a um controlador de temperatura (Neocera LTC-11), e o criostato utilizado é da marca Cryo Industries modelo 110-637T. A constante dielétrica é obtida segundo a fórmula:

$$K = \frac{C.l}{\epsilon_0.A} \quad \text{Eq. 11}$$

onde C é a capacitância, l é a espessura do disco cerâmico, A é a área do disco e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo. O intervalo de temperatura para as coletas dos valores da capacitância foi de  $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

Para a obtenção da curva de histerese ferroelétrica do material, as amostras foram polarizadas sob alta tensão, variando de 1400 a 1800V (RT600HVS – High Voltage Test System – Radiant Technology, acoplado a um amplificador que opera até uma tensão de 4000V - RT6000HVA). A frequência de medida foi de 250Hz e as amostras foram polarizadas a temperatura ambiente sob campo AC. Com as cerâmicas polarizadas foi determinado o coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  utilizando o Pennebaker Model 8000 Piezo  $d_{33}$  Tester – American Piezo Ceramics Inc. acoplado a um multímetro (MD-5660C da ICEL).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Método da Columbita Convencional

#### 4.1.1 Síntese do precursor columbita

O método da columbita convencional, por envolver uma reação de estado sólido entre os componentes MgO e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , requer grande energia para formação da fase columbita. Assim, um estudo de tempo e temperatura foi efetuado a fim de determinar a melhor condição para se obter a columbita livre de fases secundárias. As temperaturas de calcinação estudadas foram:  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1150^\circ\text{C}$  e  $1200^\circ\text{C}$ , permanecendo o precursor durante 1, 2, 4 e 8 horas em cada

temperatura. Entre cada intervalo de tempo, o pó foi triturado para evitar a formação de aglomerados.

Como o reagente de partida para o magnésio não é um óxido, uma pré-reação a 900°C por 1h foi executada, a fim de decompor o carbonato básico de magnésio. Na Figura 10 está representado o DRX do intermediário obtido após este tratamento, onde se observam picos da fase columbita  $MgNb_2O_6$  já em formação, coexistindo com fases de óxido de nióbio de baixa simetria (monoclínica) não estequiométricas (demais picos). Estas fases não estequiométricas podem estar associadas a composições contendo magnésio, uma vez que não foi identificada nenhuma fase de óxido de magnésio neste difratograma.

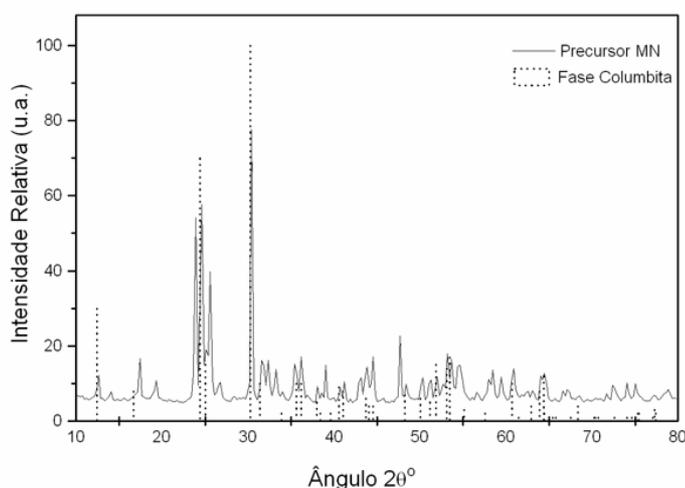


Figura 10 – Padrão de difração de raios-X do pó do precursor columbita pré-calcinado a 900°C por 1h.

A Figura 11 mostra os DRX obtidos para a amostra calcinada a 1100°C. Com 1 hora de calcinação (difratograma 11.a.), grande parte das reflexões pode ser identificada como sendo da fase columbita. Entretanto, alguns picos (\*) das fases de óxido de nióbio ainda permanecem. Os picos de maior intensidade, reflexões (-4 0 5) e (-6 0 2) nos ângulos de 23,8° e 25,6°, respectivamente, são os mais representativos.

Para verificar a evolução de fases em função do tempo de calcinação, passos sucessivos de calcinação foram efetuados, por tempos de 2, 4 e 8 horas (difratogramas 11.b, 11.c e 11.d, respectivamente). Não se observa redução significativa nas intensidades dos picos das fases de óxido de nióbio até 4h. Apenas uma calcinação por 8h resulta em uma pequena redução dos picos de maior intensidade destas fases secundárias. Estes resultados indicam que uma maior temperatura é necessária para a formação da fase columbita, uma vez que o sistema tende ser também fortemente dependente de uma componente termodinâmica, e não somente cinética.

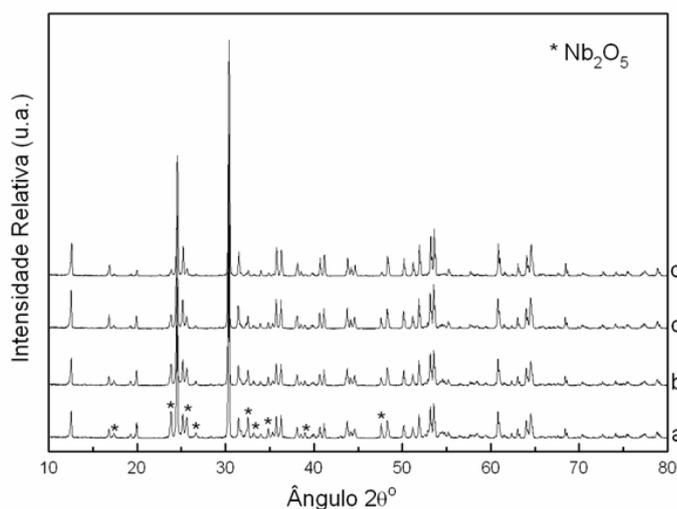


Figura 11 - Padrão de difração de raios-X do pó do precursor columbita calcinado a 1100°C por: a)1h, b)2h, c)4h e d)8h.

Os mesmos patamares de tempo de calcinação foram efetuados a 1150°C, e os difratogramas obtidos para as amostras são mostrados na Figura 12. Mesmo elevando a temperatura de calcinação, há presença de fases Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, as quais foram consumidas para a formação da fase columbita com o aumento do tempo de calcinação. Por 4h a 1150°C, a eliminação destas fases foi mais expressiva do que a 1100°C por 8h (difratograma 11.d), mostrando a grande influência da temperatura na reação de formação do precursor columbita

via reação de estado sólido. No entanto, apesar da elevação da temperatura para 1150°C ter permitido uma melhora na reação de formação da fase columbita, pode-se observar ainda a presença de fases secundárias mesmo por longos tempos de calcinação, como 8h (difratograma 12.d). Por outro lado, a elevação de 1100°C para 1150°C dá uma forte indicação de que melhores resultados podem ser obtidos aumentando-se ainda mais a temperatura. Isso pode reduzir o tempo necessário para a formação da fase MN e minimizar o efeito de crescimento de partículas, característico para pós calcinados por tempos longos.

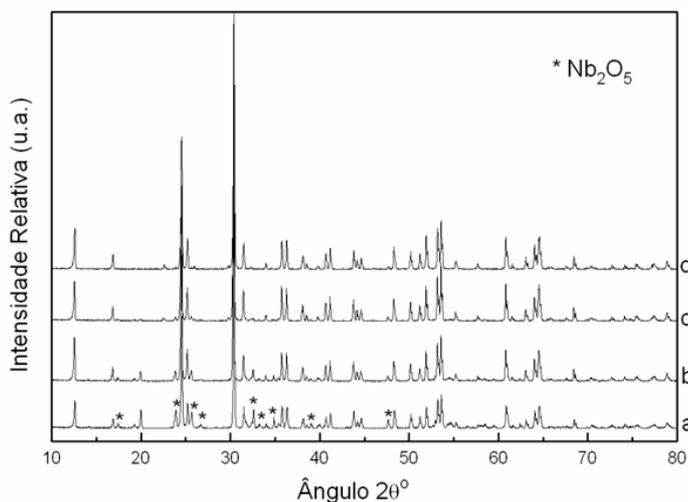


Figura 12 - Padrão de difração de raios-X do pó do precursor columbita calcinado a 1150°C por: a)1h, b)2h, c)4h e d)8h.

Na Figura 13 são mostrados os difratogramas obtidos para a calcinação a 1200°C. Similar às temperaturas anteriores, a calcinação por tempos muito curtos, como 1 e 2 horas, não é suficiente para eliminar as fases Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (difratogramas 13.a e 13.b). Para 4 horas, os picos da fase secundária tendem a desaparecer (difratograma 13.c), mas o precursor só se apresenta praticamente livre de fases secundárias após 8h de calcinação (difratogramas 13.d).

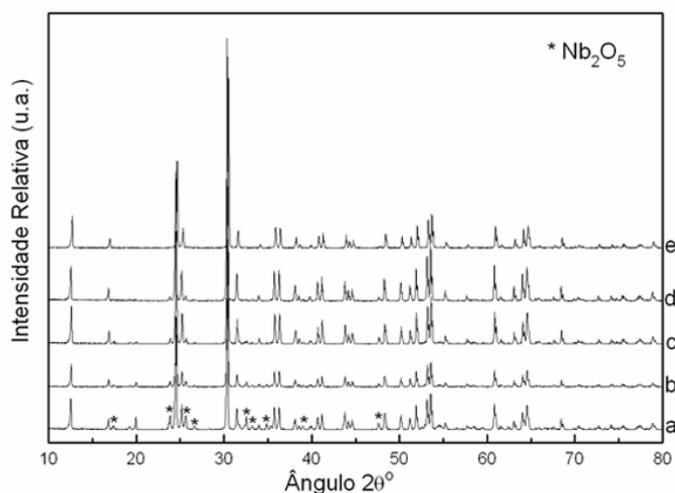


Figura 13 - Padrão de difração de raios-X do pó do precursor columbita calcinado a 1200°C por: a)1h, b)2h, c)4h, d)8h e e)4h direto.

Uma observação mais cuidadosa a respeito dos picos das fases secundárias de óxido de nióbio revela um fenômeno importante ocorrendo durante a reação de estado sólido. Por se tratar de uma estrutura de baixa simetria, os picos da fase monoclinica de óxido de nióbio normalmente se apresentam alargados, em condições de síntese menos drásticas. No entanto, o que se observa nestes difratogramas é que os picos desta fase estão com largura bem estreita, apesar da baixa intensidade. Isso nos leva a concluir que há uma forte cristalização da fase de óxido de nióbio, aliado a um crescimento de partícula, concorrendo com a reação de formação da fase columbita. Um indicativo de que este fenômeno possa estar ocorrendo é a comparação dos pontos de fusão dos óxidos de nióbio e de magnésio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1480^\circ\text{C}$  e  $\text{MgO} = 2850^\circ\text{C}$ ) (HANDBOOK, 1981-82). O óxido de magnésio, muito mais refratário que o óxido de nióbio, tem uma taxa de difusividade atômica muito reduzida neste patamar de temperatura, se comparada a do óxido de nióbio, o qual se encontra em temperaturas próximas a de seu ponto de fusão.

Desse modo, a formação da fase columbita durante a reação de estado sólido entre os óxidos de nióbio e magnésio depende quase que exclusivamente da difusão do óxido de nióbio na fase MgO. Dentro desta perspectiva, uma relação morfológica adequada seria a de partículas finamente divididas de óxido de nióbio, permitindo um maior contato com as partículas de MgO. De qualquer forma, a rápida reação entre os dois óxidos também tenderia a dar um melhor resultado do que uma reação mais lenta. Dentro deste contexto, temperaturas mais altas possibilitariam que a taxa de difusividade atômica fosse bastante elevada para permitir que a taxa de difusão do nióbio para o retículo cristalino da fase MgO seja muito maior do que a taxa de crescimento de partícula do óxido de nióbio.

O resultado encontrado para a calcinação direta a 1200°C por 4h mostra muito bem este efeito. O desaparecimento dos picos em 23,8° e 25,6° no difratograma 13.e, se comparado com o difratograma 13.d, significa que a fase de óxido de nióbio foi consumida mais rapidamente do que os sucessivos passos de calcinação por tempos curtos. Este resultado advém dos ciclos de aquecimento e resfriamento durante os passos de calcinação, ou seja, à medida que a temperatura se eleva, as partículas de óxido de nióbio entram primeiro em um processo de coalescência e somente próximo à temperatura de 1200°C tem uma taxa considerável de difusão para formação da fase columbita. Ciclos por tempos curtos, no entanto, significa que a reação se processa por muito mais tempo em temperaturas abaixo de 1200°C do que nesta temperatura em questão. Isso favorece, por sua vez, o processo de crescimento de partículas do óxido de nióbio muito mais do que a reação de formação da fase columbita. Quanto maior o tamanho de partícula da fase de óxido de nióbio, mais difícil se torna a difusão para o retículo cristalino da fase MgO. Conclusivamente, a calcinação direta a 1200°C por 4h permitiu a obtenção do precursor columbita monofásico, o qual será utilizado para a síntese dos pós de PMN-PT.

## 4.1.2 Síntese dos pós de PMN-PT

### *4.1.2.1 Formação da fase perovskita em função do tempo e temperatura*

Na etapa seguinte, o precursor columbita foi misturado e homogeneizado com quantidades estequiométricas de PbO e PbTiO<sub>3</sub> (PT) para a reação de estado sólido. O estudo da temperatura de calcinação para a síntese dos pós de PMN-PT variou de 700°C a 850°C por tempos de 2 e 4 horas.

Na Figura 14 estão representados os difratogramas de raios-X dos pós de PMN-PT 10. No difratograma obtido após calcinação a 700°C por 2h (Figura 14.a), pode-se observar a presença de picos de fase PbO tetragonal Litharge (#) e columbita (x), indicando que a energia fornecida para a reação (700°C) é insuficiente para a completa formação da fase perovskita. A reação entre as fases PbO e columbita tem um caráter fortemente cinético, o qual é comprovado quando se eleva o tempo de calcinação para 4h, mantendo a temperatura em 700°C (Figura 14.b). Observa-se a redução do pico da fase columbita, mas a presença da fase PT tanto por 2h quanto por 4h indica que uma maior temperatura deve ser usada, pois a cristalinidade da fase PT residual aumenta com o tempo de calcinação, indicando a ocorrência de um fenômeno de cristalização semelhante ao discutido para a fase de óxido de nióbio durante a síntese do precursor columbita.

Após uma elevação acentuada na temperatura de calcinação, 850°C por 2h (Figura 14.c), as fases PbO e columbita reagem completamente para a formação da fase perovskita, mas a inclusão da fase PT não ocorre completamente (pico secundário da fase PT em 32,6° permanece). Uma observação mais cuidadosa na posição do pico 100% da fase perovskita também indica a inclusão de PT na estrutura, uma vez que há um ligeiro deslocamento para ângulo maior. Isso revela que o parâmetro de rede sofreu redução, o que comprova a presença de titânio no sítio B da estrutura perovskita, pois seu raio iônico é menor em relação ao do

magnésio e do nióbio, o que causa a redução do parâmetro de rede da fase perovskita. A porcentagem de fase PT nesta amostra foi determinada através do refinamento estrutural (Tabela 2), e o valor encontrado foi de 1,5mol%. O fator de ocupação do titânio no sítio B da estrutura perovskita é de 0,085, o que indica que 85mol% da quantidade nominal de titânio foi incorporado pela fase perovskita.

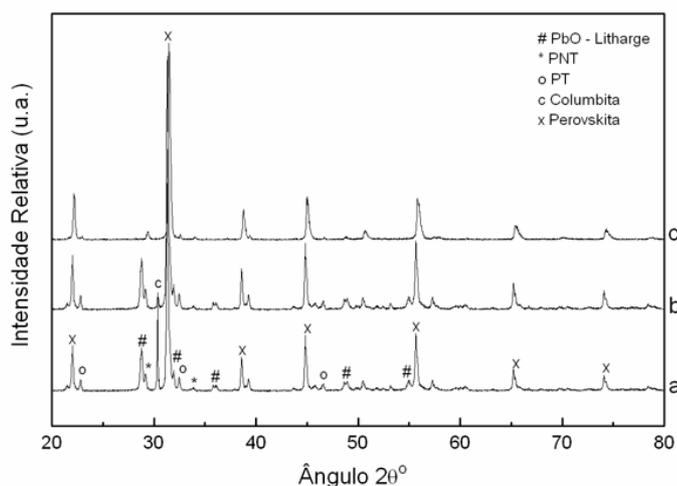


Figura 14 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMN-PT 10 calcinados a 700°C por: a)2h e b)4h, e c)850°C por 2h.

A influência dos núcleos da fase PT também pode ser verificada na natureza da fase PbO presente. O reagente de partida PbO utilizado na reação tem estrutura ortorrômbica (PbO Massicot), mas a fase PbO residual encontrada tem estrutura tetragonal (PbO Litharge), indicando que as partículas da fase PT de estrutura tetragonal podem influenciar na recristalização da fase PbO residual durante o resfriamento.

Em virtude da adição da fase PT dificultar a reação de estado sólido no sistema PbO-MN-PT, para o sistema PMN-PT 28 foi utilizada a temperatura de calcinação inicial de 750°C, mantendo os tempos utilizados anteriormente (2h e 4h). Nesta temperatura, para ambos os tempos de calcinação observam-se grande quantidade de fase PT ainda remanescente (Figura

15.a e 15.b). A maior concentração de PT nesta amostra (28mol%) é determinante neste sistema; apesar do aumento da temperatura inicial, comparado ao sistema PMN-PT 10, a quantidade de fase PT residual é considerável mesmo para temperatura de 850°C, de maneira similar ao estudo anterior. Um aumento ainda maior na temperatura de calcinação é inviável, pois ultrapassaria a temperatura de fusão da fase PbO (880°C) (HANDBOOK, 1981-82), o que provocaria perda deste componente por evaporação e a decomposição da fase perovskita.

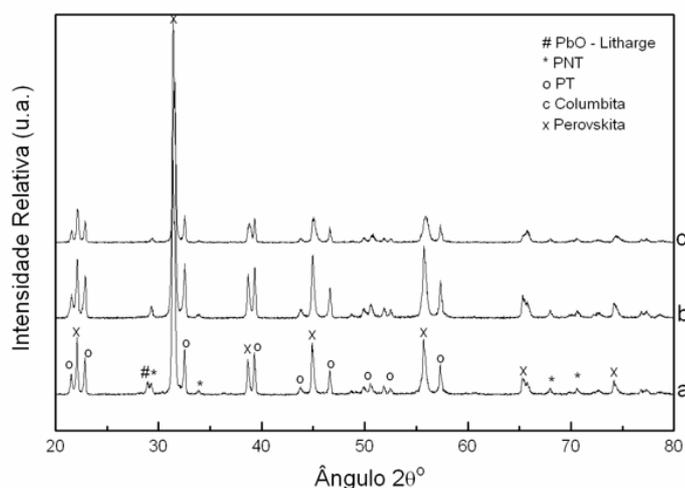


Figura 15 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMN-PT 28 calcinados a 750°C por: a) 2h e b) 4h, e c) 850°C por 2h.

Analisando a intensidade dos picos da fase PT residual conclui-se que uma pequena quantidade da fase PT foi incorporada à fase perovskita neste sistema. A análise estrutural e quantitativa de fases (AQF) mostra que o fator de ocupação do titânio encontrado foi de 0,13 no sítio B da estrutura perovskita (Tabela 2), significando que apenas 46% da fase PT foi consumida na reação, quantidade proporcionalmente menor do que no sistema PMN-PT 10 (85%). Para a amostra contendo 35mol% de Ti (Figura 16), a incorporação da fase PT é predominantemente independente da temperatura de calcinação, apresentando quase nenhuma diferença para temperaturas de 800°C, neste caso, ou 850°C, como comparativo dos estudos anteriores. O fator de ocupação do titânio no sítio B da estrutura perovskita para a amostra

calcina a 850°C por 2h foi de 0,16. Apesar de maior quantidade de titânio estar incorporada a fase perovskita, esta é proporcionalmente menor a quantidade de núcleos de PT adicionada.

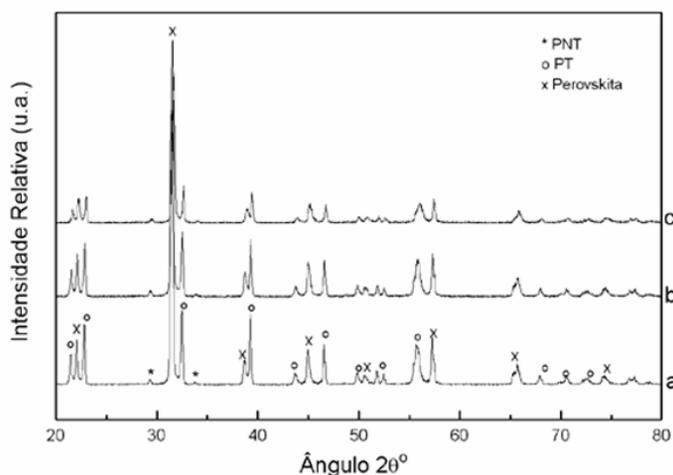


Figura 16 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMN-PT 35 calcinados a 800°C por: a)2h e b)4h, e c)850°C por 2h.

Tabela 2 - Dados dos parâmetros de rede  $a$ ,  $c$ ,  $V$  e porcentagem das fases perovskita PMN-PT, perovskita PT e pirocloro PNT obtidos pelo método de Rietveld

Amostra	Perovskita romboédrica					Perovskita PT* tetragonal					PNT** cúbico	
	AQF %	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	x Ti	AQF %	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	x Ti	AQF %	$a$ (Å)
10	96,6	5,771	7,040	203,1	0,085	1,5	3,941	4,174	64,84	0,600	1,9	10,68
28	75,0	5,745	7,011	200,4	0,130	23,7	3,928	4,167	64,36	0,668	1,3	10,63
35	63,7	5,739	7,000	199,7	0,160	35,4	3,926	4,164	64,18	0,715	0,9	10,64

\* Parâmetro de rede da fase PT no núcleo de PT:  $a=3,9026\text{Å}$ ,  $c=4,1542\text{Å}$ ,  $V= 63,27\text{Å}^3$

\*\* As fases pirocloro e PNT (presença de Ti) têm o mesmo grupo espacial (Fd3mZ).

x Ti: fator de ocupação de Ti no sítio B da estrutura perovskita.

AQF: análise quantitativa de fase

Para interpretar estes resultados sob o ponto de vista da reatividade superficial, uma análise de distribuição do tamanho de partículas para os núcleos de PT é apresentada (Figura 17). Nesta Figura observam-se três grupos principais de tamanhos médios de partículas

predominantes no pó: o primeiro grupo, mais reativo, para partículas com tamanhos inferiores a  $1,0\mu\text{m}$  e predominância de tamanho em torno de  $0,8\mu\text{m}$ ; um segundo grupo, menos reativo, com tamanhos de partículas entre  $1,0\mu\text{m}$  e  $2,5\mu\text{m}$ , com predominância de tamanhos em torno de  $1,5\mu\text{m}$  e; um grupo de partículas constituídas por partículas secundárias, em uma distribuição decrescente a partir de  $2,5\mu\text{m}$  até  $5,0\mu\text{m}$ .

Observando a relação de tamanhos em incremento de massa e massa acumulada, podemos observar que no máximo 35% das partículas possuem tamanhos submicrométricos (inferiores a  $1,0\mu\text{m}$ ). Estas partículas são mais reativas e podem ser mais facilmente incorporadas durante a reação de síntese dos pós de PMN-PT. Se considerarmos também o segundo grupo de partículas mais reativas, o percentual em massa sobe para aproximadamente 85% das partículas. Assim, para a composição PMN-PT 10 um total de 8,5% dos 10mol% de núcleos de PT adicionados são incorporados na estrutura perovskita, um resultado que corresponde a 85% das partículas da fase PT, ou seja, todas as partículas dos dois grupos mais reativos ( $<2,5\mu\text{m}$ ). Para as composições com maior concentração de PT, há uma redução das partículas da fase PT incorporadas pela fase perovskita. Esta incorporação corresponde a 45% ( $<1,5\mu\text{m}$ ) para as composições de PMN-PT contendo 28 e 35mol% de titânio.

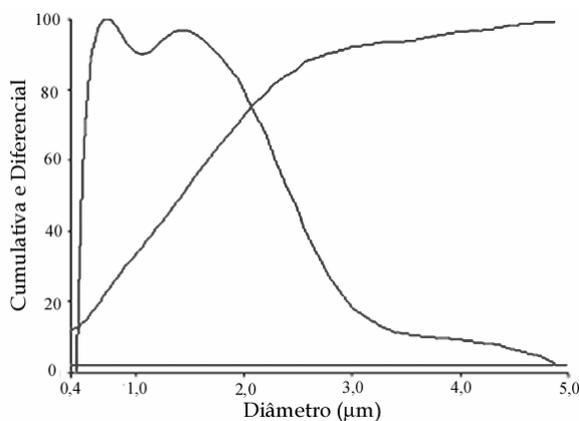


Figura 17 - Distribuição do tamanho das partículas do núcleo de PT.

Estes resultados nos levam a uma proposição que concerne ao fenômeno da redução proporcional da incorporação da fase PT para altas concentrações, durante a reação entre os componentes MN, PbO e PT. Após o refinamento estrutural da fase PT residual presente nos pós de PMN-PT (Tabela 2), pôde-se observar que o volume da cela unitária  $V$  da fase PT decresce com o aumento da concentração de PT nos pós, tendendo ao valor da fase PT pura encontrado para o núcleo de PT inicial. Esta redução de volume é consequência das reduções dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$  simultaneamente e, indica que a alteração no sítio B da estrutura perovskita da fase PT perde efeito conforme a quantidade de núcleo de PT aumenta no sistema. Assim, a diferença entre os parâmetros de rede na fase PT dos núcleos originais e os da fase PT residual nos sistemas PMN-PT é sucessivamente menor à medida que a concentração de PT aumenta. A incorporação de magnésio e nióbio, ou especificamente MN, acarreta em aumento do volume molar, devido ao fato dos íons nióbio e magnésio possuírem raios iônicos maiores que o titânio.

