UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
Faculdade de Ciências – Campus de Bauru
Faculdade de Engenharia – Campus de Ilha Solteira

Reginaldo Naves dos Reis

Síntese e propriedades físicas de cerâmicas ferroelétricas de PMN-PT

Ilha Solteira
2009

Reginaldo Naves dos Reis

Síntese e propriedades físicas de cerâmicas ferroelétricas de PMN-PT

Tese apresentada como requisito a obtenção do titulo de Doutor a Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Física da Matéria Condensada, sob a orientação do Prof. Dr Eudes Borges de Araújo.

Ilha Solteira
2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

R375s

Reis, Reginaldo Naves dos.
Síntese e propriedades físicas de cerâmicas ferroelétricas de PMN-PT / Reginaldo Naves dos Reis. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2009.
128 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências de Baurú, 2009

Orientador: Eudes Borges de Araújo
Bibliografia: p. 114-128

l. Síntese. 2. Cerâmica. 3. Ferroeletricidade. 4. Dielétricos. 5. Espectroscopia de impedância.

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE REGINALDO NAVES DOS REIS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIENCIAS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de abril do ano de 2009, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Biblioteca - FEIS - UNESP, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Prof. Dr. MARCELLO RUBENS BARSI ANDREETA do(a) Instituto de Física de São Carlos / Universidade de Sao Paulo, Prof. Dr. FÁBIO SIMÕES DE VICENTE do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Prof. Dr. EMERSON MARCELO GIROTTO do(a) Departamento de Quimica / Universidade Estadual de Maringá, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a argüição pública da TESE DE DOUTORADO de REGINALDO NAVES DOS REIS, intitulado "SÍNTESE E PROPRIEDADES FÍSICAS DE CERAMICAS FERROELÉTRICAS DE PMN-PT". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final:_____ APROVADO _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Prof. Dr. MARCELLO RUBENS BARSI ANDREETA

Prof. Dr. FÁBIO SIMÕES DE VICENTE

Prof. Dr. EMERSON MARCELO GIROTTO

Dedico este trabalho a minha família

em especial minha filha Clara

AGRADECIMENTOS

A Jesus Cristo sempre presente em minha vida.

Ao Prof. Dr. Eudes pela oportunidade de desenvolver este projeto. Meus sinceros agradecimentos.

No demais, não considero que haja uma ordem ou preferência, pois todos foram muito importantes para a minha permanência neste curso.

A todos os Professores Doutores do Departamento de Física e Química da FEIS – UNESP pelas discussões e uso da infra-estrutura dos laboratórios.

Aos companheiros de pós-graduação, sem exceção, pela ajuda na conclusão das disciplinas, o auxilio no laboratório durante minha ausência pelo trabalho e pelos momentos de descontração.

A todos os funcionários da seção de pós-graduação da UNESP de Ilha Solteira e Bauru no cumprimento da parte burocrática. Muito obrigado.

Aos servidores administrativos da biblioteca da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP pelo atendimento e atenção.

Ao Dr J. M. Sasaki, Dr Antonio Gomes de Souza Filho, Josué M. Filho, Dr Cristiano T. Menezes do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pelas análises de raios-X e refinamento Rietveld.

Ao Dr. Antonio Carlos Hernandes, do Instituto de Física da USP – São Carlos pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Dr José Antônio Eiras, do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, pela disponibilidade da infra-estrutura laboratorial.

A CAPES pelo suporte financeiro neste ano conclusivo.

Aos diretores, coordenadores, professores e funcionários da Universidade Estadual e Mato Grosso do Sul – UEMS – Cassilândia, Escola Estadual São José e

Escola Estadual Hermelina Barbosa Leal pelas aulas atribuídas e pelo ajuste do meu horário com a minha pós-graduação.

Aos meus pais, Messias e Aparecida, meu exemplo de uma vida honesta. As minhas irmãs Izabel e Márcia pela presença indispensável.

A minha esposa Lidiane pelo companheirismo e minha filha Clara razão pela qual cheguei a esse ponto.

Aos meus amigos Marco, Hérica e Hemily pela calorosa acolhida.

Eu sei, ó Senhor, que não é do homem o seu caminho nem do que caminha o dirigir seus passos.

Jeremias, Capítulo 10 versículo 23.

RESUMO

Materiais ferroelétricos do sistema $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $xPbTiO_3$ (PMN-xPT), possuem potencial efetivo para aplicações em dispositivos eletromecânicos, tais como, transdutores e sensores. Porém, a obtenção de cerâmica de PMN-xPT livre de fase pirocloro (paraelétrica) exige rigoroso controle durante a síntese. Neste trabalho, as condições destinadas a supressão de fase pirocloro em cerâmicas de PMN e PMN-xPT (para x = 0,33, 0,35 e 0,37), foram estudas a partir de uma nova rota de preparação em função do excesso de MgO e PbO. Paralelamente, cerâmicas de PMN e PMN-PT obtidas pela rota convencional de mistura de óxidos, foram preparadas e os resultados comparados. Os resultados obtidos revelaram valores mais elevados de permissividade para as cerâmicas preparadas pela nova rota. Os valores da polarização remanescente das cerâmicas de PMN-xPT mostraram-se comparáveis com monocristais. Medidas dielétricas realizadas nas cerâmicas de PMN-xPT apontam um significante aumento nos valores de permissividade dielétrica em função do aumento do campo elétrico AC. Condutividade AC e impedância nas cerâmicas de PMN-xPT foram estudadas na região de frequência de 100Hz – 1MHz e temperatura 325 – 50^{o}C. Uma anomalia no espectro de condutividade foi observada para todas as composições, próximo ao ponto de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

Palavras chave: síntese, cerâmicas, PMN-PT, ferroelétricos e dielétricos.

ABSTRACT

Ferroelectric materials of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xPbTiO_3$ (PMN-xPT) system have effective potential for applications in electromechanical devices such as transducers and sensors. However, to obtain free pyrochlore phase (paraelectric) ceramics of PMN-xPT requires control during the synthesis. In this work, the conditions for the removal of pyrochlore phase of PMN and PMN-xPT (for x = 0.33, 0.35 and 0.37) ceramics, were studied using a new route of preparation with the excess MgO and PbO. The obtained results were compared with the ceramics of PMN and PMN-xPT prepared by the conventional route of mixed oxides. The results showed higher values of permittivity for the ceramics prepared by the new route. The remnant polarization values of PMN-xPT ceramics shown to be comparable with single crystal. Dielectric studies of PMN-xPT ceramics showed a significant increase in the values of dielectric permittivity due to the increase of the AC electric field. Conductivity AC and impedance of PMN-xPT ceramics were studied in the frequency range of 100Hz - 1MHz and temperature 325 – 50 ^{o}C. An anomaly was observed in the spectrum of conductivity for all the compositions, which is close to the point of ferroelectric-paraelectric phase transition.

Keywords: synthesis, ceramics, PMN-PT, ferroelectric and dielectric.

Produção científica no período

Artigos completos publicados em periódicos:

1- GUARANY, C. A.; REIS, R. N.; ARAÚJO, E. B.; MENEZES, C. T.; SOUZA FILHO, A. G.; SASAKI, J. M.; MENDES FILHO, J. Preparation of pyrochlore-free PMN by an alternative chemical method. *Ferroelectris*. v.334, p.147 – 155, 2006.

2- ARAÚJO, E. B.; REIS, R. N.; GUARANY, C. A.; MENESES, C. T.; SASAKI, J. M.; SOUZA FILHO, A. G.; MENDES FILHO, J. Synthesis of slightly <111>-oriented 0.65Pb(Mg1/3Nb2/3)O3 – 0.35PbTiO3 ceramic prepared from fine powders. *Materials Chemistry and Physics*. v.104, p.40 – 43, 2007.

3- GUERRA, J. D. S.; ARAÚJO, E. B.; GUARANY, C. A.; REIS, R. N.; LIMA, E. C. Features of dielectric response in PMN-PT ferroelectric ceramics. Journal of Physics D. v.41, 225504, 2008.

Trabalhos publicados em anais de eventos (completo):

1- LIMA, E. C.; REIS, R. N.; ARAÚJO, E. B.; GUARANY, C. A.; MENESES, C. T.; SASAKI, J. M. Síntese de cerâmicas de PMN a partir de finos pós precursores. 17 CBCimat. V.2006, p.2399 – 2410, 2007.

2- GUARANY, C. A.; REIS, R. N.; ARAÚJO, E. B.; MENEZES, C. T.; SASAKI, J. M. Síntese e caracterização de cerâmicas de PMN-PT com tendência a orientação preferencial <111>. 17 CBCimat. v.2006, p.2441 – 2450, 2007.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de raios-X
E_{ac}	Campo elétrico alternado
PMN	Niobato de Magnésio e Chumbo
PMN-PT	Titanato Niobato de Magnésio e Chumbo
PT	Titanato de Chumbo
PbO	Óxido de Chumbo
PVA	Álcool polivinílico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MN	Niobato de Magnésio ou fase *columbita*
MPO	Método dos Precursores Óxidos
MO	Mistura Convencional de Óxidos
MPB	Contorno de Fase Morfotrópico
MgO	Óxido de Magnésio
P_r	Polarização remanescente
Ps	Polarização de saturação
E_c	Campo Coercivo
TiO	Óxido de Titânio
T_C	Temperatura de Curie
T_{max}	Temperatura de máxima constante dielétrica
n	número de mols
ε_{max}	Permissividade elétrica máxima
ε_r	Permissividade relativa
ε^*	Permissividade relativa complexa
ε'	Permissividade real
ε''	Permissividade imaginária
ε_0	Permissividade do vácuo
tgδ	Fator de dissipação
B	Susceptância
G	Condutância
X	Reatância
Y	Admitância
C	Capacitância
C_0	Capacitância do vácuo
A	Área da amostra
d	Espessura da amostra
V*	diferença de potencial
I*	corrente elétrica
Z*	Impedância complexa
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
φ	ângulo entre a tensão e a corrente
ω	frequência angular

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 13

1.1. O problema da presença de fases pirocloro 15

1.2. A estrutura perovskita 17

1.3. Ferroelétricos relaxores 18

1.4. Polarização de um dielétrico 20

1.5. A ferroeletricidade 21

2. OBJETIVOS DO TRABALHO 23

3. JUSTIFICATIVAS E CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA 24

4. TÉCNICAS DE CARCTERIZAÇÃO UTILIZADAS 30

4.1. Difração de raios-X 30

4.2. Refinamento pelo método de Rietveld 32

4.3. Microscopia eletrônica de varredura 35

4.4. Caracterização dielétrica 37

4.5. Espectroscopia de impedância 39

4.6. Caracterização ferroelétrica 42

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 44

5.1. O Método dos Precursores Óxidos (MPO) 44

5.2. Síntese dos pós precursores de $MgNb_2O_6$ pelo MPO 45

5.3. Síntese dos pós precursores de PMN via MPO 47

5.4. Síntese dos pós precursores de $PbTiO_3$ via MPO 49

5.5. Síntese dos pós calcinados de PMN-PT via MPO 50

5.6. Síntese das cerâmicas de PMN e PMN-PT via MO 51

5.7. Síntese das cerâmicas de PMN e PMN-PT 53

5.8. Medidas de difração de raios-X 55

5.9. Microscopia eletrônica de varredura 56
5.10. Caracterização dielétrica 56
5.11. Caracterização ferroelétrica 57
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 58
6.1. Caracterização da estrutura dos pós precursores 58
6.2. Caracterização da estrutura das cerâmicas de PMN 68
6.3. Caracterização da estrutura das cerâmicas de PMN-PT 73
6.4. Estudo da microestrutura das cerâmicas 77
6.5. Caracterização ferroelétrica das cerâmicas 82
6.6. Propriedades dielétricas das cerâmicas de PMN 89
6.7. Propriedade dielétrica das cerâmicas de PMN-PT 95
7. CONCLUSÃO 112
8. REFERÊNCIAS 114

1. INTRODUÇÃO

O niobato de magnésio e chumbo, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ou simplesmente PMN, pertence a classe dos materiais ferroelétricos que também agrega outros ferroelétricos como o titanato de bário ($BaTiO_3$) e o titanato de chumbo ($PbTiO_3$). Descoberto na década de 50 por Smolenski e Agranovuskaya[1], o PMN é um dos ferroelétricos mais estudados nas últimas décadas devido seus altos valores de constante dielétrica. O PMN possui uma estrutura do tipo perovskita e ainda um comportamento *difuso* em função da temperatura e frequência[2]. Mais especificamente, o PMN vem se destacando entre muitos materiais pelos elevados valores de constante dielétrica com máxima constante (ε'_{max}) da ordem de 19900 a frequência de 1kHz[3]. Propriedade muito atrativa, pois faz desse material um candidato para aplicações em capacitores de múltiplas camadas e atuadores[4].

O estudo dos materiais ferroelétricos tem marco inicial com a descoberta do efeito piezelétrico em 1880 por Pierre e Jacques Curie e foi utilizado em uma aplicação prática pela primeira vez por Paul Langevin no desenvolvimento de sonares durante a primeira guerra mundial[5]. Desde então, intensas pesquisas em diferentes países culminaram na descoberta de outros materiais com potencialidade para aplicações práticas. Precisamente, o estudo em cristais ferroelétricos iniciou em 1921 com o tartarato tetrahidratado de sódio e potássio ($NaKC_4H_4O_6.4H_2O$), conhecido como sal de Rochelle, seguido pelo fosfato de potássio e di-hidrogênio (KH_2PO_4). Em 1945, a descoberta da ferroeletricidade no titanato de bário ($BaTiO_3$) foi um dos mais importantes avanços, levando esse material a ser um dos ferroelétricos mais estudados de todos os tempos[6]. Com o passar dos anos novos materiais foram descobertos, onde se destaca o titanato de chumbo ($PbTiO_3$), apresentando até então os mais elevados valores de constante dielétrica. Em 1945,

um importante avanço no estudo dos ferroelétricos foi alcançado com a descoberta dos efeitos piezelétricos em soluções sólidas titanato zirconato de chumbo ($PbZrTiO_3$ ou simplesmente PZT)[7].

Na década de 60, Ouchi e colaboradores[8] verificaram que a substituição de íons Mg^{2+} e Nb^{5+} por íons Ti^{4+} na estrutura do PMN (produto da reação do PMN com $PbTiO_3$), resulta na solução sólida $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 – PbTiO_3$ (PMN-PT). O sistema PMN-PT traz consigo uma revolução nos valores de constante dielétrica possibilitando uma nova geração de dispositivos eletromecânicos[9]. Quando devidamente orientado com rigoroso controle estequiométrico, o PMN-PT apresenta os maiores coeficientes piezelétricos com deformações eletromecânicas com uma ordem de grandeza a mais que todos os sistemas até então estudados[10] em especial, composições dentro do *contorno de fase morfotrópico* (assunto que será tratado posteriormente). A adição do titanato de chumbo na composição do PMN pode ainda aumentar a temperatura de transição (temperatura de Curie), fazendo deste material um excelente candidato a aplicações em uma vasta região de temperaturas[11]. Por exemplo, a composição com x = 10% (0,9PMN-0,1PT) apresenta constante dielétrica da ordem de 30000 com T_c em torno de 45^oC. Por outro lado, soluções sólidas $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 – xPbTiO_3$ (PMN-xPT), para $0,33 < x < 0,37$ apresentam altos coeficientes piezelétricos, ideal para aplicações em equipamentos de ultra-sonografia, telecomunicação e sonares[12].

Nos últimos anos, intensas pesquisas têm sido dedicadas ao estudo de filmes finos destas cerâmicas ferroelétricas, possibilitando aplicações em componentes eletrônicos na micro e nanotecnologia. Filmes finos também são atrativos para aplicações em capacitores, atuadores, transdutores[13] e memória ferroelétrica não volátil[14].

O desenvolvimento desta tese justifica-se pela compreensão dos problemas enfrentados com a estabilização da fase perovskita e com a supressão da fase pirocloro na síntese dos ferroelétricos PMN e PMN-PT a partir do estudo da cinética de preparação de pós calcinados e cerâmicas. Neste contexto, um estudo sistemático foi realizado investigando a relação entre os excessos de MgO, PbO e a fase perovskita. Para síntese dos pós calcinados e cerâmicas, o método escolhido foi o processo de duplo estágio via PbO e $MgNb_2O_6$ (método da columbita)[15], preparados a partir de um método químico denominado Método dos Precursores Óxidos (MPO) [16] cujos detalhes estão expostos mais adiante.

1.1. O problema da presença de fases pirocloro

Com o avanço da tecnologia, novos materiais e métodos precisam ser desenvolvidos ou aprimorados de modo que se obtenham materiais de alta qualidade. O PMN e o PMN-PT são potenciais candidatos em um vasto campo de aplicações, como no ramo da microtecnologia. E o crescente avanço da nanotecnologia tem motivado a pesquisa destes ferroelétricos na forma de filmes ultrafinos. No entanto, a alta qualidade e a procura por estes materiais com alta pureza esbarram na supressão de fases indesejadas que quando presentes afetam as propriedades dielétricas dos mesmos[17].

A síntese desses ferroelétricos *relaxores* é geralmente comprometida pela coexistência de fase pirocloro (paraelétrica), como por exemplo, a fase $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$, de baixa constante dielétrica, da ordem de 130[18], com as fases perovskita PMN e PMN-PT tanto na forma de corpos cerâmicos como filmes finos. A supressão dessa fase tem sido conduzida a partir do método da *columbita*, entre outras técnicas com o controle da estequiometria do chumbo[3,4,19] e pela

adição de magnésio[10,15] visando a eliminação do pirocloro e estabilização da fase *perovskita*. Na forma de filmes fino, esses materiais tem sido preparados a partir de métodos químicos como o sol-gel[20,21], e métodos físicos como *rf-sputtering*[22] e deposição por *laser pulsado* (PLD)[11,14,23].

Nos trabalhos relatados na literatura, a supressão da fase pirocloro ocorre levando-se em conta características específicas de cada método como a temperatura de deposição[23], o controle da estequiometria do chumbo[4,17] ou ainda a deposição sobre uma fina camada de $BaTiO_3$, os chamados *buffers*[24]. Sabe-se também que a produção de amostras de PMN na forma de pós-calcinados, ou a síntese de cerâmicas de PMN com alto grau de pureza não ocorre diretamente através da mistura dos óxidos, mas sim da formação de uma fase precursora ao PMN[15]. Já as propriedades elétricas dos filmes finos de PMN são fortemente dependentes da técnica de síntese empregada, da relação entre os parâmetros de rede do substrato escolhido[23] entre outros fatores.

A cinética de cristalização da fase PMN tem sido motivo de vários estudos ao longo dos últimos anos. Alguns trabalhos propõem que uma pequena deficiência de MgO durante a formação da columbita pode deixar o Nb_2O_5 livre para reagir com o PbO na etapa seguinte de calcinação, resultando na formação de fases pirocloro[25].Outros trabalhos afirmam que se há a formação da fase pirocloro durante a síntese do PMN a sua subsequente transformação na fase perovskita seria lenta e gradual[26]. Realizar a moagem dos pós precursores em vários ciclos e promover um tratamento térmico mais longo foram alternativas apresentadas para a conversão da fase pirocloro em perovskita. Porém, isso poderia acarretar outros problemas como o controle da estequiometria e volatilização do PbO[15]. Atualmente, intensos estudos estão voltados para a síntese do sistema $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, mas

frequentemente esta tarefa é bastante árdua, pois controlar a fase pirocloro durante todo o processo de síntese não é tarefa trivial. Uma vez formada, esta fase é muito difícil de ser eliminada requerendo muitas vezes altas temperaturas[10], ou técnicas alternativas de síntese com diferentes etapas[15,27]. A respeito dos diferentes mecanismos, todos os estudos revelaram que a fase pirocloro é mais estável a baixas temperaturas e a posterior conversão dessa fase em perovskita requer tratamentos a temperaturas elevadas. No presente trabalho, o controle da supressão da fase pirocloro em pós de PMN foi alternativamente realizado pelo controle dos excessos de PbO e MgO nos pós precursores.

Neste presente trabalho, o princípio de preparação dos pós precursores para síntese das cerâmicas relata um método químico alternativo denominado "Método dos Precursores Óxidos" (MPO)[16], responsável pela produção de filmes finos ferroelétricos de alta qualidade. O MPO trata-se de um método químico de baixo custo que envolve, em uma das etapas, a modificação do método *Pechini*[28] para a produção de resinas poliméricas. A versatilidade do método na produção de filmes finos com densa microestrutura, com menor stress do que, por exemplo, filmes produzidos por *rf-sputtering* e o alto da estequiometria dos filmes, fato notoriamente comprovado pela produção de filmes de $PbTiO_3$ e PZT de alta qualidade[16,29], motivou o estudo de sistemas mais complexos como o PMN e o PMN-PT.

1.2. A estrutura perovskita

O PMN e o PMN-PT pertencem a classe *perovskita*, cuja família pode ser representada genericamente por ABO_3, sendo *A* um metal monovalente ou divalente (K^+,Pb^{2+}, Ba^{2+}), *B* é um elemento divalente, trivalente, tetravalente ou pentavalente

(Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}, Ta^{5+}), respectivamente[30], como ilustra a Figura 1 (a). Esta estrutura pode ser descrita como uma célula unitária cúbica com os cátions maiores (A) nos vértices da estrutura, o cátion menor no centro da estrutura e os oxigênios (O) no centro das faces. A estrutura é uma rede ligada pelos vértices com os oxigênios formando um octaedro e os átomos maiores formando um dodecaedro. Na Figura 1 (b) a mesma estrutura pode ser visualizada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6.

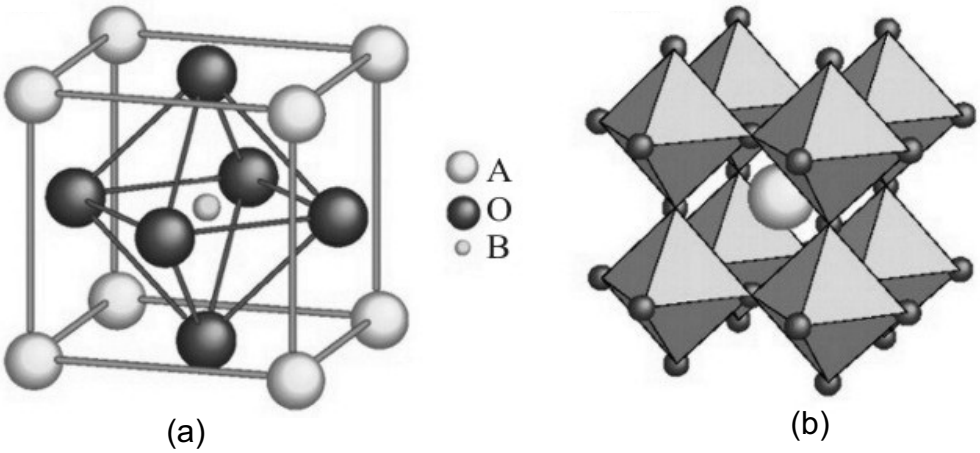

Figura 1: (a) típica estrutura *perovskita* ABO_3 e (b) do ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6.

A origem do termo *perovskita* deve-se ao mineral titanato de cálcio ($CaTiO_3$) que originalmente possui o nome *perovskita*. O ânion não precisa ser necessariamente oxigênio; são conhecidos *perovskita* fluorídricas, clorídricas, carbonos, nitrídricos, hidrogênios e sulfetos[31].

1.3. Ferroelétricos relaxores

Ferroelétricos *relaxores* são caracterizados pela máxima permissividade dielétrica (ε_{max}) dependente da frequência em função da temperatura[32]. Tal comportamento faz com que esses materiais assumam valores diferentes de constante dielétrica para temperaturas mais elevadas a medida que a frequência

aumenta[2]. Um dos aspectos mais importante dos ferroelétricos *relaxores* é o largo pico que aparece para valores de constante dielétrica em função da temperatura e frequência.