Como a variação dos parâmetros de rede para as fases perovskita PMN-PT e PT são decrescentes com o aumento na concentração de PT, a incorporação da fase PT na perovskita PMN não se dá de maneira proporcional à incorporação de MN na fase PT. Isto significa que a fase PMN-PT pode ser formada a partir de duas matrizes estruturais distintas neste sistema, a matriz PT sofrendo incorporação de MN e PbO, e a matriz PMN, sofrendo a incorporação de PT. O limite morfotrópico das fases romboédrica e tetragonal para o sistema PMN-PT está situado próximo a 32mol% de PT. Para concentrações menores, a fase tende a ser romboédrica, enquanto que para altas concentrações de PT, tende a ser tetragonal. Por isso, interpretar a fase residual de PT como sendo PMN-PT com alta concentração de PT, portanto tetragonal, pode-se tornar também oportuno.

A relação entre as quantidades de fases é indispensável para compreender o mecanismo de reação de estado sólido por esta metodologia. O aumento da concentração de PT na mistura

de precursores é acompanhado pela redução estequiométrica do componente PbO, o que dificulta o processo de difusão dos componentes. Na Tabela 3 pode-se visualizar a fração molar  $\chi$  de cada componente em relação ao componente final PMN-PT, as razões  $\gamma_1 = \chi_{PT}/\chi_{MN}$  e  $\gamma_2 = \chi_{PbO}/(\chi_{MN} + \chi_{PT})$  para os 3 sistemas estudados. O valor de  $\gamma_1$  aumenta à medida que a quantidade de PT no sistema aumenta, com isso a incorporação de PT pela fase perovskita se processa normalmente, mas o contrário não se aplica, onde a incorporação de MN pela fase PT é reduzida na medida em que a oferta do componente MN se reduz para altas concentrações de PT, pois a maior proporção de titânio na composição, na forma de PT, implica em menor quantidade de PbO. Já o valor de  $\gamma_2$  decresce com o aumento da concentração de PT no sistema, pois a maior proporção de titânio na composição, na forma de PT, implica em menor quantidade de PbO livre inicial. Do ponto de vista composicional, a maior quantidade de chumbo presente na fase PT complementa a redução de chumbo na fase PbO, mas do ponto de vista da reação de estado sólido, a redução da fase PbO, aliada a rápida incorporação desta pela fase columbita, provoca um déficit acentuado do componente responsável pelo transporte de massa (PbO), dificultando a reação de formação da fase PMN-PT em função do aumento de PT, uma vez que a incorporação das partículas de PT se torna cada vez menos eficiente à medida que a quantidade de PT aumenta e PbO diminui.

Tabela 3 - Relação estequiométrica entre os componentes para os sistemas de PMN-PT estudados

Sistema	Estequiometria	$\chi_{PbO}$	$\chi_{MN}^*$	$\chi_{PT}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
PMN-PT 10	$PbMg_{0.30}Nb_{0.60}Ti_{0.10}O_3$	0,474	0,474	0,053	0,112	0,899
PMN-PT 28	$PbMg_{0.24}Nb_{0.48}Ti_{0.28}O_3$	0,419	0,419	0,163	0,389	0,719
PMN-PT 35	$PbMg_{0.22}Nb_{0.43}Ti_{0.35}O_3$	0,394	0,394	0,212	0,606	0,650

\*A fase MN corresponde a estequiometria  $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_2$ .

Os resultados destes eventos na morfologia dos pós podem ser observados na Figura 18, referente às micrografias eletrônicas de varredura para as amostras PMN-PT obtidas pela calcinação a 850°C por 2h. Observa-se um aumento na homogeneidade dos tamanhos das partículas em função da concentração de PT e um aumento no grau de aglomeração dos pós. O pó de PMN-PT 10 (Figura 18.a) apresenta partículas da ordem de 200nm, coexistindo com partículas da ordem de 700nm. Esta diferença se reduz com 28mol% de Ti (Figura 18.b) e 35mol% de Ti (Figura 18.c), ao mesmo tempo em que a presença de grandes aglomerados (>4µm) se torna mais freqüente. A presença do componente PT parece ser determinante para este efeito, pois reduz a geração de novos núcleos de partículas de fase perovskita originária da reação entre MN e PbO, uma vez que as partículas de PT passam a atuar como núcleos de crescimento de partículas.

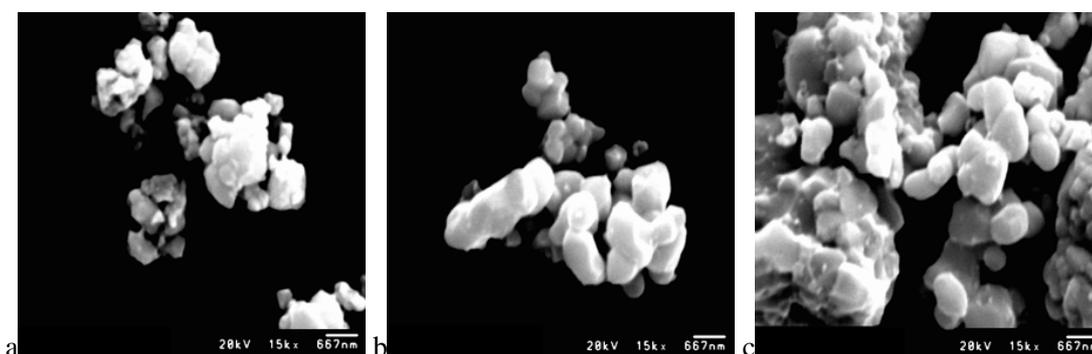


Figura 18 – Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMN-PT calcinados a 850°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.

#### ***4.1.2.2 Investigação da reatividade dos pós precursores na formação da fase perovskita***

O mecanismo de formação de fases nos pós de PMN-PT durante a reação de estado sólido se mostrou dependente do processo de difusão dos componentes, sendo formado a partir de duas matrizes distintas. Desse modo, a reação de síntese dos pós de PMN-PT, principalmente para composições com elevada concentração de titânio, pode ser melhorada se

ocorrer um aumento na reatividade dos pós precursores, ou seja, um aumento na área de superfície. Para comprovar esta hipótese, a seguir serão apresentados os resultados de um estudo mostrando que durante a reação de estado sólido todos os pós precursores devem ter elevada reatividade superficial e distribuição de tamanho de partículas controlado para que haja uma perfeita homogeneização dos componentes do sistema.

O aumento da reatividade dos pós precursores pode ser conseguida através do processo de moagem. O precursor MN e o núcleo de PT foram moídos antes de proceder à síntese do pó e a formação da fase perovskita foi novamente investigada. Baseado nos dados discutidos anteriormente, constata-se que a reação entre os componentes para a síntese do pó de PMN-PT é mais comprometida na presença de elevada quantidade de PT, por isso o estudo sobre a reatividade de cada precursor foi efetuado para a amostra contendo 35mol% de titânio.

Na Figura 19 são mostrados os DRXs dos pós de PMN-PT 35 sintetizados a 850°C por 2h, onde o difratograma 19.a corresponde ao pó obtido sem prévia moagem dos precursores (35NM); o difratograma 19.b, ao pó a partir do precursor columbita moído (35CM), e o 19.c com o precursor columbita e núcleos de PT moídos (35CSM).

A reação entre as fases PbO e columbita tem um caráter fortemente cinético e dependente da reatividade dos óxidos formadores. Uma vez que o precursor columbita obtido por mistura convencional de óxidos é submetido a altas temperaturas por tempos longos, o crescimento cristalino é acentuado, e dificulta a reação posterior para a formação da fase perovskita. A baixa reatividade do precursor MN calcinado a 1200°C por 4h é evidenciada pelo baixo valor da área superficial (<1m<sup>2</sup>/g). Ao aumentar a reatividade do precursor MN (área superficial = 8,4m<sup>2</sup>/g), tem-se uma significativa diminuição da fase PT remanescente no pó (difratograma 19.b). Se comparado ao pó não moído, a porcentagem de fase PT remanescente é 50% menor, havendo 71% de incorporação do núcleo de PT adicionado.

Apesar da melhora conseguida utilizando pós do precursor columbita mais reativos, a síntese só se torna efetiva quando ambos os precursores apresentam elevada reatividade superficial, mostrando que a homogeneidade é função da reatividade dos pós precursores. Isso pode ser visualizado através do difratograma 19.c, que se apresenta praticamente livre da fase PT residual.

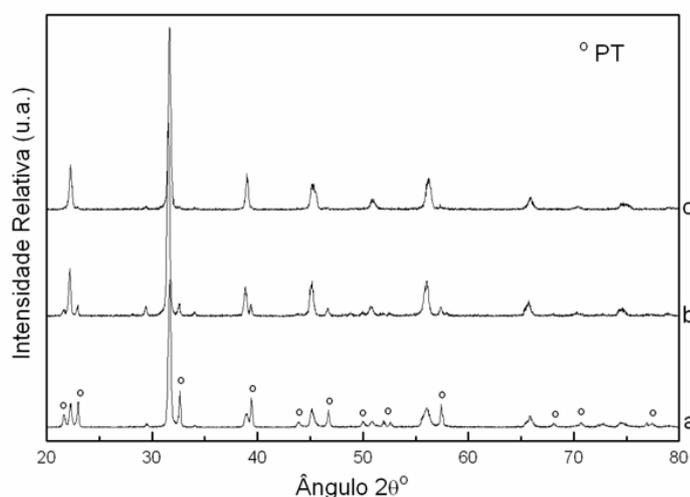


Figura 19 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMN-PT 35 calcinados a 850°C por 2h: a)35NM, b)35CM e c)35CSM.

Analisando a distribuição do tamanho de partículas dos pós precursores pode-se entender a necessidade de se utilizar pós precursores reativos para a reação de estado sólido. O precursor MN não moído (Figura 20.a) mostra dois grupos principais de tamanhos médios de partículas predominantes no pó: um com tamanho inferior a 4,0 $\mu\text{m}$ , com predominância de tamanhos em torno de 2,5 $\mu\text{m}$ ; e o segundo grupo com partículas anormalmente crescidas, que varia de 4,5 $\mu\text{m}$  a 7,5 $\mu\text{m}$ . Observando a relação de tamanhos em incremento de massa e massa acumulada, podemos observar que no máximo 40% em massa das partículas possuem tamanhos inferiores a 3,0 $\mu\text{m}$ . Mesmo as partículas com os menores tamanhos ainda são muito

grandes em se tratando de um pó precursor. Isso explica porque a síntese dos pós de PMN-PT (Figura 19.a) não é efetiva, resultando em uma grande quantidade de fase PT residual.

Entretanto, quando o precursor MN é constituído de partículas menores, a reação de estado sólido é facilitada. Diferindo do pó não reativo, o precursor columbita reativo é formado por 3 grupos principais com tamanhos submicrométricos: o primeiro com partículas de 0 a 0,26 $\mu\text{m}$ , o segundo de até 0,5 $\mu\text{m}$  e o terceiro com partículas de até 1,25 $\mu\text{m}$  (Figura 20.b). Efeitos semelhantes foram observados após a moagem dos núcleos de PT (Figura 21.b), onde aproximadamente 70% das partículas possuem tamanho inferior a 0,8 $\mu\text{m}$ .

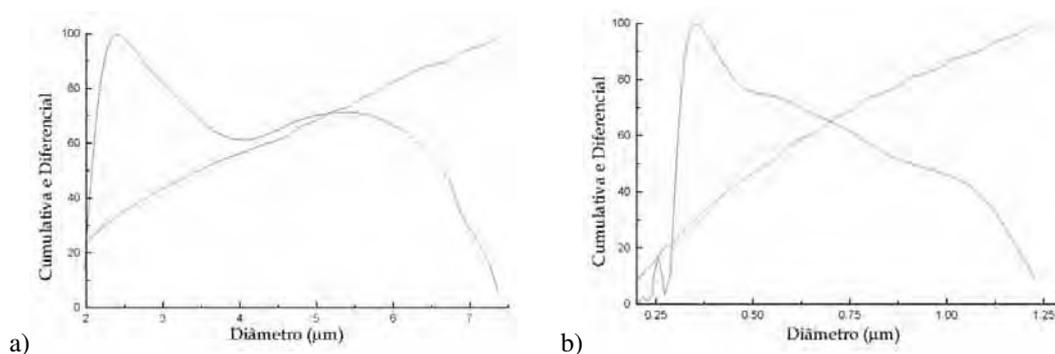


Figura 20 - Distribuição de tamanho de partículas do precursor MN: a) não moído e b) moído.

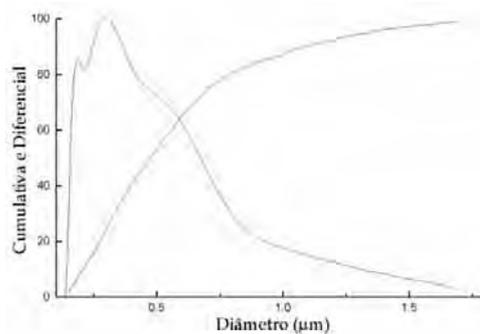


Figura 21 - Distribuição de tamanho de partículas do núcleo de PT moído.

A morfologia das partículas constituintes dos pós precursores também é de grande relevância. As micrografias do precursor columbita antes e após moagem mostram claramente esse efeito. A redução do tamanho de partícula é evidenciada, passando de  $1,5\mu\text{m}$  (precursor não moído) para aproximadamente  $500\text{nm}$  quando o precursor é moído (micrografias 22.a e 22.b, respectivamente). Apesar da presença de aglomerados no pó moído oriundos do processo de secagem após moagem, a ausência de agregados fortes, como observados no precursor não moído, facilita a homogeneização dos pós. Através das micrografias dos núcleos de PT, mostradas na Figura 23, verificamos efeito semelhante ao dos pós do precursor columbita, principalmente no que se refere à redução das partículas formadoras do pó, comparando o pó moído (Figura 23.b) com o não moído (Figura 23.a).

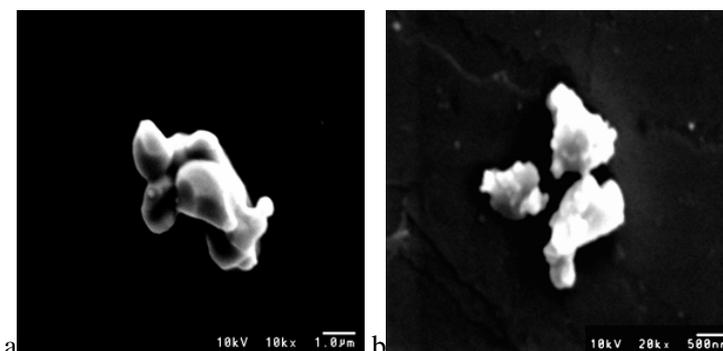


Figura 22 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós do precursor MN: a) não moído, b) moído.

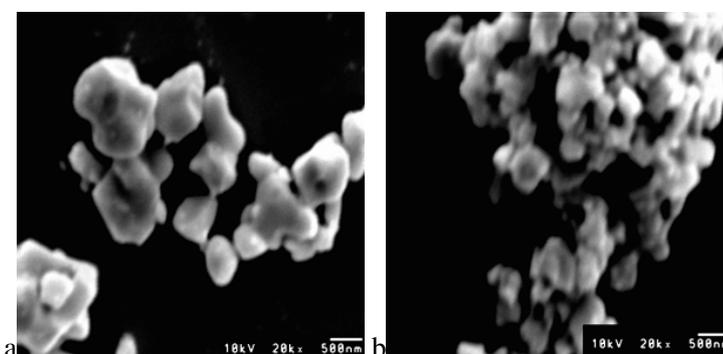


Figura 23 - Micrografia eletrônica de varredura dos núcleos de PT: a) não moído e b) moído.

Assim, como resultado da obtenção de partículas extremamente reativas após o processo de moagem, o pó de PMN-PT 35 pôde ser obtido praticamente livre da fase PT residual. Isto demonstra que a reatividade e morfologia dos precursores para a formação do PMN-PT, durante a reação de estado sólido, exerce papel preponderante na relação de fases presentes nos pós cerâmicos.

#### ***4.1.2.3 Síntese dos pós de PMN-PT a partir de pós precursores reativos***

Após otimização dos parâmetros de síntese dos pós de PMN-PT, pós com composições contendo 10, 28 e 35mol% de titânio foram preparados. Estes pós serão denominados PMCCx, onde x corresponde ao mol% de titânio relativo à composição. Na Figura 24 são mostrados os DRXs para as amostras dos pós de PMCC calcinados a 850°C por 2h. Todas as reflexões observadas correspondem à fase perovskita, exceto os picos assinalados (#), associados à fase PNT e o (\*), associado à fase PT. Apesar de não apresentar um pico muito definido, a amostra PMCC 35 apresenta 1,7% de fase PT residual, valor este obtido através do refinamento estrutural. O resíduo de PT pode ser interpretado como a fase PMN-PT tetragonal com concentração de titânio maior do que a composição nominal, caracterizando uma pequena flutuação composicional no sistema por influência dos núcleos de PT durante a reação de estado sólido.

As amostras PMCC 28 e PMCC 35 apresentam a coexistência das fases romboédrica e tetragonal. A amostra PMCC 35 apresenta 48% de fase perovskita tetragonal, quantidade relativamente menor que na amostra PMCC 28, conseqüência dos núcleos de PT gerando fase PT com quantidade de titânio maior do que a concentração nominal (Tabela 4). Analisando os parâmetros de rede da fase perovskita tetragonal para a amostra PMCC 35, observa-se a redução do volume molar se comparado ao do PMCC 28, o que significa mais titânio. Por apresentar menor quantidade de fase, a fase tetragonal do PMCC 35 contém mais titânio do

que a fase tetragonal da amostra PMCC 28, porque o conteúdo de titânio na fase desta última amostra está mais distribuído. Simplificando: menos fase com mais titânio = mais fase com menos titânio.

Considerando o parâmetro  $V$  da fase perovskita romboédrica, há redução do volume molar conforme o conteúdo de titânio se eleva, comprovando a sua incorporação na estrutura. O deslocamento do pico em  $31,6^\circ$  (pico 100% da fase perovskita) para ângulo maior com o aumento do conteúdo de titânio, visualizado através da figura inset, é consequência deste efeito. A porcentagem de fase PNT é decrescente com a concentração de titânio, sendo bastante elevada para a amostra PMCC 10. A redução da fase PNT parece ser consequência da maior estabilização da fase perovskita com a incorporação de titânio no sítio B da estrutura.

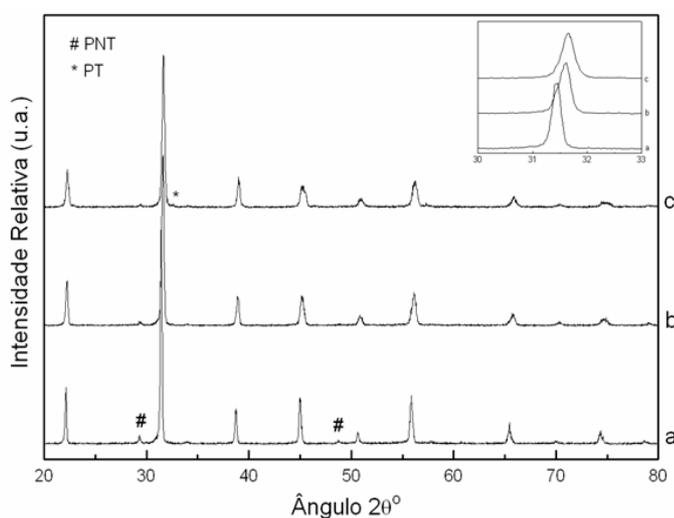


Figura 24 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMCC calcinados a  $850^\circ\text{C}$  por 2h: a)10, b)28 e c)35. Inset: corte no DRX mostrando o deslocamento do pico em  $31,6^\circ$  relativo à incorporação do titânio na estrutura.

Tabela 4 - Dados dos parâmetros de rede  $a$ ,  $c$ ,  $V$  e porcentagem das fases perovskita PMN-PT e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural

Amostra	Perovskita romboédrica				Perovskita tetragonal				PNT cúbico	
	AQF	$a$	$c$	$V$	AQF	$a$	$c$	$V$	AQF	$a$
	%	(Å)	(Å)	(Å <sup>3</sup> )	%	(Å)	(Å)	(Å <sup>3</sup> )	%	(Å)
PMCC 10	98,3	5,713	6,988	197,5	-	-	-	-	1,7	10,59
PMCC 28	35,5	5,716	6,950	196,6	63,4	4,015	4,034	65,02	1,1	10,61
PMCC 35	49,9	5,698	6,940	195,1	47,6	4,020	4,035	64,62	0,8	10,59

Porcentagem de fase PT residual na amostra PMCC 35: 1,7%  $a = 3,912\text{Å}$ ,  $c = 4,129\text{Å}$ ,  $V = 63,19\text{Å}^3$ .

Pelas micrografias referentes aos pós do sistema PMCC, mostradas na Figura 25, observa-se que o tamanho médio de partículas (~400nm) não se altera significativamente entre as composições, e à medida que a concentração de titânio se eleva, as partículas secundárias tendem a ser mais definidas. Isso altera expressivamente a morfologia final do pó deste sistema quando comparado à utilização dos precursores não moídos. Os valores de área de superfície para os pós de PMCC correspondem a:  $4,1\text{m}^2/\text{g}$  para a amostra PMCC 10 e  $4,4\text{m}^2/\text{g}$  para as amostras PMCC 28 e 35.

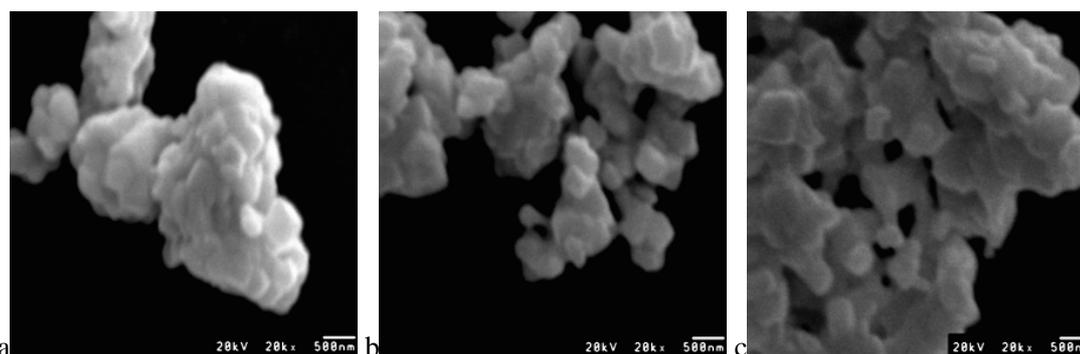


Figura 25 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMCC calcinados a 850°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.

## 4.2 Método da Columbita Convencional com $\text{TiO}_2$

### 4.2.1 Síntese dos pós de PMN-PT

Este método utiliza  $\text{TiO}_2$  como precursor do titânio para a síntese dos pós de PMN-PT, diferentemente da metodologia anterior, onde núcleos de fase PT eram utilizados. A etapa de síntese do precursor columbita, no entanto, foi efetuada da mesma maneira que no método anterior. Os pós correspondentes a esta metodologia serão denominados PMCCTx, com  $x = 10, 28$  e  $35$ , correspondendo a composição nominal das amostras.

Na Figura 26 são mostrados os DRXs dos pós de PMCCT calcinados a  $850^\circ\text{C}$  por 2h. Os pós PMCCT 10 e PMCCT 28 se apresentam totalmente livre da fase PT residual, mas de maneira similar ao PMCC, a amostra 35 apresenta um pico correspondente à fase PT (\*). A porcentagem desta fase foi de 2,7%, ligeiramente maior que o resíduo da amostra PMCC 35.

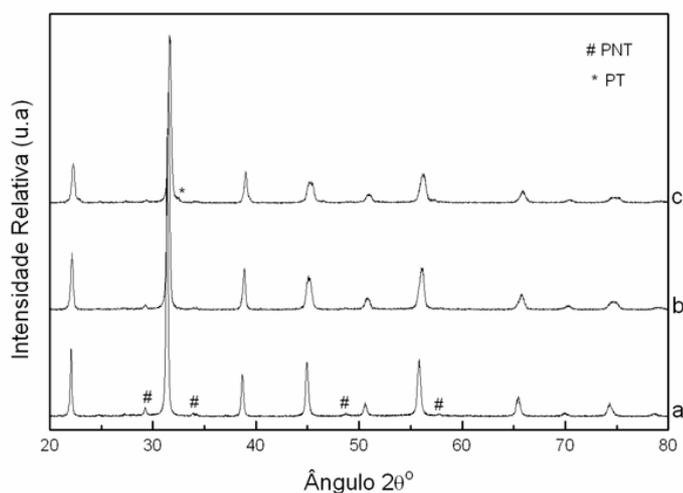


Figura 26 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMCCT calcinados a  $850^\circ\text{C}$  por 2h: a)10, b)28 e c)35.