Diferentemente dos ferroelétricos normais que possuem temperatura de transição ferroelétrico-paraelétrico definida, T_c ou temperatura de Curie, os ferroelétricos *relaxores* apresentam temperatura de máxima constante dielétrica, T_m. Possuem como principal característica uma transformação ferroelétrica-paraelétrica ao longo do aquecimento de forma *espalhada*, ocupando um intervalo de temperatura considerável a medida que a frequência aumenta (Figura 2)[33]. Já os ferroelétricos normais possuem uma forma aguda para essa transformação, como é o caso do titanato de chumbo, $PbTiO_3$ (PT), que exibe temperatura de transição em torno de 490°C[34].

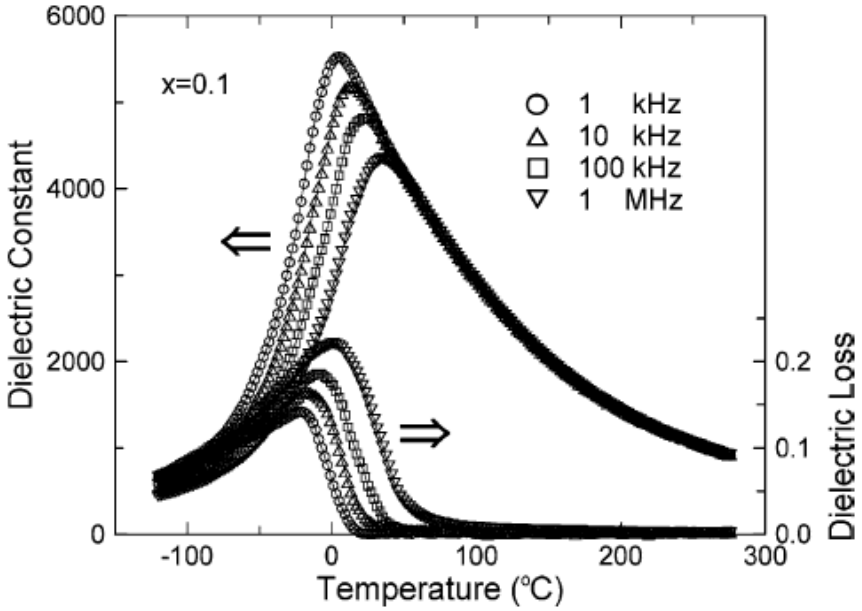

Figura 2: Dependência dos valores constante e perda dielétrica com a temperatura para uma cerâmica de PMN [Ref.33].

1.4. Polarização de um dielétrico

Os materiais dielétricos se caracterizam pela habilidade de armazenar carga elétrica. Uma propriedade fundamental de todos os dielétricos é a polarização de suas partículas elementares quando sujeitas a ação de um campo elétrico externo. Define-se por *polarização elétrica* o deslocamento reversível dos centros de cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado[35,38]. Esse assunto fica mais bem explicado com o auxilio de vetores de campo, de tal forma que em cada dipolo elétrico existe uma separação entre uma carga positiva e negativa. Na realidade, um momento de dipolo elétrico é um vetor que está direcionado da carga negativa para a carga positiva[36]. Vide Figura 3.

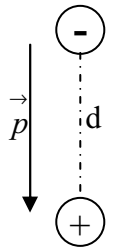

Figura 3: Representação esquemática de um dipolo elétrico gerado por duas cargas elétricas (de magnitude *q*) que estão separadas por uma distância *d*; o vetor polarização associado, *p*, também está representado.

Um momento de dipolo elétrico, *p*, está associado com cada dipolo pela relação:

$$p = qd \tag{1.1}$$

onde *q* representa a magnitude de cada carga dipolo e *d* é a distância de separação entre as mesmas. Esse momento de dipolo na presença de um campo elétrico externo ($\vec{E}$) sofrerá a ação de uma força elétrica que irá atuar sobre cada dipolo reorientando o mesmo na mesma direção do campo. O processo de alinhamento do dipolo é chamado de *polarização*. Se existem *n* dipolos por unidade de volume e

considerando um volume Δv, então o momento de dipolo total é obtido pela soma vetorial[37], onde cada p_i pode ser diferente.

$$p_{total} = \sum_{i=1}^{n\Delta v} p_i \tag{1.2}$$

1.5. A ferroeletricidade

A terminologia usada na ferroeletricidade foi influenciada por analogia com o ferromagnetismo. A analogia é baseada no fato de que os materiais ferromagnéticos apresentam um efeito de *histerese* entre a magnetização e o campo magnético externo, enquanto um cristal ferroelétrico apresenta um efeito de *histerese* entre a polarização e o campo elétrico externo. Esse fenômeno deve-se ao fato de que seus átomos ou íons apresentam uma polarização espontânea que pode ser revertida por meio da aplicação de um campo elétrico externo. Um cristal ferroelétrico exibe um momento de dipolo elétrico mesmo na ausência de um campo elétrico externo, pois no estado ferroelétrico o centro de cargas positivas do cristal não coincide com o centro de cargas negativas[38].

A ferroeletricidade em um cristal é definida como a reversibilidade da direção do dipolo elétrico por meio da aplicação de um campo elétrico externo, ou seja, cristais para os quais a direção do momento espontâneo pode ser alterado por um campo elétrico externo, denominam-se *ferroelétricos*. Todavia, em alguns cristais o momento de dipolo elétrico pode não mudar pela aplicação de um campo elétrico. Nestes cristais, normalmente se observa uma variação do momento de dipolo

quando eles são aquecidos: mudando-se a temperatura ocorre uma variação do momento de dipolo. Tais cristais são denominados *piroelétricos*.

A ferroeletricidade é observada dentro de certos intervalos de temperatura. Acima de uma determinada temperatura, denominada *temperatura de Curie* (T_c), a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada a altas temperaturas, denominada fase *paraelétrica*[38].

Cristais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea e um efeito de histerese na relação entre a polarização e o campo elétrico externo aplicado[38]. A Figura 4 ilustra uma curva de polarização de um cristal ferroelétrico em função do campo elétrico externo aplicado. A histerese surge a partir da energia necessária para reverter os dipolos elétricos do material durante cada ciclo de aplicação do campo elétrico externo. A área delimitada pelo ciclo de histerese representa a energia que é dissipada dentro da amostra quando aquecida, energia essa transformada em calor.

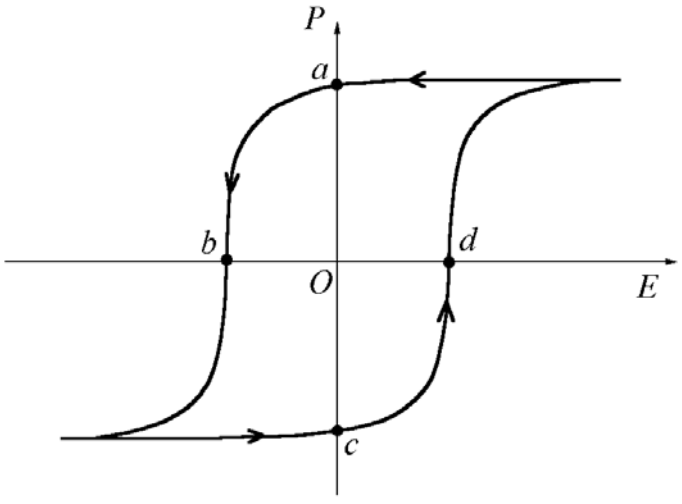

Figura 4: Ciclo de histerese ferroelétrica para um cristal ferroelétrico. Os pontos *a* e *c* indicam os valores da polarização remanescente (P_r) e os pontos *b* e *d* os valores do campo coercitivo (E_c).

Na histerese representada na Figura 4, os pontos *a* e *c* são as configurações estáveis para E = 0. Quando o campo elétrico externo é removido, parte dos domínios ferroelétricos irá permanecer alinhada e o cristal exibirá uma *polarização*

remanescente (P_r), representadas pelos segmentos *Oa* e *Oc*. A polarização do cristal será destruída aplicando-se um campo elétrico externo na direção oposta a polarização do cristal. O valor do campo elétrico externo necessário para que a polarização *P* seja reduzida a zero chama-se *campo coercitivo* (E_c), representado pelos pontos *b* e *d*. Aumentando-se o módulo do campo elétrico acima de E_c ocorrerá uma saturação dos domínios ferroelétricos na direção do campo de tal forma que a polarização tenderá a uma linha paralela ao eixo do campo elétrico. Os valores para os quais a polarização atinge um valor de saturação são denominados de polarização de saturação (P_s)[39].

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

As propostas estabelecidas para este trabalho foram:

i. Estudar a síntese das fases PMN e PMN-PT em função de diferentes excessos de MgO inseridos na estequiometria inicial, visando entender a cinética de cristalização da fase $MgNb_2O_6$ precursora as fases PMN e PMN-PT. Para essa finalidade foi realizado um estudo na forma de pó calcinado tendo sua estrutura avaliada pela técnica de difração de raios-X e refinamento Rietveld;

ii. Estudar o processo de sinterização dos diferentes conjuntos de cerâmicas, a partir dos resultados dos pós calcinados, em função da temperatura de sinterização;

iii. Verificar o caráter ferroelétrico dos diferentes conjuntos de cerâmicas a temperatura ambiente;

iv. Estudar as propriedades dielétricas das cerâmicas de PMN e PMN-xPT.

3. JUSTIFICATIVAS E CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

O sistema ferroelétrico PMN-PT está atualmente sob intensa investigação na forma de corpos cerâmicos devido ao grande potencial destes materiais para aplicações nos diferentes setores da tecnologia, especialmente para a produção de sensores, atuadores e outros dispositivos eletromecânicos. Sob condições específicas de preparação algumas composições cerâmicas e monocristalinas de PMN-PT apresentam os maiores coeficientes piezoelétricos até então relatados[40,41]. Em alguns casos, as deformações eletromecânicas chegam a uma ordem de grandeza maior do que aquelas apresentadas por cerâmicas ferroelétricas clássicas como o $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)[42].

A recém descoberta de uma fase monoclínica no sistema ferroelétrico PMN-PT[43,44,45], para composições em torno do chamado Contorno de Fases Morfotrópico (MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY – MPB), proporcionou a perspectiva de explicar a elevada resposta piezoelétrica neste sistema sob um ponto de vista generalizado, em função da presença desta nova fase cristalina, antes equivocadamente atribuído a um fenômeno devido a coexistência das fases tetragonal e romboédrica para composições do PMN-PT em torno do MPB (x = 0,35 mol% de $PbTiO_3$). A compreensão da elevada resposta piezoelétrica neste sistema ferroelétrico ainda não foi totalmente esclarecida de tal modo que o assunto ainda é tema de inúmeras pesquisas e controvérsias. Neste contexto, a fenomenologia relativa a alta resposta piezoelétrica no sistema PMN-PT recentemente passou a ser satisfatoriamente compreendida, a partir do uso de amostras de alta qualidade e do uso combinado de diferentes técnicas de caracterização [46,47,48].

Em 1996, Noblanc e colaboradores[49] propuseram um diagrama de fases delineando o MPB do sistema PMN-PT. A Figura 5 ilustra o diagrama de fases do

sistema PMN-PT proposto originalmente. Na região R_E do diagrama de fases é necessário a aplicação de um campo elétrico para ocorrer a transição da fase cúbica para romboédrica, enquanto na região R a transição é espontânea. Na região T, o material é ferroelétrico e apresenta estrutura tetragonal. Na região T+R foi proposto a coexistência das fases tetragonal e romboédrica. Para composições com x = 0,3 e temperatura de –183^{o}C predomina a estrutura romboédrica e para composições com x = 0,4 apresenta uma pequena quantidade da fase romboédrica a temperatura ambiente. Na região C predomina a fase cúbica.

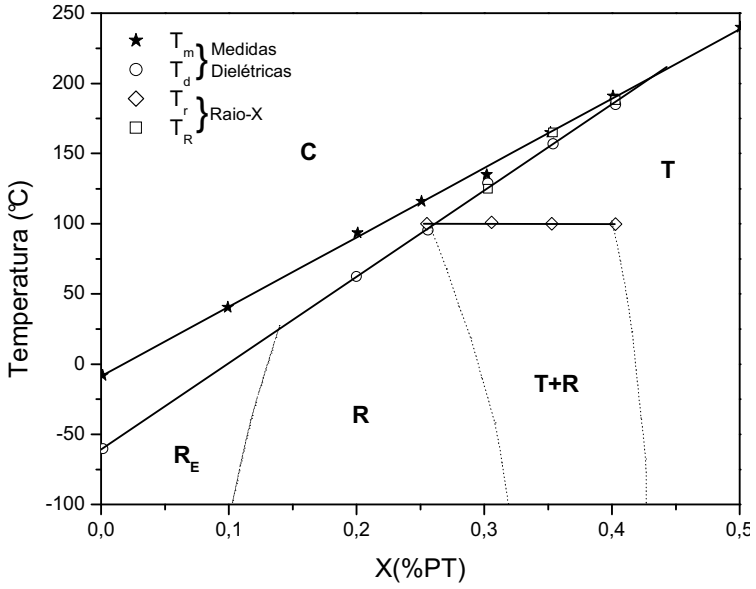

Figura 5: Diagrama de fases inicial do sistema ferroelétrico PMN-xPT. (Ref. 46)

Estudos de difração de raios-X de alta resolução, realizados em função da temperatura por Noheda e colaboradores[10] em amostras cerâmicas de PMN-xPT para composições em torno da MPB, permitiram propor uma região de estabilidade da fase monoclínica no intervalo 0,30 ≤ x ≤ 0,40 a temperatura de 20K. Estudos recentes indicaram ainda que monocristais de PMN-33PT (x = 0,33) apresentam uma estrutura ortorrômbica enquanto que monocristais de PMN-35PT (x = 0,35) têm simetria monoclínica do tipo M_a, similar ao PZT[10]. Investigações usando difração de

nêutrons[50] revelam a existência de uma fase monoclínica M_c em composições PMN-35PT para baixas temperaturas e a temperatura ambiente para PMN-34PT (x = 0,34). Todos estes recentes resultados mostram que o comportamento do PMN-xPT é de difícil compreensão e requer um estudo mais sistemático para compreendê-lo.

Os estudos descritos acima, entre outros, permitiram a construção de um novo diagrama de fases para o PMN-PT na vizinhança da MPB, conforme ilustra a Figura 6. A hachura neste novo diagrama de fases estabelece a região de estabilidade da fase monoclínica enquanto a linha sólida indica a transição para a fase cúbica. Levando em conta a coexistência de uma fase secundária tetragonal ou romboédrica, uma linha pontilhada vertical e horizontal (limitada pela seta), indica que composições com quantidades inferiores ou iguais a 32% de PT apresentam uma fase romboédrica, ou tetragonal para composições com quantidades superiores ou iguais a 32% de PT. Além disso, foram observadas a coexistência de três fases no PMN-35PT a baixas temperaturas[10]. Supõe-se que estas fases são extremamente próximas em energia e podem de fato coexistir num sistema real devido a tensão interna, flutuações térmicas e outros fatores. A existência de uma fase secundária tetragonal ou romboédrica tem sido encontrada em todos os casos para $0,31 \leq x \leq 0,37$. Portanto, esta visão complexa de misturas de fases é creditada ser um comportamento intrínseco do PMN-PT, que requer mais estudos para compreender tal comportamento.

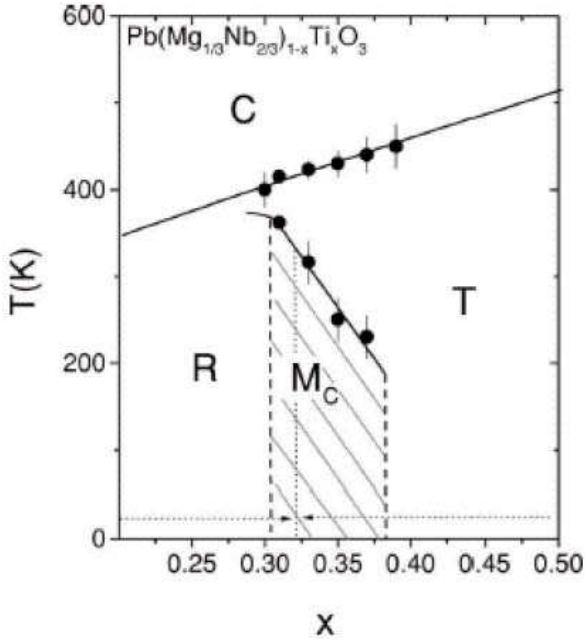

Figura 6: Diagrama de fases do sistema PMN-xPT em torno da MPB. A linha sólida indica a transição para a fase cúbica. Os símbolos separando as fases M_c e T representam a temperatura na qual a transição inicia. (Ref.10)

As investigações científicas em cerâmicas do sistema PMN-PT, como as descritas anteriormente, foram possíveis de realizar devido a dois aspectos importantes: i) a utilização de amostras de alta qualidade e ii) o uso de técnicas de caracterização com maior resolução do que as técnicas usuais. Portanto, vê-se que as investigações científicas descritas acima só foram possiveis graças a produção de amostras cerâmicas de PMN-PT de alta qualidade[10].

A preparação de cerâmicas do sistema PMN-PT tem sido relatada na literatura a partir de várias técnicas, entre elas o processo de duplo estágio via PbO, o *método da columbita* ($MgNb_2O_6$)[51,52] e o processo sol-gel[53,54]. Com relação a produção de pós calcinados de PMN obtidos pela mistura direta dos óxidos, Swartz e Shrout [15] fazem as seguintes considerações:

1. Aumentando a temperatura de preparação aumenta-se a produção de fases perovskita, mas para temperaturas iguais a 950 - 1000^{o}C, uma grande quantidade de fases pirocloro também se forma;

2. A calcinação por períodos superiores a 4 horas demonstra não ser ideal para promover a produção de perovskita;

3. Excessos de óxidos de chumbo e magnésio sempre são detectados indicando reações incompletas.

Com base nos dados acima, nenhuma reação foi observada da simples mistura dos óxidos para temperaturas inferiores a 650^{o}C. Somente para temperaturas em torno de 700^{o}C surgiu a primeira fase pirocloro. Aumentando a temperatura para 800^{o}C, a quantidade de pirocloro aumentou correspondendo ao decréscimo de óxido de nióbio. A primeira fase PMN apareceu em torno de 850^{o}C, mas com o aumento da temperatura até 950^{o}C houve um aumento na formação de fase PMN, estabilizando logo em seguida. A volatilização do chumbo pode ter causado o fim da reação, consequência da baixa pressão de vapor, em torno de 890^{o}C[55]. Os resultados dos autores indicam que é duvidoso acreditar que a reação seria completa, isto é, conversão de pirocloro em perovskita, se a volatilização do chumbo não houvesse ocorrido. Então sempre que as reações eram completas, uma pequena parcela de óxido de magnésio foi observada. Assim, Swartz concluiu que as fases PMN formadas não ocorreram da mistura direta dos óxidos, mas através da repetição das seguintes reações:

$$3PbO + 2Nb_2O_5 \rightarrow 3PbO \cdot 2\,Nb_2O_5 \qquad (2.1)$$

$$3PbO \cdot 2\,Nb_2O_5 + PbO \rightarrow 2[2(PbO) \cdot Nb_2O_5)] \qquad (2.2)$$

$$2PbO \cdot Nb_2O_5 + 1/3\,MgO \rightarrow Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + 1/3(3PbO \cdot Nb_2O_5) \qquad (2.3)$$

Na Equação 2.1, a reação inicial de PbO e Nb_2O_5 ocorre entre 530^{o} a 650^{o}C formando a fase cúbica pirocloro $Pb_3Nb_4O_{13}$, seguida de posterior reação com PbO entre 600^{o} a 700^{o}C , Equação 2.2, formando a fase romboédrica $Pb_2Nb_2O_7$. Por fim,

a fase pirocloro romboédrica reage com MgO entre 700° a 800°C resultando na fase cúbica perovskita $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ mais pirocloro. Resultados de raios-X indicam mudanças nos parâmetros de rede da fase pirocloro niobato de chumbo ocasionado por uma possível incorporação do MgO na estrutura[15]. A quantia exata de MgO que entra na estrutura pirocloro estaria a partir desse ponto em constante investigação.

Pode-se assim resumir sobre a síntese do PMN:

$$PbO + Nb_2O_5 + MgO \xrightarrow{25\text{-}650^oC} \text{sem reação} \quad (2.4)$$

$$PbO + Nb_2O_5 + MgO \xrightarrow{700\text{-}800^oC} \text{fase cúbica pirocloro} \quad (2.5)$$

$$\text{Pirocloro} + PbO + MgO \xrightarrow{850\text{-}900^oC} \text{PMN} + \text{pirocloro} \quad (2.6)$$

Dos resultados obtidos, Swartz concluiu que a natureza do problema perovskita-pirocloro é apenas cinética, envolvendo a reatividade do chumbo e especialmente o MgO, concluindo que a quantidade de perovskita está intimamente ligada ao excesso de MgO.

Na preparação de cerâmicas de PMN, Guha[56,57] sugere que a fase pirocloro é o maior produto do estágio inicial das reações entre os óxidos constituintes, devido a reação preferencial entre o Nb_2O_5 e a larga quantia de PbO e uma pequena quantia de MgO. Com o aumento da temperatura de reação e tempo, a fase pirocloro combina com as partes de PbO e MgO que ainda não fizeram parte da reação, promovendo a formação do PMN. A fase perovskita acompanhada da fase pirocloro ainda restante, é consequência da baixa reatividade do MgO e da não homogeneidade dos óxidos constituintes. Além do mais, tratamento térmico acima

de 800^{o}C pode levar a formação de fases indesejadas como consequência da perda de PbO por evaporação.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

A execução deste projeto de pesquisa exigiu o uso das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), caracterização dielétrica, espectroscopia de impedância e caracterização ferroelétrica a partir de ciclos de histerese. A estrutura das diferentes amostras foi estudada a partir de refinamentos dos difratogramas de raios-X pelo método de Rietveld. Os detalhes das técnicas utilizadas serão apresentados a seguir.

4.1. Difração de raios-X

Em 1885, o físico alemão Wilhelm Konrad Roentgen descobriu raios cuja natureza não era conhecida, fato que o levou a batizá-los Raios-X. Por volta de 1912, Max von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios-X utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. Logo depois Sir William Henry Bragg e Sir William Lawrence Bragg demonstraram a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios-X[58].

Os raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de 1*Å* (Ângstron). O seu comprimento de onda é, portanto, da ordem de grandeza do espaçamento dos átomos numa rede cristalina. Este é um aspecto muito importante, pois torna possível a observação do fenômeno da difração e a obtenção de

informação sobre a estrutura cristalina dos materiais que anteriormente não era possível por apresentarem dimensões muito pequenas, da ordem de Ângstrons[59].

A Figura 7 ilustra a difração de raios-X. Um feixe de raios-X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d. O ângulo de incidência é θ. Os feixes refletidos por dois planos de átomos subseqüentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios-X será observado); caso contrário haverá superposição destrutiva, logo não se observará qualquer sinal de raios-X.

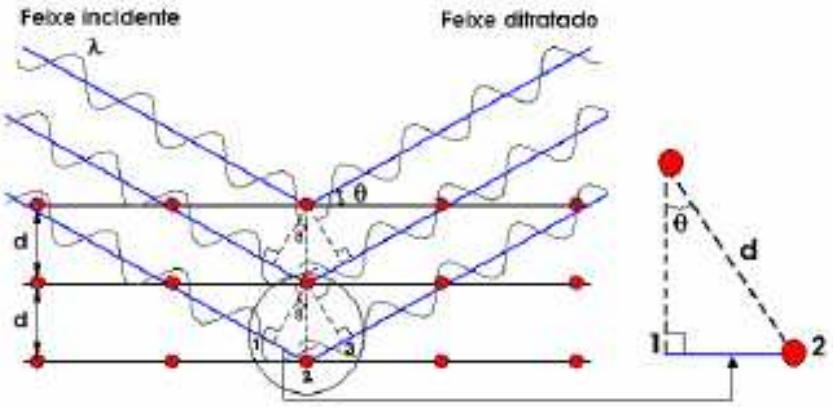

Figura 7: Difração de raios-X em um cristal. Ilustração como modelo didático.

No caso de um cristal, a difração é feita pelos átomos da rede cristalina, de modo que a radiação difratada é, no entanto, mais intensa segundo determinadas direções. A lei de Bragg estabelece essas direções utilizando o princípio de interferência construtiva. Observando a Figura 7 e recorrendo a geometria temos a equação conhecida como lei de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta \qquad (4.1)$$

onde *n* é múltiplo inteiro, λ é o comprimento de onda, *d* a distância interplanar e θ o ângulo de incidência.

4.2. Refinamento pelo método de Rietveld

O método de Rietveld[60] é um procedimento de refinamento constituindo uma parte importante no contexto da determinação estrutural dos materiais em estudo. O método Rietveld utiliza os espectros de difração como os de raios-X e nêutrons e tem como característica fundamental a adoção de um modelo adequado ao estudo a realizar, permitindo extrair dos espectros de difração informações detalhadas da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. A quantificação é feita por comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados. A comparação é feita ponto a ponto (Vide Figura 8) e o programa procura minimizar a função S_y que corresponde a soma sobre todos os pontos do padrão de difração observado e calculado e, as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados[61].

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \tag{4.2}$$

onde y_i é a intensidade do i-ésimo ponto, y_{ci} é a intensidade calculada no i-ésimo ponto e w_i é o fator de ponderação ($w_i = 1/y_i$).

As intensidades calculadas do espectro de difração de determinada substância é constituído por um conjunto de reflexões individuais, função intrínseca do seu agrupamento atômico, possuindo determinado perfil, com características: altura, posição, largura, forma e área, sendo esta última proporcional a intensidade de Bragg, Ik, em que k representa os índices de Miller e I é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura |Fk|, dependente da natureza dos átomos. A função y_i é dada pela relação:

$$y_{ci} = s\sum_k L_k \left|F_k\right|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \tag{4.3}$$

onde *S* é o fator de escala, *k* os índices de Miller, L_k é função que trata do fator de Lorentz de polarização e multiplicidade, ϕ a função perfil da reflexão, P_k a função de orientação preferencial, *A* é o fator de absorção (geralmente constante para a maioria dos difratômetros de raios-X), F_k o fator de estrutura da *k*-ésima reflexão e y_{ci} a intensidade do background do i-ésimo ponto.

Durante o processo de refinamento, alguns parâmetros devem ser observados para avaliar o grau de confiabilidade do refinamento. São os chamados fatores de confiança do refinamento. Nesta tese os parâmetros adotados para análise dos refinamentos foram os: R_{wp}, R_e e χ^2. Na medida em que avança o refinamento, caso R_{wp} esteja convergindo para valores percentuais menores é um indicativo que o refinamento está sendo bem sucedido. Já R_e indica o mínimo que o refinamento pode atingir, ou seja, o valor mínimo que R_{wp} pode alcançar. A relação entre os parâmetros R_{wp} e R_e fornece o fator de maior importância usado nesse ramo, o *goodness-of-fit* (χ^2).

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2} \right]^{1/2} \tag{4.4}$$

$$R_e = \left[\frac{(N-P)}{\sum_i w_i y_{i(obs)}} \right]^{1/2} \tag{4.5}$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_e} \tag{4.6}$$

O modelo estrutural adotado pelo método Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, sendo: parâmetros da estrutura cristalina: coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária, deslocamentos vibratórios dos átomos, densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões (a,b,c) da célula unitária e ângulos (α,ß,γ) entre os vetores. Parâmetros do perfil das reflexões: largura das reflexões, assimetria e forma; parâmetros globais: função que engloba o comprimento de onda e o zero da escala 2θ; e parâmetros da intensidade: inclui o fator de escala, que ajusta a intensidade de todas as reflexões do espectro calculado as do espectro observado.

Estes parâmetros permitem calcular via algoritmo um espectro modelo adequado a fase que pretendemos estudar, o qual é comparado com o espectro observado e a diferença entre ambos minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido. Esta operação chama-se refinamento estrutural[62].

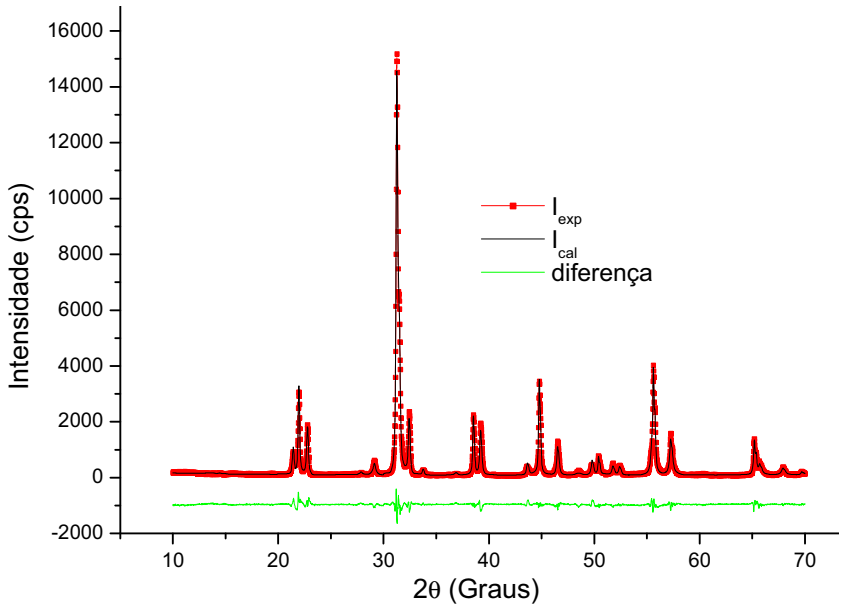

Figura 8: Difratograma de raios-X submetido ao estudo de refinamento Rietveld.

A estrutura das cerâmicas foi avaliada por refinamento de difratogramas de raios-X pelo método Rietveld de acordo com o programa GSAS-EXPEGUI[63]. Os

refinamentos foram realizados considerando os parâmetros: background, fração da fase, ajuste das posições dos picos calculados e observados, deslocamento atômico, parâmetros de perfil e posições atômicas.

4.3. Microscopia eletrônica de varredura

Durante a fase de produção ou análise de materiais, muitas vezes torna-se necessário analisar a microestrutura. A análise microestrutural é muito importante, pois permitem conhecer a intimidade da matéria, seus defeitos, suas propriedades. No caso da microscopia eletrônica de varredura a área ou o micro volume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a amostra, uma série de radiações são emitidas, tais como: elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Essas radiações, quando corretamente captadas, irão fornecer dados sobre a amostra como topografia e composição[64].

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação de imagens são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários varre a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com a superfície. Os elétrons secundários fornecem a imagem da topografia da amostra e são os responsáveis pela obtenção de imagens de alta resolução. Os elétrons retroespalhados fornecem dados sobre a variação da composição.

O MEV basicamente consiste de uma coluna composta por um canhão de elétrons e sistema de lentes eletromagnéticas para focalização do diâmetro do feixe eletrônico, da unidade de varredura, da câmara de alto e baixo vacuo, do sistema de detectores e do sistema de aquisição da imagem.

O canhão de elétrons tem a finalidade de produzir um feixe de elétrons com energia suficiente para emitir elétrons da amostra. O feixe emitido é então colimado por lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado em um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra. Como resultado das interações, o elétron pode ser tornar um *elétron retroespalhado* (ERE), com energia máxima igual a energia do elétron primário (nesse caso, ocorreu apenas uma colisão). Tem-se também a ocorrência de ionização, com a produção de elétrons em todo o volume de interação. Os elétrons que deixam o material com energia media de 2 a 50eV são chamados *elétrons secundários* e são provenientes de uma região de pouca profundidade, cerca de 1nm para os metais e 10nm para o carbono[64].

O detector usado no MEV é formado pelo cintilador, tubo de luz e a fotomultiplicadora. O detector é isolado eletricamente do resto do microscópio e possuí a sua frente uma grade com potencial de +300V. Este sistema permite coletar com eficiência os elétrons provenientes da amostra. Todos os elétrons que penetram no detector são acelerados em direção ao cintilador por uma voltagem de +10kV aplicada a um filme de alumínio depositado sobre o cintilador. Tal potencial permite que os elétrons tenham energia suficiente para produzir fótons quando atingirem o cintilador. Esses fótons, por meio de um guia de luz, são conduzidos a fotomultiplicadora onde são transformados em sinal elétrico[65].

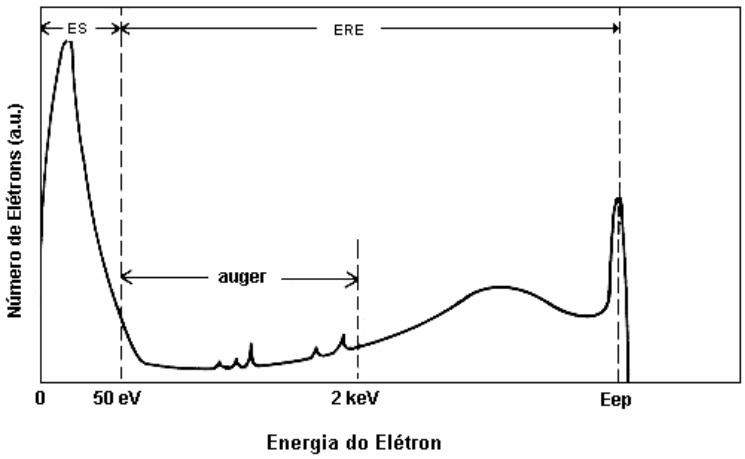

Figura 9: Espectro dos elétrons que deixam o material após a colisão do feixe primário (Ref. 60).

4.4. Caracterização dielétrica

Um dielétrico que se localiza entre duas partes condutoras, entre as quais existe uma diferença de potencial, pode ser encarado como um capacitor com uma capacitância específica. De forma geral, ao cercar um condutor com um dielétrico aumenta-se a sua capacitância por um fator:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{4.7}$$

onde ε e ε_o representam a permissividade relativa do dielétrico e do vácuo, respectivamente. O quociente $\varepsilon / \varepsilon_o$ é chamado *permissividade relativa* (ou constante dielétrica) e indica quantas vezes aumenta a capacitância quando é adicionado um dielétrico, em relação ao vácuo. Este aumento deve-se ao efeito de blindagem das cargas apostas que se induzem na superfície do dielétrico adjacente ao condutor[66]. Dessa forma, pode-se escrever a capacitância como:

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_o A}{d}, \tag{4.8}$$

onde *A* é a área do capacitor e *d* a distância entre as placas do mesmo.

Nas condições acima, quando um campo elétrico externo é aplicado a um sólido dielétrico pode-se constatar o efeito de polarização dado pela reorientação dos dipolos. Caso o campo elétrico externo que polariza o dielétrico seja aplicado em modo alternado, os dipolos elétricos não serão capazes de se reorientarem com a oscilação do mesmo. Assim, o campo oscilante e os dipolos elétricos ficam defasados causando dissipação de energia. Dessa forma, a grandeza física que melhor quantifica o fenômeno é a permissividade complexa, na forma:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \tag{4.9}$$

onde a parte real ε' é a permissividade relativa e ε'' a parte imaginária, a qual traz consigo a dissipação elétrica do material. Quando a amostra é submetida a um potencial externo oscilante, a tensão de prova pode ser escrita na forma:

$$V^*_{(t)} = V_o e^{i\omega t} = V_{(t)} = V_o(\cos\omega t + isen\,\omega t) \tag{4.10}$$

em que: ω = 2π*f* = freqüência angular e *f* a freqüência a que o campo muda; onde $i = \sqrt{-1}$ e a parte real de $V^*_{(t)}$ iguala-se a $V_{(t)} = V_o \cos\omega t$.

Baseado na grandeza da *constante dielétrica* pode-se antever o comportamento de um material quanto à sua polarização. O mesmo é válido quanto ao *fator de perdas dielétricas*, no caso em que a polarização existente em um isolante traz consigo uma elevação de temperatura do mesmo, resultante de um consumo de energia[35]. A dissipação de energia na forma de calor é um aspecto importante a ser levado em conta, quando se avalia o potencial de aplicação tecnológica de um material. Essa avaliação pode ser feita em termos do *fator de perdas* dado pela relação:

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{4.11}$$

4.5. Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica eficaz no que diz respeito a caracterização das propriedades elétricas de um dado material. Nesta pode ser observado a dinâmica das cargas móveis na amostra como um todo ou nas regiões de contorno de grãos[67]. A escolha do circuito deve ter uma relação o mais próximo possível com as características da amostra. Uma representação mais simplificada de um circuito equivalente e seu respectivo plano complexo, neste tipo de caracterização são dados pela figura a seguir.

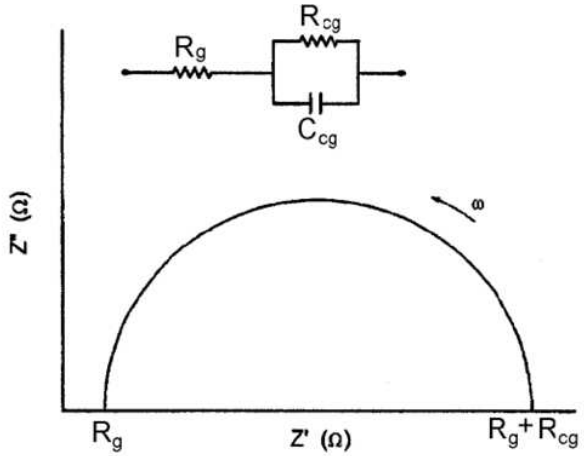

Figura 10: Circuito equivalente RC e sua curva Cole-Cole[68].

onde Z' e Z'' representam a parte real e imaginária da impedância; R_g e R_{cg} são as resistências do grão e do contorno de grão, respectivamente. Este circuito descreve bem as propriedades do grão e do contorno do grão.

Considerando um circuito *RC* e que o sistema analisado está sendo submetido a um sinal alternado $V^*_{(t)} = V_o e^{i\omega t}$, em resposta a esse estímulo aparecerá uma corrente elétrica na forma:

$$I^*_{(t)} = I_o e^{i(\omega t+\theta)} \qquad (4.12)$$

onde θ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica[69]. A partir desses conceitos, a impedância (Z*) do material é definida pela relação complexa:

$$Z^*_{(\varpi)} = \frac{V^*_{(t)}}{I^*_{(t)}} \tag{4.13}$$

ou seja, define-se a impedância como sendo a oposição total que um circuito ou dispositivo oferece ao fluxo de corrente. Aplicando a lei das malhas ao circuito, tem-se:

$$RI + Q/C = V_o e^{i\omega t} \tag{4.14}$$

diferenciando (4.14) com relação ao tempo e sendo (4.12) a solução:

$$\left[\left(R\omega + \frac{1}{C}\right)\frac{1}{i\omega}\right] I_o e^{i\omega t+\phi} = V_o e^{i\omega t} \tag{4.15}$$

onde o termo entre colchetes é a própria definição da impedância. Assim, da propriedade de circuitos elétricos, escreve-se:

$$Z*_{(\omega)} = \frac{R}{1 + i\omega RC} \tag{4.16}$$

aplicando o conjugado e sendo $RC = \tau$, tempo de relaxação do circuito, (4.16) pode ser reescrita na forma:

$$Z*_{(\omega)} = \frac{R - i\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}$$

$$Z*_{(\omega)} = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} - i\frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} = Z' - iZ'' \tag{4.17}$$

A impedância é um conceito mais amplo do que a resistência, pois leva em consideração a relação entre o estímulo e a resposta. A impedância seria uma grandeza real quando θ = 0 e assim $Z(\omega) = Z'(\omega)$, igualando-se ao comportamento

unicamente resistivo. Porém, na realidade sempre haverá uma parte condutiva o que assegura que Z'' (e θ) não podem ser zero.

Nesta técnica de caracterização, as propriedades elétricas do material são obtidas a partir de um conjunto de medidas realizadas em função da frequência. Esse conjunto de medidas ou quantidades derivadas que estão relacionadas com a impedância, as quais constituem parâmetros importantes na análise do material, são: *admitância* Y^* e a constante dielétrica complexa ε^*, dados pelas relações [69]:

$$Y^*(\omega) = \left[Z^*(\omega)\right]^{-1} \tag{4.18}$$

$$\varepsilon^*(\omega) = 1/i\omega C_c Z^*(\omega) = Y^*(\omega)/i\omega C_c \tag{4.19}$$

Nas expressões $C_c = \varepsilon_o A_c / d$ é a capacitância da célula de medida considerando o vácuo, A_c é a área e *d* é a distância entre os eletrodos. A quantidade ε_o é a permissividade do vácuo e vale 8,85 x 10^{-12} Fm^{-1}.

Em termos usuais, pode-se expressar Z e Y em termos das componentes resistiva e capacitiva como:

$$Z^*(\omega) = R(\omega) - iX(\omega) \tag{4.20}$$

$$Y^* = G(\omega) + iB(\omega) \tag{4.21}$$

onde X, G e B são reatância, condutância e susceptância, respectivamente.

Combinando as equações 4.9 e 4.19:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_c Z^*(\omega)} = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \tag{4.22}$$

e separando as componentes real e imaginária da permissividade, obtém-se:

$$\varepsilon' = -Z''/\omega C_c (Z'^2 + Z''^2) \tag{4.23}$$

$$\varepsilon'' = Z'/\omega C_c (Z'^2 + Z''^2) \quad (4.24)$$

onde ω é a frequência angular (=2π*f*), $C_c = \varepsilon_o A/d$ a capacitância da célula de medida, *A* é a área da amostra, *d* a distância entre os eletrodos e ε_o a permissividade do vácuo. Os termos Z' e Z'' são as partes reais e imaginárias da impedância complexa, respectivamente.

4.6. Caracterização ferroelétrica

Como discutido na seção 1.4, o acompanhamento da polarização de um material ferroelétrico pode ser realizado por intermédio de um circuito do *Sawyer-Tower* (Figura 11). Este circuito permite medir, a partir da visualização direta da histerese ferroelétrica na tela de um osciloscópio, a polarização em função do campo elétrico externo aplicado determinando a máxima polarização (P_{max}) e a polarização remanescente (P_r)[70]. Os valores de P_{max} ou P_r medidos por esta técnica usualmente dependem da frequência e da voltagem aplicada.

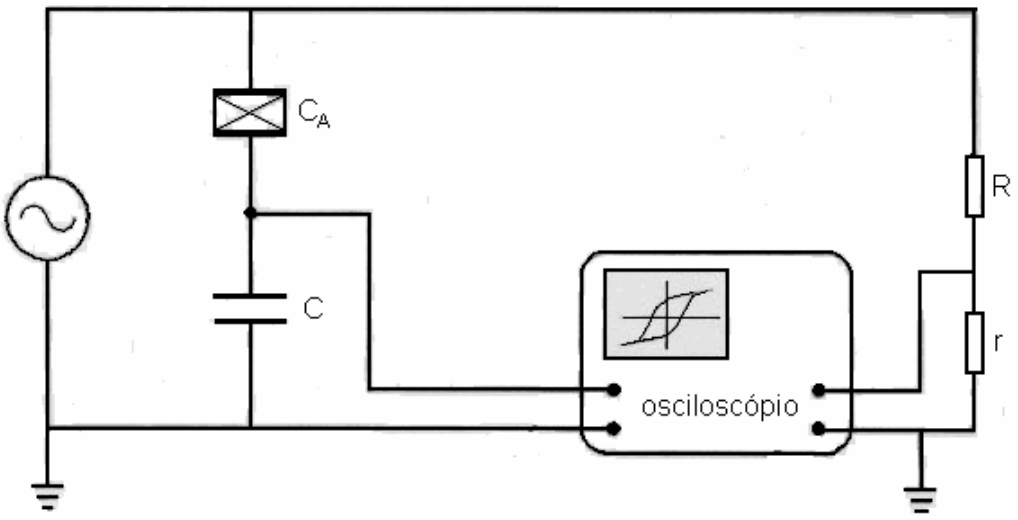

Figura 11: Circuito Sawyer-Tower para medida de polarização versus campo elétrico em materiais ferroelétricos.

Neste circuito a amostra C_A (capacitor) é ligada em série com um capacitor de referência C e, em paralelo com dois resistores R e r, tal que: $C >> C_A$ e $R >> r$. Estas condições fazem com que praticamente toda a tensão aplicada ao sistema fique sobre a amostra e R, tal que a tensão medida em C e r é baixa.

A tensão medida em C para se obter a carga (a carga em C_A é a mesma nesta associação) permite determinar o valor da polarização da amostra, dada pela relação:

$$P = \frac{CV}{A} \tag{4.25}$$

onde A é a área da amostra. O campo elétrico aplicado na amostra é determinado a partir da relação:

$$E = \frac{V_r}{d} . \frac{R}{r} \tag{4.26}$$

onde d é a espessura da amostra.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos em detalhes os procedimentos experimentais adotados para a preparação dos pós precursores e das amostras cerâmicas estudadas neste projeto de pesquisa. Também serão detalhados os procedimentos experimentais referentes as condições usadas nas técnicas de caracterização das amostras.

5.1. O Método dos Precursores Óxidos (MPO)

O método utilizado neste projeto para a síntese dos pós precursores que foram usados para a produção de cerâmicas PMN e PMN-PT envolve uma etapa química no processamento e pressupõe o diferencial tecnológico baseado no convencional método da columbita[15]. O MPO proporciona a produção de pós finos que são obtidos a partir da calcinação das resinas poliméricas derivadas do seu processamento. O uso de pós precursores finos para a preparação de cerâmicas justifica-se pela alta reatividade e pela possibilidade de obter cerâmicas com uma microestrutura mais densa e homogênea.

O MPO trata-se de um método químico de baixo custo, desenvolvido e devidamente adaptado para a produção de filmes finos ferroelétricos, que envolve em uma das etapas a modificação do método *Pechini* [28] para produção de resinas poliméricas. O método consiste inicialmente na preparação de uma solução de íons a partir da dissolução em meio ácido de precursores específicos que podem ser óxidos, carbonatos, nitratos ou oxalatos. A etapa seguinte compreende a preparação de uma resina polimérica [71] que pode ser usada também na deposição dos filmes. O processo de preparação da resina está baseado na formação de *quelatos* entre os

íons dissolvidos e o ácido cítrico, seguido de uma reação de polimerização com a adição de etilenoglicol. A idéia geral é distribuir os íons metálicos ao longo de uma cadeia polimérica, depositar um filme desse polímero e finalmente, após a calcinação, cristalizar a fase desejada por meio de tratamento térmico adequado. A queima da resina polimérica a uma dada temperatura remove o material orgânico resultando em um pó fino com grande homogeneidade. Em uma etapa intermediária, os pós obtidos foram misturados em proporções estequiométricas e promovida uma reação de estado sólido para a obtenção da fase desejada. Finalmente, os pós devidamente reagidos foram prensados e sinterizados para a obtenção de corpos cerâmicos. Os detalhes serão dados adiante.

Neste trabalho, foram estudadas as condições destinadas a preparação de pós calcinados da fase $MgNb_2O_6$, PMN e PMN-PT em função dos excessos de MgO, nas proporções de 2, 15, 20, 25 e 30 mol%. Optou-se fixar o excesso de PbO em 10 mol%, podendo assim estabelecer um parâmetro a respeito do efeito do excesso de MgO na síntese do PMN.

5.2. Síntese dos pós precursores de $MgNb_2O_6$ pelo MPO

O método da columbita[15] ($MgNb_2O_6$) constitui uma importante rota para o controle e supressão de fases pirocloro durante a síntese de pós ou cerâmicas de PMN e PMN-PT. Considerando que uma das principais frentes de investigação da presente tese foi estudar a síntese destes ferroelétricos a partir de pós finos e que a cinética de formação das fases tem uma intrínseca dependência com a granulometria dos pós precursores, a cinética de formação da fase $MgNb_2O_6$ foi estudada em detalhes, inclusive adicionando excessos de MgO variando de 2 a 30 mol%.