Na Tabela 5 estão apresentados os dados obtidos pelo refinamento estrutural. A quantidade de fase PNT é reduzida na medida em que a concentração de titânio aumenta, pois a presença do titânio estabiliza a fase perovskita de forma que ela não seja degradada a pirocloro (PNT). As amostras PMCCT 28 e 35 exibem as fases romboédrica e tetragonal de maneira similar as PMCC. Porém, a amostra PMCCT 35 apresenta maior porcentagem de fase tetragonal que a PMCC 35, evento que pode ser verificado pelo desdobramento do pico em aproximadamente 45° e 75° (Figura 27). O pico apresentado pela amostra PMCC exibe um ombro do lado direito deste pico, de intensidade menor, mostrando o surgimento da fase tetragonal. Porém se analisarmos a intensidade deste ombro na amostra PMCCT, observamos que sua intensidade se iguala ao do pico em 45°. Isso significa que a proporção de fase tetragonal, se comparada à romboédrica, é maior na amostra PMCCT do que na PMCC, a qual também pode ser verificada comparando os dados das Tabelas 4 e 5 relativos aos dados obtidos pelo refinamento estrutural para estas amostras.

Tabela 5 - Dados dos parâmetros de rede  $a$ ,  $c$ ,  $V$  e porcentagem das fases perovskita PMN-PT e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural

Amostra	Perovskita romboédrica				Perovskita tetragonal				PNT cúbico	
	AQF %	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	AQF %	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	AQF %	$a$ (Å)
PMCCT 10	98,2	5,710	6,987	197,3	-	-	-	-	1,8	10,58
PMCCT 28	29,9	5,712	6,939	196,1	69,0	4,007	4,034	64,77	1,1	10,56
PMCCT 35	31,9	5,705	6,932	195,4	64,5	4,002	4,037	64,67	0,9	10,59

Porcentagem de fase PT residual na PMCCT 35: 2,7%  $a=3,918$  Å,  $c=4,112$  Å;  $V=63,13$  Å<sup>3</sup>

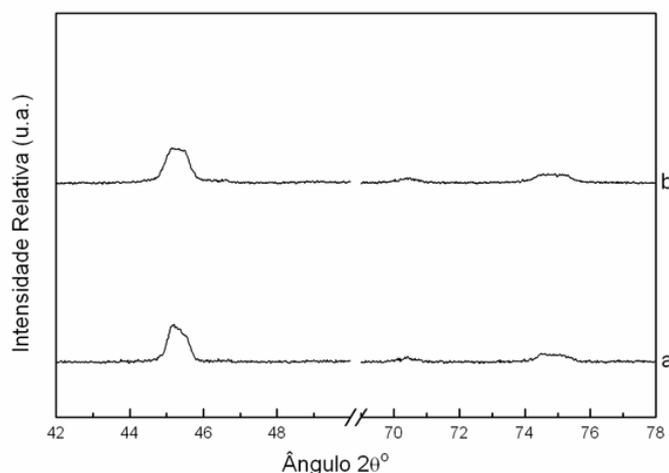


Figura 27 - Espectro de difração de raios-X das reflexões (200) e (214) referente aos picos em 45° e 75° da fase romboédrica, mostrando o desdobramento dos picos relacionados ao aparecimento da fase perovskita tetragonal: a) PMCC 35 e b) PMCCT 35.

O parâmetro  $\underline{V}$  da fase perovskita tetragonal se reduz passando de 28 para 35mol% de titânio. De maneira similar ao PMCC, a amostra 28 tem maior porcentagem de fase tetragonal com menos titânio, e a 35, apresenta menos quantidade de fase com mais titânio, por isso o parâmetro  $\underline{V}$  da amostra PMCCT 35 é menor que o da PMCCT 28. A diferença do volume molar entre essas amostras é menor que a diferença do volume entre as amostra PMCC 28 e PMCC 35, uma vez que a porcentagem de fase tetragonal para as amostra PMCCT 28 e PMCCT 35 é praticamente similar.

Com relação à morfologia dos pós de PMCCT (Figura 28), o tamanho médio de partículas (~400nm) não se altera entre as composições, embora haja uma tendência na formação de pós agregados para alta concentração de titânio (Figuras 28.b e 28.c). Se comparado aos pós de PMCC, o contorno das partículas é menos nítido, devido ao alto grau de aglomeração dos pós. Os valores de área de superfície obtidos se assemelham aos obtidos para os pós PMCC.

Conclusivamente, a vantagem em se utilizar  $\text{TiO}_2$  é que a síntese da fase cristalina PT se torna dispensável. Embora não haja diferenças significativas em se utilizar PT ou  $\text{TiO}_2$  na formação de fases e morfologia dos pós de PMN-PT, as etapas de compactação e sinterização são influenciadas, refletindo em diferentes propriedades elétricas.

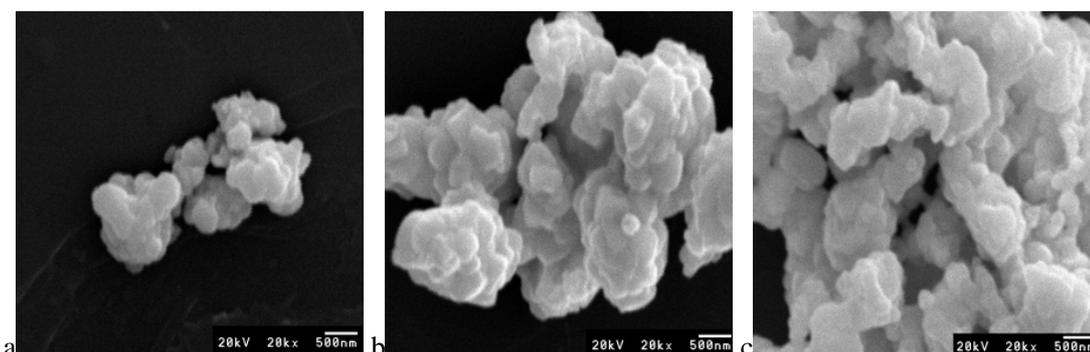


Figura 28 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMCCT calcinados a 850°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.

### 4.3 Método da Columbita Modificada

#### 4.3.1 Síntese dos pós do precursor columbita modificado

##### *4.3.1.1 Via química - MCM*

Antes de iniciar a discussão destes resultados, são necessários alguns comentários a respeito da concentração e da estequiometria da fase columbita e PMN-PT. A concentração de titânio mencionada se refere a estequiometria da fase perovskita  $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ , ou seja, 10%mol de  $\text{PbTiO}_3$  (PT) equivale a 10mol% de  $\text{TiO}_2$ , ou 10mol% de titânio, simplesmente. Para este caso, a composição nominal da fase PMN-PT será  $0,9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,1\text{PbTiO}_3$ , o que implica em uma estequiometria dos cátions do sítio B, característica da fase columbita,

de  $0,9(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2-0,1\text{TiO}_2$ . Quando esta estequiometria é convertida para a estrutura columbita  $\text{AB}_2\text{O}_6$ , uma conversão estequiométrica deve ser feita para o componente  $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_2$ , que assume a forma  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ . Portanto, a porcentagem molar de titânio entre as duas formas de MN se eleva, sendo a concentração de  $\text{TiO}_2$  três vezes maior, ou seja,  $0,3\text{MgNb}_2\text{O}_6-0,1\text{TiO}_2$ . Isto equivale a 25mol% de  $\text{TiO}_2$  dissolvido na fase columbita  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , utilizado para a síntese do pó de composição  $0,9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,1\text{PbTiO}_3$ . Os pós precursores serão denominados  $\text{MN}_T$ , e é oportuno ressaltar que o precursor  $\text{MN}_T$ , com o T em sub-escrito, mencionado aqui, refere-se ao precursor columbita contendo a quantidade de titânio necessária para a síntese da composição PMN-PT, diferente da fase MNT, de estrutura tipo rutilo, similar a do  $\text{TiO}_2$ , que aparece como fase secundária nos pós precursores  $\text{MN}_T$ .

Os precursores  $\text{MN}_T$  correspondentes a cada composição, serão denominados, a partir daqui, como  $\text{MN}_{Tx}$ , onde  $x= 10, 28$  e  $35$ . Estes precursores foram calcinados a  $900^\circ\text{C}$  por 2h e caracterizados por DRX, sendo os difratogramas obtidos mostrados na Figura 29. Todas as reflexões observadas foram identificadas como sendo da columbita  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  (MN), exceto os picos assinalados ( $^\circ$ ), associados à fase  $\text{Mg}_{0,167}\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2$  (MNT). Nos casos das composições com 28 e 35mol% de titânio, a concentração de titânio ponderada para a estrutura  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  da fase MN, assume os valores de 54mol% e 62mol%, respectivamente. Por outro lado, a estrutura rutilo característica da fase  $\text{TiO}_2$  se mantém estável à medida que se dissolve MN na estrutura, existindo na literatura a composição referida anteriormente para a fase MNT, aqui denominada  $\text{MNT}_R$ . Logo, no sistema do precursor  $\text{MN}_T$ , existe uma competição entre duas estruturas, as quais contem óxidos de Mg, Nb e Ti. Dependendo da concentração destes elementos, a cristalização se dá com estrutura rutilo ou columbita, existindo uma região de duas fases separando as fases puras MN e MNT.

Assim, para as composições  $\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{0,48}\text{Ti}_{0,28}\text{O}_2$  (referente à composição com 28mol%) e  $\text{Mg}_{0,217}\text{Nb}_{0,433}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_2$  (35mol%) há coexistência de duas fases, como pode ser verificada

pelos difratogramas 29.b e 29.c, respectivamente. Observa-se ainda que para a adição de 10mol% de Ti ao precursor (29.a) não há o aparecimento de fase secundária. Sob o ponto de vista de transição de fases, nesta concentração de titânio não há transformação de fase em direção a formação de rutilo MNT.

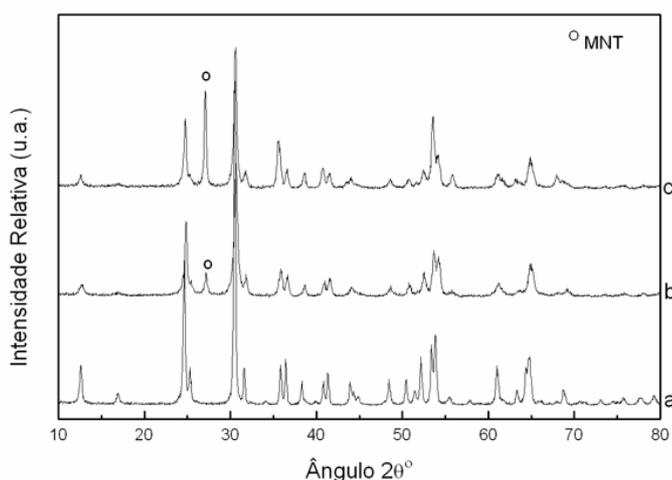


Figura 29 - Padrão de difração de raios-X dos pós dos precursores  $MN_T$ : a)10, b)28 e c)35.

A Tabela 6 mostra os parâmetros de rede e porcentagem das fases MN e MNT obtidos para as amostras dos precursores. Para o  $MN_T$  10, a quantidade de fase MN é de 100%, indicando que o titânio incorporado à fase columbita não leva a nenhuma transformação de fase. Estudos recentes corroboram este fato (BRUNO et al., 2004). Para os precursores  $MN_T$  28 e  $MN_T$  35 há formação da fase MNT, cuja porcentagem é de aproximadamente 40 e 76%, respectivamente. Após ponderação estequiométrica entre as estruturas  $AB_2O_6$  da columbita e  $AO_2$  do rutilo, têm-se os valores de 18% e 51% de fase MNT para cada precursor.

Tabela 6 - Dados dos parâmetros de rede e porcentagem das fases MN e MNT obtidos através do refinamento estrutural

Amostra	Parâmetro de rede da fase MN				Parâmetro de rede da fase MNT			Fase	
	$\underline{a}$ (Å)	$\underline{b}$ (Å)	$\underline{c}$ (Å)	$\underline{V}$ (Å <sup>3</sup> )	$\underline{a}$ (Å)	$\underline{c}$ (Å)	$\underline{V}$ (Å <sup>3</sup> )	MN (%)	MNT (%)
MN <sub>T</sub> 10	14,16	5,689	5,035	405,5	-	-	-	100	-
MN <sub>T</sub> 28	14,02	5,642	5,016	396,7	4,659	2,991	64,93	82	18
MN <sub>T</sub> 35	14,05	5,648	5,027	398,8	4,665	3,010	65,51	49	51

Parâmetro de rede do MNT<sub>R</sub>:  $a=4,6673\text{Å}$ ,  $c=3,0184\text{Å}$ ,  $V=65,75\text{Å}^3$  – PDF: 40-0366.

Analisando pormenorizadamente os parâmetros de rede de cada fase, podem-se tirar algumas conclusões importantes. Ambas as fases exibem maior quantidade de titânio do que na fase MNT<sub>R</sub>, representada no rodapé da Tabela 6, pois a inserção de titânio diminui o volume molar da estrutura MNT. Para o MN<sub>T</sub> 28, a fase MNT cristaliza com parâmetro menor do que no precursor 35, e paralelamente, a fase columbita MN no precursor MN<sub>T</sub> 28 também dissolve uma quantidade maior de titânio do que o esperado. Para o precursor 35, as fases MNT e MN sofrem nova elevação nos parâmetros de rede, indicando redução na concentração de titânio nas estruturas. Apesar de parecer incongruente estes dados, pois o precursor MN<sub>T</sub> 28 possui menor concentração nominal de titânio do que o precursor MN<sub>T</sub> 35, ao se observar a proporção entre as quantidades de fases MN e MNT nos dois precursores pode-se compreender melhor este fenômeno. Com a grande concentração de fase MNT presente no precursor 35 (51%), as duas fases agora coexistem em quantidades equiparáveis, diferente do precursor 28, onde a quantidade de fase MNT representa menos de um quarto da quantidade de fase MN. Isto modifica a relação de equilíbrio de difusão de titânio entre as fases MN e MNT, sendo regida pelas estabilidades de ambas as fases, no que concerne principalmente a menores valores de microdeformação de rede no cristal de cada fase. A dissolução de Ti na columbita tende a gerar mais microdeformação, uma vez que a cristalinidade da fase se reduz acentuadamente com o aumento da concentração de titânio no MN. Com isso, para o precursor

35, verifica-se que a concentração de titânio tanto na fase MN como na MNT sofrem uma leve redução, mas ocorrem simultaneamente a um aumento na quantidade de fase MNT, que tem muito mais titânio na sua composição do que a fase MN. Estimativas de cálculo estequiométrico baseadas na variação de volume molar mostraram que a concentração de titânio global é muito próxima da concentração nominal para ambos os precursores 28 e 35.

Com relação à morfologia dos precursores, pôde-se verificar que para todos os pós precursores houve predominância de partículas com tamanhos da ordem de 100nm. A presença de partículas secundárias foi mais freqüente para alta concentração de titânio, tornando o pó menos reativo. Os valores obtidos através da análise de área superficial para os precursores corroboram esta observação, sendo de 8,4m<sup>2</sup>/g para o precursor 10; 7,1m<sup>2</sup>/g para o 28 e; 5,0m<sup>2</sup>/g para o precursor 35.

#### ***4.3.1.2 Via óxido - MNC***

Os pós precursores modificados com titânio obtidos via reação de estado sólido (aqui denominados MN<sub>T</sub>C) foram calcinados a 900°C por 2h (Figura 30), para traçar um paralelo com o método químico. Com exceção dos picos da fase columbita, estão assinalados os picos da fase residual Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (\*) e da fase MNT (°). Devido à incompleta reação entre os precursores, a temperatura de calcinação foi elevada para 1100°C por 2h, e os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 31. Apesar da redução brusca na quantidade de fase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dois pequenos picos associados a esta fase persistem, principalmente para as amostras MN<sub>T</sub>C 28 e MN<sub>T</sub>C 35. Estas amostras também apresentam grande quantidade da fase MNT, cuja porcentagem obtida através do refinamento estrutural está na Tabela 7.

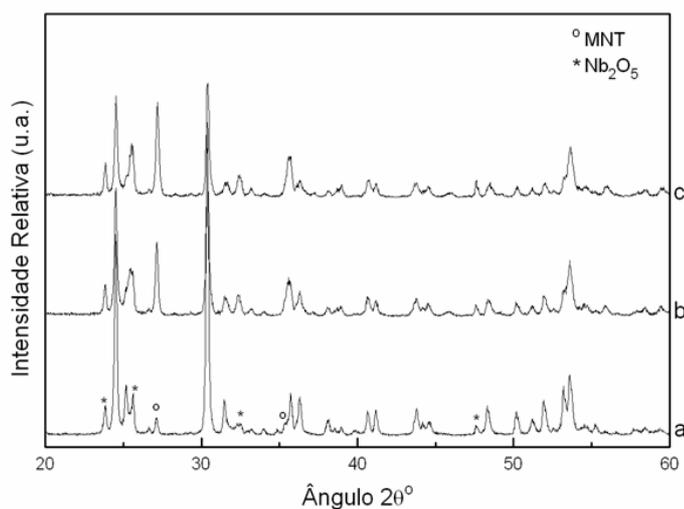


Figura 30 - Padrão de difração de raios-X dos pós dos precursores MNC calcinados a  $900^\circ\text{C}$  por 2h: a)10, b)28 e c)35.

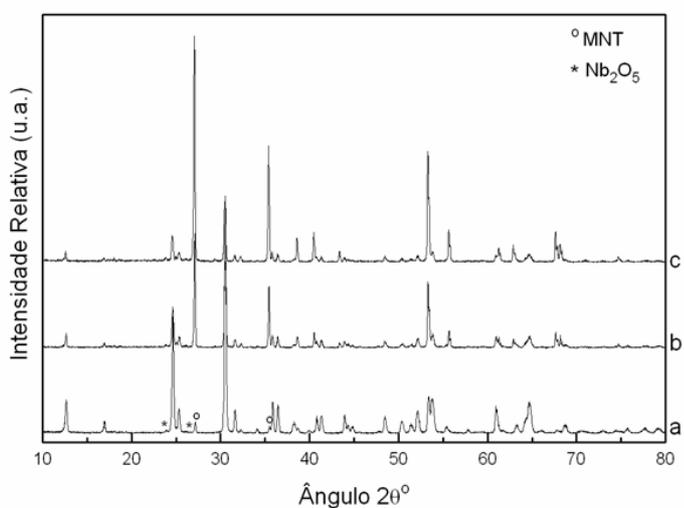


Figura 31 - Padrão de difração de raios-X dos pós dos precursores MNC calcinados a  $1100^\circ\text{C}$  por 2h: a)10, b)28 e c)35.

Os pós precursores  $MN_T C$  requerem temperatura maior do que a necessária para a síntese do precursor por via química, exatamente por se tratar de uma reação de estado sólido. Outra diferença encontrada entre ambas metodologias é que o precursor  $MN_T C$  10 apresenta a fase MNT (Figura 31.a), pois diferente do método químico, a reação de mistura de óxidos não

permite uma boa homogeneidade dos precursores, levando a uma flutuação composicional. Comparando os dados obtidos através do refinamento estrutural para o MCM (Tabela 6) e para o MNC (Tabela 7), observamos que o MNC leva a uma maior proporção de fase MNT para todas as composições.

Após ponderação estequiométrica entre as estruturas  $AB_2O_6$  da columbita e  $AO_2$  do rutilo, as porcentagens de fase MNT em cada precursor correspondem a 5%, 56% e 80%, para os precursores MNC 10, MNC 28 e MNC 35, respectivamente. Os parâmetros de rede  $a$ ,  $c$  e  $V$  da fase MNT sofrem ligeiro aumento em função da concentração de titânio, enquanto que os parâmetros da fase MN, ligeiro decréscimo, mostrando a incorporação de titânio na fase MN. Comparando o parâmetro  $V$  da fase MN para as composições  $MN_T C$  28 e  $MN_T C$  35, não se observa variação tão significativa como ocorre com o parâmetro  $V$  das amostras  $MN_T$  28 e  $MN_T$  35. No precursor  $MN_T C$  28 há quantidades equiparáveis das fases MN e MNT e não há tanto titânio na fase MN como no precursor  $MN_T$  28. Finalmente, para o precursor  $MN_T C$  35, há a predominância da fase MNT (80%) e nenhuma alteração na composição da fase MN, pois o parâmetro de rede não se altera em relação ao precursor 28. Com relação à morfologia dos pós precursores, partículas da ordem de 300nm foram observadas para todas as composições, ligeiramente maiores que as do precursor  $MN_T$ .

As diferenças encontradas entre os dois métodos de síntese dos precursores  $MN_T$  estão associadas à presença da fase rutilo  $TiO_2$  no início da reação de estado sólido, atuando como núcleos de crescimento da fase tetragonal MNT, diferente do método químico, onde a cristalização das fases MN e MNT se dá de modo direto sem intermediários cristalinos. Apesar disso, ambos os métodos, MCM e MNC, levam a formação de grande quantidade de fase perovskita durante a síntese dos pós de PMN-PT, como será observado a seguir.

Tabela 7 - Dados dos parâmetros de rede e porcentagem das fases MN e MNT obtidos através do refinamento estrutural

Amostra	Parâmetro de rede da fase MN				Parâmetro de rede da fase MNT			Fase	
	$\underline{a}$ (Å)	$\underline{b}$ (Å)	$\underline{c}$ (Å)	$\underline{V}$ (Å <sup>3</sup> )	$\underline{a}$ (Å)	$\underline{c}$ (Å)	$\underline{V}$ (Å <sup>3</sup> )	MN (%)	MNT (%)
MN <sub>T</sub> C 10	14,18	5,695	5,037	406,7	4,679	3,031	66,37	95	5
MN <sub>T</sub> C 28	14,15	5,689	5,035	405,3	4,681	3,032	66,43	44	56
MN <sub>T</sub> C 35	14,15	5,690	5,036	405,5	4,683	3,033	66,51	20	80

### 4.3.2 Síntese dos pós de PMN-PT

#### ***4.3.2.1 A partir do precursor MN<sub>T</sub>***

Após moagem, os pós precursores MN<sub>T</sub> foram então utilizados para a síntese dos pós de PMN-PT, através de reação de estado sólido com PbO. Utilizou-se as temperatura de 700°C (Figura 32) e 800°C (Figura 33). Os pós de PMN-PT obtidos por esta metodologia serão denominados PMCM<sub>x</sub>, onde x corresponde a composição em questão. Na Figura 32, os difratogramas mostram picos assinalados (#) associados à fase PNT e assinalados (°), associado à fase columbita, sendo os demais picos, reflexões da fase perovskita. Apenas a amostra contendo 35mol% de titânio (difratograma 32.c) apresentou fase columbita não reagida, provavelmente devido à alta concentração da fase MNT e a presença de pós aglomerados no precursor, que aliados a baixa temperatura da reação, dificultou a reação de formação da fase perovskita.

Na Figura 33 já não se observa o resíduo da fase columbita. Também se observa que a quantidade de fase PNT é decrescente com a concentração de titânio, diferente da temperatura de 700°C, onde a presença da fase residual de columbita está associada a um aumento na quantidade de fase PNT. A quantidade da fase PNT nos pós com alta concentração de titânio tende a ser reduzida porque a inclusão de titânio nesta fase a desestabiliza, fato observado pela

redução do parâmetro de rede da fase PNT (Tabela 8). Os parâmetros de rede  $a$ ,  $c$ , e conseqüentemente  $V$  da fase perovskita sofrem redução com o aumento da concentração de titânio, conseqüência da incorporação de titânio na estrutura perovskita.

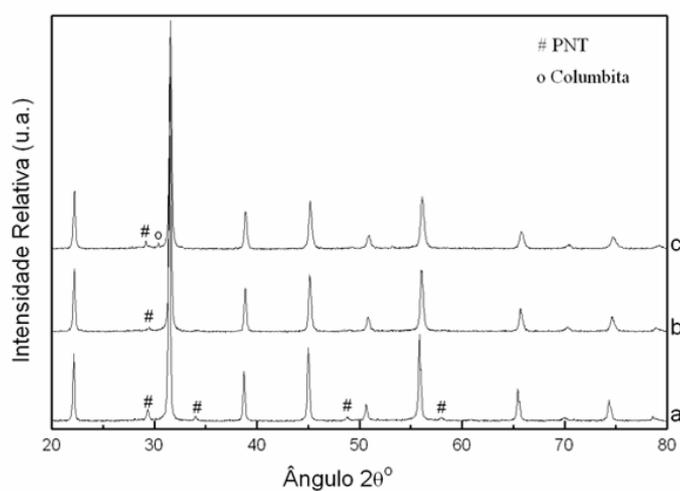


Figura 32 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMCM calcinados a 700°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.

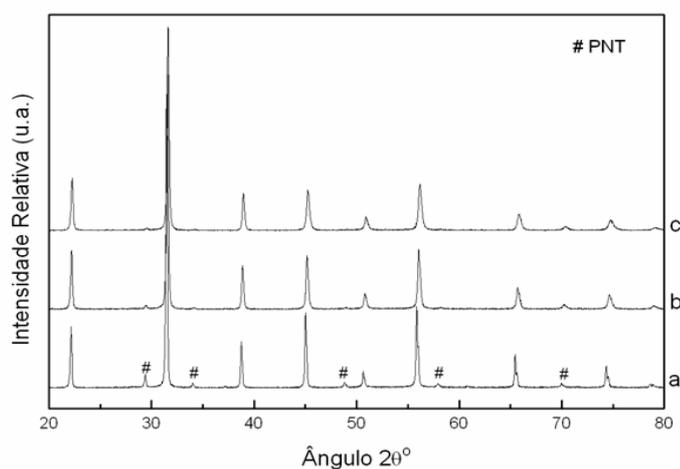


Figura 33 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMCM calcinados a 800°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.