Na formação da fase $MgNb_2O_6$ deve-se levar em conta a seguinte reação estequiométrica:

$$MgO + Nb_2O_5 \rightarrow MgNb_2O_6, \quad (5.1)$$

tal que o estágio seguinte da síntese para se obter a fase $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ é a reação do óxido de chumbo (PbO) com a fase $MgNb_2O_6$ na proporção 1:1/3 respectivamente.

$$1\ PbO + 1/3\ (MgNb_2O_6) \rightarrow Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3. \quad (5.2)$$

A síntese da fase precursora $MgNb_2O_6$ em função do excesso de MgO foi realizada considerando o MPO para a produção de pós calcinados. Todos os cálculos estequiométricos foram baseados em 1 grama do material, sendo que 10% da resina representam a parte dos óxidos e 90% polímero. A razão ácido cítrico/etilenoglicol foi de 20/80 (em número de mols), respectivamente, e o cálculo das massas teve como base a seguinte equação:

$$20.n.210,14 + 80.n.62,07 = 1\ mol\ (Polímero).9g, \quad (5.3)$$

onde n é o número de mols e os números 210,14 e 62,07 são as massas molares do acido cítrico e etilenoglicol, respectivamente.

A preparação da resina polimérica para a produção de pós de columbita via MPO consistiu nos passos que serão descritos a seguir. Inicialmente, na temperatura de 40^oC foi dissolvido o MgO (VETEC, 99,5%) em solução aquosa acrescentando-se gotas de ácido nítrico (HNO_3, Dinâmica, 65%) e na seqüência foi adicionado o complexo amoniacal ($NH_4H_2NbOC_2O_4.3H_2O$, CBMM, 26% de Nb_2O_5) esperando-se a sua dissociação. A seguir, foi acrescentado o ácido cítrico ($C_6H_8O_7.H_2O$, Synth, 99%) e corrigiu-se o pH com hidróxido de amônio (NH_4OH, Synth, PA) para um valor igual a 7. Vencida esta etapa, a temperatura foi elevada para 95^oC e após uma redução de 50% do volume, adicionou-se etilenoglicol

($C_2H_2O_2$, Merck, 99,5%) enquanto a mistura foi mantida sob agitação e aquecimento por aproximadamente 20 minutos. Terminado os passos acima, no mesmo béquer em que se encontrava a resina a parte líquida foi removida com aquecimento em torno de 100^oC para em seguida aplicar um tratamento térmico de 12 horas a 400^oC com a finalidade de remover a parte orgânica. Após esse tratamento, a amostra foi retirada do forno e macerada durante meia hora em almofariz assegurando a homogeneidade do pó. Finalmente, o pó obtido foi calcinado a 900^oC por 3 horas em atmosfera livre, com taxa de aquecimento de 10^oC/min. Para a síntese das diferentes amostras da fase $MgNb_2O_6$ as massas de MgO em função dos excessos foram 0,1343g (2 mol%); 0,1515g (15 mol%); 0,1580g (20 mol%); 0,1646g (25 mol%) e 0,1711g (30 mol%); complexo amoniacal: 3,3920g; ácido cítrico: 4,1256g e etilenoglicol: 4,4ml.

A síntese dos pós precursores de $MgNb_2O_6$ para produção das cerâmicas seguiu o mesmo procedimento descrito acima, mudando apenas a massa dos precursores utilizados. Nesta etapa os cálculos estequiométricos foram realizados de modo a obter uma massa final de 2 gramas da fase $MgNb_2O_6$. Assim, as massas utilizadas dos precursores foram: óxido de magnésio = 0,3291g e complexo amoniacal = 6,7838g; ácido cítrico = 8,2512g e etilenoglicol = 8,7ml;

5.3. Síntese dos pós precursores de PMN via MPO

A preparação dos pós de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ foi realizada homogeneizando os pós calcinados das diferentes amostras de $MgNb_2O_6$ (obtidas previamente pelo MPO) com o óxido de chumbo (PbO, CAAL, 99%), durante 1 hora em almofariz e posteriormente calcinados em cadinho de alumina a 700^oC por 3 horas em atmosfera livre, com taxa de aquecimento de 10^oC/min. A massa destinada ao

estudo dos pós de PMN foi de 1g. A razão PbO/MN foi de 1:1/3 e teve como base para os cálculos das massas a seguinte equação:

$$1.n.223,1994 + 1/3.n.306,1142 = 1 \text{ mol (PMN)}.1g, \quad (5.4)$$

onde n é o número de mols e os números 223,1994 e 306,1142 representam as massas molares do PbO e da fase $MgNb_2O_6$, respectivamente.

No momento da mistura dos pós foi acrescentado um excesso de 10 mol% de óxido de chumbo para compensar as perdas por volatilização durante o tratamento térmico. Posteriormente, o mesmo procedimento foi adotado para a obtenção de pós de PMN destinados a preparação das cerâmicas de PMN e PMN-PT. Assim, recorrendo a Equação 5.4 para produzir 6 gramas de PMN foram necessárias as quantidades de PbO = 4,5293g e $MgNb_2O_6$ = 1,8823g. De acordo com a Equação 5.2, as massas dos precursores destinadas a preparação de 20 gramas dos pós calcinados da fase $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, que futuramente foram usados na síntese das cerâmicas de PMN e PMN-PT, foram PbO = 15,0978g e $MgNb_2O_6$ = 6,2747g. Esta mistura foi homogeneizada durante uma hora em almofariz com posterior tratamento térmico em forno elétrico a 700^{o}C durante 3 horas em atmosfera livre, com taxa de aquecimento de 10^{o}C/min.

A Figura 12 ilustra o fluxograma para a síntese dos pos calcinados de PMN (MPO), considerando a preparação previa da fase MN (MPO).

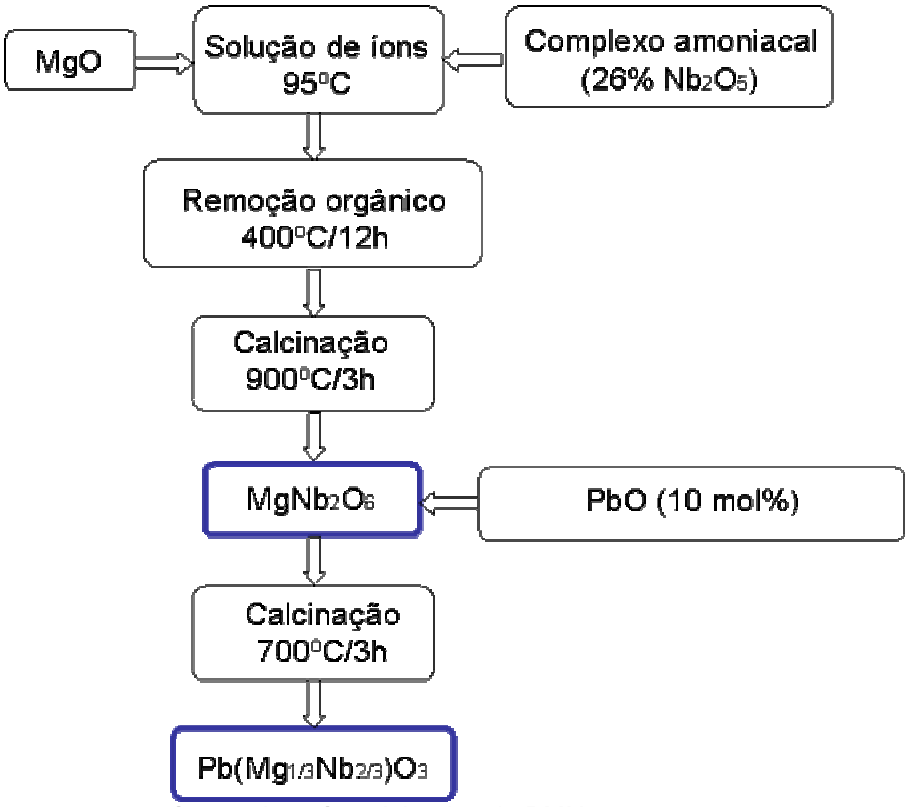

Figura 12: Fluxograma para a síntese dos pós calcinados de PMN.

5.4. Síntese dos pós precursores de $PbTiO_3$ via MPO

Para a síntese de pós calcinados de PMN-PT, pós de $PbTiO_3$ foram preparados via MPO separadamente e posteriormente submetidos a uma reação do estado sólido. Para preparar 1 grama de $PbTiO_3$, considerando a razão ácido cítrico/etilenoglicol de 20/80 (em número de mols), foram utilizadas as seguintes massas: Acetato de chumbo (Synth, 63%): 1,1905g; Tetra isopropil ortotitanato ($C_2H_{28}O_4Ti$, Fluka,100%): 1,0 ml; Ácido cítrico: 4,1256g ($C_6H_8O_7.H_2O$, Synth, 99%) e Etilenoglicol: 4,4ml ($C_2H_2O_2$, Merck, 99,5%).

Na síntese da resina polimérica de $PbTiO_3$, o ortotitanato foi dissolvido em álcool isopropílico com aquecimento moderado (~40°C); na sequência foi adicionado o ácido cítrico; o álcool foi substituído por água e elevou-se o pH em torno de 11 acrescentando-se hidróxido de amônio e logo em seguida foi adicionado o acetato de chumbo; aumentou-se a temperatura para 95°C até a redução do volume com

consequente formação de uma espuma; adicionou-se o etilenoglicol e esperou-se a solução ferver durante 10 minutos e desligou-se o aquecimento. Feita a sequência acima, foi removida a parte líquida deixando o béquer com a resina em aquecimento de 100^{o}C até a formação de uma resina seca. Posteriormente, essa resina foi tratada a 400^{o}C por 12 horas com posterior calcinação a 850^{o}C por 3 horas. Esses tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera livre, com taxa de aquecimento de 10^{o}C/min.

5.5. Síntese dos pós calcinados de PMN-PT via MPO

A preparação dos pós calcinados de PMN-PT foi realizada homogeneizando os pós calcinados das diferentes amostras de PMN (MPO) com pós calcinados do $PbTiO_3$ (seção 5.4) durante 1 hora em almofariz, sendo posteriormente calcinados em cadinho de alumina a 700^{o}C por 5 horas em atmosfera livre, com taxa de aquecimento de 10^{o}C/min. Aqui também foi utilizado 1g de material no estudo dos pós de PMN-PT.

Os cálculos estequiométricos para as diferentes composições de PMN-PT obedeceram a seguinte equação:

$$(1-x).n.325{,}2362 + x.n.303{,}0782 = 1 \text{ mol (PMN-PT)}.1g \qquad (5.5)$$

onde n representa o número de mols, x o percentual de $PbTiO_3$ e os números 325,2362 e 303,0782 as massas molares dos PMN e PT, respectivamente.

Nesta fase da pesquisa não foi considerado excesso de chumbo, pois as amostras de PMN e PT já continham em suas origens excessos necessários para compensação das possíveis perdas.

O fluxograma da Figura 13 resume o esquema de preparação dos pós precursores da fase PMN-PT via MPO.

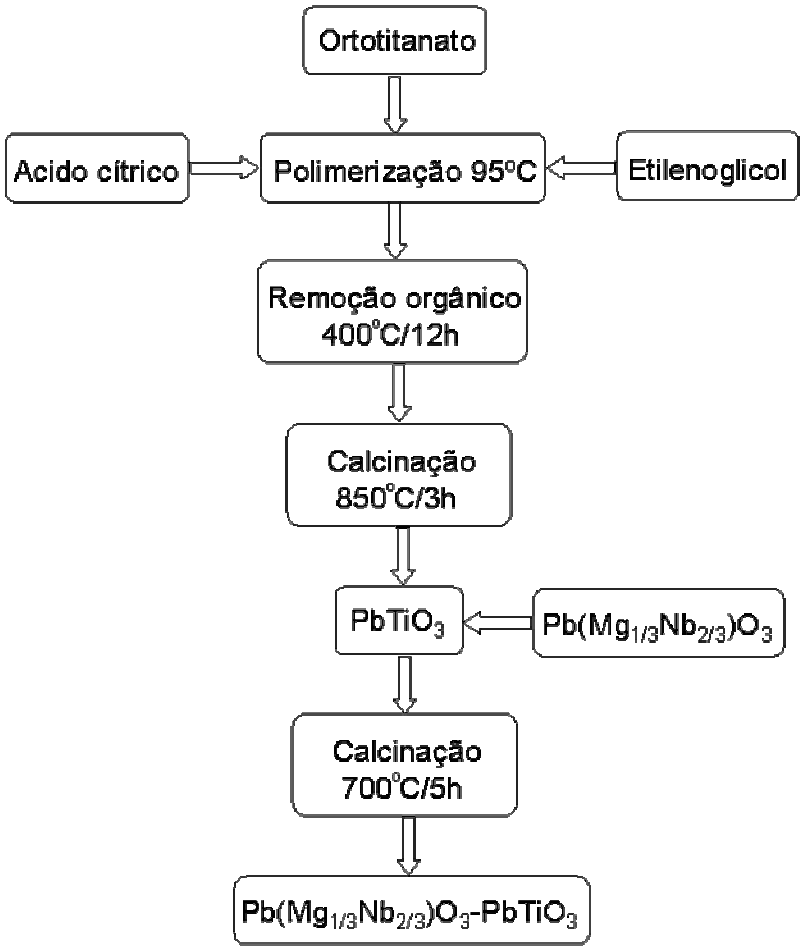

Figura 13: Rota de preparação dos pós calcinados da fase PMN-PT.

5.6. Síntese das cerâmicas de PMN e PMN-PT via MO

Para avaliar a eficiência da rota proposta pelo MPO, algumas amostras selecionadas de PMN e PMN-xPT (para x = 0,35) obtidas pela mistura convencional dos óxidos (neste texto referido apenas como MO) foram preparadas. A metodologia de preparação das cerâmicas de PMN e PMN-PT foi baseada nos resultados dos pós calcinados pelo MPO, ou seja, o excesso de óxido de magnésio utilizado fixo em 25 mol% e o excesso de óxido de chumbo em 10 mol%. Neste caso, não foi considerado o estudo da formação de fases em função dos excessos de magnésio e chumbo na forma de pós calcinados pela mistura dos óxidos.

A síntese das cerâmicas pela convencional mistura dos óxidos (MO), foi realizada considerando o método da columbita pela reação prévia dos óxidos de

magnésio e nióbio calcinados a 900^{o}C por 3 horas em atmosfera livre. De acordo com a equação 5.1, as massas utilizadas para a síntese dos pós calcinados da fase $MgNb_2O_6$ igual a 25 gramas foram: óxido de magnésio = 4,1160g e óxido de nióbio = 21,7082g. A mistura dos óxidos constituintes foi realizada em almofariz durante uma hora.

Os pós precursores de PMN foram obtidos pela reação do PbO com a fase MN homogeneizados durante uma hora em almofariz com posterior tratamento térmico a 700^{o}C durante 3 horas em atmosfera livre, com taxa de aquecimento de 10^{o}C/min. De acordo com a equação 5.2, as massas dos precursores destinadas a preparação de 20 gramas dos pós calcinados da fase $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, que futuramente seriam usados na síntese das cerâmicas de PMN e PMN-PT foram: PbO: 15,0978g e $MgNb_2O_6$ = 6,2747g.

Para a preparação dos pós de $PbTiO_3$, obtidos a partir de reações de estado sólido, utilizando como precursores o óxido de chumbo e o óxido de titânio foram utilizadas as massas: oxido de chumbo = 20,2521g e oxido de titânio = 6,5890g, homogeneizadas por uma hora em almofariz e posteriormente calcinada a 850^{o}C por 3 horas em atmosfera livre. Neste instante, foi adicionado um excesso de PbO igual a 10 mol% considerando possíveis perdas de chumbo o tratamento térmico.

Considerando a equação 5.5 para os cálculos estequiométricos das cerâmicas de PMN-PT preparadas pelo MO, foram utilizadas as massas: PMN: 13,1127g e PT: 6,6824g, homogeneizados durante uma hora em almofariz com posterior calcinação a 700^{o}C durante 5 horas em atmosfera livre, com taxa de aquecimento de 10^{o}C/min.

5.7. Síntese das cerâmicas de PMN e PMN-PT

Na sequência dos trabalhos, cerâmicas de PMN e PMN-PT foram preparadas e as suas propriedades físicas estudadas. As composições cerâmicas de PMN-xPT investigadas neste trabalho foram x = 0,33; x = 0,35 e x = 0,37 e, por questões didáticas, serão chamadas no texto como PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT, respectivamente. As cerâmicas de PMN e PMN-PT preparadas a partir pós precursores que em alguma etapa da preparação foram obtidos pelo Método dos Precursores Óxidos serão citadas ao longo do texto como preparadas pelo método MPO. Para efeito de comparação, também foram preparadas cerâmicas de PMN e PMN-PT a partir da mistura convencional de óxidos, via reação do estado sólido a partir dos óxidos precursores comerciais. Estas amostras serão citadas no texto como preparadas pelo método MO (mistura de óxidos).

Tomando como referência os melhores resultados dos pós precursores (aqueles que apresentaram menor percentual de fases secundárias ou pirocloro), cujos detalhes serão apresentados adiante, os pós usados para a síntese das cerâmicas de PMN foram preparados com um excesso de 25 mol% de MgO nos pós de $MgNb_2O_6$ e um excesso de 10 mol% de PbO no momento da reação para a formação do PMN. Este procedimento foi adotado tanto para cerâmicas preparadas por MPO quanto aquelas preparadas via MO.

Os pós precursores de PMN e PMN-PT, devidamente preparados, foram moldados em forma de discos com 20 mm de diâmetro e 2 mm de espessura sobre pressão uniaxial de 10 MPa com auxílio de um pastilhador e posteriormente prensadas isostaticamente a 490 MPa. Antes da prensagem os pós foram levemente molhados com 3 gotas de PVA (álcool polivinílico) e homogeneizados em almofariz para em seguida serem prensadas. Antes da prensagem isostática as pastilhas

verdes foram hermeticamente colocadas em um preservativo de latéx para evitar o contato com o óleo da prensa. A massa empregada na preparação de 1 pastilha foi o equivalente a 3 g do material.

Controlar a atmosfera durante a sinterização das amostras foi um passo decisivo na produção de cerâmicas com alto padrão de qualidade, embora a literatura relate trabalhos onde esta etapa é omitida[72,73,74]. Para isso, as pastilhas verdes de PMN e PMN-PT foram sinterizadas em atmosfera saturada com vapor de chumbo para compensar as perdas de PbO por volatilização durante o tratamento térmico. Então, as amostras foram isoladas em cadinho de alumina selado. No ato da selagem do cadinho, fez-se a mistura do pó de PMN na mesma composição da amostra com gotas de PVA (estas quantias não estão definidas, sendo apenas o suficiente para a vedação), formando uma pasta viscosa. Com auxílio de uma espátula distribuiu-se essa pasta de PMN + PVA em todo o contorno da “boca” do cadinho. Este por sua vez foi selado sobre uma placa de alumina onde é revestido pelo cadinho com o PVA. A pastilha foi depositada sobre pó na mesma composição da cerâmica. Para compensar as perdas de PbO sofridas pelas cerâmicas durante a sinterização foram postos no interior do cadinho selado pós de PMN na mesma composição das cerâmicas. Posteriormente, levou-se o conjunto a uma estufa por 30 minutos para promover a secagem do PVA, retirando-o em seguida para fazer possíveis retoques com a liga de modo que não ficasse nenhum orifício por onde pudesse vazar o vapor de chumbo antes de fazer a sinterização.

O tratamento térmico para a sinterização das amostras foi realizado em um forno Nabertherm H 04/17 (T_{max} ~ 1600℃) e seguiu uma rampa inicial de 10 ^{o}C por minuto até o patamar de 600^{o}C, onde o conjunto foi mantido nesta temperatura por 1 hora para remoção do PVA e promover a selagem do cadinho. Em seguida, aplicou-

se uma rampa de 10°C por minuto até a temperatura de 1250°C/4h até completar o processo de sinterização. Repetiu-se o procedimento acima no processo de sinterização das demais amostras: 1200 °C/4h, 1150 °C/4h, 1050 °C/4h e 950 °C/4h Quando o conjunto atingiu a temperatura ambiente, as cerâmicas foram removidas do cadinho e preparadas para os estudos programados.

A densidade das cerâmicas foi medida pelo princípio de Arquimedes, segundo o qual o volume de um corpo pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido pelo mesmo quando mergulhado em um liquido cuja densidade é conhecida. Primeiramente, mediu-se a massa da amostra seca e no ar. Em seguida a mesma foi colocada em água destilada e aquecida a 100°C por 2 horas, e depois enxaguada em água destilada a temperatura ambiente. Assim, a densidade das cerâmicas foi obtida de acordo com a equação:

$$\rho_c = \frac{m_1}{m_2 - m_3}\rho_l \qquad (4.7)$$

em que ρ_c é a densidade do corpo, m_1 a massa da amostra seca, m_2 a massa da amostra úmida, m_3 a massa submersa e ρ_l a densidade da água a temperatura ambiente.

5.8. Medidas de difração de raios-X

A estrutura das cerâmicas foi investigada a temperatura ambiente pela técnica de difração de raios-X. Antes das medidas as cerâmicas foram polidas em água com lixas de granulometria, e nesta ordem, 600, 800, 1000 e 1200, e após o polimento tratadas termicamente a 500°C por 30 minutos para alívio das tensões causadas durante o polimento. Os dados experimentais foram obtidos pelo

difratômetro de raios-X da Rigaku, modelo DMAXB, a velocidade constante de 0,5^{o}/min e utilizado tubo de radiação CuK_{α} = 1,5405Å operando a 40 kV e 25 mA varrendo a região de 20-60^{o}, área de interesse para identificação das fases estudadas.

5.9. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das cerâmicas foram obtidas a partir da fratura das cerâmicas em microscópio eletrônico de varredura da Zeiss, modelo DSM 960, com microsonda de análise Link Analytical, modelo ISIS-3.2, com resolução de 150nm com aumento de 3000x e 10000x. O diâmetro médio dos grãos das cerâmicas foi obtido considerando o método da interseção linear, consistindo no seguinte procedimento: linhas retas, todas com mesmo comprimento, são desenhados sobre as micrografias que mostram a estrutura dos grãos; os grãos interceptados pelo segmento de reta são contados; o comprimento da linha é então dividido pela média do número de grãos que foram interceptados; o diâmetro médio dos grãos é determinado pela divisão desse resultado pela ampliação linear da fotomicrografia[75].

5.10. Caracterização dielétrica

As propriedades dielétricas das cerâmicas de PMN foram medidas em função da temperatura por um analisador de impedância LCR da Agilent 4284 acoplado a um criostato ARS DE202AI-800K com controlador Lakeshore 340 em intervalo de temperatura de -173^{o}C a 127^{o}C. A permissividade dielétrica ($\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon''$) das cerâmicas de PMN-xPT foi medida usando um forno com porta amostra conectado a um analisador de impedância LRC Agilent 4284 varrendo a região de freqüência e

temperatura, respectivamente, igual a 100Hz – 1MHz e 325^{o}C a 50^{o}C. A amplitude do campo *ac* de prova variou de 0,0102kV/cm a 0,9782kV/cm. As cerâmicas foram cortadas em placas de 5 x 5 mm com espessura de 190 μm, tratadas a 500^{o}C por 30 minutos para alivio das tensões introduzidas pelo polimento. Depois de depositado eletrodo de tinta prata, foi dado um tratamento térmico de 250^{o}C por 30minutos para cura do mesmo.

5.11. Caracterização ferroelétrica

Após a coleta das medidas dielétricas, as *histereses* ferroelétricas das amostras de PMN e PMN-PT foram obtidas a 60Hz e temperatura ambiente utilizando um circuito Sawyer-Tower acoplado a um osciloscópio da Agilent, modelo 51622A, um gerador de sinais Agilent, modelo 33220, uma fonte amplificadora da Trek, modelo 610. Considerando ainda o estudo da influência do campo elétrico oscilante, foram realizadas medidas ferroelétricas na faixa de freqüência de 0,06 – 10Hz. Em todas as medidas as amostras estavam despolarizadas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados decorrentes das análises dos pós precursores e das cerâmicas de PMN e PMN-PT estudadas neste trabalho.

6.1. Caracterização da estrutura dos pós precursores

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios-X dos pós de columbita ($MgNb_2O_6$) preparados pelo MPO e calcinados a 900^oC por 3 horas. Nesta Figura os pontos representam os resultados experimentais observados e as linhas representam os ajustes teóricos pelo método de Rietveld. Os refinamentos foram realizados considerando os grupos espaciais ortorrômbicos Pbcn para a fase $MgNb_2O_6$ e Pbam para a fase Nb_2O_5 e o grupo espacial hexagonal P-3c1 para a fase $Mg_4Nb_2O_9$.

Na Figura 14 são apresentados os difratogramas das amostras preparadas com os seguintes excessos de MgO: 2 mol% (a), 15 mol% (b), 20 mol% (c), 25 mol% (d) e 30 mol% (e). Refinamentos da estrutura usando o método de Rietveld foram realizados tomando como referência os difratogramas apresentados na Figura 14, exceto o difratograma da Figura 14(a), que apresentou um padrão não desejável para o refinamento devido ao alargamento dos picos. Os picos referentes a fase $MgNb_2O_6$ foram indexados na Figura 14 pelos planos (hkl) enquanto as demais fases pelos símbolos indicados na figura.

O resultado obtido para um excesso de 2 mol% de MgO indica a formação da fase $MgNb_2O_6$ (JCPDS 33-0875) e também a presença das fases Nb_2O_5 (ICSD-16605) e $Mg_4Nb_2O_9$ (JCPDS 38-1459). Acredita-se que a formação desta última fase e da fase Nb_2O_5 seja consequência da baixa quantidade de óxido de magnésio

introduzida em excesso. Esperava-se que a adição de 2 mol% de MgO em excesso fosse suficiente para obter a fase *columbita* desejada, uma vez que a literatura relata que quantias superiores a 4 mol% em excesso de MgO podem acarretar a formação da fase $Mg_4Nb_2O_9$ que posteriormente pode contribuir para formação de fases indesejadas na composição final de cerâmicas de PMN-PT, prejudicando suas propriedades dielétricas. Entretanto, observa-se que ao introduzir um excesso de 15 mol% de MgO a fase Nb_2O_5 tende a desaparecer. Por outro lado, observa-se um incremento significativo da fase $MgNb_2O_6$, qualitativamente avaliado pelo aumento da intensidade do pico (131), fato que provavelmente se deve a uma reação do pentóxido de nióbio e o excesso de magnésio na composição.

Nos difratogramas para os pós preparados com excessos de 20 e 25 mol% de MgO torna-se difícil visualizar a presença de fases secundárias além da fase $MgNb_2O_6$. Porém, introduzindo um excesso de 30 mol% de MgO observa-se nitidamente um ligeiro acréscimo na intensidade do pico (131) em relação ao observado para os pós preparados com excessos de 20 e 25 mol% de MgO, além do reaparecimento da fase Nb_2O_5, comprovado pela presença dos picos em 2θ = 23,8^o e 32,2^o. Este resultado é um claro indicativo que há um limite de solubilidade para o MgO, em torno de 25 mol%, a partir do qual a introdução de excessos de MgO não mais contribui para a eliminação de fases secundárias ou na formação da fase $MgNb_2O_6$. Em todos os difratogramas não foram identificado possíveis picos referentes ao óxido de magnésio. Duas hipóteses podem ser feitas a esse respeito: (1) pode ter ocorrido a volatilização do mesmo durante o tratamento térmico ou (2) a formação de uma fase vítrea do óxido magnésio no contorno dos grãos.

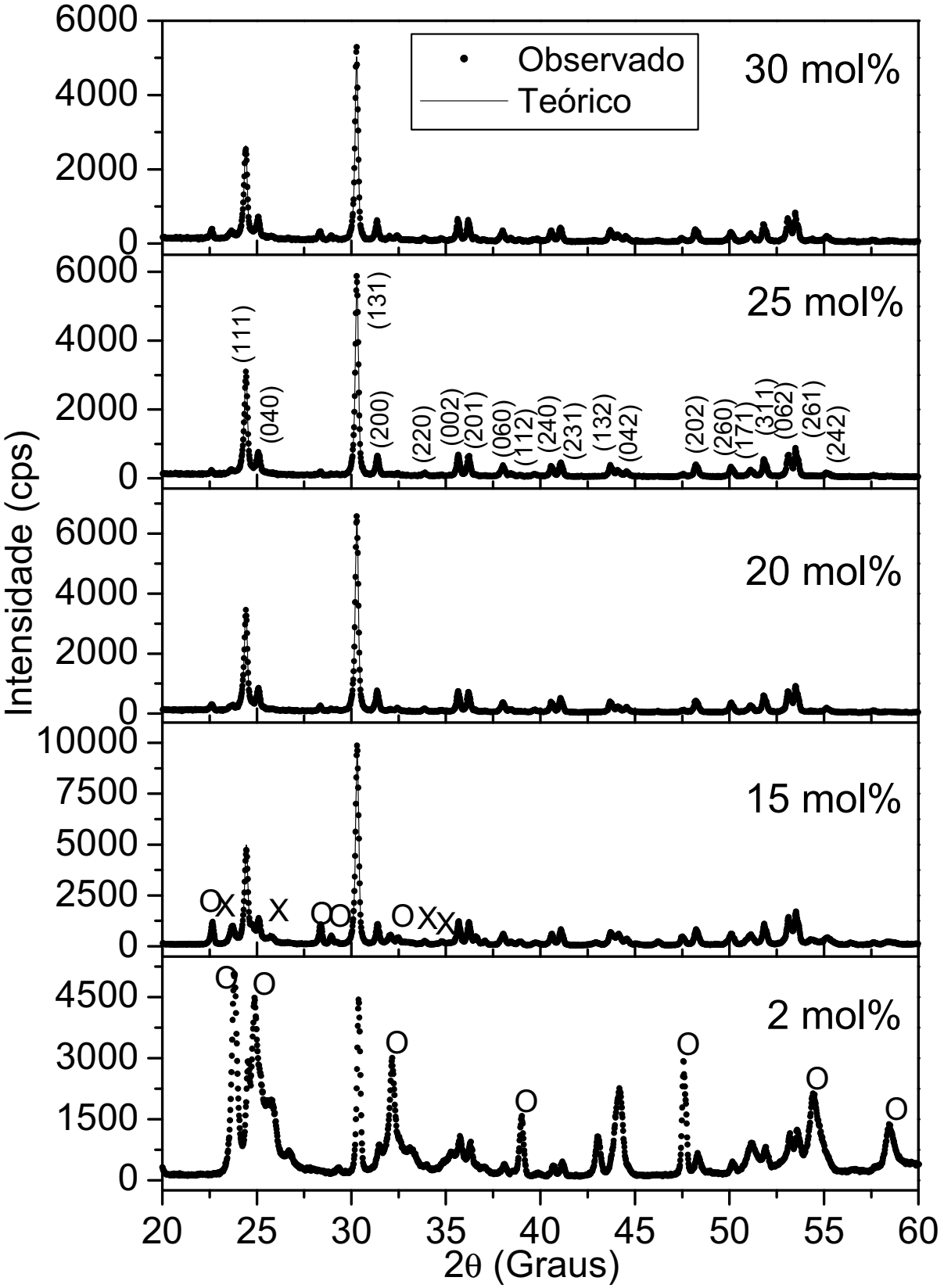

Figura 14: Difratogramas de raios-X dos pós de $MgNb_2O_6$, preparados pelo MPO em função dos excessos de MgO (mol%). Fases secundárias presentes: $Mg_2Nb_4O_9$ (x) e Nb_2O_5 (o).

A Tabela 1 faz um resumo dos resultados obtidos a partir dos refinamentos pelo método de Rietveld dos diferentes pós estudados para a formação da fase $MgNb_2O_6$, tomando como referência os difratogramas da Figura 14. Os valores de χ^2, R_{wp} e R_{exp} são bastante razoáveis e dão credibilidade aos refinamentos realizados. Os parâmetros de célula obtidos para a fase $MgNb_2O_6$ resultam em volume de célula unitária de ~407 $Å^3$ para os diferentes excesso de MgO utilizados. Estes resultados estão em boa concordância com a carta JCPDS 33-0875 e com a literatura[76].

Tabela 1: Parâmetros obtidos dos refinamentos dos difratogramas das amostras de columbita.

Excesso MgO (mol%)	Fase	Fase (%)	Parâmetros de rede (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
15	$MgNb_2O_6$	60,5	a = 14,190(12);b = 5,700(4); c = 5,033(4)	16,7	8,6	3,8
	Nb_2O_5	37,0	a = 20,922(11); b = 3,826(12); c = 19,056(11)			
	$Mg_2Nb_4O_9$	2,5	a = b = 5,164(20); c= 14,031(9)			
20	$MgNb_2O_6$	86,0	a = 14,188(5); b = 5,698(18); c = 5,032(16)	12,7	7,7	2,7
	Nb_2O_5	12,0	a = 21,41(19); b = 3,803(22); c = 19,176(14)			
	$Mg_2Nb_4O_9$	2,0	a = b = 5,156(15); c=14,009(6)			
25	$MgNb_2O_6$	90	a = 14,188(5); b = 5,699(17); c = 5,033(17)	8,9	6,7	1,8
	Nb_2O_5	8,5	a = 21,094(20);b = 3,820(5); c = 19,101(20)			
	$Mg_2Nb_4O_9$	1,5	a = b = 5,163(20); c=14,033(9)			
30	$MgNb_2O_6$	77,5	a = 14,191(5);b = 5,700(20); c = 5,033(20)	14,0	8,3	3,0
	Nb_2O_5	20,0	a = 20,893(12);b = 3,824(13); c = 19,070(12)			
	$Mg_2Nb_4O_9$	2,5	a = b = 5,154(18); c=14,011(6)			

Com base nos resultados da Tabela 1 vê-se que o percentual da fase columbita presente nos pós estudados evoluiu de 60,5%, para um excesso de 15 mol% de MgO, passando por um máximo em torno de 90,00%, para um excesso de 25 mol% de MgO, e decai para 77,5% quando o excesso de MgO atinge 30 mol%. Este resultado é importante porque revela a cinética diferente daquela relatada na literatura em relação aos excessos de MgO utilizados para a produção de pós de

$MgNb_2O_6$. Esta diferença observada na cinética dos pós preparados a partir do MPO é compreensível porque pós mais finos aumentam a reatividade do material estudado. Logo, o uso de pós precursores finos obtidos pelo MPO para a síntese da fase $MgNb_2O_6$ devem prever um excesso de MgO em torno de 25 mol% para que sejam minimizadas as fases secundárias.

A Figura 15 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos dos pós de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ obtidos a partir do MPO em função dos diferentes excessos de MgO. Para todas as amostras analisadas na Figura 15 foi introduzido um excesso de 10 mol% de PbO durante a homogeneização dos compostos precursores ao PMN.

Cada amostra analisada na Figura 15 foi calcinada em forno elétrico a 700^oC por 3 horas. Para a amostra preparada com 2 mol% em excesso de MgO observa-se a presença das fase PMN (JCPDS 27-1199), identificada pelos índices (hkl), do PbO (JCPDS 05-0570) e da fase pirocloro $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$ (JCPDS 82-0338). Com o aumento do excesso de MgO de 15 mol% para 30 mol%, observa-se um decréscimo gradativo das fase PbO e $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$. Porém, essas fases não foram suprimidas nas amostras de PMN estudadas. A presença de PbO observado para todas as amostras deve-se provavelmente ao excesso de 10 mol% introduzido antes da calcinação.

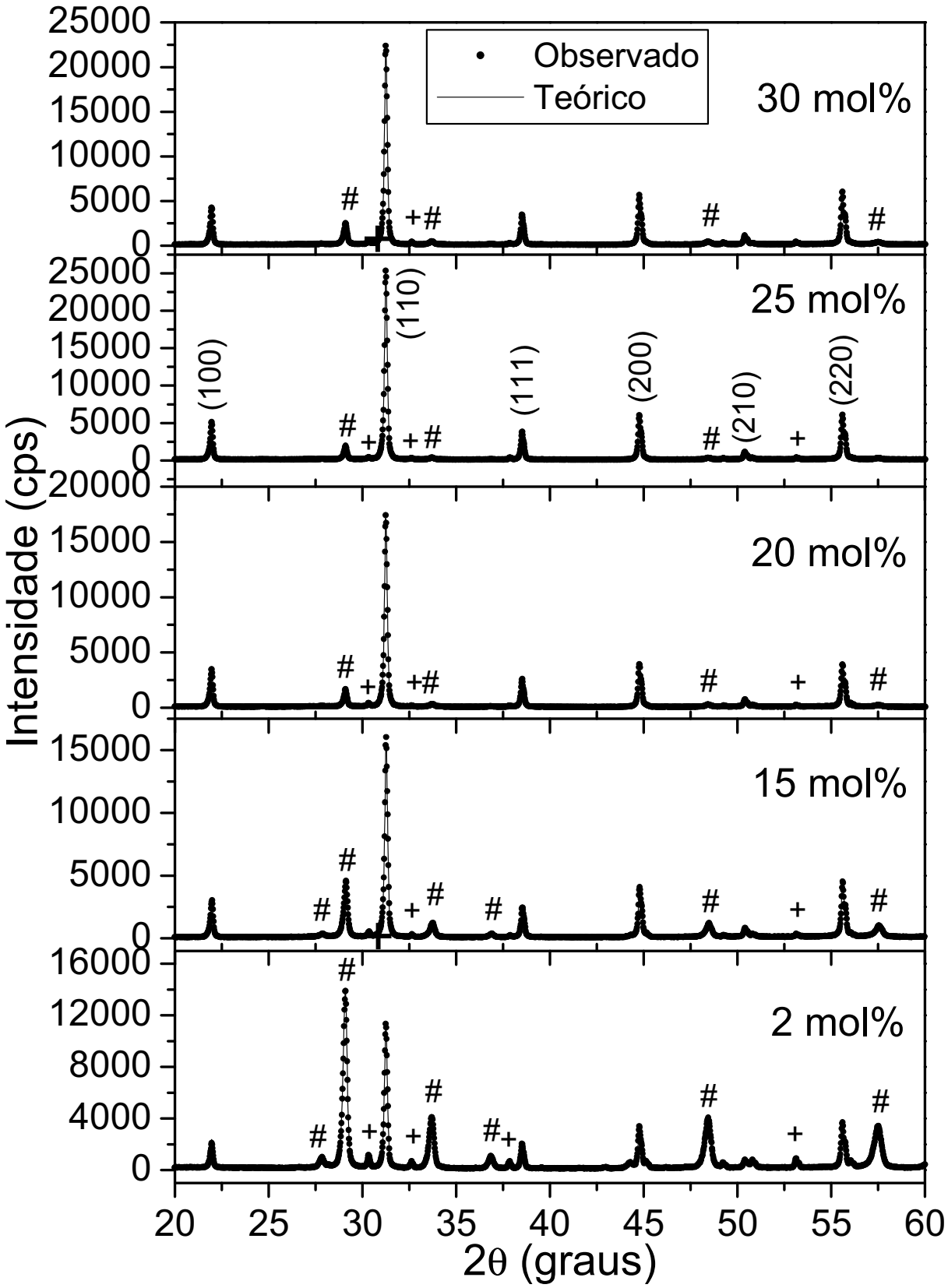

Figura 15: Difratogramas de raios-X dos pós calcinados de PMN em função de diferentes excessos de MgO (mol%). Em cada amostra foi usado um excesso de 10 mol% de PbO. Os índices (hkl) referem-se ao PMN, (+) PbO e (#) $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$.

Os detalhes da evolução das fases observadas na Figura 15 foram revelados pelos refinamentos dos difratogramas pelo método de Rietveld para as diferentes amostras. A Tabela 2 resume os parâmetros dos pós de PMN obtidos a partir dos refinamentos dos difratogramas apresentados na Figura 15.

Tabela 2: Parâmetros obtidos dos refinamentos dos difratogramas dos pós calcinados de PMN.

Excesso MgO (mol%)	Fases cristalinas	Fases (%)	Parâmetro de rede (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
2	PMN	36,0	a=b=c=4,045(4)	12,5	6,4	3,8
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	58,0	a=b=c=10,625(16)			
	PbO	6,0	a=5,890(20);b=5,487(4);c=4,752(22)			
15	PMN	70	a=b=c=4,044(4)	10,1	6,3	2,5
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	26,5	a=b=c=10,622(25)			
	PbO	3,5	a= 5,893(6); b=5,489(5); c=4,753(5)			
20	PMN	90	a=b=c=4,045(30)	9,9	6,9	2,2
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	7,5	a=b=c=10,630(9)			
	PbO	2,5	a=5,888(5);b=5,486(5); c= 4,750(30)			
25	PMN	92	a=b=c=4,048(25)	10,0	6,2	2,5
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	5,4	a=b=c=10,632(9)			
	PbO	2,6	a=5,889(5); b=5,488(5); c=4,750(30)			
30	PMN	87,0	a=b=c=4,046(25)	10,1	6,4	2,5
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	9,0	a=b=c=10,633(7)			
	PbO	4,0	a=5,891(5); b=5,487(5); c=4,751(4)			

Os refinamentos foram realizados considerando uma estrutura cúbica para o PMN com grupo espacial Pm3m e como valores iniciais para os parâmetros de rede foram adotados como valores da literatura[77]. Para a fase pirocloro foi considerada uma estrutura cúbica e grupo espacial Fd-3mz e para a fase PbO uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial Cmma. Todos os parâmetros de rede calculados concordam com os valores relatados na literatura. Como observado na Tabela 2, o pó preparado com um excesso de 2 mol% de MgO apresenta uma considerável quantidade de fases secundárias, 58,0% da fase pirocloro $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$ e 6,0% da fase PbO, contra 36% da fase PMN. Quando o excesso de MgO aumenta, o percentual da fase pirocloro e PbO decrescem para os percentuais mínimos de 5,4% e 2,6%, respectivamente, observado para a amostra com um excesso de 25

mol% de MgO, enquanto o percentual da fase PMN atinge o valor máximo de 92%. Para a amostra com um excesso de 30 mol% de MgO o percentual da fase PMN cai para 87,0% enquanto as fases $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$ e PbO aumentam para os percentuais de 9,0% e 4,0%, respectivamente. Este resultado indica que o excesso de 25 mol% produz o maior percentual da fase PMN e o menor da fase pirocloro.

Um estudo pormenorizado da síntese de pós precursores foi realizado neste trabalho para a composição PMN-35PT, posto a importância desta composição no sistema PMN-PT. A Figura 16 apresenta os difratogramas de raios-X dos pós da amostra PMN-35PT, preparados via MPO para diferentes excessos de MgO e calcinados a 700^{o}C por 5 horas. As condições detalhadas de preparação destes pós foram descritas na seção 5. Usando os diferentes difratogramas da Figura 16, refinamentos pelo método de Rietveld foram realizados para estudar a estrutura das diferentes amostras.

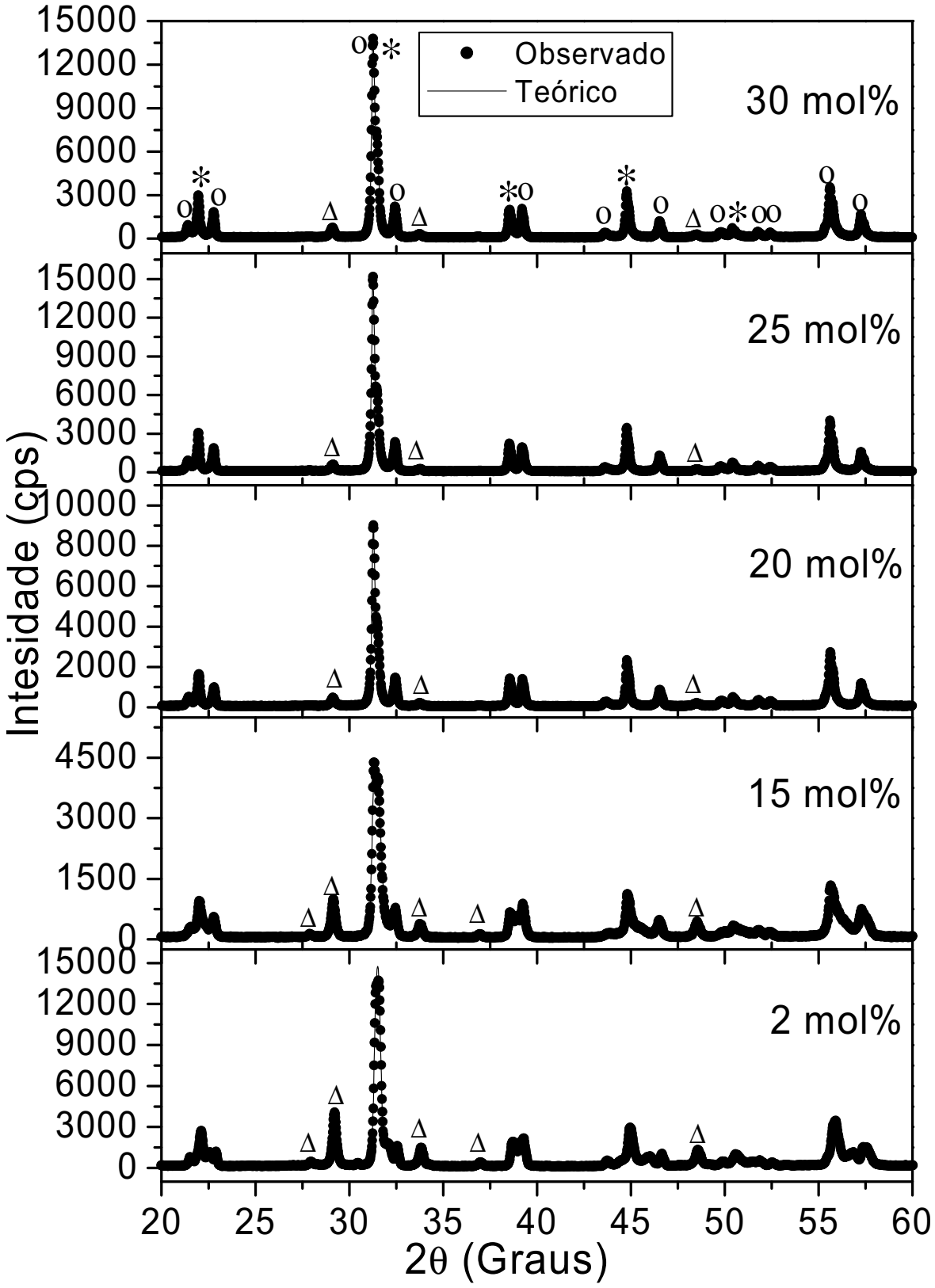

Figura 16: Difratogramas de raios-X dos pós calcinados de PMN-35PT em função do excesso de MgO. (a) 2 mol%, (b) 15 mol%, (c) 20 mol%, (d) 25 mol% e (e) 30 mol% em excesso. (⋆) PMN, (o) PT e (Δ) $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$.

A Tabela 3 apresenta somente para as amostras com 20 mol%, 25 mol% e 30 mol% de excesso de MgO os principais parâmetros obtidos a partir dos refinamentos dos difratogramas de raios-X dos pós de PMN-35PT via MPO.

Tabela 3: Parâmetros obtidos dos refinamentos dos difratogramas dos pós calcinados de PMN-35PT.