Diferente das metodologias descritas anteriormente, que envolvem um método físico para obtenção dos pós, o MCM não causa o aparecimento da fase perovskita tetragonal,

mesmo para composição com 35mol% de titânio. Visualizando os difratogramas, não se observa o desdobramento do pico em 45°. Desse modo, pode-se constatar que a região que determina o limite morfotrópico de fases nas composições de PMN-PT é dependente da homogeneidade química, que por sua vez depende da metodologia utilizada.

Com relação à morfologia dos pós (Figura 34), todas amostras apresentam partículas da ordem de 200-400nm, independente da concentração de titânio. Este tamanho médio de partículas é pelo menos duas vezes menor que o encontrado para os sistemas MCC e MCCT. No entanto, conforme a quantidade de titânio se eleva, as partículas secundárias se tornam mais freqüentes e mais definidas. Os valores de área de superfície para estas amostras variam de 5,4m<sup>2</sup>/g na amostra PMCM 10, para 5,0 m<sup>2</sup>/g na amostra PMCM 35.

Tabela 8 - Dados dos parâmetros de rede  $a$ ,  $c$ ,  $V$  e porcentagem da fase perovskita PMN-PT e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural

Amostra	Perovskita romboédrica				PNT cúbico	
	AQF %	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	AQF %	$a$ (Å)
PMCM 10	98,1	5,707	6,997	197,4	1,9	10,57
PMCM 28	99,2	5,687	6,965	195,1	0,8	10,52
PMCM 35	99,2	5,680	6,953	194,3	0,8	10,49

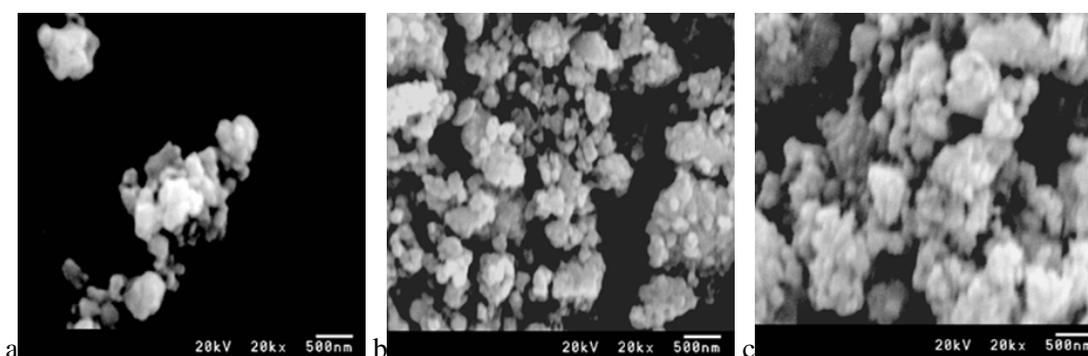


Figura 34 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMCM calcinados a 800°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.

#### 4.3.2.2 A partir do precursor $MN_T C$

Nesta metodologia, os pós de PMN-PT foram obtidos mediante precipitação de hidróxido de chumbo sobre as partículas do precursor  $MN_T C$  e posteriormente calcinados a  $800^\circ\text{C}$  por 2h. Os difratogramas obtidos (Figura 35) mostram que nenhuma fase secundária, exceto a PNT, foi identificada para esses pós, de maneira similar ao MCM. A principal diferença entre os pós de PMN-PT obtidos pelos métodos MCM e MNC está no aparecimento da fase perovskita tetragonal, que não ocorre para os pós do sistema PMCM, e que ocorre a partir de 28mol% de titânio para o sistema PMNC. Esse evento é o mesmo verificado para os pós de PMN-PT dos métodos MCC e MCCT, e está associado a menor homogeneidade química relacionada ao método de obtenção por reação de estado sólido.

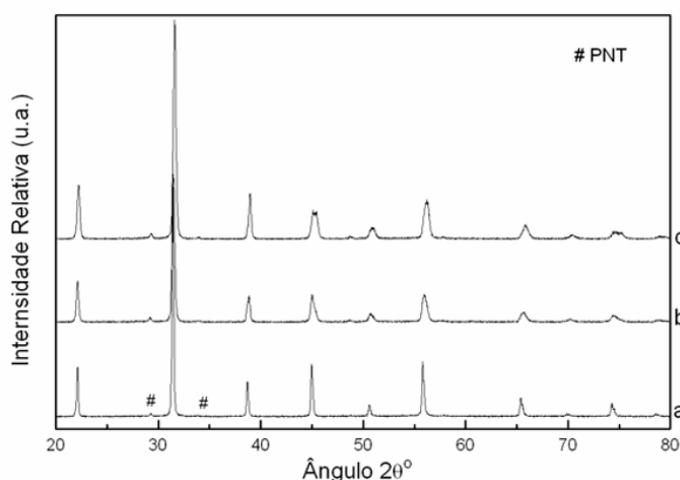


Figura 35 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMNC calcinados a  $800^\circ\text{C}$  por 2h: a)10, b)28 e c)35.

A Tabela 9 exibe os dados dos parâmetros de rede e de quantidade de fase perovskita e PNT obtidos através de refinamento estrutural. A amostra PMNC 35 apresenta maior quantidade de fase perovskita tetragonal, se comparada ao PMNC 28, condizente com o grau

de desdobramento dos picos em 45° e 75°. Este desdobramento ocorre devido ao aparecimento dos picos associados às reflexões (020) e (031) da fase tetragonal nas mesmas posições dos picos associados às reflexões (200) e (214) da fase romboédrica. Os parâmetros de rede da fase perovskita romboédrica diminuem com o aumento da concentração de titânio, característico de sua incorporação na estrutura, o que desloca a composição para mais próximo do limite morfotrópico de fases. Como consequência, há um aumento na quantidade de fase tetragonal para estas amostras. Diferente das demais metodologias, a porcentagem de fase PNT tende a ser maior para amostras com maior conteúdo de titânio, o que pode estar relacionado à pequena quantidade de fase residual de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> encontrado nos pós precursores MN<sub>T</sub>C, como mostrado anteriormente.

Tabela 9 - Dados dos parâmetros de rede  $a$ ,  $c$ ,  $V$  e porcentagem das fases perovskita PMN-PT e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural

Amostra	Perovskita romboédrica				Perovskita tetragonal				PNT cúbico	
	AQF %	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	AQF %	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	AQF %	$a$ (Å)
PMNC 10	99,1	5,710	6,991	197,4	-	-	-	-	0,9	10,59
PMNC 28	54,2	5,706	6,954	196,1	44,5	4,003	4,040	64,73	1,3	10,59
PMNC 35	22,8	5,703	6,933	195,3	76,0	3,999	4,033	64,52	1,2	10,57

A Figura 36 mostra as micrografias dos pós de PMNC. A quantidade de partículas secundárias não varia muito entre as amostras deste sistema, e os tamanhos médios das partículas se situam em torno de 200-400nm, similar ao obtido pelo MCM. Ainda comparativamente, o MNC apresenta partículas secundárias maiores, resultando em pós menos reativos. Os valores de área de superfície para os pós PMNC são aproximadamente 4,5m<sup>2</sup>/g.

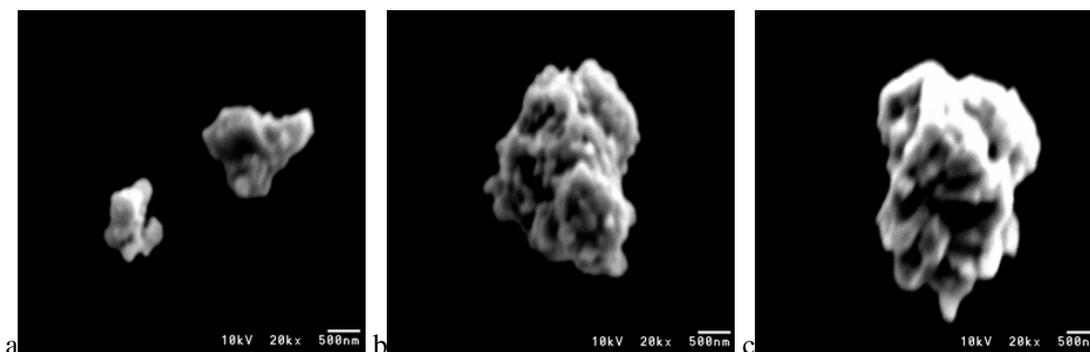


Figura 36 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMNC calcinados a 800°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.

## 4.4. Método dos Precursores Poliméricos

### 4.4.1 Síntese dos pós de PMN-PT

Este método se caracteriza pela cristalização direta da fase perovskita a partir da eliminação da matéria orgânica da matriz polimérica. Durante o processo de obtenção dos pós, não há influência de fases cristalinas no início do processo de formação de fases, e a presença ou quantidade de determinada fase depende quase que exclusivamente de relações termodinâmicas e cinéticas entre os processos de cristalização das fases constituintes e dos intermediários envolvidos durante o processo de decomposição da matéria orgânica.

De maneira similar ao MCM, o MPP também pôde ser obtido a 700°C (Figura 37), porém não apresentou picos residuais da fase MN para a composição com 35mol% (difratograma 37.c). O único inconveniente foi à presença de uma grande quantidade da fase PNT. Na tentativa de eliminar esta fase, os pós foram calcinados a 800°C por 2h (Figura 38). E esses pós serão denominados PMPP<sub>x</sub>, com x= 10, 28 e 35.

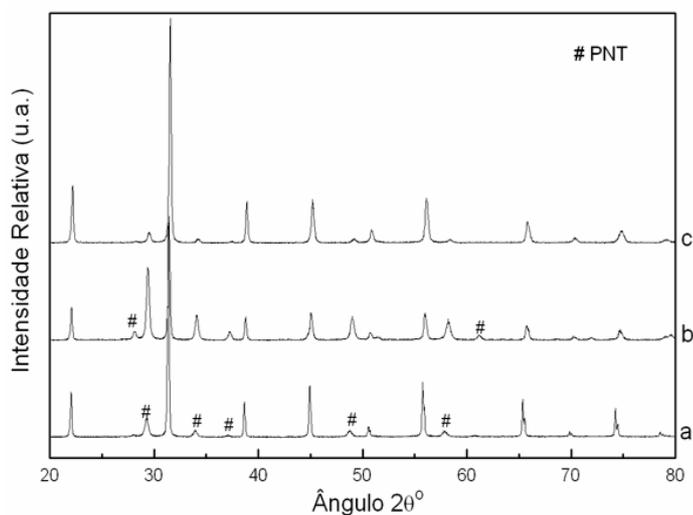


Figura 37 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMPP calcinados a 700°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.

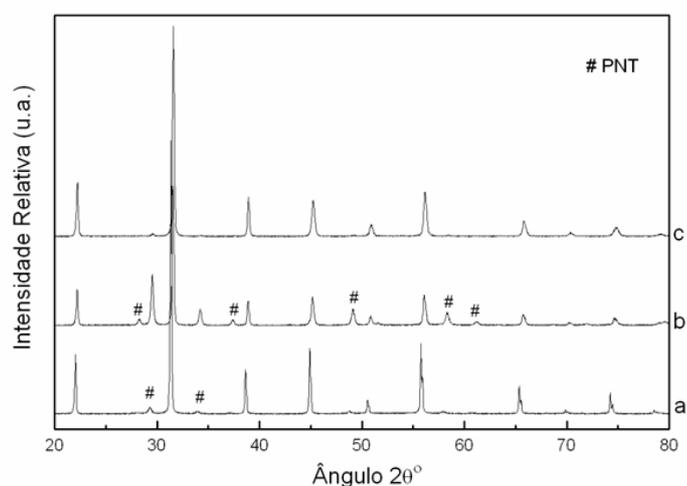


Figura 38 - Padrão de difração de raios-X dos pós de PMPP calcinados a 800°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.

Embora as amostras contendo 10 e 35mol% de titânio estejam praticamente livre de fase secundária, na amostra PMPP 28 há uma forte tendência à formação de grande quantidade de fase PNT. Inúmeras amostras com esta composição foram feitas a fim de eliminar qualquer possibilidade de erro de cálculos, de operação, na calibração de equipamentos, fornos, de

modo que se pode concluir que a natureza deste sistema resulta na formação de grande quantidade desta fase secundária.

A explicação mais plausível para esta ocorrência pode ser encontrada ao se comparar a relação entre nióbio e titânio nas composições com a fase PNT da literatura ( $PNT_R$ ). Na Tabela 10 observa-se que a relação Nb/Ti na composição PMN-PT 28 é a mais próxima a daquela encontrada na fase PNT, o que pode facilitar a cristalização de uma fase mais estável nesta amostra. Isto também é comprovado ao se observar os dados da Tabela 11, referentes aos parâmetros de rede das fases perovskita e PNT. Na amostra PMPP 28, a fase PNT exhibe parâmetro de rede similar à fase  $PNT_R$  estequiométrica, enquanto que para as outras composições, o parâmetro de rede se distancia. Na amostra PMPP 10, o parâmetro de rede da fase PNT é maior, significando menor concentração de Ti, em relação à de nióbio, enquanto que para a amostra PMPP 35, este parâmetro é menor, significando concentração de titânio maior em relação ao nióbio. A relação Nb/Ti distante da fase  $PNT_R$  para as amostras PMPP 10 e PMPP 35 faz com que esta fase seja muito menos estável. Hipoteticamente, uma composição PMN-PT 25 seria a mais propícia a gerar a maior quantidade de fase PNT possível, pois teria a relação Nb/Ti exatamente igual a 2, como na fase PNT.

Tabela 10 - Composição estequiométrica dos pós de PMN-PT estudados, da fase PNT e razão Nb/Ti para estes sistemas

Sistema	Estequiometria	Nb/Ti
$PNT_R$	$Pb_2Nb_2TiO_9$	2
PMPP 10	$PbMg_{0.300}Nb_{0.600}Ti_{0.100}O_3$	6
PMPP 28	$PbMg_{0.240}Nb_{0.480}Ti_{0.280}O_3$	1,7
PMPP 35	$PbMg_{0.217}Nb_{0.433}Ti_{0.350}O_3$	1,2

Tabela 11 - Dados dos parâmetros de rede  $a$ ,  $c$ ,  $V$  e porcentagem de fase perovskita PMN-PT e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural

Amostra	Perovskita romboédrica			PNT cúbico		
	AQF %	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	AQF %	$a$ (Å)
PMPP 10	97,8	5,707	6,996	197,3	2,2	10,56
PMPP 28	79,6	5,684	6,963	194,8	20,4	10,50
PMPP 35	99,2	5,677	6,955	194,1	0,8	10,48

Parâmetro de rede da fase PNT<sub>R</sub>:  $a=10,50$  Å – PDF: 19-0692.

A análise morfológica dos pós de PMPP calcinados a 800°C por 2h pode ser visualizada na Figura 39. Na micrografia 39.a e 39.c, referentes aos pós de PMPP 10 e PMPP 35, respectivamente, pode-se observar partículas da ordem de 200nm. A distribuição de tamanho de partícula é homogênea e partículas secundárias maiores se formam para maiores concentrações de titânio. Para a amostra PMPP 28 (micrografia 39.b), as partículas são distintas das demais amostras devido a forte influência da grande quantidade de fase PNT, provocando redução acentuada no tamanho de partículas. A análise de área de superfície para essas amostras mostra que além da quantidade de titânio na composição, a quantidade de fase perovskita nos pós também influencia na reatividade dos pós. Os valores encontrados são de 6,1, 6,7 e 5,6 m<sup>2</sup>/g para as amostras PMPP 10, 28 e 35, respectivamente.

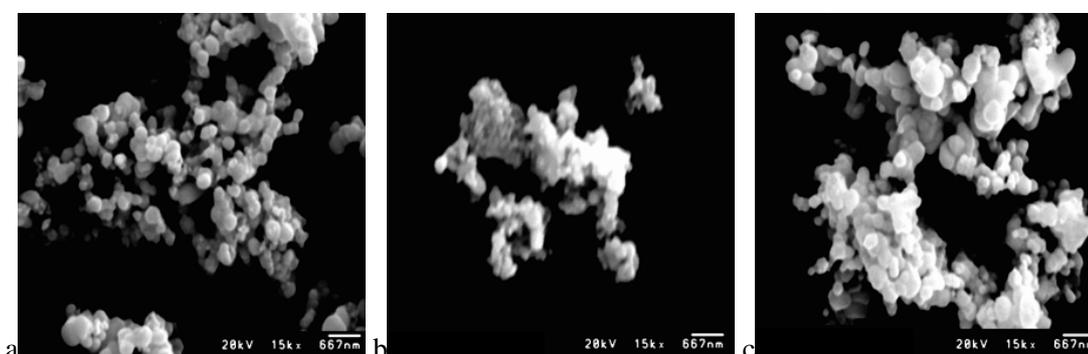


Figura 39 - Micrografia eletrônica de varredura dos pós de PMPP calcinados a 800°C por 2h: a)10, b)28 e c)35.

## 4.5. Obtenção da Cerâmica PMN-PT

### 4.5.1 Estudo dilatométrico

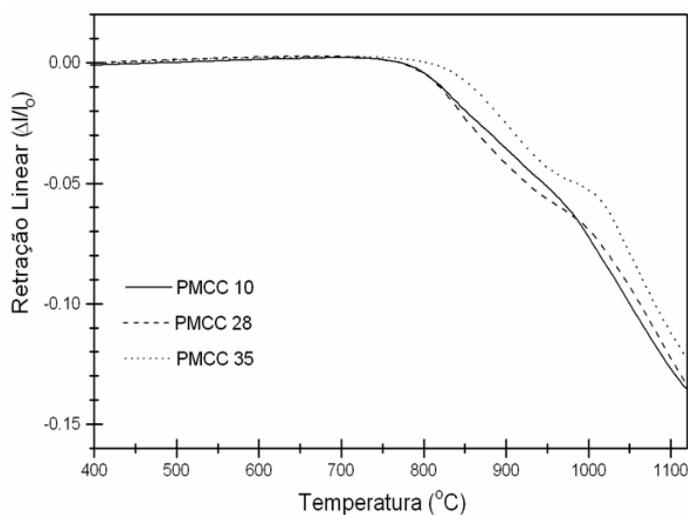
Antes de iniciar a etapa de sinterização das cerâmicas, foi feito um estudo dilatométrico para determinar as melhores condições de sinterização. Foram escolhidos os pós de dois métodos de síntese distintos como representativos dos tipos de métodos empregados para a síntese dos pós de PMN-PT: MCC, representativo dos métodos baseados na mistura de óxidos e MPP, representativo dos métodos que envolvem reação via química. As amostras desses sistemas foram compactadas na forma de pastilhas e a retração linear e taxa de retração foram caracterizadas do ponto de vista da concentração de titânio, quantidade de fases no pó e morfologia dos pós.

As curvas de retração linear e taxa de retração para as cerâmicas preparadas a partir dos pós de PMCC mostram que há uma ligeira elevação da temperatura de início de retração linear (Figura 40.a), de 750°C para as amostras PMCC 10 e PMCC 28 para 800°C (amostra PMCC 35). Este fenômeno parece estar associado apenas à natureza das fases presentes, pois nenhuma variação significativa na morfologia dos pós e ou na quantidade de fases parece ter alguma correlação com este resultado. A ligeira expansão volumétrica das cerâmicas no intervalo de 400-700°C antes do início da retração se deve ao efeito de dilatação térmica, a qual não varia para qualquer amostra estudada.

Na Figura 40.b são apresentadas as curvas de taxa de retração para estas cerâmicas. Todas as amostras apresentam basicamente dois máximos na taxa de retração. Os dois processos de retração, identificados pela presença de dois máximos, são mais definidos quanto maior a concentração de titânio. O primeiro processo, relacionado à conversão das partículas em partículas secundárias, tende a ser deslocado para temperaturas superiores, devido ao fato

de que os pós das amostras mais concentradas em titânio já apresentam partículas secundárias mais desenvolvidas, de acordo com a discussão da Figura 25 na etapa de síntese dos pós. O segundo processo de retração, relacionado ao crescimento de grão e eliminação de poros, não sofre elevação de temperatura, apenas se concentra em um menor intervalo de temperatura.

Os sistemas 10 e 28 apresentam o primeiro máximo na taxa de retração em torno de 840°C, enquanto para a amostra 35, este máximo está em torno de 900°C. Estas temperaturas são próximas da utilizada na reação de formação de fase nos pós, apesar da amostra 35 ter exibido elevação da temperatura, possivelmente como consequência da presença da fase PT residual verificada no pó desta amostra, como discutido na Tabela 4 (Item 4.1.2.3.). A presença desta fase pode dificultar o processo de conversão das partículas em partículas secundárias, devido à influência do efeito interfacial entre sistemas cristalino distintos (romboédrico e tetragonal). O sistema 28 apresenta um comportamento intermediário entre as amostras 10 e 35, pois o segundo máximo na taxa de retração se assemelha mais à amostra 35 do que a amostra 10, ao contrário do primeiro máximo. Como a conversão das partículas é menos acentuada para as amostras contendo mais titânio, o processo de eliminação de poros passa a ser mais efetivo, pois a cerâmica apresenta menor tamanho de grãos.



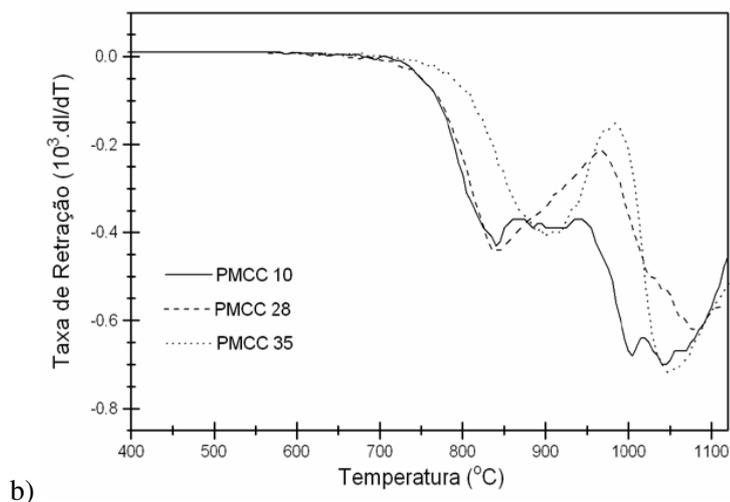


Figura 40 - Gráfico da: a) retração linear e b) taxa de retração das cerâmicas obtidas pelo método da columbita convencional.

O processo químico, no entanto, já apresenta um processo de retração bastante diferenciado. Na Figura 41.a são apresentadas as curvas de retração linear para o sistema PMPP. De maneira similar ao método anterior, o aumento da concentração de titânio tende a elevar a temperatura de início da retração linear na cerâmica. Porém, o processo de retração parece ocorrer de maneira mais homogênea do que no sistema anterior e isto pode ser mais bem visualizado observando as curvas de taxa de retração na Figura 41.b. As amostras 10 e 35 se comportam de maneira similar até ~830°C, ponto em que o PMPP 35 inicia o processo de retração. Todas as amostras apresentam fundamentalmente um único processo de retração, com um máximo na taxa de retração entre 1000°C e 1050°C. Com o aumento na concentração de titânio, o pico único apresentado pela amostra 10 (1025°C) tende a se desmembrar em dois, visualizado mais facilmente na amostra 35 (1020°C e 1040°C). Diferente da amostra obtida pelo método físico, no MPP a conversão das partículas em partículas secundárias e a eliminação de poros com crescimento de grão se processam simultaneamente, talvez como consequência da maior reatividade das partículas obtidas pelo método químico.

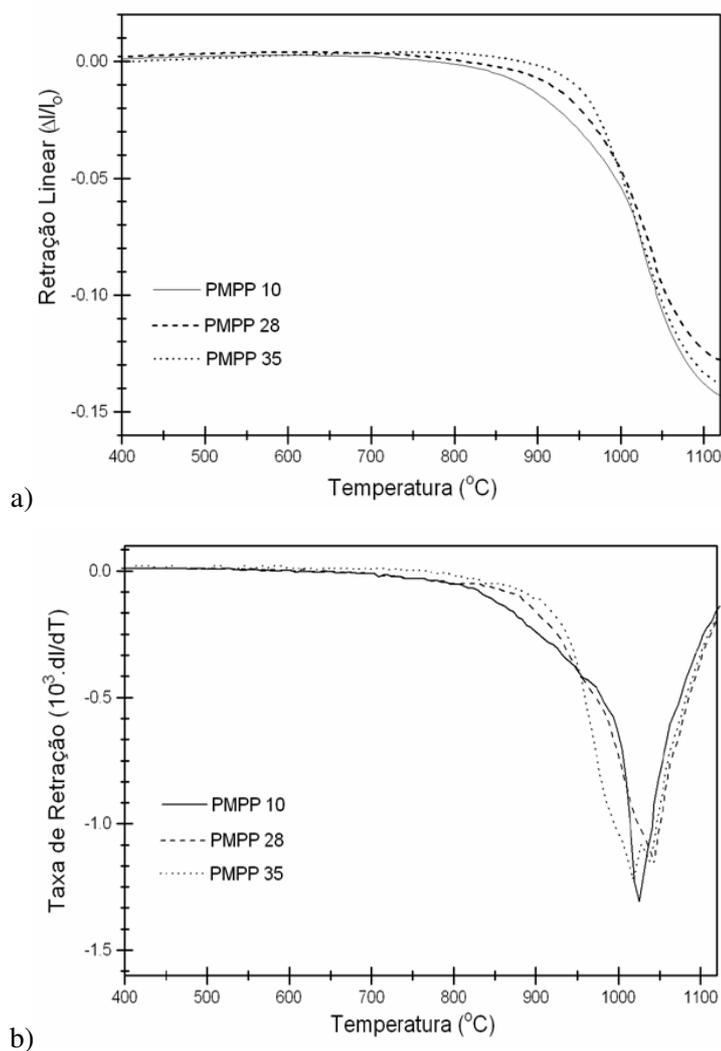


Figura 41 - Gráfico da: a) retração linear e b) taxa de retração das cerâmicas obtidas pelo método dos precursores poliméricos.