Excesso MgO (mol%)	Fases	Quantificação (%)	Parâmetros de rede (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
20	PMN-PT	8,0	a=b=3,939(7); c=4,066(15)	12,6	7,4	2,9
	PMN	56,0	a=b=c=4,045(5)			
	$PbTiO_3$	31,0	a=b=3,901(10); c=4,141(20)			
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	5,0	a=b=c=10,636 (11)			
25	PMN-PT	18,0	a=b=3,956(9); c=4,067(14)	13,2	6,7	3,8
	PMN	52,0	a=b=c=4,044(5)			
	$PbTiO_3$	27,0	a=b=3,900(9); c=4,141(20)			
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	3,0	a=b=c=10,616(4)			
30	PMN-PT	54,5	a=b=3,963(12);c=4,02(27)	18,7	8,8	4,5
	PMN	27,5	a=b=c=4,043(8)			
	$PbTiO_3$	15,5	a=b=3,901(12); c=4,143(25)			
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	2,5	a=b=c=10,640(14)			

No difratograma da Figura 16, referente a amostra com 2 mol% de excesso de MgO, observou-se a coexistência das fases PMN, $PbTiO_3$, $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$ e PbO. Observa-se qualitativamente que o aumento do excesso de MgO provoca uma redução na quantidade da fase $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$. Com base nos dados da Tabela 3 verifica-se que o percentual desta fase cai de 5,0% para 2,5% quando o excesso de MgO aumenta de 20 mol% para 30 mol%. No mesmo intervalo, o percentual da fase PMN-PT aumenta de 8,0% para 54,5%, enquanto para a fase PMN o percentual reduz de 56,0% para 27,5% e de 31,0% para 15,5% para a fase $PbTiO_3$. Embora nestes pós não se observou a eliminação de fases secundárias houve um favorecimento explícito da cristalização da fase PMN-PT. O resultado aqui obtido reforça a dificuldade em preparar pós homogêneos de PMN-PT.

6.2. Caracterização da estrutura das cerâmicas de PMN

Nesta seção, os resultados dos estudos da estrutura de cerâmicas de PMN, preparadas partindo-se dos pós calcinados a 700^{o}C/3h via MO e MPO, são apresentados em termos das caracterizações de difração de raios-X e dos refinamentos realizados. Os refinamentos foram realizados considerando a fase cúbica do PMN com grupo espacial Pm3m[77]. O valor obtido do χ^2 em torno de 3,6 é um indicativo do bom refinamento realizado para ambos os difratogramas.

A Figura 17 ilustra os difratogramas de raios-X das amostras cerâmicas de PMN preparadas via MO e MPO. Além da fase PMN (JCPDS 27-1199), cujos picos foram indexados pelos planos (hkl), observou-se também a presença da fase PbO (JCPDF 05-0570) nos difratogramas de ambas as amostras, possivelmente resultado do excesso de chumbo acrescentado para compensar perdas durante a sinterização. Uma avaliação qualitativa da intensidade do pico (110) na Figura 17 indica que possivelmente a cristalização da cerâmica de PMN preparada via MPO é mais efetiva do que a cerâmica preparada via MO. A qualidade dos ajustes é dado pela diferença entre os difratogramas observado e calculado, na parte inferior das figuras.

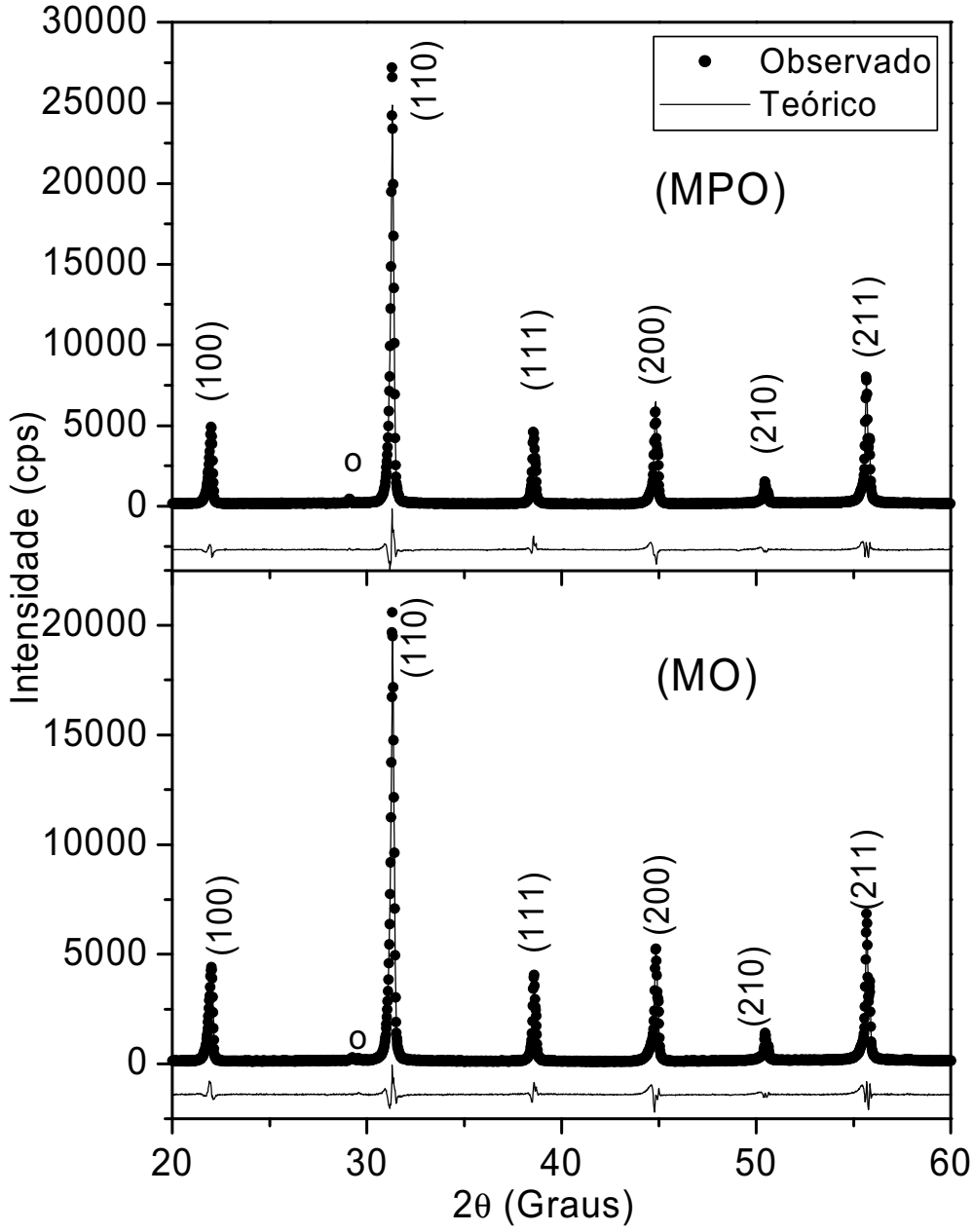

Figura 17: Difratogramas de raios-X das cerâmicas de PMN, obtidas via MO e MPO, e sinterizadas a 1250^{o}C/4h. Na figura observa-se também a presença da fase PbO (O).

Os principais parâmetros obtidos a partir dos refinamentos das estruturas de ambas as cerâmicas foram resumidos na Tabela 4. Os parâmetros de rede calculados concordam com os valores reportados na literatura para cerâmicas de PMN preparadas a partir de outros processos. Segundo os resultados apresentados na Tabela 4 o percentual da fase perovskita é essencialmente o mesmo, 99,7% para a amostra PMN (MO) e 99,6% para amostra PMN (MPO). Valores experimentais

obtidos para as densidades das amostras correspondem a 95% e 92% dos valores obtidos teoricamente para as cerâmicas de PMN (MPO) e PMN (MO), respectivamente.

Tabela 4: Parâmetros estruturais das cerâmicas de PMN preparadas pelo MPO e MO.

Amostra	Fase (%)	Parâmetro a=b=c(Å)	$\alpha=\gamma=\beta$ (^{o})	Densidade C.U. (g/cm^3)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
PMN (MO)	99,7	4,0434(4)	90	8,149	13,2	6,6	3,9
PMN (MPO)	99,6	4,0441(4)	90	8,145	12,0	6,2	3,6

Segundo Guha[27], pequenos excessos de MgO e/ou PbO permitem que o MgO em excesso dissolva-se na estrutura do PMN, enquanto maiores proporções permanecem como uma fase secundária nas fronteiras dos grãos. Em outros casos, tem-se observado que a sinterização do PMN é favorecida por meio do excesso de MgO e PbO, aumentado a densidade das cerâmicas[78]. No presente caso, a fase PbO remanescente pode ser controlada reduzindo-se o excesso introduzido em uma das etapas da preparação. Ademais, adiante será possível verificar que o PbO remanescente não interfere decisivamente nas propriedades dielétricas das cerâmicas aqui estudadas.

Um estudo em função da temperatura de sinterização também foi realizado sobre a cerâmica de PMN obtida via MPO. A Figura 18 apresenta os difratogramas referente a síntese de cerâmicas de PMN (MPO) em função da temperatura de sinterização. Todos os experimentos foram realizados considerando fixos os excessos de MgO e PbO em 25 mol% e 10 mol%, respectivamente. Para o difratograma da cerâmica sinterizada a 950℃ por 4 horas, observa-se a presença da fase PMN em coexistência com a fase pirocloro $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$. Observa-se também que a fase pirocloro diminui com o aumento da temperatura de sinterização. Porém, dois aspectos importantes são observados nesta figura: a

ausência de fases secundárias no difratograma da amostra sinterizada a 1250℃ por 4 horas, pelo menos em quantidades perceptíveis, e o acréscimo abrupto da fase pirocloro na cerâmica sinterizada a 1200℃ por 4 ho ras.

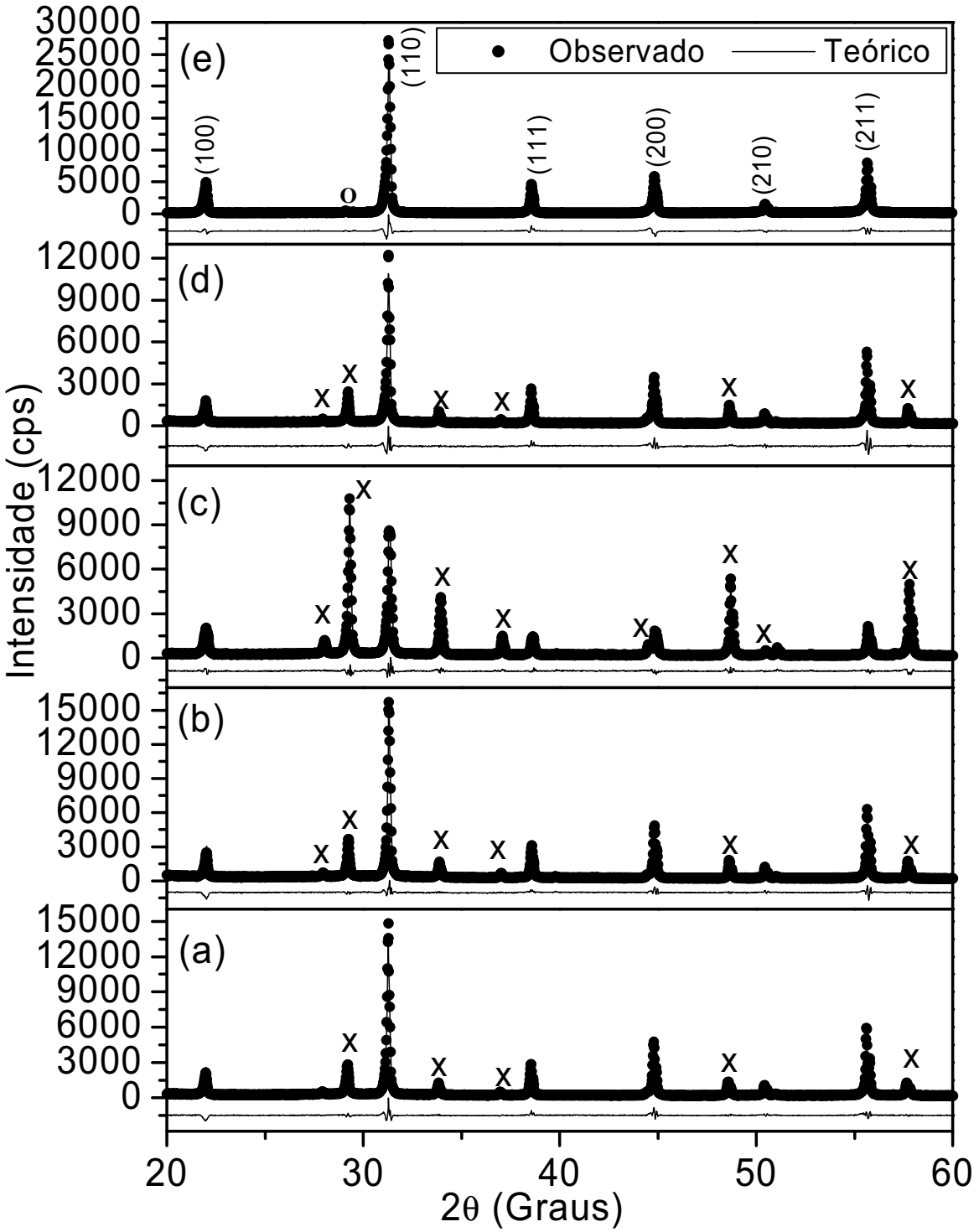

Figura 18: Difratogramas de raios-X das cerâmicas de PMN (MPO) sinterizadas a 950°C/4h (a), 1050°C/4h (b), 1150°C/4h (c) e 1200°C/4h (d) e 1250°C/4h (e). Os índices (hkl) referem-se a fase PMN e o símbolo (x) a fase $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$ e (o) PbO.

A Tabela 5 resume alguns parâmetros estruturais obtidos a partir dos refinamentos dos difratogramas de raios-X das diferentes amostras de PMN sinterizadas para diferentes temperaturas.

Tabela 5: Parâmetros das cerâmicas de PMN sob diferentes temperaturas de sinterização.

Condições de sinterização	Fases	Quantificação (%)	Parâmetro de rede (Å)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2
1250℃/4h	PMN	99,6	4,044(4)	12,0	6,2	3,6
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	0,4	10,582(5)			
1200℃/4h	PMN	89,0	4,043(4)	17,6	8,5	4,2
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	11,0	10,584(19)			
1150℃/4h	PMN	71,5	4,044(5)	10,0	6,1	2,6
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	28,5	10,583(8)			
1050℃/4h	PMN	87,0	4,044(27)	12,5	6,7	3,4
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	13,0	10,590(14)			
950℃/4h	PMN	88,0	4,044(25)	13,4	7,2	3,4
	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$	12,0	10,593(21)			

A evolução precisa da quantidade da fase PMN nas cerâmicas, em função da temperatura de sinterização, pode ser acompanhada na Tabela 5. Embora não haja uma diferença significativa no percentual de fases perovskita com o aumento da temperatura de sinterização, de 88,0% para 950^{o}C contra 89% para 1200^{o}C, verifica-se que com temperatura mais alta é possível chegar mais próximo do esperado: 99,6% para a cerâmica sinterizada a 1250^{o}C. Ainda que as diferentes amostras tenham densidades próximas, controlar a cristalização da fase pirocloro para essas temperaturas é um processo mais complexo, uma vez que segundo a literatura essa fase deve predominar até a temperatura em tono de 900^{o}C[15]. A queda no percentual da fase PMN na amostra sinterizada a 1150ºC, possivelmente está associada ao controle da atmosfera durante a sinterização, visto que as condições experimentais foram as mesmas em todos os ensaios.

6.3. Caracterização da estrutura das cerâmicas de PMN-PT

Um estudo comparativo da estrutura das cerâmicas PMN-35PT, preparadas com pós precursores obtidos via MO e MPO, foi realizado usando a técnica de difração de raios-X. A Figura 19 apresenta o difratograma de raios-X das duas amostras cerâmicas PMN-35PT investigadas neste estudo. Nesta figura, os pontos referem-se aos dados observados e as linhas aos dados teóricos obtidos a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Os refinamentos foram realizados considerando a fase tetragonal com grupo espacial P4mm do PMN-35PT, tomando como valores iniciais alguns parâmetros relatados a literatura[10, 79]. Os valores de χ^2 obtidos para os refinamentos foram 3,29 (MO) e 3,21 (MPO). No entanto, a literatura descreve a coexistência entre as fases monoclínica e tetragonal para esta composição[10,79] e, os valores de χ^2 obtidos dos refinamentos considerando a coexistência dessas fases de 2,35 (MO) e 2,89 (MPO) realçam esse fato. Em ambos os difratogramas observam-se claramente a presença da fase $65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$35PbTiO_3$ (PMN-35PT), sem a presença de fases secundárias. Com base nos refinamentos realizados, os parâmetros de rede obtidos para o PMN-35PT (MO) foram a = 3,998Å e c = 4,050Å e para a cerâmica preparada via MPO foram a = 3,997Å e c = 4,046Å. Como observado, a rota utilizada para a obtenção das cerâmicas não afeta a estrutura da célula unitária da cerâmica PMN-35PT. Como não há indícios da formação de fases secundárias nos difratogramas da Figura 19, conclui-se que houve a formação integral da fase PMN-35PT.

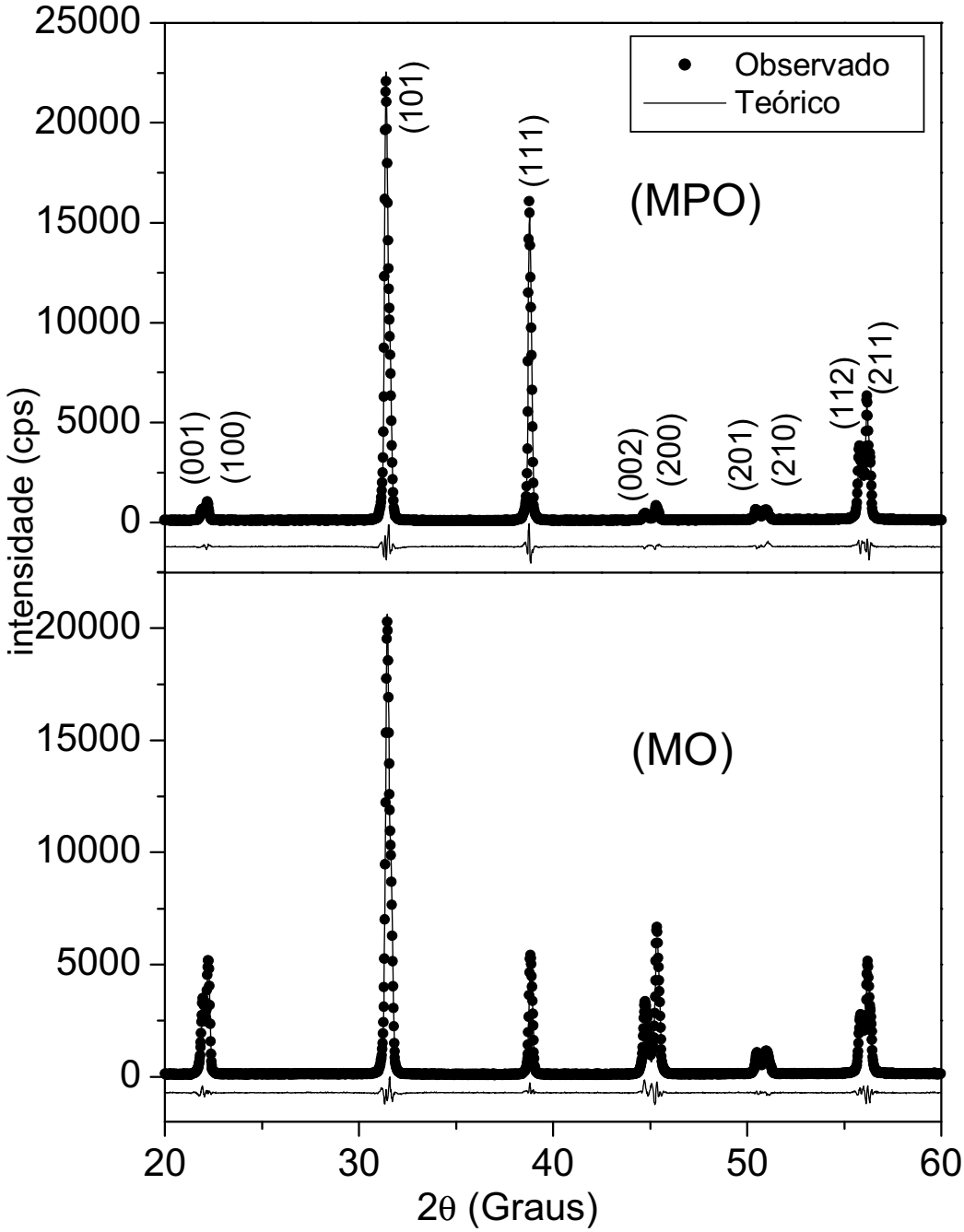

Figura 19: Difratogramas das cerâmicas de PMN-35PT, preparadas via MO e MPO. As cerâmicas foram sinterizadas a 1250^{o}C/4h.

As Tabela 6 e Tabela 7 relatam os parâmetros determinados pelo método de Rietveld obtidos dos difratogramas das cerâmicas de PMN-35PT considerando a coexistência das fases monoclínica e tetragonal.

Tabela 6: Parâmetros estruturais da cerâmica de PMN-35PT preparada pelo MPO.

	Fase Tetragonal (grupo espacial P4mm) *a*=b=3,997(4)Å, *c*= 4,046(12)Å				Fase Monoclínica (grupo espacial Pm) *a*= 4,026(9)Å, *b*=4,001(6), *c*= 4,052(9)Å e β= 90,60(20)°			
R_{wp} = 9,40%, R_{exp} = 5,53% e χ^2 = 2,89								
	x_T	y_T	z_T	U(Å^2)	x_M	y_M	z_M	U(Å^2)
Pb^{2+}	0,000	0,000	0,003(21)	U_{11}=31,59(18) U_{22}=31,59 U_{33}=31,59	0,028(11)	0,000	0,025(28)	U_{11}=80,0(7) U_{22}=79,96 U_{33}=79,96
Ti^{4+}/	0,500	0,500	0,571(8)	Uiso=9,0(10)	0,490(5)	0,500	0,539(12)	Uiso=45,0(5)
Nb^{5+}	0,500	0,500	0,418(15)	Uiso=68,7(4)	0,488(5)	0,500	0,542(9)	Uiso=46,9(21)
Mg^{2+}	0,500	0,500	0,570(12)	Uiso=9,0(25)	0,493(6)	0,500	0,537(13)	Uiso=39,0(13)
O_I^{2-}	0,500	0,500	0,156(5)	Uiso=8,94(7)	0,496(6)	0,500	0,059(19)	Uiso=67,0(7)
O_{II}^{2-}	0,500	0,000	0,553(6)	Uiso=9,0(7)	0,505(5)	0,000	0,565(10)	Uiso=29,0(4)
Razão	67,0 mol% (Tetragonal)				33,0 mol% (Monoclínica)			

Tabela 7: Parâmetros estruturais da cerâmica PMN-35PT preparada pelo MO.