Para averiguar a consequência do processo de retração que ocorre entre 840 e 900°C, observado para o método MCC, todas as amostras foram sinterizadas em duas condições diferentes. Ambas as condições tem a temperatura final de sinterização em 1100°C, pois nesta temperatura todas as transformações já ocorreram, por um tempo de 4h e taxa de aquecimento de 10°C por minuto, mas na primeira condição (Sinterização Direta), o aquecimento se deu de maneira direta, enquanto que na segunda (Sinterização com Parada) há uma parada em 850°C por 1h durante o aquecimento até 1100°C. Este procedimento de parada também tem o

objetivo de inferir sobre o processo de fechamento inicial de poros na cerâmica antes que a taxa de volatilização de PbO se torne elevada.

Para o método MCC, as melhores propriedades foram obtidas para a sinterização direta, enquanto que para o método MPP, ambas condições de sinterização apresentaram bons resultados. Isso porquê a densidade das cerâmicas obtidas via química não sofre influência da condição de sinterização utilizada, como pode ser verificado através dos valores de perda de massa e densidade da cerâmica (Tabela 12). Isto demonstra que para os métodos de síntese onde as partículas não apresentam boa reatividade, o acentuado crescimento das partículas secundárias tende a dificultar o processo de crescimento de grãos e de eliminação poros. Para pós mais reativos, como o obtido pelo método químico, a influência desse evento perde sua importância, devido à natureza simultânea do crescimento de grão e eliminação de poros.

Tabela 12 – Dados de densidade e perda de massa obtidos após o processo de sinterização

Amostra	Direta	Parada	Direta	Parada	Direta	Parada
	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )		D <sub>r</sub> (%)		Δm (%)	
PMCC 10	7,71	7,60	95	93	2,5	2,7
PMCC 28	7,68	7,52	95	93	1,6	1,9
PMCC 35	7,67	7,35	95	91	1,7	2,0
PMPP 10	7,87	7,88	97	97	0,8	0,7
PMPP 28	7,84	7,86	97	97	0,2	0,2
PMPP 35	7,88	7,91	97	98	0,9	0,8

Densidade teórica ponderada: PMN-PT 10 = 8,15 g.cm<sup>-3</sup>, PMN-PT 28 = 8,12 g.cm<sup>-3</sup> e PMN-PT 35 = 8,11 g.cm<sup>-3</sup>.

As microestruturas das fraturas das cerâmicas obtidas por MEV (Figuras 42 e 43) mostram pouca diferença entre os dois métodos para baixa concentração de titânio, com distribuição de tamanho de grão em torno de 2μm para o PMCC (Figura 42.a) e em torno de 3μm para o PMPP (Figura 43.a). Conforme o conteúdo de titânio se eleva, ocorre uma diferenciação entre os dois métodos. Para o MCC 28, há redução no tamanho de grão e menor

incidência de fraturas transgranulares se comparado ao PMPP 28. A amostra PMCC 35 (Figura 42.c) apresenta grãos pequenos enquanto que para o PMPP 35 (Figura 43.c) o crescimento de grão é mais acentuado, em torno de  $12\mu\text{m}$ . É provável que este resultado esteja associado ao processo de eliminação de poros simultâneo a formação das partículas secundárias. Como consequência do crescimento precoce de grão antes da completa formação das partículas secundárias, há ocorrência de poros internos.

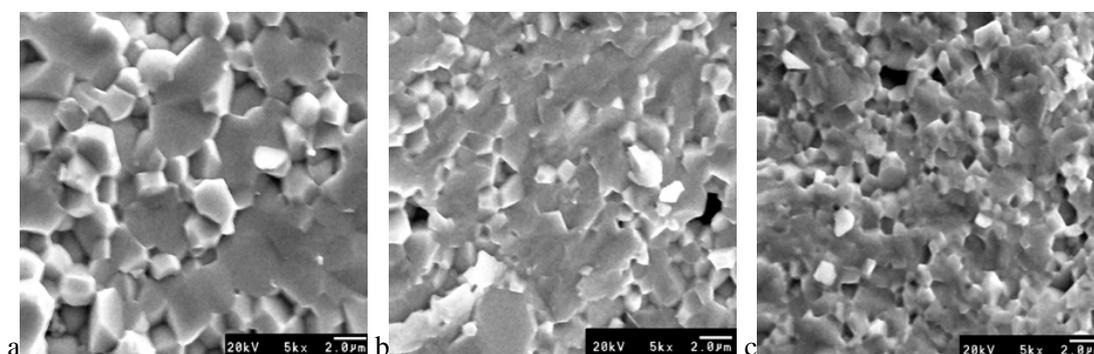


Figura 42- Micrografia eletrônica de varredura da fratura das amostras cerâmicas: a)PMCC 10, b)PMCC 28 e c)PMCC 35, sinterizadas a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 4h.

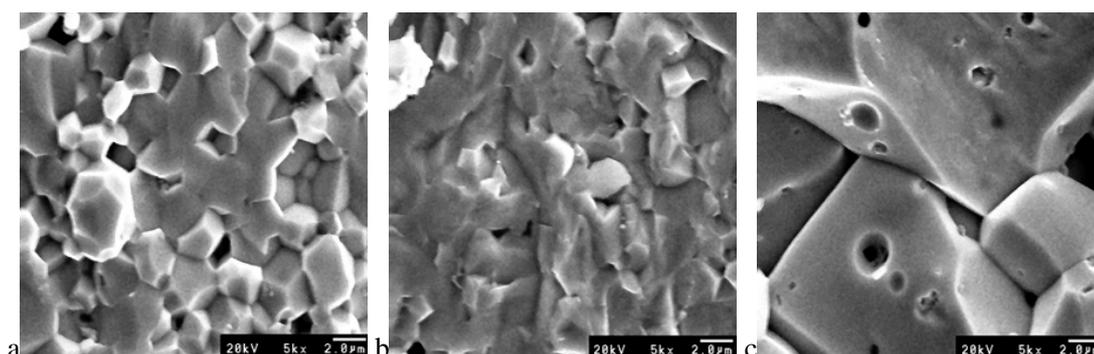


Figura 43 - Micrografia eletrônica de varredura da fratura das amostras cerâmicas: a)PMPP 10, b)PMPP 28 e c)PMPP 35, sinterizadas a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 4h, com parada a  $850^{\circ}\text{C}$  por 1h.

De uma maneira geral, a microestrutura da cerâmica pode ser consequência de vários fatores, como morfologia do pó, quantidade de cada fase presente e reatividade superficial.

Estes efeitos parecem ser mais influentes para composições com maior concentração de titânio. Dependendo da metodologia de síntese dos pós estes parâmetros se alteram e, conseqüentemente, afetam a microestrutura da cerâmica. Todas estas variações afetam as propriedades elétricas finais da cerâmica, e a correlação destes parâmetros com as propriedades apresentadas pode ser uma maneira de otimizar o processo de síntese, de forma a obter melhores propriedades e boa reprodutibilidade nos procedimentos de preparação.

#### 4.5.2 Métodos Físicos – MCC e MCCT

Os pós de PMN-PT obtidos através de métodos físicos (MCC e MCCT) foram prensados como descrito no Item 3.3.1 e cada cerâmica de ambos sistemas foi sinterizada segundo as condições de sinterização: Direta e com Parada.

Na Tabela 13 estão representados os valores de densidade e a porcentagem de perda de massa para a amostra do método MCCT, uma vez que os dados para as cerâmicas do sistema MCC já foram mostrados na Tabela 12. Para o MCCT, observa-se que cerâmicas mais densas foram obtidas pela sinterização com parada. Este resultado pode ser proveniente da maior heterogeneidade química nos pós, observada pela presença de fase PT residual na amostra PMCCT 35, em maior quantidade que na PMCC 35, que pode inibir o processo de formação das partículas secundárias por efeito interfacial. A consequência deste evento na microestrutura das cerâmicas pode ser visualizada comparando as Figuras 42 e 44. As microestruturas das cerâmicas PMCCT (Figura 44) apresentam maior homogeneidade nos tamanhos de grãos, pouca variação na incidência das fraturas transgranulares à medida que a concentração de titânio aumenta e o tamanho médio de grão é em torno de  $2\mu\text{m}$ , dentro do intervalo verificado para as cerâmicas PMCC (Figura 42).

Tabela 13 – Dados de densidade e perda de massa obtidos após o processo de sinterização para as cerâmicas dos métodos físicos

Amostra	Direta	Parada	Direta	Parada	Direta	Parada
	Densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )		$D_r$ (%)		$\Delta m$ (%)	
PMCCT 10	7,66	7,79	94	96	2,2	2,6
PMCCT 28	7,67	7,76	94	96	1,7	1,6
PMCCT 35	7,57	7,77	93	96	1,7	1,7

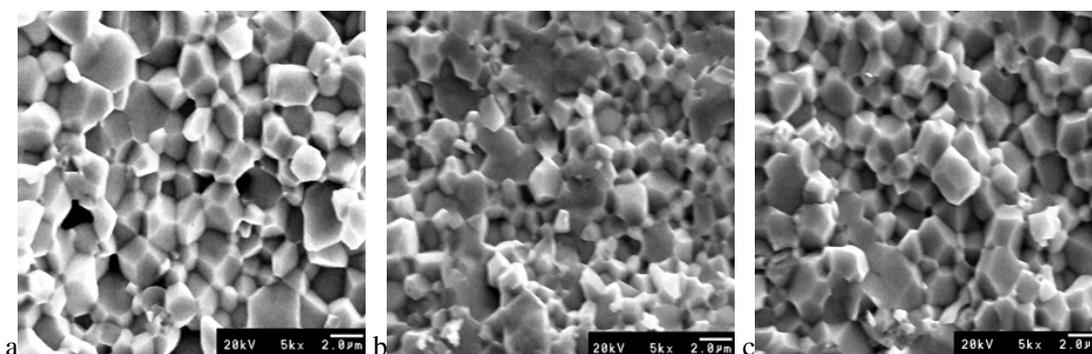


Figura 44 - Micrografia eletrônica de varredura da fratura das amostras cerâmicas: a)PMCCT 10, b)PMCCT 28 e c)PMCCT 35, sinterizadas a 1100°C por 4 horas, com parada a 850°C por 1h.

Após o processo de sinterização, as amostras foram lixadas, obtendo-se superfícies lisas e paralelas, e antes da aplicação do eletrodo de prata para a caracterização elétrica, as amostras com maior densidade foram caracterizadas quanto à formação de fases através da DRX. Nos difratogramas das cerâmicas PMCC (Figura 45), pode-se observar que há cristalização da fase PNT, se comparado ao DRX do pó (Figura 24). Há também um ligeiro aumento na quantidade desta fase para todas as composições, o que está associado à decomposição da fase perovskita pela perda de  $\text{PbO}$  por volatilização. Já as cerâmicas do sistema PMCCT (Figura 46) apresentam menor quantidade fase PNT se comparado ao PMCC, mas os valores também são maiores do que os apresentados nos pós.

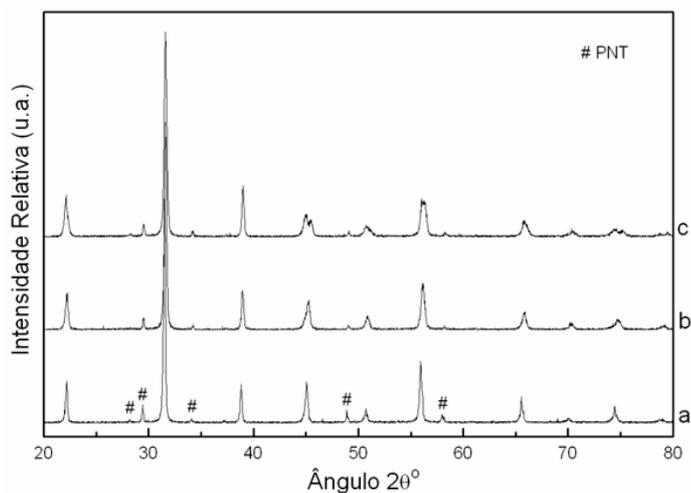


Figura 45 - Padrão de difração de raios-X da cerâmica PMCC sinterizada a 1100°C por 4h direto: a)10, b)28 e c)35.

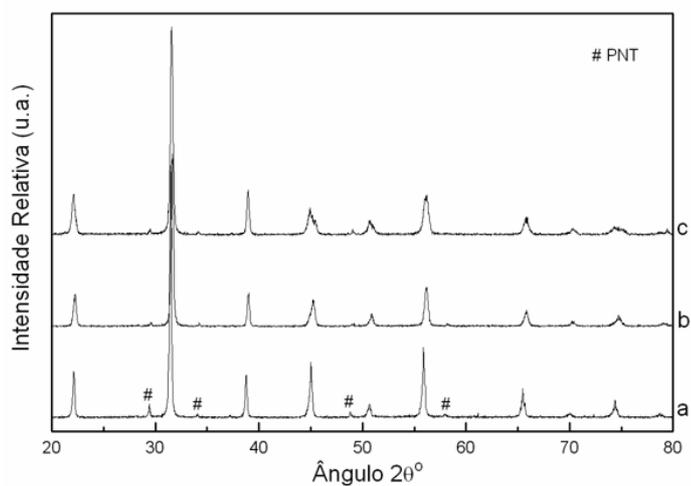


Figura 46 - Padrão de difração de raios-X da cerâmica PMCCT sinterizada a 1100°C por 4h com parada: a)10, b)28 e c)35.

Os dados de difração de raios X foram então utilizados para o refinamento estrutural e análise quantitativa de fases (AQF). Como não houve variação significativa nos parâmetros cristalinos das fases com relação aos apresentados nos pós, somente a AQF para as composições cerâmicas serão mostradas. Na Tabela 14 estão os dados para ambas metodologias. As cerâmicas das composições PMN-PT 28 não apresentam fase tetragonal,

diferente dos pós, onde pequenas flutuações composicionais acarretaram em regiões mais ricas em titânio levando a formação desta fase. Quando submetido ao processo de sinterização, ocorre acentuado transporte de massa, e conseqüentemente, o titânio tende a se distribuir mais homogeneamente no corpo cerâmico, levando a uma maior homogeneidade química. Como a amostra 28 está ligeiramente afastada do limite morfotrópico de fases, a fase tetragonal desaparece. Contudo, o desdobramento dos picos do lado direito dos picos localizados nos ângulos de 45° e 75° (difratogramas 45.c e 46.c), é indicativo visual da incidência da fase tetragonal nas amostras PMN-PT 35. A quantidade de fase tetragonal pode ser relacionada à estabilidade da fase PT, pois a utilização dos núcleos de PT (MCC) tende a dar mais estabilidade a fase tetragonal do que a utilização de partículas de TiO<sub>2</sub> (MCCT).

Tabela 14 - Dados das porcentagens das fases perovskita romboédrica e tetragonal e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural

Amostra	Análise Quantitativa de Fases (%)		
	Pe romboédrica	Pe tetragonal	PNT
PMCC 10	97,6	-	2,4
PMCC 28	98,0	-	2,0
PMCC 35	25,7	72,1	2,2
PMCCT 10	97,9	-	2,1
PMCCT 28	99,0	-	1,0
PMCCT 35	38,3	60,3	1,4

Após a aplicação dos eletrodos, as amostras foram caracterizadas quanto a constante dielétrica e perda dielétrica em função da temperatura durante o aquecimento. Os gráficos de constante dielétrica e o fator de dissipação em função da temperatura e frequência para as estas amostras estão apresentados nas Figuras 47 e 48. Para todas as amostras, os efeitos de difusividade para a transição FE-PE e o caráter RE são reduzidos conforme o conteúdo de PT aumenta, como esperado.

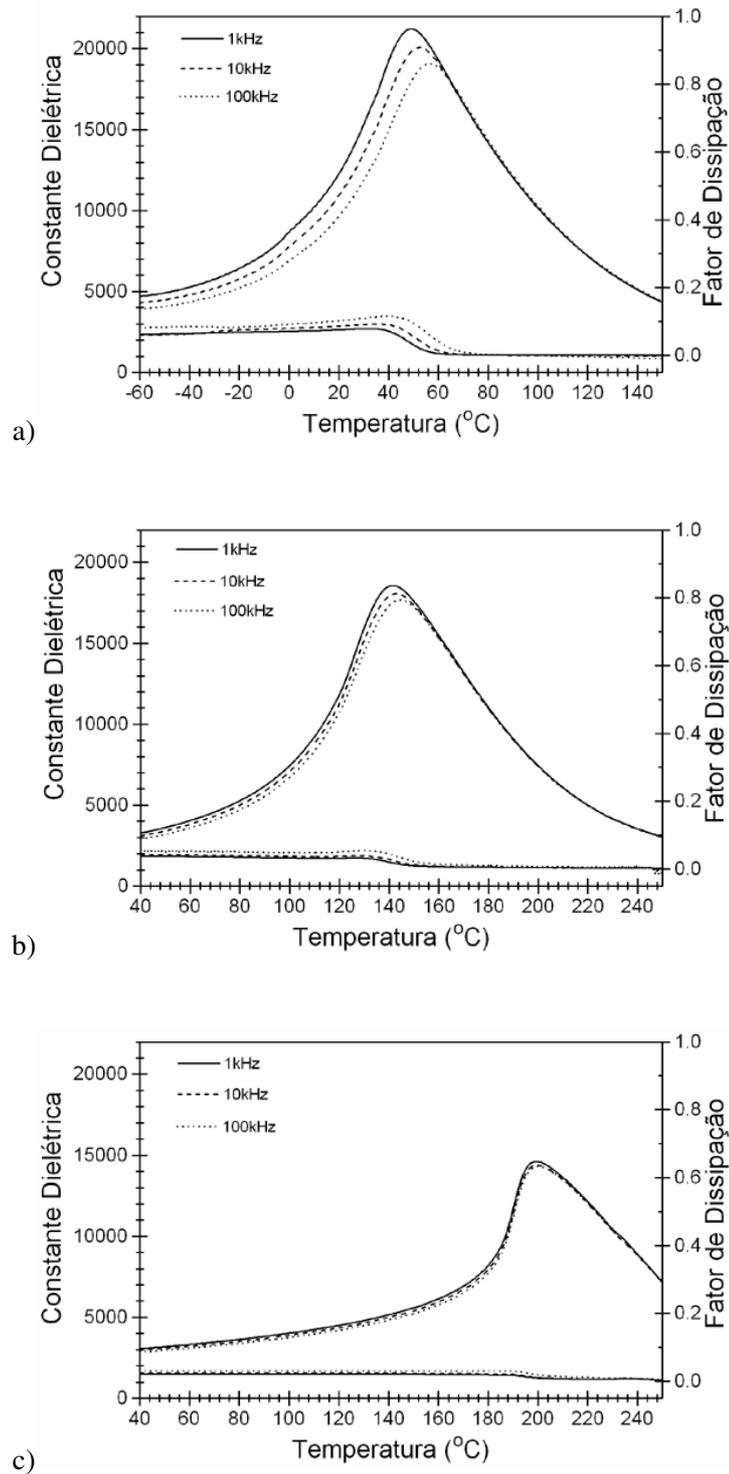


Figura 47 - Curvas da constante dielétrica e fator de dissipação em função da temperatura e frequência para as cerâmicas PMCC: a)10, b)28 e c)35.

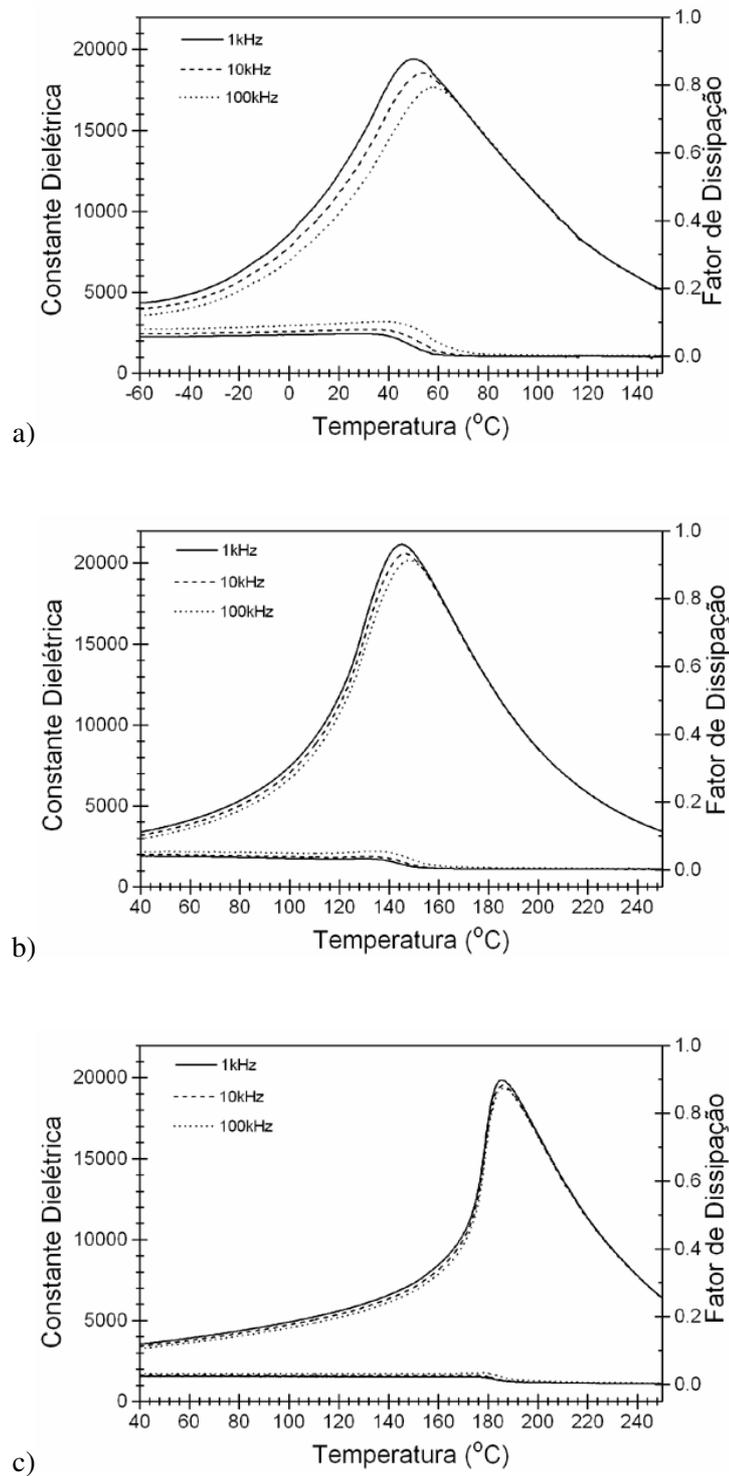


Figura 48 - Curvas da constante dielétrica e fator de dissipação em função da temperatura e frequência para as cerâmicas PMCCT: a)10, b)28 e c)35.

Analisando as curvas é possível observar que os valores de  $T_m$  são deslocados numa proporção que se assemelha muito a razão de 5°C por mol% de titânio, como demonstrado em trabalho anterior (HUANG, J. et al., 1998). O valor de  $T_m$  para a amostra PMCC 35 é maior, se comparado à mesma composição cerâmica PMCCT, da mesma forma que o valor de  $K_m$  diminui significativamente com o aumento na concentração de titânio no sistema PMCC. Isto pode estar relacionado diretamente à redução significativa no tamanho de grão das amostras deste sistema, como verificado na Figura 42, o que limita o crescimento dos domínios ferroelétricos. Além disso, a cerâmica PMCC 35 apresenta 72% de fase tetragonal, o que contribui para a diminuição da propriedade.

Para as amostras PMCCT não há variação significativa de  $K_m$ , pois o tamanho de grão em função da concentração de titânio não varia. O ligeiro acréscimo no valor de  $K_m$  para a amostra PMCCT 28 se deve a reduzida quantidade de fase pirocloro nesta amostra, como verificado na Tabela 14. Os valores do fator de dissipação se apresentam decrescentes com o aumento na concentração de titânio. A dispersão da constante dielétrica com a frequência é acompanhada por uma maior dissipação da carga acumulada na forma de calor, principalmente, o que aumenta a perda dielétrica. Com a menor dispersão, verificada para maiores concentrações de titânio, a perda dielétrica associada se torna cada vez menor.

Os valores de  $K_m$  e  $T_m$ , a frequência de 1kHz, extraídos dos gráficos acima são mostrados na Tabela 15. Como comparação, também são apresentados os dados obtidos para as cerâmicas de menores densidades para ambas metodologias (curvas não mostradas). Observa-se que as amostras PMCC sinterizadas com parada apresentam valores de  $K_m$  menores do que o método direto, ao contrário das amostras PMCCT. Os baixos valores de  $K_m$  se devem a menor densidade destas amostras.

Tabela 15 - Dados de  $K_m$  e  $T_m$  para as amostra PMCC a frequência de 1kHz

Amostra	DIRETA		PARADA	
	$K_m$	$T_m$ (°C)	$K_m$	$T_m$ (°C)
PMCC 10	21.200	49	18.600	50
PMCC 28	18.700	142	18.400	145
PMCC 35	14.600	200	12.900	197
PMCCT 10	18.200	47	19.400	50
PMCCT 28	19.500	144	21.200	145
PMCCT 35	16.300	196	19.900	186

As curvas de polarização versus campo elétrico para as cerâmicas de ambos os métodos são mostradas nas Figuras 49 e 50. Uma curva de histerese fina foi observada para a amostra PMCC 10 e a pequena polarização remanescente e campo coercitivo são características típicas de ferroelétrico relaxor, onde não há crescimento de domínio ferroelétrico. As amostras PMCC 28 e 35 apresentam elevados valores de  $P_r$  e  $E_c$ . Embora os valores de  $P_r$  para ambas as amostras sejam praticamente o mesmo ( $\sim 17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), a amostra PMCC 35 tem um  $E_c$  que equivale ao dobro (Tabela 16). Isso significa que é necessária a aplicação de um campo elétrico maior para que haja reversibilidade dos dipolos na cerâmica PMCC 35.

Os valores de  $P_{\text{sat}}$  para as amostras PMCCT 10 e 28 são menores que para as amostras PMCC 10 e 28, e amostra PMCCT 35 apresenta um alto valor de  $P_{\text{sat}}$ . A polarização de saturação corresponde ao máximo deslocamento permitido pela estrutura do cristal. No PMN-PT, os íons Nb e Ti são menores do que o espaço livre do octaedro na cela unitária perovskita e podem ser deslocados pela aplicação de um campo elétrico gerando a polarização. Os íons oxigênio são deslocados na direção oposta dos íons Mg, Nb e Ti.

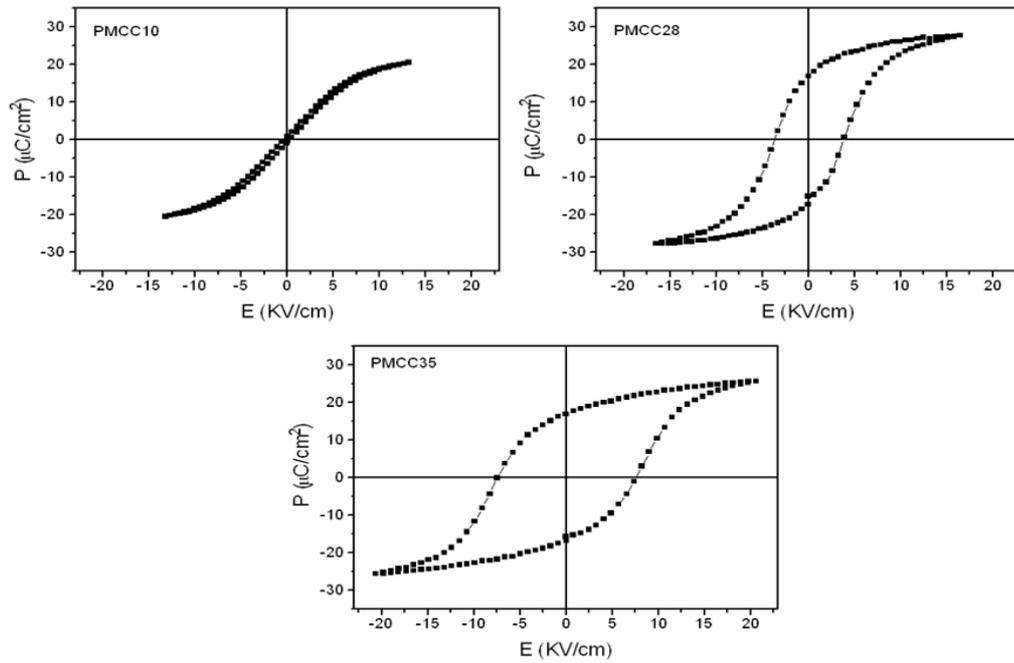


Figura 49 - Curva de polarização versus campo elétrico para as amostras PMCC.

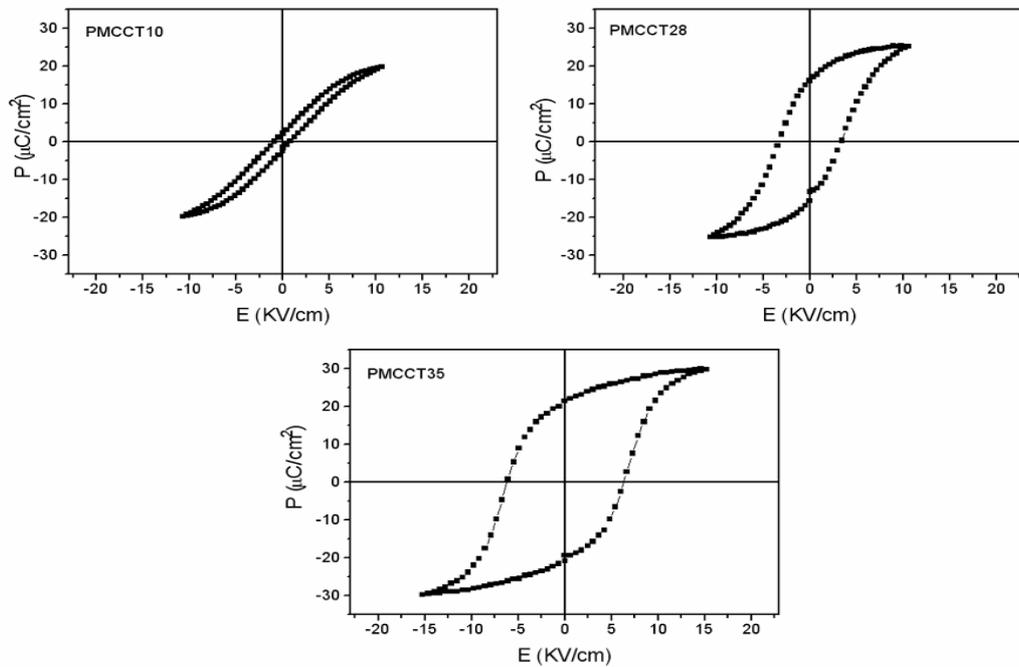


Figura 50 - Curva de polarização versus campo elétrico para as amostras PMCCT.

Os coeficientes de carga piezoelétrico  $d_{33}$  para essas amostras estão mostrados na Tabela 16. Maiores valores do coeficiente são obtidos com o aumento da concentração de titânio e as amostras que exibem maiores valores de  $P_r$  apresentam melhores coeficientes piezoelétricos. O baixo valor encontrado para as amostras 10 é resultado do caráter relaxor dessas amostras.

Tabela 16 - Dados obtidos a partir da curva de campo elétrico versus polarização e dados do coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  para as amostras do sistema PMCC e PMCCT

Cerâmica	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_{\text{sat}}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$d_{33}$ (pC/N)
PMCC 10	0,7	20,5	0,5	10
PMCC 28	16,9	27,7	3,9	250
PMCC 35	17,0	25,7	7,4	348
PMCCT 10	2,2	19,7	0,8	4
PMCCT 28	16,2	25,2	3,4	225
PMCCT 35	21,4	29,7	6,3	415

#### 4.5.3 Métodos Misto – MCM e MNC e Químico - MPP

A Tabela 17 mostra os dados de perda de massa e densidade para o processo de sinterização das cerâmicas PMNC e PMCM, uma vez que os dados relativos à cerâmica PMPP já foram mostrados na Tabela 12. Diferente das cerâmicas PMCM, as cerâmicas PMNC são bastante influenciadas pela condição de sinterização, principalmente no que diz respeito a densificação da amostra, e apresentaram melhores valores de densidade para o método direto. Os valores de perda de massa variam significativamente entre os sistemas MCM e MNC, sendo maiores para as cerâmicas PMNC, similar aos métodos físicos.

Tabela 17 – Dados de densidade e perda de massa obtidos após o processo de sinterização

Cerâmica	Direta	Parada	Direta	Parada	Direta	Parada
	Densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )		$D_r$ (%)		$\Delta m$ (%)	
PMNC 10	7,80	7,46	96	92	2,1	2,0
PMNC 28	7,78	7,47	96	92	2,0	1,9
PMNC 35	7,75	7,38	96	91	2,2	2,2
PMCM 10	7,77	7,85	95	96	1,8	1,7
PMCM 28	7,71	7,87	95	97	0,9	0,9
PMCM 35	7,68	7,81	95	96	0,9	0,9

Nas Figuras 51 e 52 são apresentadas as micrografias para as cerâmicas PMNC e PMCM, respectivamente. Para o sistema PMNC, há um crescimento acentuado de grãos, se assemelhando muito ao apresentado pelas cerâmicas PMPP (Figura 43), atingindo  $\sim 8\mu\text{m}$  para a amostra 35. Na amostra PMNC 10, os tamanhos de grãos são heterogêneos e variam de 3 a  $5\mu\text{m}$ , apresentando também fraturas transgranulares. Este resultado pode ser devido à ausência de fase PT residual nos pós, consequência da utilização da rota da columbita modificada para a síntese dos pós de PMN-PT, diferente dos métodos PMCC e PMCCT, onde a rota utilizada é da columbita convencional. Estes resultados também podem estar relacionados à metodologia de inserção de chumbo para a reação de formação dos pós de PMN-PT. Os métodos MPP e MNC se diferenciam dos demais por não utilizar a reação de estado sólido com PbO na formação dos pós de PMN-PT, ao contrário dos métodos MCC, MCCT e MCM. Este fator parece ser crucial para permitir o crescimento de grão durante o processo de sinterização. Entretanto, não parece haver uma relação aparente direta entre a morfologia dos pós com a microestrutura da cerâmica. Uma das possíveis causas para o melhor resultado quando se utiliza método químico para a inserção do chumbo pode estar associada a parâmetros cristalinos da fase perovskita, como deficiência de chumbo, cristalinidade e flutuação composicional. A presença de PbO amorfo nos pós de PMN-PT quando se utiliza a reação com PbO também pode ser outro fator que influencie no resultado final do crescimento de grão.

Com relação às micrografias da Figura 52, há redução no tamanho de grão com aumento do conteúdo de titânio, de  $2\mu\text{m}$  (PMCM 10) para  $1\mu\text{m}$  (PMCM 35), e a incidência das fraturas transgranulares não se altera entre as composições. As características das microestruturas das cerâmicas PMCM se assemelham às microestruturas das cerâmicas obtidas através da reação de estado sólido com PbO (Figuras 42 e 44).

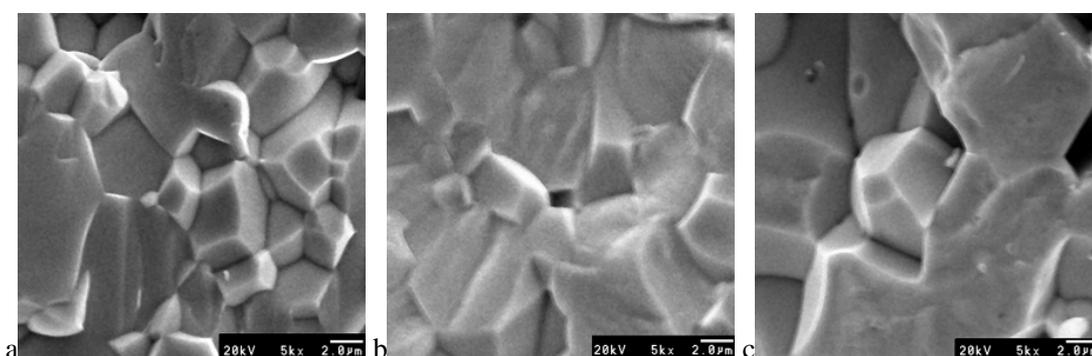


Figura 51 - Micrografia eletrônica de varredura da fratura das amostras cerâmicas: a)PMNC 10, b)PMNC 28 e c)PMNC 35, sinterizadas a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 4h.

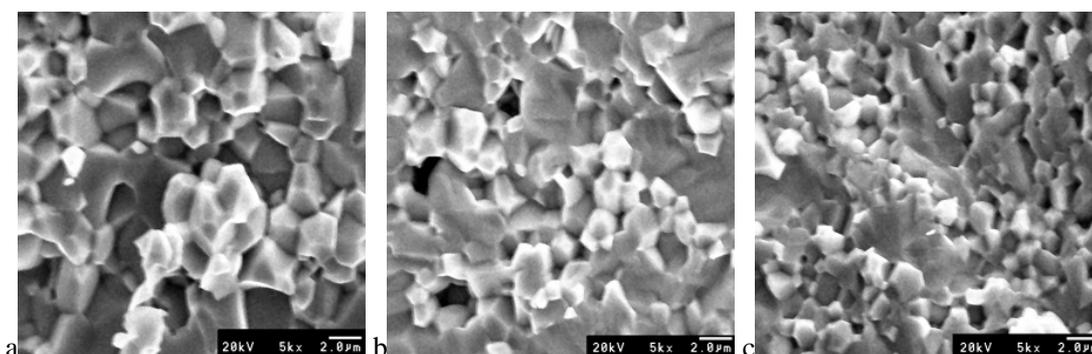


Figura 52 - Micrografia eletrônica de varredura da fratura das amostras cerâmicas: a)PMCM 10, b)PMCM 28 e c)PMCM 35, sinterizadas a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 4h, com parada a  $850^{\circ}\text{C}$  por 1h.

Analisando os padrões de difração para estas amostras (Figuras 53, 54 e 55) observa-se que nenhuma das amostras PMNC (Figura 53) apresenta fase PNT, ao contrário dos respectivos pós. Talvez a maior cristalinidade ou a maior quantidade de fase rutilo MNT nos

precursores columbita modificados levou a formação de fase PNT menos estável nos pós de PMN-PT, o que acarretou em sua conversão durante o processo de sinterização. Esta pode ter sido também uma das causas do maior crescimento de grão nas amostras PMNC. As amostras de PMCM (Figura 54), por outro lado, apresentam maiores quantidades de fase PNT, apesar da sua redução conforme o conteúdo de titânio se eleva, o que pode estar relacionado ao aumento da quantidade de fase rutilo nos precursores.

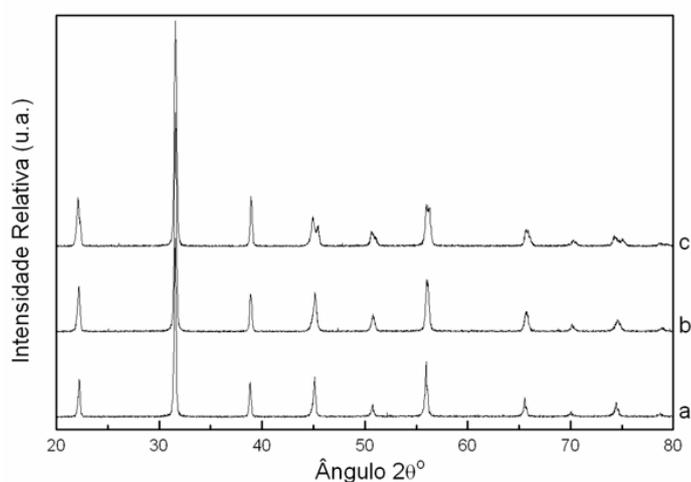


Figura 53 - Padrão de difração de raios-X da cerâmica PMNC sinterizada a 1100°C por 4h direto: a)10, b)28 e c)35.

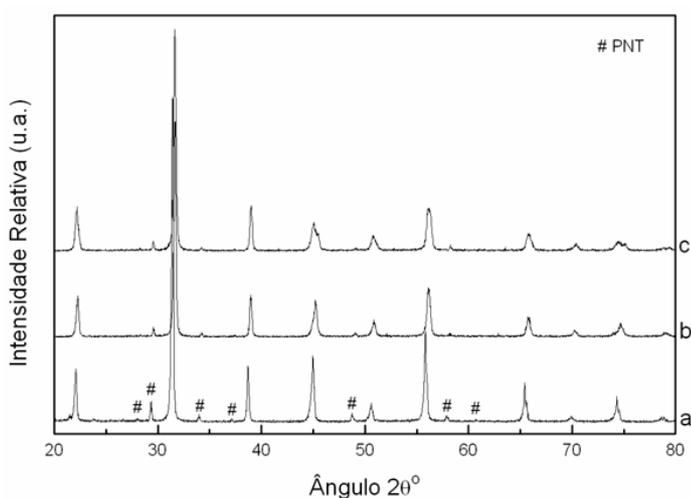


Figura 54 - Padrão de difração de raios-X da cerâmica PMCM sinterizada a 1100°C por 4h com parada: a)10, b)28 e c)35.

Analisando os DRX da cerâmica PMPP (Figura 55), observamos que houve também a conversão da fase PNT em todas as composições, culminando com o desaparecimento completo para as amostras 10 e 35 e com uma drástica redução na quantidade desta para a amostra PMPP 28 (Figura 55.b). Nas cerâmicas de composição 35, é possível observar um desdobramento dos picos em 45° e 75°, reflexões (200) e (214). Estes desdobramentos são mais acentuados para as amostras PMNC 35 e PMCM 35, se comparado com a cerâmica PMPP de mesma composição e estão relacionado à presença da fase perovskita tetragonal. Os dados de porcentagem de fases obtidos para todas as amostras estão na Tabela 18. A maior quantidade de fase tetragonal para as amostras dos métodos MNC e MCM provavelmente se deve à homogeneidade química dos cátions do sítio B da estrutura perovskita, uma vez que o método físico para a síntese do precursor columbita diminui esta homogeneidade.

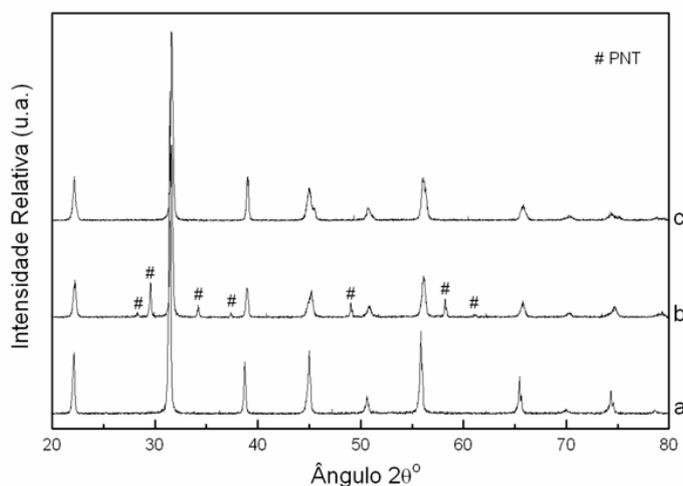


Figura 55 - Padrão de difração de raios-X da cerâmica PMPP sinterizada a 1100°C por 4h com parada: a)10, b)28 e c)35.

Tabela 18 - Dados das porcentagens das fases perovskita romboédrica e tetragonal e pirocloro PNT obtidos pelo refinamento estrutural

Amostra	Análise Quantitativa de Fases (%)		
	Pe romboédrica	Pe tetragonal	PNT
PMNC 10	100	-	-
PMNC 28	100	-	-
PMNC 35	46,6	53,4	-
PMCM 10	98,0	-	2,0
PMCM 28	98,5	-	1,5
PMCM 35	64,4	34,2	1,4
PMPP 10	100	-	-
PMPP 28	92,9	-	7,1
PMPP 35	76,6	23,4	-

Os gráficos de constante dielétrica e o fator de dissipação em função da temperatura e frequência para estas amostras podem ser visualizados nas Figuras 56, 57 e 58. Comparando as amostras de PMN-PT 10, observamos que difusividade da transição de fase reduz para os métodos que possibilitam maior homogeneidade química. Inversamente proporcional, a dissipação dielétrica aumenta para esta série. Os valores de  $K_m$  entre as três composições não variam significativamente para amostras do método da columbita modificada (PMNC), mas são bem inferiores aos observados para as amostras PMPP. Para as cerâmicas PMPP com alta concentração de Ti, o valor de  $K_m$  é maior do que o obtido em cerâmica texturizada (ver rodapé da Tabela 19). Nesta tabela estão apresentados os dados coletados das curvas de constante dielétrica versus temperatura a frequência de 1kHz.

Com exceção da amostra PMNC 35, o aumento na concentração de titânio leva a perda do efeito relaxor, acompanhado pela redução da dissipação dielétrica. De maneira anômala, as amostras PMNC 28 e 35 apresentam relaxação dielétrica acima de  $T_c$  em função da frequência aplicada e correspondente fator de dissipação maior.

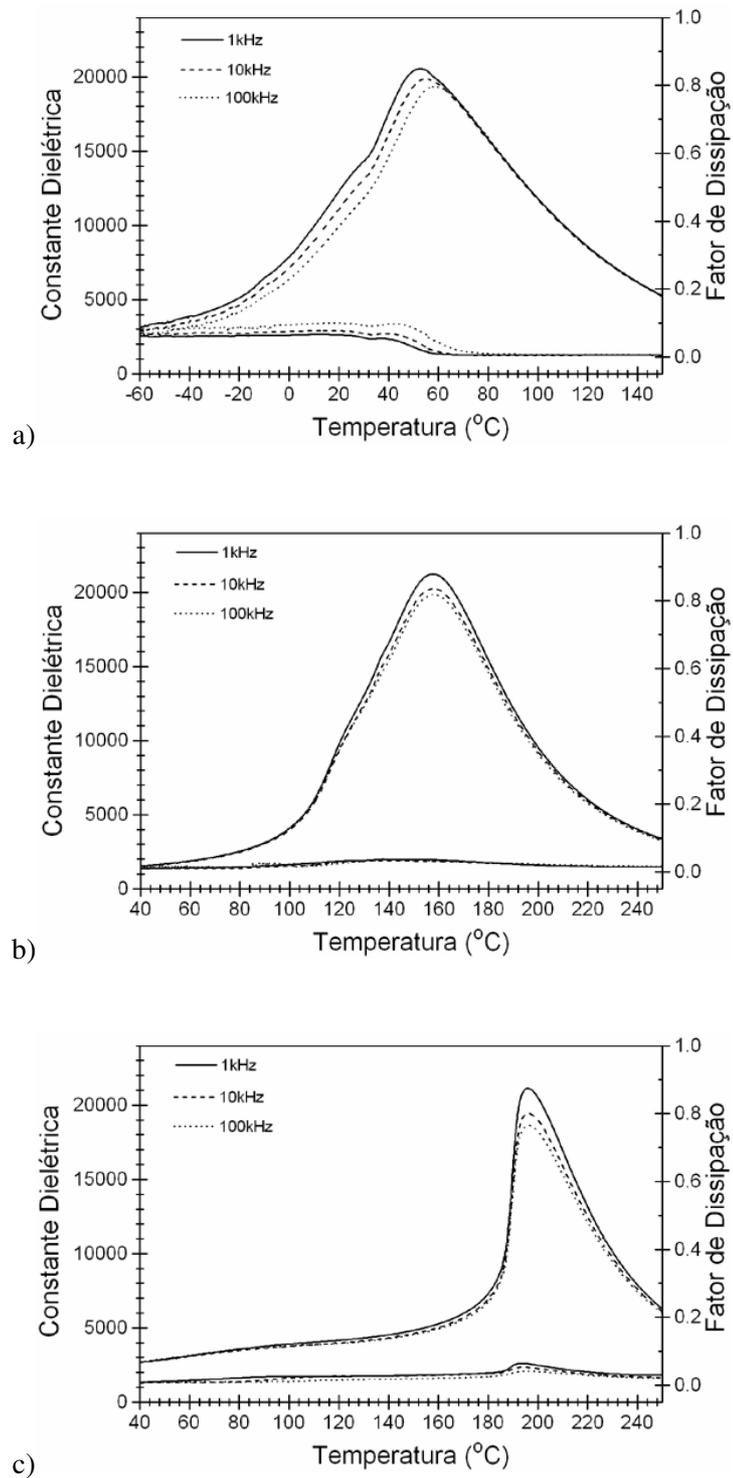


Figura 56- Curvas da constante dielétrica e fator de dissipação em função da temperatura e frequência para as cerâmicas PMNC: a)10, b)28 e c)35.