	Fase Tetragonal (grupo espacial P4mm) *a*=b=3,998(9)Å, *c*= 4,050(7)Å				Fase Monoclínica (grupo espacial Pm) *a*= 4,014(30)Å, *b*=4,00(0), *c*= 4,043(0)Å e β= 89,9(6)°			
R_{wp} = 7,3%, R_{exp} = 4,75% e χ^2 = 2,35								
	x_T	y_T	z_T	U(Å^2)	x_M	y_M	z_M	U(Å^2)
Pb^{2+}	0,000	0,000	0,038(9)	U_{11}=9,0(7) U_{22}=9,0 U_{33}=9,0	0,008(8)	0,000	-0,025(24)	U_{11}=74,8(4) U_{22}=74,8 U_{33}=74,8
Ti^{4+}	0,500	0,500	0,510(35)	Uiso=30,59(5)	0,435(4)	0,500	0,583(9)	Uiso=27,5(13)
Nb^{5+}	0,500	0,500	0,551(23)	Uiso=77,69(4)	0,380(35)	0,500	0,626(8)	Uiso=40,2(9)
Mg^{2+}	0,500	0,500	0,511(4)	Uiso=32,33(6)	0,475(5)	0,500	0,562(11)	Uiso=27,7(34)
O_I^{2-}	0,500	0,500	0,046(6)	Uiso=52,87(15)	0,581(37)	0,500	0,021(19)	Uiso=8,12(22)
O_{II}^{2-}	0,500	0,000	0,608(5)	Uiso=63,10(17)	0,619(27)	0,000	0,501(9)	Uiso=2,64(45)
Razão	43,0 mol% (Tetragonal)				57,0 mol% (Monoclínica)			

Neste trabalho, também foram preparadas via MPO as cerâmicas PMN-33PT e PMN-37PT. A Figura 20 ilustra os difratogramas de raios-X obtidos para essas composições cerâmicas. Para o refinamento da composição PMN-33PT considerou-se duas situações: coexistência das fases romboédrica (grupo espacial R3m) mais a fase monoclínica (grupo espacial Pm) e monoclínica mais a fase tetragonal (grupo espacial P4mm). Para a composição PMN-37PT considerou-se a fase tetragonal (grupo espacial P4mm). O valor de χ^2 obtido para a composição PMN-33PT levando em conta a coexistência das fases romboédrica e monoclínica (R + M) foi de 2,96 contra 3,98 das fases monoclínica e tetragonal (M + T). Para a composição PMN-37PT o valor de χ^2 foi de 3,29. Para efeito de comparação, nesta figura foi incluído o difratograma da composição cerâmica PMN-35PT. Nessa figura,

os picos referentes a fase PMN-PT foram indexados pelos planos (hkl). Exceto para a cerâmica PMN-35PT, para as demais composições os resultados indicam a coexistência das fases PMN-PT e $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$. Com base nos refinamentos Rietveld, os parâmetros de rede da fase monoclínica obtidos para a composição PMN-33PT foram a = 4,047Å, b = 4,004Å e c = 4,040Å e para a fase tetragonal da composição PMN-37PT foram a = b = 3,998Å e c = 4,040Å. Os parâmetros de célula unitária obtidos para estas composições corroboram com os resultados relatados por Noheda e colaboradores[10].

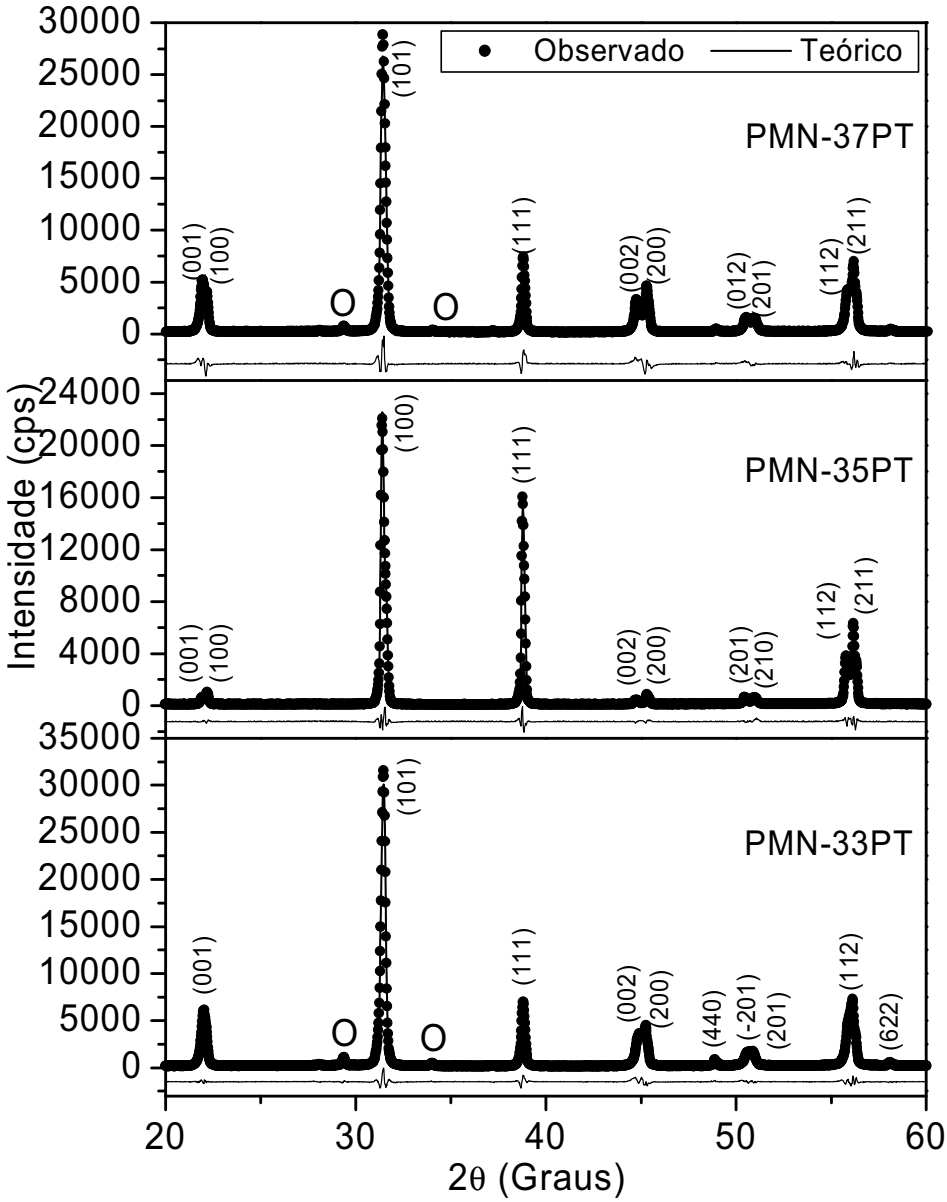

Figura 20: Difratogramas de raios-X das cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT sinterizadas a 1250°C/4h via MPO. Na figura foi identificada também a fase $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$ (O).

As Tabela 8 e Tabela 9 relatam os parâmetros determinados pelo método de Rietveld obtidos dos difratogramas da cerâmica de PMN-33PT considerando a coexistência das fases monoclínica e tetragonal e da cerâmica PMN-37PT, refinando parâmetros da fase tetragonal.

Tabela 8: Parâmetros estruturais da cerâmica de PMN-33PT preparada pelo MPO.

	Fase Romboédrica (grupo espacial R3m) a=b=5,683(13)Å, c= 6,959(12)Å, β= 120°				Fase Monoclínica (grupo espacial Pm) a= 4,047(26)Å, b=0,004(12), c= 4.040(13)Å e β= 90,20(13)°			
R_{wp} = 7,30%, R_{exp} = 4,25% e χ^2 = 2,96								
	x_R	y_R	z_R	U(Å^2)	x_M	y_M	z_M	U(Å^2)
Pb^{2+}	0,000	0,000	-0,266(9)	U_{11}=76,6(8) U_{22}=76,61 U_{33}=76,61	-0,0682(9)	0,000	-0,046(4)	U_{11}=26,08(11) U_{22}=26,08 U_{33}=26,08
Ti^{4+}	0,424(10)	0,551(10)	0,855(19)	Uiso=9,0(11)	0,438(6)	0,500	0,508(11)	Uiso=8,7(4)
Nb^{5+}	0,401(5)	0,485(31)	0,855(19)	Uiso=8,45(5)	0,562(12)	0,500	0,446(25)	Uiso=3,13(16)
Mg^{2+}	0,591(28)	0,413(26)	0,520(13)	Uiso=7,9(9)	0,529(32)	0,500	0,461(5)	Uiso=2,6(11)
O_I^{2-}	-4,506(15)	-0,875(10)	0,493(9)	Uiso=8,77(47)	0,456(24)	0.000	0,957(5)	Uiso=6,8(6)
O_{II}^{2-}	0,491(13)	0,517(13)	0,035(4)	Uiso=9,00(31)	0,477(28)	0,500	-0,024(8)	Uiso=9,0(4)
O_{III}^{2-}	-0,038(14)	1,214(10)	0,717(6)	Uiso=7,13(28)	-0,043(31)	0,500	0,444(5)	Uiso=9,0(6)
Razão		41,0 mol% (Romboédrica)				58,0 mol% (Monoclínica)		
		1 mol% ($Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$)						

Tabela 9: Parâmetros estruturais da cerâmica de PMN-37PT preparada via MPO.

	Fase Tetragonal (grupo espacial P4mm) a=b=3,998(9)Å, c= 4,040(14)Å			
R_{wp} = 10,15%, R_{exp} = 5,60% e χ^2 = 3,29				
	x_T	y_T	z_T	U(Å^2)
Pb^{2+}	0,000	0,000	0,075(32)	U_{11}=1,98(5) U_{22}=1,98 U_{33}=1,98
Ti^{4+}	0,500	0,500	0,557(15)	Uiso=2,40(5)
Nb^{5+}	0,500	0,500	0,557(12)	Uiso=1,34(25)
Mg^{2+}	0,500	0,500	0,553(19)	Uiso=17,0(4)
O_I^{2-}	0,500	0,500	0,047(17)	Uiso=2,50(7)
O_{II}^{2-}	0,500	0,000	0,544(18)	Uiso=6,3(7)
Razão	99 mol% (Tetragonal)		1 mol% ($Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$)	

6.4. Estudo da microestrutura das cerâmicas

Nesta seção são apresentados os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) realizados nas cerâmicas de PMN e PMN-35PT, preparadas via MO e MPO. As micrografias foram obtidas a partir das fraturas provocadas nas cerâmicas. Também são apresentados resultados de microscopia ótica de ensaios realizados para a síntese das cerâmicas PMN-33PT e PMN-37PT.

A Figura 21 apresenta as micrografias de MEV das cerâmicas de PMN preparada via MO e MPO, sinterizadas a 1250°C/4h. A cerâmica PMN (MO) apresenta uma densa microestrutura com uma ampla distribuição no tamanho dos grãos. Pelo método de interseção linear[80] obteve-se o tamanho médio de grão de 10μm para a cerâmica de PMN (MO).

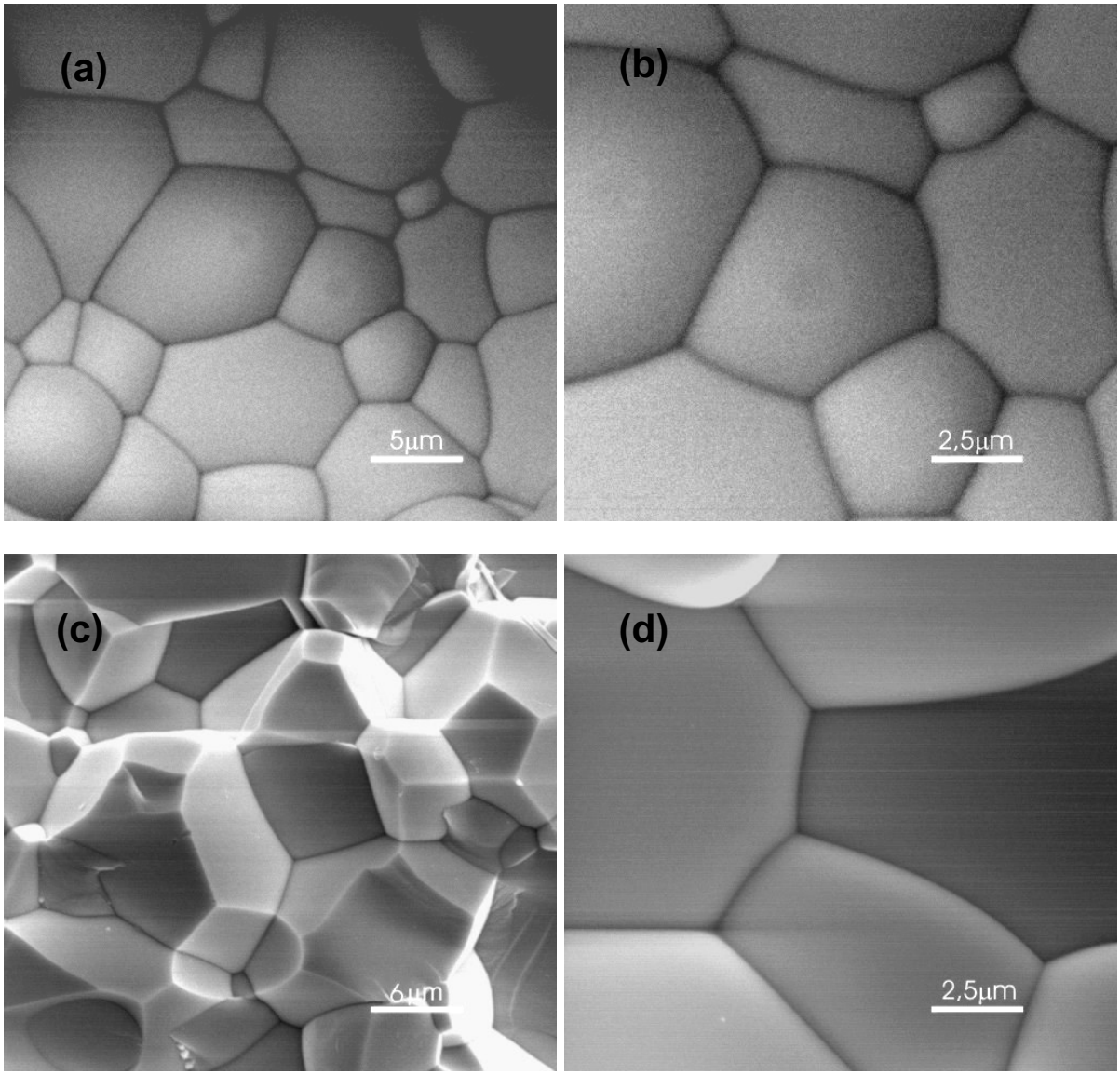

Figura 21: (a) e (b) micrografia de MEV da cerâmica PMN (MO); (c) e (d) micrografia de MEV da cerâmica PMN (MPO). Sinterizadas a 1250°C/4h. Aumento: 3000x e 10000x.

Observa-se na Figura 21 que as microestruturas das cerâmicas consistem de grãos bem definidos e sem a presença de fases segregadas entre os grãos. O fato de não se observar estruturas entre os grãos, provavelmente oriundas dos excessos

de MgO e PbO que foram introduzidos durante a preparação, sugere uma completa reação para a formação da fase PMN e que a fase PbO detectada previamente nas análises de difração de raios-X esteja localizada na superfície das cerâmicas.

A Figura 21 (parte inferior) também apresenta as micrografias de MEV da cerâmica de PMN preparada via MPO. Na micrografia da esquerda observa-se claramente uma microestrutura típica de uma fratura em cerâmicas de PMN, enquanto a micrografia da direita detalha os contornos de grãos, mostrando que para esta amostra cerâmica também não há fases segregadas entre os grãos. Embora esta cerâmica apresente uma distribuição de grãos, o tamanho médio dos grãos foi estimado em 11μm para a cerâmica de PMN preparada via MPO. Comparando-se os resultados apresentados na Figura 21, conclui-se que o uso de diferentes rotas para a obtenção das cerâmicas não influenciou decisivamente no tamanho de grãos, pois ambas as cerâmicas apresentaram tamanhos de grãos equivalentes. Por outro lado, observa-se uma diferença na conformação dos grãos. Essa diferença pode ser atribuída ao fato que pós precursores mais finos favorecem a compactação resultando em uma microestrutura mais densa.

A Figura 22 apresenta as micrografias de MEV das cerâmicas de PMN-35PT preparada via MO e MPO. A cerâmica obtida via MO, Figura 22 (a) e Figura 22 (b), apresenta uma microestrutura densa com tamanho de grãos estimado em 7,4μm. As partes (c) e (d) da Figura 22 ilustra as micrografias de MEV da cerâmica de PMN-35PT preparada via MPO. Para esta cerâmica também verifica-se uma microestrutura densa, análoga a microestrutura da cerâmica preparada via MO. O tamanho de grãos estimado para esta cerâmica foi de 7,8μm.

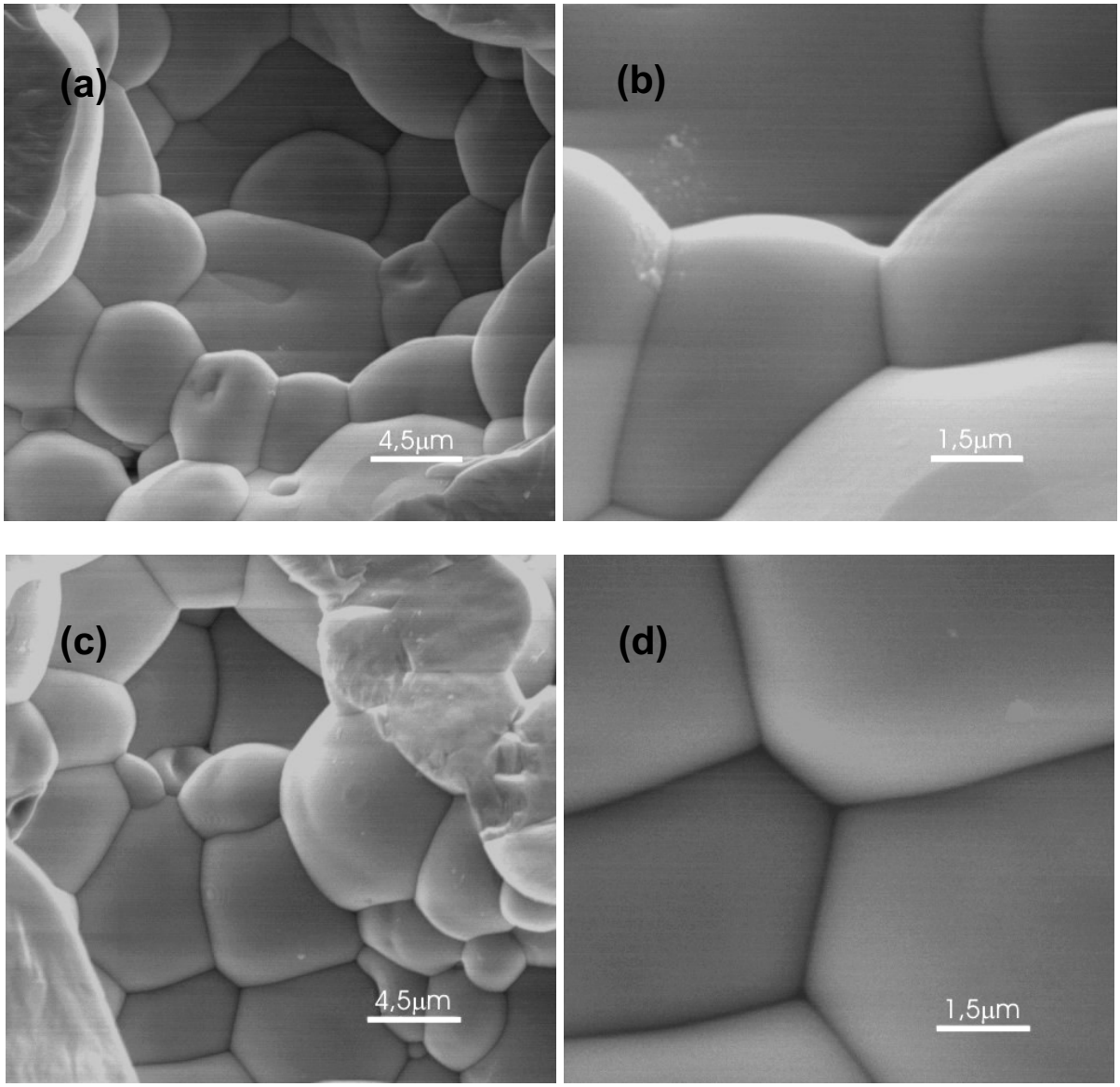

Figura 22: (a) e (b) micrografia de MEV da cerâmica PMN-35PT (MO); (c) e (d) micrografia de MEV da cerâmica PMN-35PT (MPO). Sinterizadas a 1250^{o}C/4h. Aumento: 3000x e 10000x.

Com base nos resultados acima, vê-se que a microestrutura das cerâmicas de PMN-35PT obedece a um padrão similar. Os tamanhos de grãos estimados para as duas cerâmicas são essencialmente os mesmos. Portanto, para as cerâmicas de PMN-35PT não se observou mudanças na microestrutura em função da rota usada para a preparação das cerâmicas.

Ao longo deste trabalho foi relatado que cerâmicas de PMN e PMN-PT são obtidas a partir de um rigoroso controle estequiométrico, além do controle da atmosfera durante a sinterização. Entre os diversos procedimentos adotados para a

síntese das cerâmicas, observou-se uma condição atípica durante a sinterização das cerâmicas PMN-33PT e PMN-37PT, preparadas pelo MPO: a formação de cristais da ordem de 300 μm no lugar das esperadas cerâmicas. Estes cristais foram revelados imediatamente após a sinterização.

A Figura 23 e Figura 24 ilustram fotografias selecionadas de monocristais de PMN-33PT e PMN-37PT, respectivamente, obtidas em um microscópio ótico. Não foi possível realizar um estudo detalhado da estrutura desses monocristais, mas foi possível sugerir a razão da formação destes cristais.

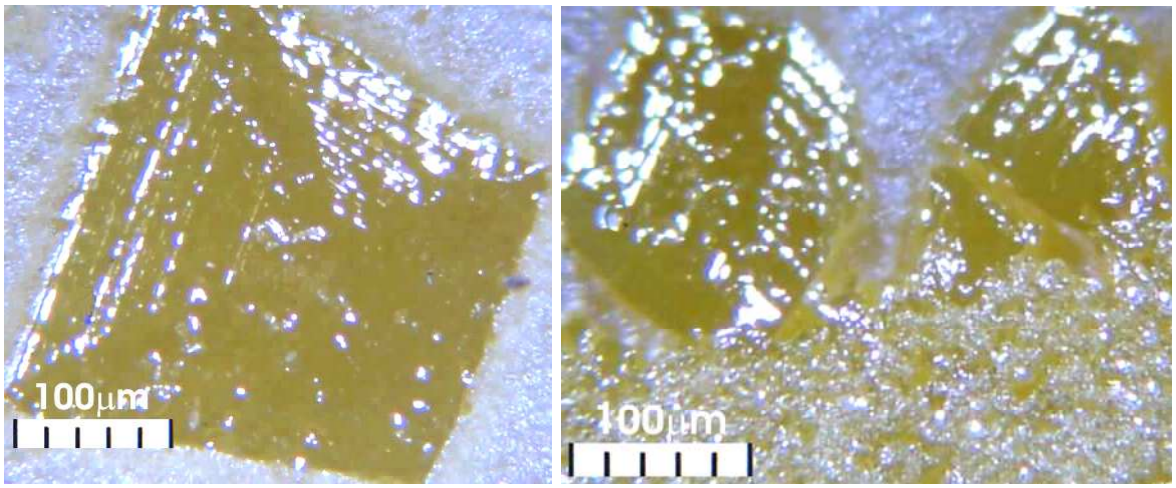

Figura 23: Microscopia ótica dos monocristais formados durante a sinterização de cerâmicas de PMN-33PT.

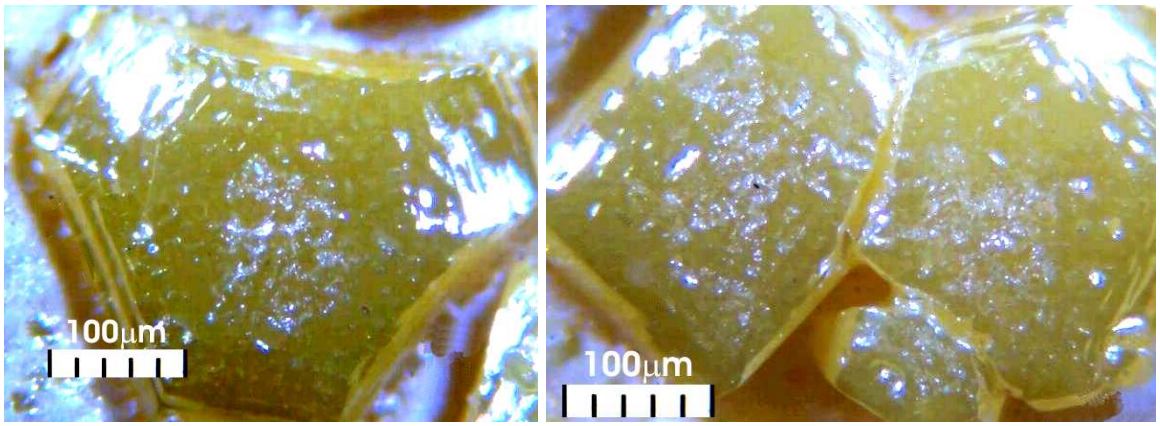

Figura 24: Microscopia ótica dos monocristais formados durante a sinterização de cerâmicas de PMN-37PT.