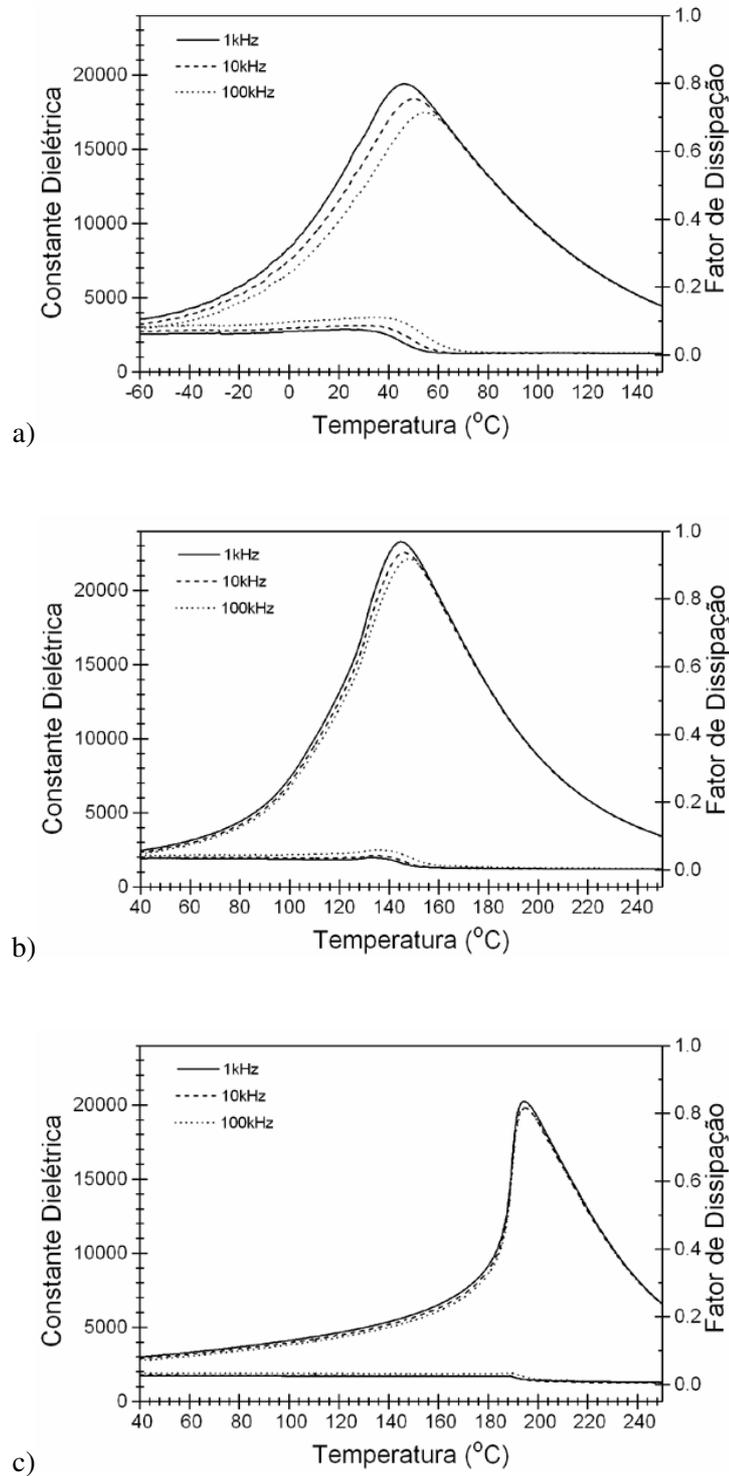


Figura 57 - Curvas da constante dielétrica e fator de dissipação em função da temperatura e frequência para as cerâmicas PMCM: a)10, b)28 e c)35.

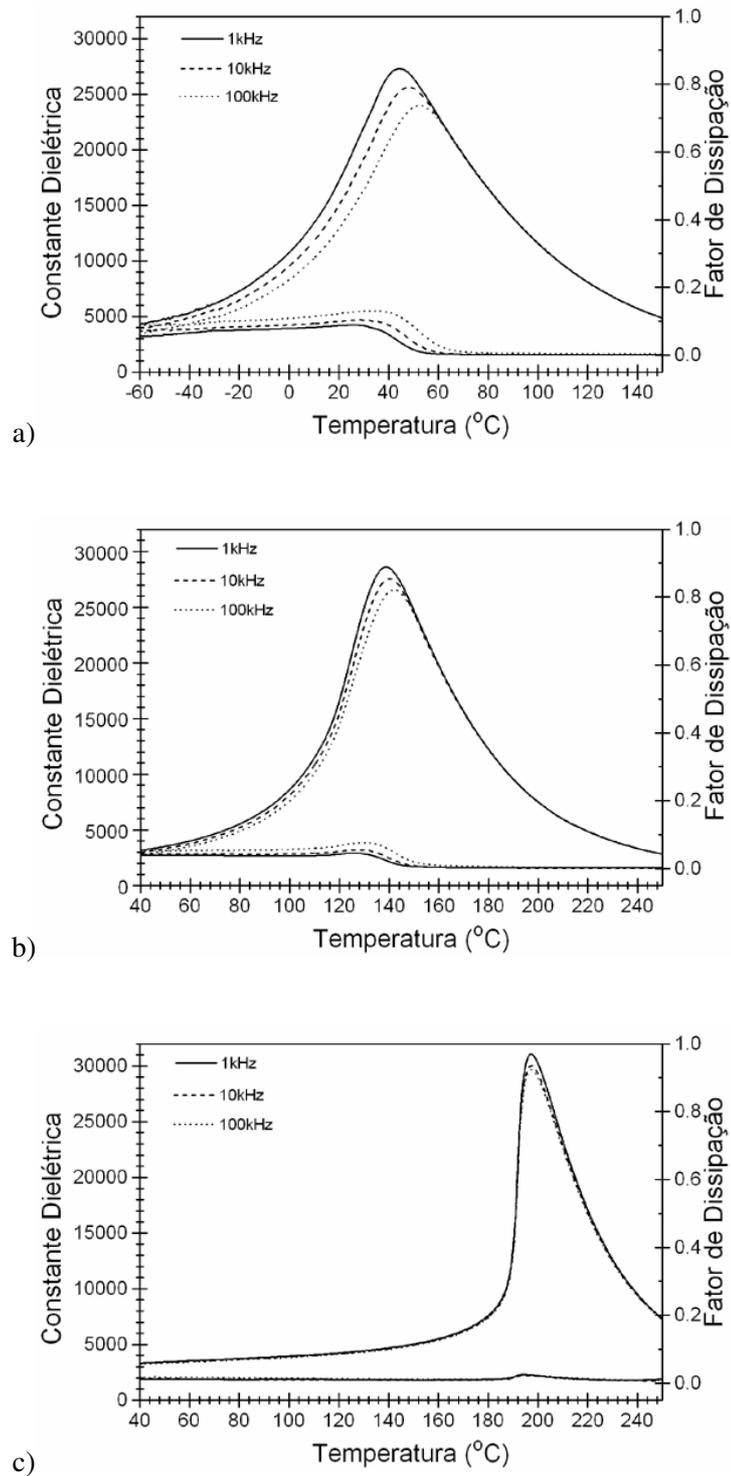


Figura 58 - Curvas da constante dielétrica e fator de dissipação em função da temperatura e frequência para as cerâmicas PMPP: a)10, b)28 e c)35.

Tabela 19 - Dados de  $K_m$  e  $T_m$  para as amostras de PMCM a frequência de 1kHz

Cerâmica	DIRETO		PARADA	
	$K_m$	$T_m$ (°C)	$K_m$	$T_m$ (°C)
PMNC 10	20.500	53	15.000	52
PMNC 28	21.200	158	19.800	157
PMNC 35	21.100	196	16.900	198
PMCM 10	18.300	47	19.400	46
PMCM 28	21.800	149	23.300	145
PMCM 35	19.700	193	20.200	195
PMPP 10	27.200	46	27.300	44
PMPP 28	28.400	145	28.600	139
PMPP 35	30.500	196	31.000	197

Cerâmica PMN-32PT texturizada –  $K_m = 23.000$  (SABOLSKY et al., 2001).

A obtenção de cerâmicas com 100% de fase perovskita não se mostrou um fator determinante para se obter alta constante dielétrica, uma vez que a amostra PMPP 28, com 7mol% de PNT, apresentou maior constante dielétrica que as amostras PMNC, livres de fase PNT. As amostras PMNC, por sua vez, apresentam  $K_m$  equivalentes aos das amostras PMCM, que possuem quantidade significativa de fase PNT. No entanto, as propriedades ferroelétricas, apresentadas nas Figuras 59, 60 e 61, mostram uma forte dependência com a porcentagem de fase presente na cerâmica.

As curvas de campo elétrico versus polarização para as cerâmicas dos métodos PMNC (Figura 59) e PMPP (Figura 61) mostram bastante concordância. Uma curva de histerese fina com pequena polarização remanescente e campo coercitivo, característica da ausência de domínios ferroelétricos no material, caracterizam o comportamento relaxor das amostras com 10mol% de titânio. As amostras de PMPP 35 e PMNC 35 apresentam valores semelhantes de  $P_r$  e  $E_c$ , mas para a composição com 28mol% de Ti, os valores de  $P_r$  são bastante distintos, muito superior para a amostra PMNC. A curva da amostra PMCM 28 (Figura 60) apresenta

uma  $P_r$  ligeiramente maior que a amostra PMPP 28 devido à quantidade de fase PNT presente na amostra do sistema MPP. Os valores de  $P_r$ ,  $P_{sat}$ ,  $E_c$  extraídos das curvas de campo elétrico versus polarização são mostrados na Tabela 20, onde também se encontram os valores dos coeficientes de carga piezoelétrico  $d_{33}$ . De maneira geral, o valor do coeficiente piezoelétrico está relacionado à polarização remanescente, onde um maior  $d_{33}$  é obtido para as amostras PMN-PT 35 com maior valor de  $P_r$ .

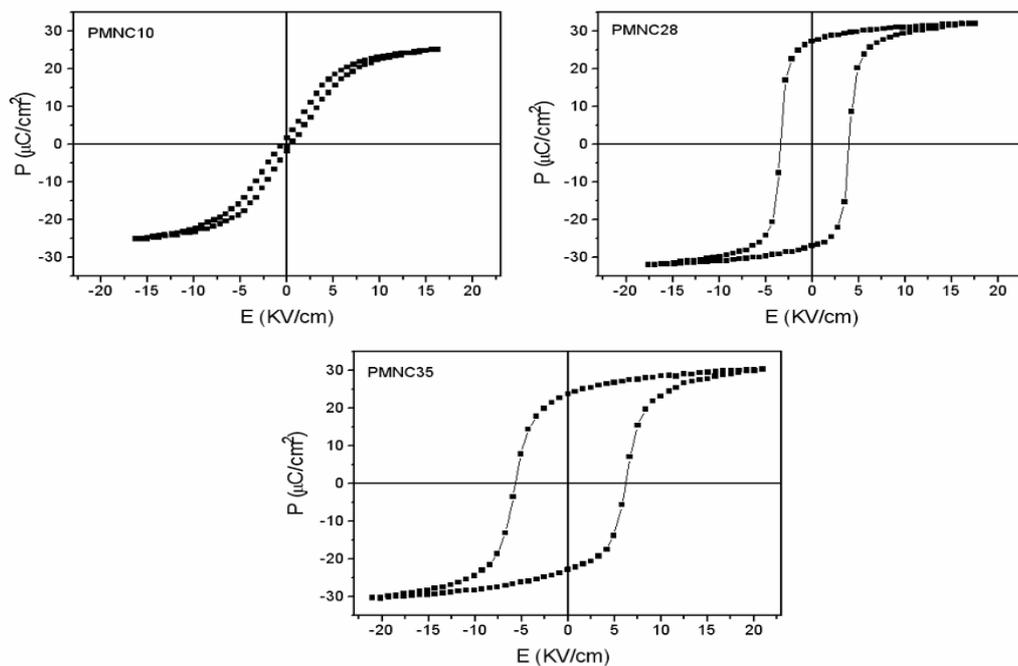


Figura 59- Curva de polarização versus campo elétrico para as amostras PMNC.

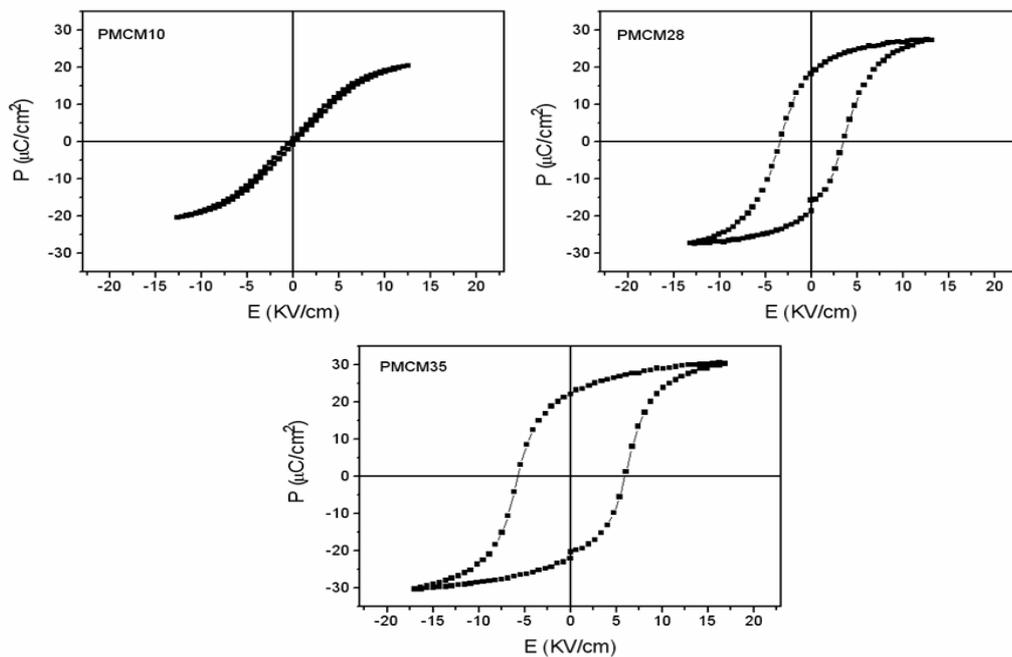


Figura 60 - Curva de polarização versus campo elétrico para as amostras PMCM.

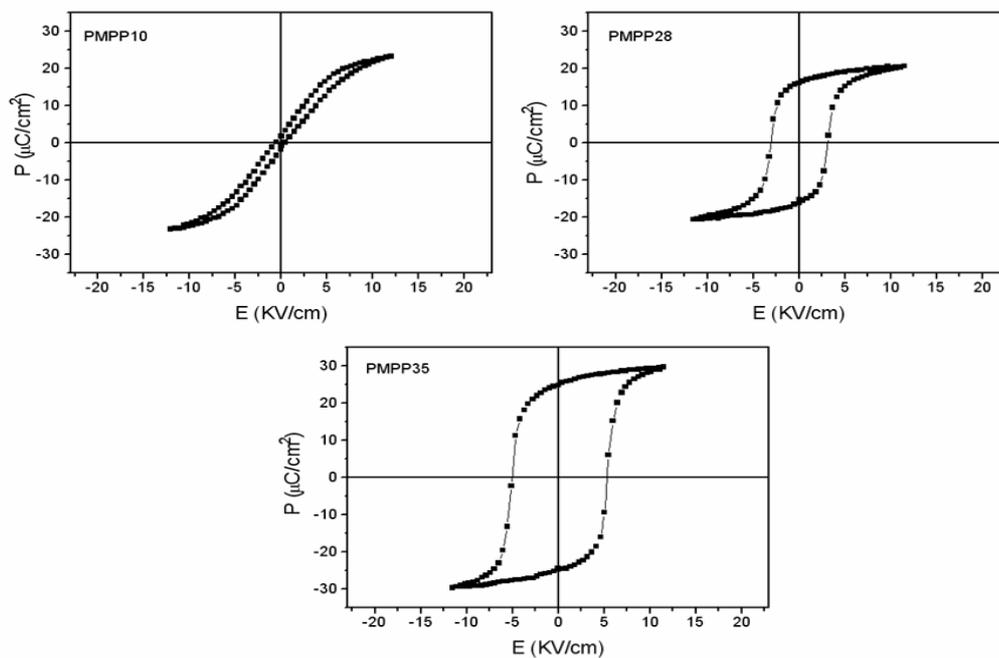


Figura 61 - Curva de polarização versus campo elétrico para as amostras PMPP.

Tabela 20 - Dados obtidos a partir da curva de histerese ferroelétrica e dados do coeficiente piezoelétrico  $d_{33}$  para as amostras do sistema PMCC e PMCCT

Cerâmica	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_{\text{sat}}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (kV/cm)	$d_{33}$ (pC/N)
PMNC 10	1,7	25,1	0,6	11
PMNC 28	27,3	32,0	4,0	285
PMNC 35	23,7	30,4	6,2	295
PMCM 10	0,7	20,5	0,5	8
PMCM 28	18,3	27,4	3,7	215
PMCM 35	22,0	30,3	6,1	450
PMPP 10	1,8	23,2	0,4	10
PMPP 28	16,1	20,6	3,2	234
PMPP 35	24,7	29,7	5,3	560

#### 4.5.4 Resultados comparativos entre as metodologias

Como discutido anteriormente, cerâmicas com concentração de titânio menor que 35mol%, apresentam apenas um pico em  $45^\circ$  - reflexão (200), indicando a existência da fase perovskita romboédrica apenas, diferente das cerâmicas contendo 35mol% de Ti, onde se verifica o aparecimento dos picos da tetragonal – reflexão (020). Na Figura 62 é mostrada mais detalhadamente a região do desdobramento para os sistemas de PMN-PT 35. Como pode ser verificada, a intensidade do pico associado à fase tetragonal depende muito da metodologia utilizada. Na amostras PMPP 35, o desdobramento é menos acentuado do que nas demais cerâmicas. O aumento no grau de desdobramento pode estar relacionado à homogeneidade química, pois tende a aumentar quanto mais reações de estado sólido fizerem parte da metodologia de síntese dos pós. Esta menor homogeneidade está associada a maiores flutuações composicionais dos cátions do sítio B da estrutura perovskita.

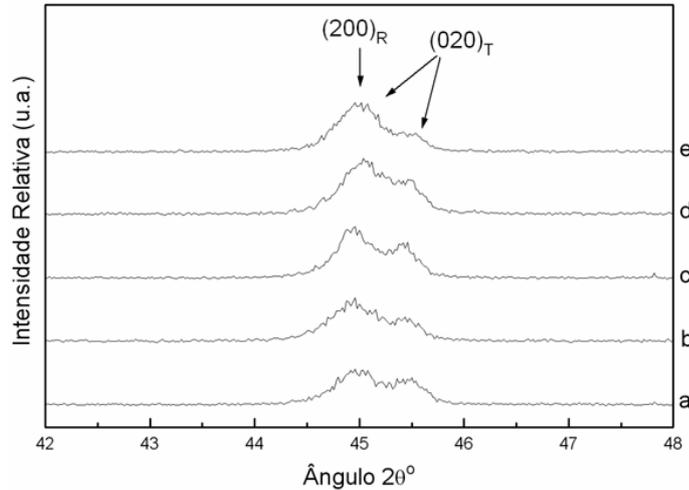


Figura 62 - Espectro de difração de raios-X da reflexão (200), fase romboédrica, mostrando o desdobramento dos picos relacionados ao aparecimento da fase perovskita tetragonal, reflexão (020): a)PMCC 35, b) PMCCT 35, c)PMNC 35, d)PMCM 35 e e)PMPP 35.

Outros parâmetros a serem considerados com relação às propriedades das cerâmicas ferroelétricas PMN-PT são: a difusividade da transição de fase e o comportamento relaxor. O comportamento relaxor pode ser estimado pela diferença entre os valores de  $T_m$ , obtidos de 1 a 100kHz ( $\Delta T_m$ ), e o parâmetro de difusividade ( $\delta$ ) pode ser determinado pela fórmula descrita no trabalho de CAO L. et al. (2004), mostrada na equação 12:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_m} + \frac{1}{2K_m\delta^2}(T - T_m)^2 \quad \text{Eq. 12}$$

onde  $K$  e  $K_m$  são a constante dielétrica relativa e seu valor máximo, e  $T$  e  $T_m$  são as temperaturas correspondentes a  $K$  e  $K_m$ , respectivamente. Se for representado um gráfico de  $1/K$  versus  $(T - T_m)^2$ , uma reta poderá ser então obtida, e o valor da  $\delta$  pode ser calculado. A utilização do expoente 2 na equação 12 pode ser estimada através da equação 13, como descrito no trabalho de SHANTHA e VARMAA (1999):

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_m} + C^{-1}(T - T_m)^\gamma \quad \text{Eq. 13}$$

onde  $C$  é a constante de Curie e  $\gamma$  é o expoente crítico, o qual indica o grau de relaxação dielétrica, considerando o valor entre 1 (para ferroelétrico normal) e 2 (para uma TFD completa). Plotando o gráfico de  $\log(1/K - 1/K_m)$  versus  $\log(T - T_m)$  e usando a regressão linear, os valores de  $\gamma$  (coeficiente angular) podem ser obtidos. Para as cerâmicas estudadas neste trabalho, os valores de  $\gamma$  estão mostrados na Tabela 21.

Tabela 21– Valores do expoente crítico  $\gamma$  obtidos para as diferentes amostras do sistema PMN-PT

Cerâmica	PMN-PT 10	PMN-PT 28	PMN-PT 35
PMCC	1,63	1,64	1,63
PMCCT	1,70	1,64	1,61
PMNC	1,70	1,90	1,68
PMCM	1,65	1,61	1,61
PMPP	1,61	1,67	1,61

Os  $\gamma$  obtidos estão dentro do intervalo de 1,5-1,99, e podem ser considerados como transição de fase difusa, segundo o trabalho de JIMENEZ et al. (1987). Dessa maneira, assume-se o valor de 2 para  $\gamma$  na equação 13, correspondendo, portanto, a equação 12. Os gráficos de  $1/K$  versus  $(T - T_m)^2$  obtidos são mostrados na Figura 63.

O mecanismo de TFD nos materiais ferroelétricos é geralmente associado à heterogeneidade composicional ou defeitos estruturais. O material apresenta um percentual de micro-regiões com diferente composição, a qual apresenta uma ligeira diferença nos valores de  $T_m$ . Como resultado, a transição de fase ocorre em um maior intervalo de temperatura, pois engloba várias transições diferentes, caracterizando a TFD (SHANTHA e VARMAA, 1999).

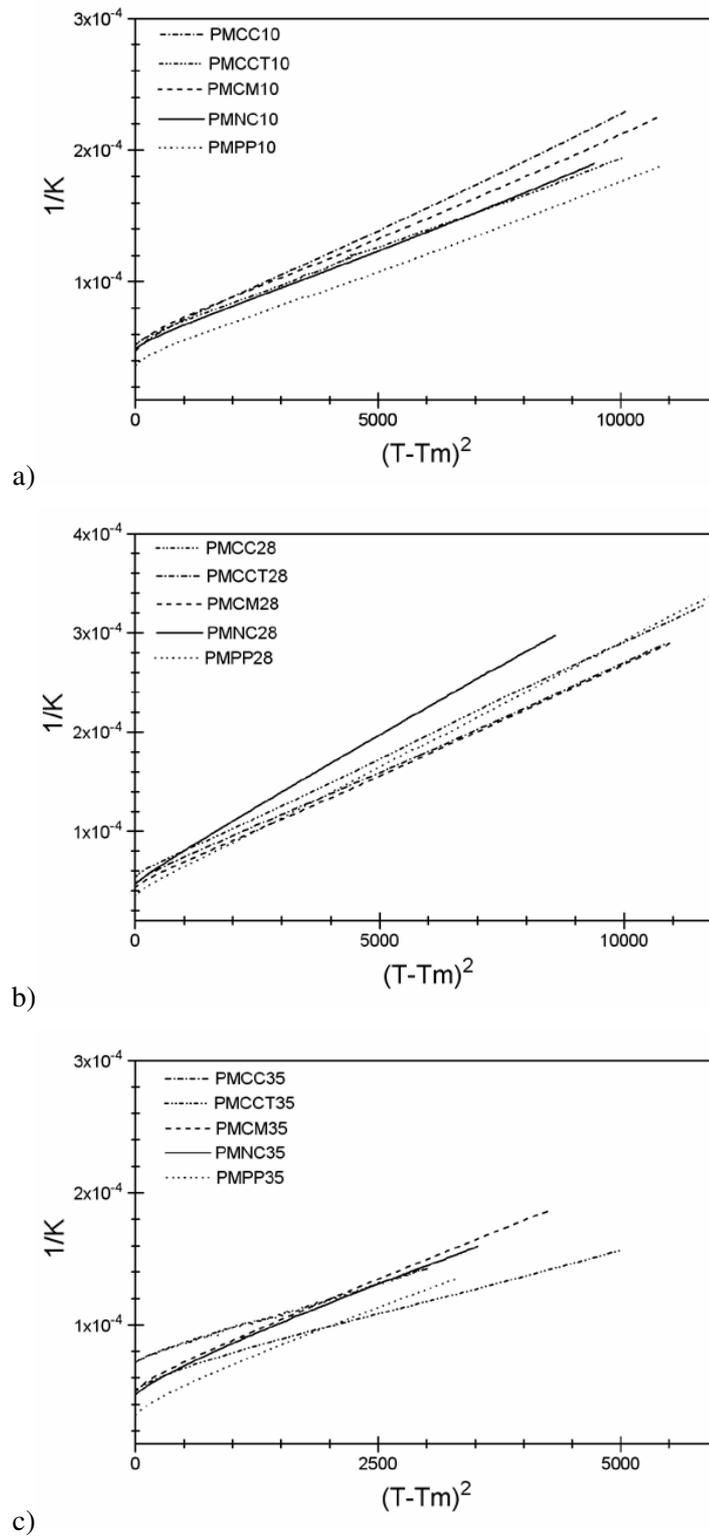


Figura 63 – Curva da constante dielétrica recíproca versus  $(T-T_m)^2$  em função da metodologia de síntese para as cerâmicas do sistema: a) PMN-PT 10, b) PMN-PT 28 e c) PMN-PT 35.

A variação do parâmetro de difusividade e do caráter relaxor em função da metodologia está mostrada na Tabela 22. As amostras obtidas por métodos físicos (PMCC e PMCCT) apresentam valores de  $\delta$  maiores, caracterizando uma transição de fase mais difusa, que acontece devido às flutuações composicionais. A cerâmica PMPP tem transição de fase menos difusa devido a maior homogeneidade química característica do método de obtenção.

Com relação ao comportamento relaxor, a cerâmica PMPP 10 se apresenta mais relaxora, observado pelo maior valor de  $\Delta T_m$ . Esse valor varia de acordo com a metodologia utilizada, e é função da homogeneidade química dos cátions do sítio B da estrutura perovskita. Por isso as cerâmicas PMCC e PMCCT apresentam maior caráter relaxor do que a PMNC, visto que para a síntese dos pós de PMN-PT via física, o precursor MN já está preparado. No MNC, o precursor  $MN_T C$  é sintetizado de maneira direta reagindo os óxidos de Mg, Nb e Ti, o que acarreta em menor homogeneidade química dos cátions do sítio B. Obviamente, quando o precursor  $MN_T$  é obtido via química (PMCM) a cerâmica apresenta maior caráter relaxor, evidenciado pelo elevado valor de  $\Delta T_m$ . O comportamento relaxor é diminuído para cerâmicas com maior conteúdo de titânio e desaparece para composição com 35mol%. Um comportamento diferenciado ocorre para as cerâmicas PMNC, onde as amostras PMNC 28 e 35 apresentam  $\Delta T_m$  iguais a zero, apesar de exibirem relação dielétrica.

Tabela 22– Valores de  $\Delta T_m$  e difusividade obtidos para as diferentes amostras do sistema PMN-PT

Cerâmica	PMN-PT 10		PMN-PT 28		PMN-PT 35	
	$\Delta T_m$	$\delta$	$\Delta T_m$	$\delta$	$\Delta T_m$	$\delta$
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
PMCC	7,7	42,8	2,5	33,7	0	35,2
PMCCT	7,1	43,0	3,1	32,8	0	32,3
PMNC	5,6	40,9	0	28,4	0	24,9
PMCM	8,1	40,7	3,0	31,1	0	27,9
PMPP	8,2	36,8	3,0	26,2	0	20,8

## 5 CONCLUSÕES

A reação de formação de fases nos pós de PMN-PT via reação de estado sólido depende fortemente da reatividade superficial dos precursores para que a presença de fases secundárias e a flutuação composicional possam ser minimizadas. Apesar da flutuação composicional ser significativamente reduzida durante o processo de sinterização, a microestrutura da cerâmica é em geral afetada.

A relação entre as fases MN e MNT nos precursores columbita modificados se mostrou um importante fator nas propriedades ferroelétricas da cerâmica. De maneira geral, os métodos químicos favorecem a obtenção de pós cerâmicos mais homogêneos e com maior reatividade superficial. A etapa de inserção de chumbo para a reação de formação dos pós de PMN-PT favorece o crescimento de grão durante o processo de sinterização.

A constante dielétrica das cerâmicas é diretamente proporcional ao tamanho de grão e são mais influentes do que a quantidade de fase secundária. Entretanto, as propriedades ferroelétricas são bastante afetadas pela quantidade de fase secundária. O grau de homogeneidade química afeta a difusividade da transição de fase e o comportamento relaxor, sendo dependente da metodologia de síntese. Conclusivamente, as composições PMN-PT 28 são melhores ferroelétricos do que as composições PMN-PT 35, as quais exibem melhores propriedades piezoelétricas.

## 6 REFERÊNCIAS

ANDERSON, H. U.; PENNELL, M. J.; GUHA, J. P. Polymeric synthesis of lead magnesium niobate powders. **Adv. Ceram.**, n. 21, p. 91-98, 1987.

ANSWER.COM<sup>TM</sup>. **Dielectric**. Disponível em: <<http://www.answers.com/dielectric%20is>>. Acesso em: 17 set. 2005.

ANSWER.COM<sup>TM</sup>. **Dielectric constant**. Disponível em: <<http://www.answers.com/dielectric%20constant>>. Acesso em: 17 set. 2005.

APC INTERNATIONAL LTD. **Piezoelectricity**. Disponível em: <[http://www.americanpiezo.com/piezo\\_theory](http://www.americanpiezo.com/piezo_theory)>. Acesso em: 6 jul. 2005.

BABOORAM, K.; TAILOR, H.; YE, Z. -G. Phase formation and dielectric properties of 0.9Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.1PbTiO<sub>3</sub> ceramics prepared by a sol-gel method. **Ceram. Int.**, v. 30, p. 1411-1417, 2004.

BELLAICHE, L.; PADILLA, J.; VANDERBILT, D. Heterovalent and A-atom effects in A(B'B'')O<sub>3</sub> perovskite alloys. **Phys. Rev. B**, v. 59, n. 3, p. 1834-1839, 1999.

BENAYAD, A.; SEBALD, G.; GUIFFARD, B.; LEBRUN, L.; GUYOMAR, D.; PLESKA, E. Temperature dependence of piezoelectric properties of PMN-PT and PZN-PT single crystals. **J. Phys. IV France**, v. 126, p. 53-57, 2005.

BERNSTIEN, J. **Synthesis and processing of multilayer ceramic actuators: lifetime assessment**. Disponível em: <<http://www.jhu.edu/~opticnde/Johanna/synthesi.htm>>. Acesso em: 2 fev. 2005.

BOUQUIN, O.; LEJEUNE, M.; BOILOT, J. P. Formation of the perovskite phase in the Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n. 5, p. 1152-1156, 1991.

BRIGGLE, J. **Perovskite electroceramics**. In: WINTER WORKSHOP FOR UNDERGRADUATES, 2000, Tempe. Disponível em: <<http://mrsec.la.asu.edu/workshop/ww2000/report/ww2000-briggle.html>>. Acesso em: 15 set. 2005.

BROWN, S. A.; HOM, C. L.; MASSUDA, M.; PRODEY, J. D.; BRIDGER, K.; SHANKAR, N.; WINZER, S. R. Electromechanical testing and modeling of a  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-BaTiO}_3$  relaxor ferroelectric. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n. 9, p. 2271-2282, 1996.

BRUNO, J. C.; CAVALHEIRO, A. A.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. Structural effects for lithium and potassium additives on the columbite precursor and 0.9PMN-0.1PT powders. **Mat. Chem. Phys.**, v. 84, p. 120-125, 2004.

CAO, H.; SCHMIDT, V. H.; ZHANG, R.; CAO, W.; LUO, H. Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of  $0.58\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.42\text{PbTiO}_3$  single crystal. **J. Appl. Phys.**, v. 96, n. 1, p. 549-554, 2004.

CAO, L.; YAO, X.; SU, Z.; FENG, Y. Research on dielectric and piezoelectric properties of Ta-doped of  $0.68\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.32\text{PbTiO}_3$  ceramics. **Ceram. Int.**, v. 30, p. 1373-1376, 2004.

CARVALHO, J. C.; PAIVA-SANTOS, C. O.; ZAGHETE, M. A.; OLIVEIRA, C. F.; VARELA, J. A. Phase analysis of seeded and doped PMN prepared by organic solution of citrates. **J. Mater. Res.**, v. 11, n. 17, p. 1795-1799, 1996.

CAVALHEIRO, A. A. **Influência dos dopantes potássio e lítio na cerâmica relaxora niobato de chumbo e magnésio (PMN)**. 2002. 170 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.

CAVALHEIRO, A. A.; BARRIONUEVO, S. M.; BRUNO, J. C.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. Effect of PbO excess on the formation of lead magnesium niobate perovskite by the columbite method. **Mat. Chem. Phys.**, v. 84, p. 107-111, 2004.

CHE, J.; YAO, X. The effect of lead deficiency on the dielectric properties of  $0.80\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.20\text{PbTiO}_3$  ceramics. **Ceram. Int.**, v. 30, p. 1377-1381, 2004.

CHEN, I. W. Structural origin of relaxor ferroelectrics - revisited. **J. Phys. Chem. Solids**, n. 61, p. 197-208, 2000.

CHEN, Y. -H.; HASEBE, N. Current understand on fracture behaviors of ferroelectric/piezoelectric materials. **J. Intell. Mater. Syst. Struct.**, v. 16, n. 7/8, p. 673-687, 2005.

CHEN, Y. -H.; UCHINO, K.; SHEN, M.; VIEHLANDA, D. Substituent effects on the mechanical quality factor of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics. **J. Appl. Phys.**, v. 90, n. 3, p. 1455-1458, 2001.

COHEN, R. E. Theory of ferroelectrics: a vision for the next decade and beyond. **J. Phys. Chem. Solids**, n. 61, p. 139-146, 2000.

CORDERO, F.; CRACIUN, F.; VERARDI, P. Dielectric and anelastic relaxation in PMN-PT relaxors. **Ferroelectrics**, v. 290, n. 1, p. 141-149, 2003.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; NETO E. F.; KIMINAMI, M. R. H. G. A. Sintering of Ni-Zn ferrite nanopowders by the constant heating rate (CHR) method. **Mat. Res.**, v. 8, n. 1, p. 523-528, 2005.

CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 76, n. 3-4, p. 241-267, 1987.

DIAS, A.; MOHALLEM, N. D. S.; MOREIRA, R. L. Solid grain growth and kinetics of Ni/Zn ferrites. **Mater. Res. Bull.**, v. 33, n. 3, p. 475-486, 1998.

DKHIL, B.; KIAT, J. M.; CALVARIN, G.; BALDINOZZI, G.; VAKHRUSHEV, S. B.; SUARD, E. Local and long range polar order in the relaxor-ferroelectric compounds  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  and  $\text{PbMg}_{0.3}\text{Nb}_{0.6}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ . **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 1-8, 2001.

ECERTEC MATERIAL INNOVATIONS. **Ultrax powders & ceramics 2001-2002**. Disponível em: <[http://www.ecertec.com/docs.ultraxcat\\_201.pdf](http://www.ecertec.com/docs.ultraxcat_201.pdf)>. Acesso em: 8 ago. 2004.

ESCURE, P.; LATTARD, E.; LEJEUNE, M.; BAUMARD, J. F. Stability of the perovskite phase in PMN-PZN-PT ceramics. **J. Mater. Sci.**, n. 31, p. 3937-3943, 1996.

FAN, H.; KIM, H. -E. Microstructure and electrical properties of sol-gel derived  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$  thin films with single perovskite phase. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 41, n. 11, p. 6768-6772, 2002.

FAN, H.; PARK, G.-T.; CHOI, J. -J.; KIM, H. -E. Preparation and characterization of sol-gel derived lead magnesium niobium titanate thin films with pure perovskite phase and lead oxide cover coat. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 85, n. 8, p. 2001-2004, 2002.

FAN, H.; ZHAO, L.; TANG, B.; TIAN, C.; KIM, H. -E. Growth and characterization of PMNT relaxor-based ferroelectric single crystals by flux method. **Mater. Sci. Eng. B**, v. 99, n. 1/3, p. 183-186, 2003.

FU, H.; COHEN, R. E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics. **Nature**, v. 403, p. 281-283, 2000.

GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 550 p.

GERMAN, R. M.; MESSING, G. L.; CORNWALL, R. G. **Sintering technology**. New York: Marcel Dekker, 1996. 520 p.

GLINCHUK, M. D.; LAGUTA, V. U.; BYKOV, I. P.; NOKHRIN, S.; BOVTUN, V. P.; LESCHENKO, M. A.; ROSA, J.; JASTRABIK, L. Nuclear magnetic resonance study of ion ordering and ion shifts in relaxor ferroelectrics. **J. Appl. Phys.**, v. 81, n. 8, p. 3561-3569, 1997.

GU, H. **Processing of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$   $\text{PbTiO}_3$  by a novel coating approach**. 2003. 169 f. Thesis (Doctor of Philosophy) - Faculty of Drexel University, 2003.

GU, H.; SHIH, W. Y.; SHIH, W. -H. Single-calcination synthesis of pyrochlore-free  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.1\text{PbTiO}_3$  and  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics using a coating method. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 86, n. 2, p. 217-221, 2003.

GUOY, H. -K.; FUZ, G.; TANGY, X. -G.; ZHANGY, J. -X.; CHENZ, Z. -X. The dielectric relaxation relationship of PMN-PT ceramics **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 10, p. 297-302, 1998.

HAN, K. R.; KIM, S.; KOO, H. J. New preparation method of low-temperature-sinterable perovskite  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.1\text{PbTiO}_3$  powder and its dielectric properties. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 11, p. 2998-3000, 1998.

HANDBOOK of chemistry and physics. 62nd ed. Florida: CRC, 1981-1982. I-62 p.

HUANG, J.; CHASTEEN, N. D.; FITZGERALD, J. J. X-band EPR studies of ferroelectric lead titanate (PT), piezoelectric lead magnesium niobate (PMN), and PMN/PT powders at 10 and 85K. **Chem. Mater.**, n. 10, p. 3848-3855, 1998.

HUANG, Z. Z.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L. Characteristic of P similar to E loop of PMN relaxor ferroelectric ceramic material. **J. Inorg. Mater.**, v. 13, n. 6, p. 941-943, 1998.

JAFFE, B.; COOK JR., W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, 1971. 318 p.

JAMES, A. R. Effect of processing on the dielectric and piezoelectric properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -32.5 $\text{PbTiO}_3$  ceramics prepared without excess PbO. **Solid State Phys.**, v. 306, p. 187-194, 2004.

JANG, H. M.; LEE, K. -M.; LEE, M. -K. Stabilization of perovskite phase and dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Mg})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  ceramics prepared by excess constituent oxides. **Mater. Res. Soc.**, n. 9, p. 2634-2644, 1994.

JIANG, W.; CAO, W.; HAN, P. High frequency of ultrasonic velocity and attenuation of single crystal  $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.28\text{PbTiO}_3$  with engineered domain structures. **Appl. Phys. Lett.**, v. 80, n. 14, p. 670-672, 2002.

JIMENEZ, B.; De FRUTOS, J.; ALEMANY, C. Local polarization in lead-calcium titanate ceramics. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 48, n. 10, p. 877-880, 1987.

JOY, P. A.; SREEDHAR, K. Formation of lead magnesium niobate perovskite from niobate precursors having varying magnesium content. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 3, p. 770-772, 1997.

KELLY, J.; MARK, L.; TANTIGATE, C.; SAFARI, A. Effect of the composition on the electromechanical properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 4, p. 957-964, 1997.

KING, P. T.; GORZKOWSKI, E. P.; SCOTCH, A. M.; ROCKOSI, D. J.; CHAN, H. M.; HARMER, M. P. Kinetics of {001}  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  - 35 mol%  $\text{PbTiO}_3$  single crystals grown by seeded polycrystal conversion. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 86, n. 12, p. 2182-2187, 2003.

KINGERY, W.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. 1032 p.

KOVAL, V.; BRIANCIN, J. Microstructure and electrical response of  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.1\text{PbTiO}_3$  relaxor ceramics. **Ceram.-Silik**, v. 47, n. 1, p. 8-12, 2003.

KWON, S.; SABOLSKY, E. M.; MESSING, G. L. Low-temperature reactive sintering of 0.65PMN-0.35PT. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 84, n. 3, p. 648-650, 2001.

LANG, S. B. **Sourcebook of pyroelectricity**. New York: Gordon and Breach Science, 1974. 562 p.

LEJEUNE, M.; BOILOT, J. P. Formation mechanism and ceramic process of the ferroelectric perovskites:  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ . **Ceram. Int.**, v. 8, n. 3, p. 99-103, 1982.

LEJEUNE, M.; BOILOT, J. P. Influence of ceramic processing in dielectric properties of perovskite type compound  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . **Ceram. Int.**, v. 8, n. 2, p. 119-122, 1982.

LESSING, P. A. Mixed cation oxide powders via polymeric precursors. **Ceram. Bull.**, v. 69, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

LI, J. -F.; VIELHAND, D. The nonlinear, complex, induced-piezoelectric response of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  relaxors. **J. Appl. Phys.**, v. 80, n. 6, p. 3451-3456, 1996.

MORGAN ELECTRO CERAMICS. **Electro ceramics application**. Disponível em: <<http://www.morganelectroc ceramics.com/pzbook.html>>. Acesso em: 3 mar. 2005.

MOVING THE NANOWORLD. **Applications for piezo positioning technology**. Disponível em: <<http://www.physikinstrumente.com/tutorial>>. Acesso em: 3 mar. 2005.

MOVING THE NANOWORLD. **Applications for piezo positioning technology**. Disponível em: <<http://www.piceramic.de/piezoeffekt1.html>>. Acesso em: 3 mar. 2005.

NEVES, B. **Permittivity/dielectric constant: do the math**. Disponível em: <[www.thetestlab.com/data/nov96.pdf](http://www.thetestlab.com/data/nov96.pdf)>. Acesso em: 17 set. 2005.

NEWNHAM, R. E. **Structure: property relations**. New York: Springer Verlag, 1975. 234 p.

NYE, J. F. Piezoelectric third rank tensors. In: \_\_\_\_\_. **Physical properties of crystals**. Oxford: Clarendon, 1990. cap. 7, p. 110-130.

PANDA, P. K.; SAHOO, B. Preparation of pyrochlore-free PMN powder by semi-wet chemical route. **Mat. Chem. Phys.**, v. 93, p. 231-236, 2005.

PAIK, D. S.; SRIDHAR, K. Composites of  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.1\text{PbTiO}_3$  prepared by a sol-gel method; effect of atmosphere powders. **J. Mat. Sci.**, v. 34, p. 2313-2317, 1999.

PARK, J. H.; KIM, B. -K.; PARK, S. J. Electrostrictive coefficient of  $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.1\text{PbTiO}_3$  relaxor ferroelectric ceramics in the ferroelectricity -denominated temperature range. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n. 2, p. 430-434, 1996.

PATTNAIK, R. K.; TOULOUSE, J. Influence of orientacional relaxation on the electrostrictive coupling in  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ . **J. Phys. Chem. Solids**, n. 61, p. 251-259, 2000.

PEARCE, D. Ceramic piezoelectrics: springs and loudspeakers. **Materials World**, v. 7, n. 12, 1999, p. 748-750. Disponível em: <<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=95>>. Acesso em: 10 set. 2004.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor.** US 3330697, 11 July 1967.

PITICESCU, R. M.; PITICESCU, R. R.; TALOI, D.; BADILITA, V. Hydrothermal synthesis of ceramic nanomaterials for functional applications. **Nanotechnology**, v. 14, p. 312-317, 2003.

PORTER, S. G. A brief guide to pyroelectric detectors. **Ferroelectrics**, v. 33, n. 1/4, p. 193-206, 1981.

PRASAD, S. E.; WAECHTER, D. F.; BLACOW, R. G.; KING, H. W.; YAMAN, Y. Application of piezoelectrics to smart structures. In: ECCOMAS THEMATIC CONFERENCE ON SMART STRUCTURES AND MATERIALS, 2., 2005, Lisbon. **Proceedings...** Lisbon, 2005. p. 1-16.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 653 p.

REN, W.; HAN, L.; WICKS, R.; YANG, G.; MUKHERJEE, B. Phase transitions and piezoelectric properties of  $\langle 001 \rangle$  oriented  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  single crystals. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SMART MATERIALS STRUCTURES AND SYSTEMS, 4., 2005, Bangalore. **Proceedings...** Bangalore, 2005. p. SC-68 - SC-73.

RICHERSON, D. M. **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1992. 860 p.

RIETVELD, H. M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v. 10, p. 65-71, 1969.

RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. San Diego: USA Academic, 1996. 961 p.

SABOLSKY, E. M.; JAMES, A. R.; KWON, S.; TROLIER-McKINSTRY, S.; MESSING, G. L. Piezoelectric properties of <001> textured  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  ceramics. **Appl. Phys. Lett.**, v. 76, n. 17, p. 2551-2553, 2001.

SAFARI, A.; PANDA, R. K.; JANAS, V. F. **Ferroelectric ceramics: processing, properties & applications**. Disponível em: <[www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html](http://www.rci.rutgers.edu/~ecerg/projects/ferroelectric.html)>. Acesso em: 2 fev. 2005.

SALAK, A. N.; SEABRA, M. P.; FERREIRA, V. M. Relaxor behavior of the  $0.9\text{BaTiO}_3\text{-}0.1\text{La}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  solid solution. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 87, n. 2, p. 216-220, 2004.

SHANTHA, K.; VARMAA, K. B. R. Diffused phase transition in fine-grained bismuth vanadate ceramics. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 12, 4651-4656, 1999.

SEKAR, M. M. A.; HALLIYAL, A. Low-temperature synthesis, characterization, and properties of lead-based ferroelectric niobates. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 81, n. 2, p. 380-388, 1998.

SEKAR, M. M. A.; HALLIYAL, A.; PATIL, K. C. Synthesis, characterization, and properties of lead-based relaxor ferroelectrics. **J. Mater. Res.**, v. 11, n. 5, p. 1210-1218, 1996.

SESHADRI, R. **Materials 218/UCSB: class XV: polar materials**. Disponível em: <[http://www.mrl.ucsb.edu/~seshadri/old/MATRL218\\_2004/class15\\_2003.pdf](http://www.mrl.ucsb.edu/~seshadri/old/MATRL218_2004/class15_2003.pdf)>. Acesso em: 2 fev. 2005.

SHYU, M.; HONG, T. -J.; WU, T. -B. Properties of highly (100)-oriented thin films of sol-gel derived  $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{XTi}_{1-x}]\text{O}_3$  on (100)- textured  $\text{LaNiO}_3$  electrode. **Mater. Lett.**, n. 23, p. 221-226, 1995.

SULC, M.; POKORNY, M. Temperature dependence of piezoelectric coefficients of  $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.29\text{PbTiO}_3$  piezoelectric single crystals. **J. Phys. IV France**, v. 26, p. 77-80, 2005.

SWARTZ, S. L.; SHROUT, T. R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. **Mat. Res. Bull.**, n. 17, p. 1245-1250, 1982.

TAKESUE, N.; FUJII, Y.; YOU, H. Experimental determination of instantaneous ionic-pair displacement-correlation functions of relaxor PMN. **Ferroelectrics**, v. 270, n. 1, p. 1335-1340, 2002.

TSUZUKU, K.; FUJIMOTO, M. Temperature stable lead relaxor based ceramic dielectrics with chemical inhomogeneity. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 77, n. 6, p. 1451-1456, 1994.

UCHINO, K.; GINIWEICZ, J. R. **Micromechatronics: ceramic actuator structures and fabrication methods**. New York: Marcel Dekker, 2004.

UCHINO, K. **Piezoelectric actuators and ultrasonic motors electronics materials: science and technology**. Boston: Springer, 1996. 364 p.

VALLAR, S.; FALLAH, J.; HAUSSONNE, J. M. Microstructural and dielectric properties of ceramics based on tetragonal tungsten bronze. **Ferroelectrics**, v. 224, n. 1/4, p. 783-792, 1999.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 1970. 427 p.

VILLEGAS, M.; CABALLERO, A. C.; KOSEC, M.; MOURE, C.; DURAN, P.; FERNANDEZ, J. F. Effects of PbO excess in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  ceramics: Part I - synthesis and dielectric properties. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 3, p. 891-897, 1999.

VILLEGAS, M.; CABALLERO, A. C.; MOURE, C.; DURAN, P.; FERNANDEZ, J. F. Effects of PbO excess in  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  ceramics: Part II - microstructure development. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 3, p. 898-905, 1999.

VILLEGAS, M.; CABALLERO, A. C.; MOURE, C.; DURAN, P.; FERNÁNDEZ, J. F. Influence of processing parameters on the sintering and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  - based ceramics. **J. Am Ceram. Soc.**, v. 1, n. 83, p. 141-146, 2000.

VON HIPPEL, A. Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate. **Rev. Mod. Phys.**, v. 22, n. 3, p. 221-237, 1950.

- WANG, H. C.; SCHULZE, W. A. The role of excess magnesium oxide or lead oxide in determining the microstructure and properties of lead magnesium niobate. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, n. 4, p. 825-832, 1990.
- XU, Y. **Ferroelectric materials and their applications**. Amsterdam: Elsevier Science, 1991. 392 p.
- YANAGISAWA, K. Stability of lead magnesium niobate under hydrothermal conditions. **J. Mater. Sci.**, v. 30, p. 1361-1366, 1995.
- YE, Z. -G.; BING, Y.; GAO, J.; BOKOV, A. A. Development of ferroelectric order in relaxor  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ). **Phys. Rev. B**, v. 67, n. 104, p. 1-8, 2003.
- YIMNIRUN, R.; ANANTA, S.; MEECHOOWAS, E.; WONGSAENMAI, S. Effects of uniaxial stress on dielectric properties lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramics. **Phys. D: Appl. Phys.**, v. 36, p. 1615-1619, 2003.
- YOON, K. H.; AHN, K.; CHO, Y. S.; KANG, D. H. Microstructural effect on dielectric properties of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  with ZnO additive. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 14, p. 823-827, 1995.
- YOSHIKAWA, Y.; UCHINO, K. Chemical preparation of lead-containing niobates powders. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 79, n. 9, p. 2417-2421, 1996.
- YOU, H.; ZHANG, Q. M. Diffuse X-ray scattering of lead magnesium niobate single crystals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 79, n. 20, p. 3950-3953, 1997.
- YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.; PAIVA-SANTOS, C. O. DBWS-9411- an upgrade of the DBWS programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **J. Appl. Cryst.**, v. 28, p. 366-367, 1995.
- ZEKRIA, D.; SHUVAEVA, V. A.; GLAZER, A. M. Birefringence imaging measurements on the phase diagram of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ . **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 17, p. 1593-1600, 2005.
- ZHANG, Q. M.; ZHAO, J.; CROSS, L. E. Aging of the dielectric and piezoelectric properties of relaxor ferroelectric lead magnesium niobate-lead titanate in the electric field biased state. **J. Appl. Phys.**, v. 79, n. 6, p. 3181-3187, 1996.

ZHANG, X. W.; FANG, F. Study of the structure and dielectric relaxation behavior of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics. **J. Mater. Res.**, v. 14, n. 12, p. 4581-4586, 1999.

ZHAO, J.; GLAZOUNOV, A. E.; ZHANG, Q. M.; TOBY, B. Neutron diffraction study of electrostrictive coefficients of prototype cubic phase of relaxor ferroelectric Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>. **Phys. Lett.**, v. 72, n. 9, p. 1048-1050, 1998.