No caso especifico das amostras PMN-33PT e PMN-37PT, preparadas inicialmente, constatou-se uma falha na vedação dos cadinhos de alumina para a sinterização das cerâmicas. Estes cadinhos são selados com as amostras verdes e pós de PMN-PT com excessos de PbO visando criar uma atmosfera rica em Pb para controlar a volatilização do Pb nas cerâmicas. A falha na vedação provavelmente gerou um fluxo de PbO para fora do cadinho durante a sinterização. Então, o fluxo de vapor de PbO criou condições ideais para o crescimento dos monocristais observados. Ao repetir o processo, com uma criteriosa vedação, não mais se observou a formação dos monocristais. Este resultado ilustra a necessidade de um rígido controle que se deve impor sobre a síntese de cerâmicas de PMN-PT, além daqueles que constituem o tema central deste trabalho.

6.5. Caracterização ferroelétrica das cerâmicas

As caracterizações ferroelétricas foram realizadas nas cerâmicas de PMN e PMN-PT e serão apresentadas nesta seção para algumas amostras selecionadas.

A Figura 25 ilustra o ciclo de histerese ferroelétrica para a cerâmica de PMN, preparada via MPO. Esta histerese (*slim loop*), obtida a frequência de 60Hz na temperatura ambiente, é uma característica de uma medida realizada em um relaxor a temperaturas acima da transição ferroelétrico-paraelétrico do material[81]. Considerando que a temperatura de Curie do PMN está em torno de -17℃, fica claro que a histerese observada na Figura 25, embora coletada no estado paraelétrico, a amostra mantém características do estado ferroelétrico devido a existência de regiões polares, da ordem de nanômetros, responsáveis pela característica relaxora do PMN[82].

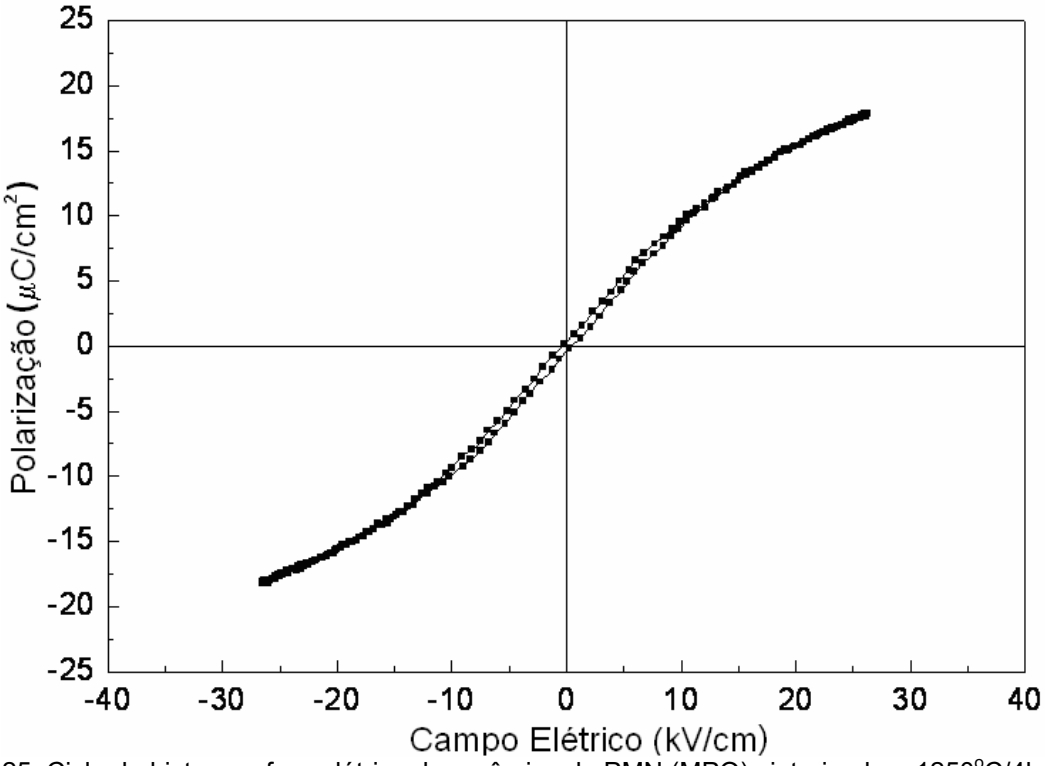

Figura 25: Ciclo de histerese ferroelétrica da cerâmica de PMN (MPO) sinterizada a 1250^{o}C/4h.

A Figura 26 compara os ciclos de histereses ferroelétricas para as cerâmicas de PMN-35PT, obtidas via MO e MPO. Os ciclos de histerese da Figura 26 foram coletados a temperatura ambiente para a frequência de 60Hz.

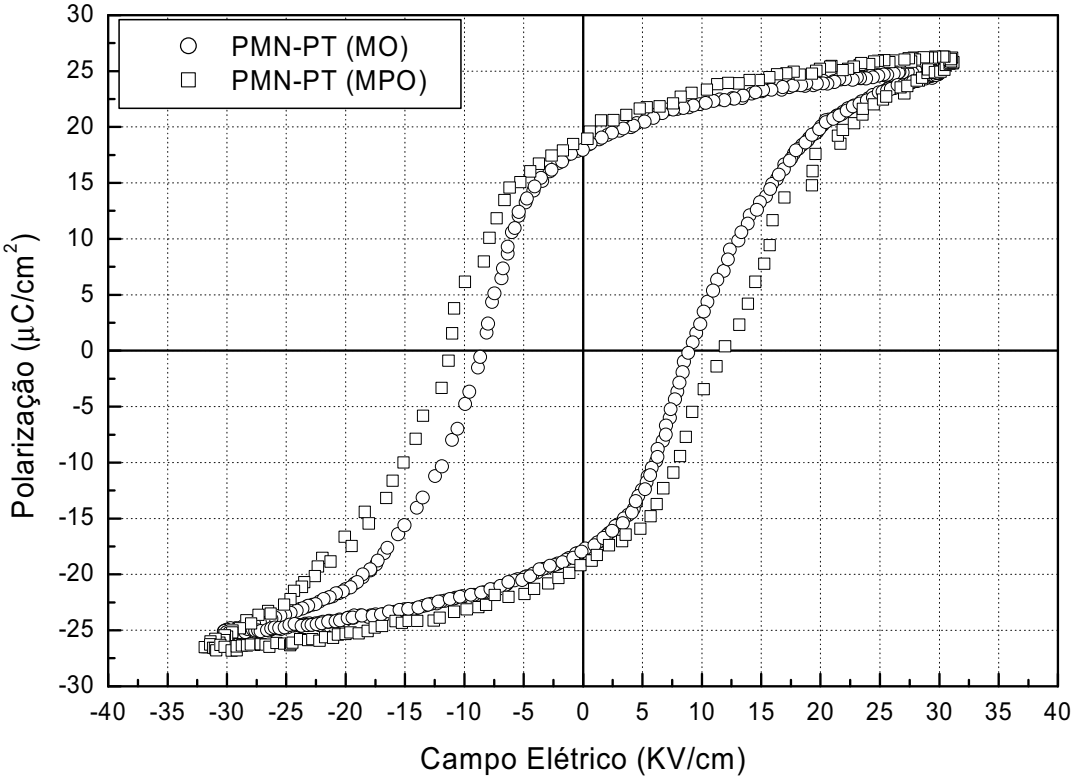

Figura 26: Ciclos de histereses ferroelétricas das cerâmicas de PMN-35PT obtidas via MO e MPO. As cerâmicas foram sinterizadas a 1250°C/4h. As histereses foram coletadas a frequência de 60 Hz.

Os experimentos revelam que a cerâmica preparada via MPO apresentou valores de polarização remanescente e campo coercitivo ligeiramente diferentes da cerâmica preparada via MO. Para a cerâmica preparada via MO a polarização remanescente foi P_r = 17,9μC/cm^2 e o campo coercivo E_c = 9,1kV/cm, enquanto, a cerâmica obtida pelo MPO esses valores foram de 19,1μC/cm^2 e 12kV/cm, respectivamente. O aumento na polarização remanescente pode ser atribuído ao discreto aumento do tamanho de grãos nas respectivas cerâmicas, 7,8 μm (MPO) contra 7,4 μm (MO). Em materiais cerâmicos ferroelétricos, acredita-se que o efeito entre os contornos dos grãos dificulta a reorientação e a mobilidade dos domínios. Assim, quando o tamanho do grão aumenta esse efeito diminui, pois diminui também as fronteiras ao longo do volume da cerâmica[83,84]. Finalmente, a polarização remanescente aumenta assim como aumenta o tamanho do grão. Estes resultados

estão muito próximos dos valores alcançados por Kong e colaboradores em cerâmicas de PMN-PT produzidas com pós derivados da moagem de alta energia[4].

Visando avaliar os efeitos da composição sobre as propriedades ferroelétricas das cerâmicas preparadas via MPO, histereses ferroelétricas foram coletadas para as cerâmicas de PMN-xPT, com x = 0,33, 0,35 e 0,37. A Figura 27 apresenta os ciclos de histerese ferroelétrica das cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT, a temperatura ambiente e para a frequência de 60 Hz.

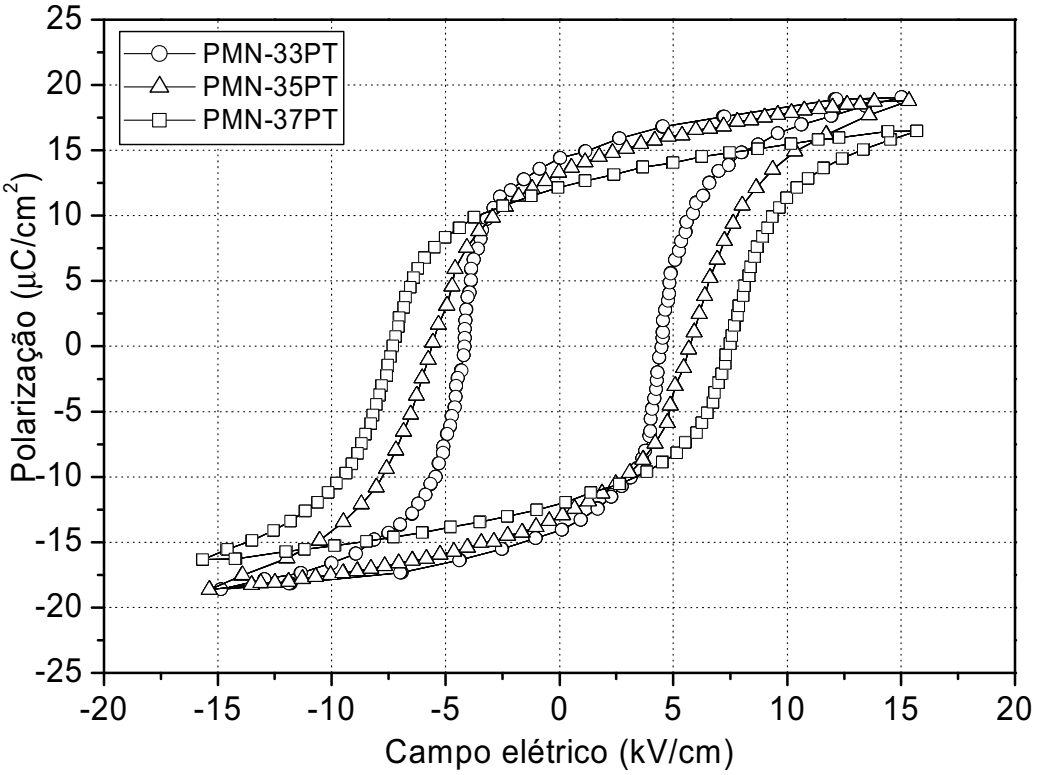

Figura 27: Ciclos de histerese ferroelétrica das cerâmicas de PMN-xPT (x = 0,33, 0,35 e 0,37) preparadas via MPO. As histereses foram coletadas a frequência de 60 Hz.

Comparando as histereses da Figura 27, verifica-se que os maiores valores de polarização remanescente (P_r) e campo coercivo (E_c) estão inversamente ligados a concentração de $PbTiO_3$ na cerâmica, ou seja, aumenta-se a concentração de $PbTiO_3$ e os valores de P_r e E_c decrescem. Para a cerâmica PMN-33PT a polarização de saturação obtida foi de 19,05μC/cm^2, enquanto as demais composições PMN-35PT e PMN-37PT os valores obtidos foram 18,7μC/cm^2 e

16,4μC/cm^2, respectivamente. Os valores da polarização remanescente e do campo coercitivo observados para a cerâmica PMN-33PT foram 14,4μC/cm^2 e 4,4kV/cm, respectivamente. Estes valores concordam com os parâmetros obtidos na literatura para monocristais de PMN-PT, com orientação preferencial e com a mesma composição[85].

A substituição dos íons Mg^{2+} e Nb^{5+} pelo íon Ti^{4+} no sitio *B* da estrutura *perovskita*, resulta em um decréscimo nos valores dos parâmetros de rede, visto que o raio iônico do titânio de 0,64Å é menor quando comparado com o raio iônico do magnésio e nióbio de 0,78Å e 0,69Å , respectivamente[86]. Consequentemente, com o aumento da concentração de $PbTiO_3$ ocorre um decréscimo no processo de polarização do material. Skulski e colaboradores[87] averiguaram em cerâmicas PMN-xPT (com x = 0,20, 0,28, 0,34 e 0,37) que conforme aumenta a concentração de $PbTiO_3$ ocorre um decréscimo no tamanho do grão. Esse aumento da concentração de íons Ti^{4+} provoca uma queda na polarização remanescente, por volta 25μC/cm^2 (x = 0,28) para 15μC/cm^2 (x = 0,37). Assim sendo, é razoável atribuir essa queda no processo de polarização ao aumento dos contornos de grãos, os quais dificultam o processo de reorientação dos domínios vizinhos.

A Figura 28 ilustra o comportamento a temperatura ambiente dos ciclos de histerese ferroelétrica da cerâmica de PMN-35PT (MPO) em função de diferentes tensões de prova. Os resultados mostram claramente a influência do campo elétrico externo no processo de reorientação dos domínios do material, caracterizado por uma saturação na polarização para altos valores de campo elétrico. Com base na Figura 28, o valor da polarização de saturação saltou de 6,77μC/cm^2 para 21,93μC/cm^2 com aumento da tensão de prova de 580 Volts para 1.726 Volts,

respectivamente. Isso representa um aumento de 69% quando a tensão de prova aumenta cerca de três ordens de grandeza.

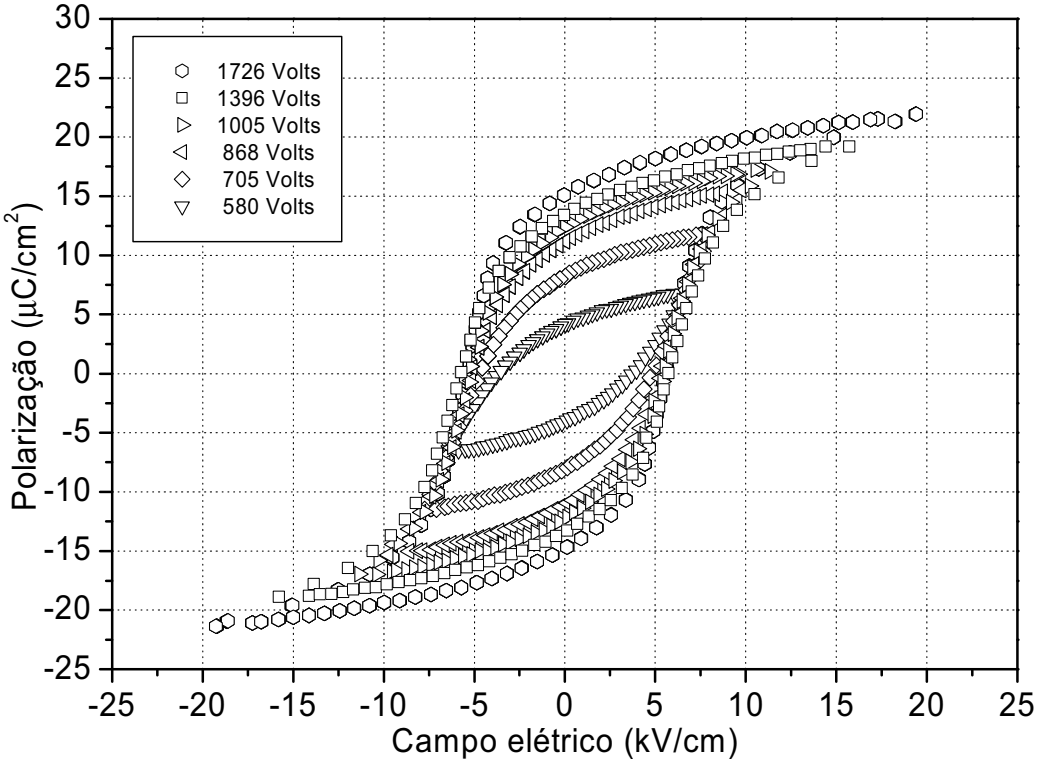

Figura 28: Ciclos de histerese ferroelétrica da cerâmica de PMN-35PT (preparada via MPO) em função de diferentes tensões de prova. As histereses foram coletadas a frequência de 60 Hz.

O comportamento da polarização remanescente (P_r) e do campo coercitivo (Ec) em função da tensão de prova para cerâmica PMN-35PT (Figura 28) são apresentados na Figura 29. Os resultados indicam que os valores de P_r variam linearmente para baixas voltagens, passando para um comportamento não linear para voltagens mais elevadas. Da mesma forma, os valores do campo coercitivo variam linearmente para baixas voltagens e saturam para tensões acima de 800 Volts.

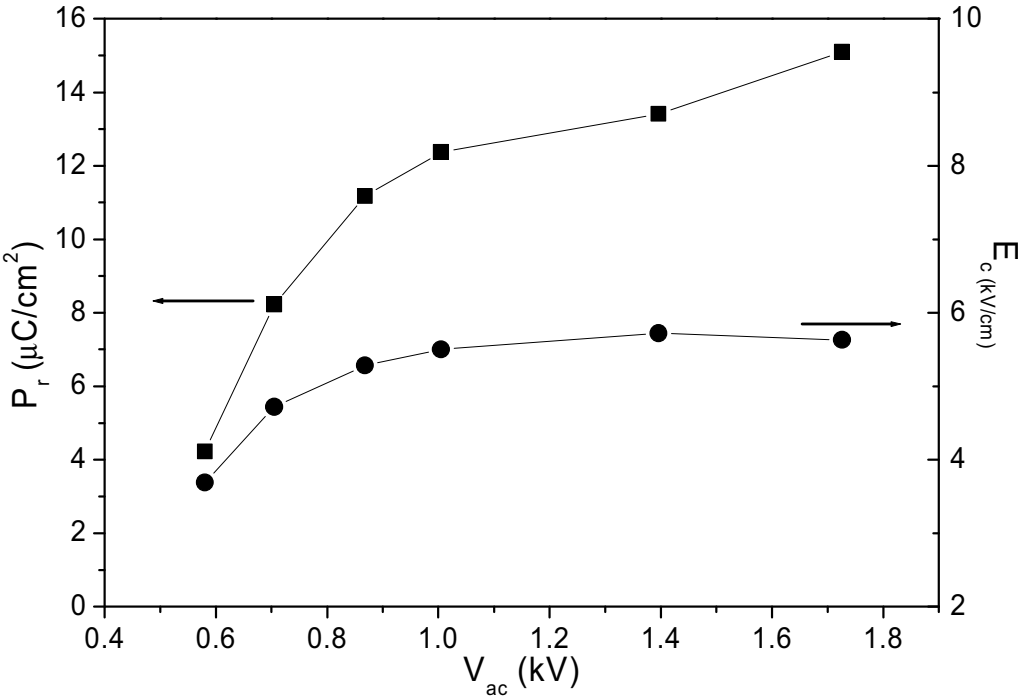

Figura 29: Dependência da polarização remanescente (Pr) e do campo coercitivo (Ec) em função da tensão de prova para a frequência de 60 Hz, para a cerâmica de PMN-35PT obtida via MPO.

A Figura 30 mostra os ciclos de histerese ferroelétrica da cerâmica de PMN-35PT, obtida via MPO, em função da frequência para a temperatura ambiente.

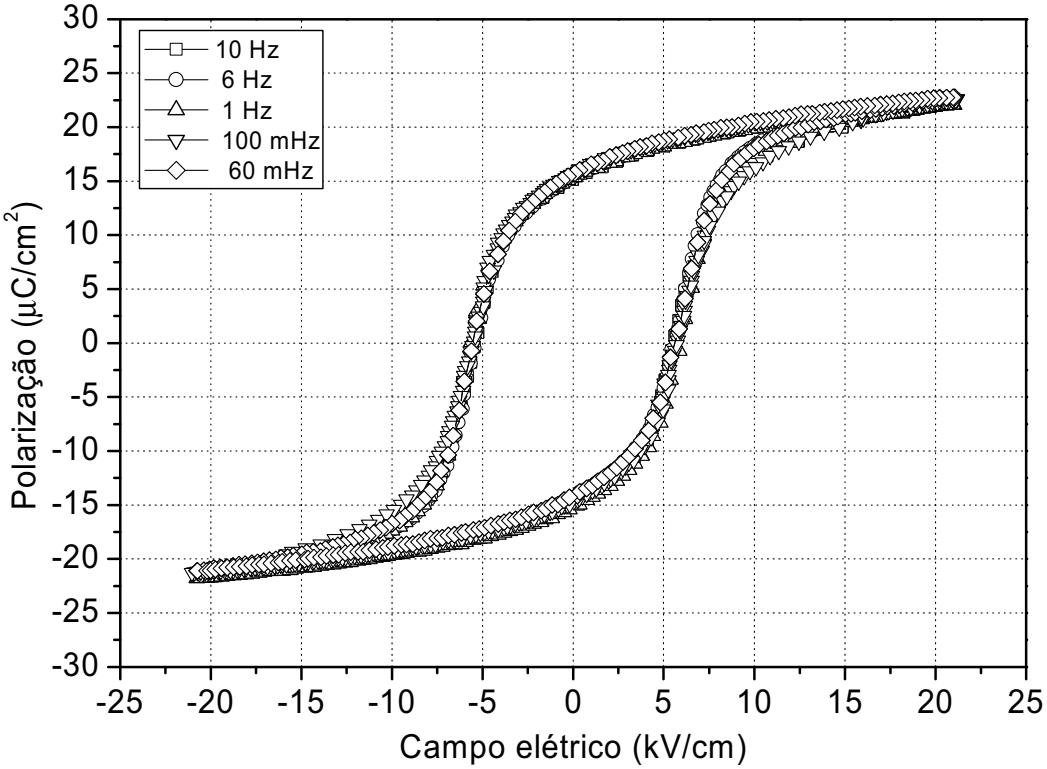

Figura 30: Ciclos de histerese ferroelétrica da cerâmica de PMN-35PT (MPO) em função da frequência.

A literatura relata que o valor da polarização de saturação (P_s) ou polarização remanescente (P_r) medidas pela técnica do circuito Sawyer-Tower, usualmente dependem da freqüência e voltagem aplicada, tal que altas precisões são obtidas em baixas freqüências (0,1 Hz ou menos)[70]. Analisando a Figura 30, observa-se que dentro espectro de freqüência estudado os valores de P_s, P_r e E_c não apresentaram dependência com a oscilação do campo elétrico externo aplicado.

6.6. Propriedades dielétricas das cerâmicas de PMN

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações dielétricas das cerâmicas de PMN obtidas via MO e MPO. A permissividade dielétrica dessas cerâmicas foi caracterizada em função da frequência e da temperatura.

A Figura 31 ilustra a variação da permissividade dielétrica em função da frequência das cerâmicas de PMN.

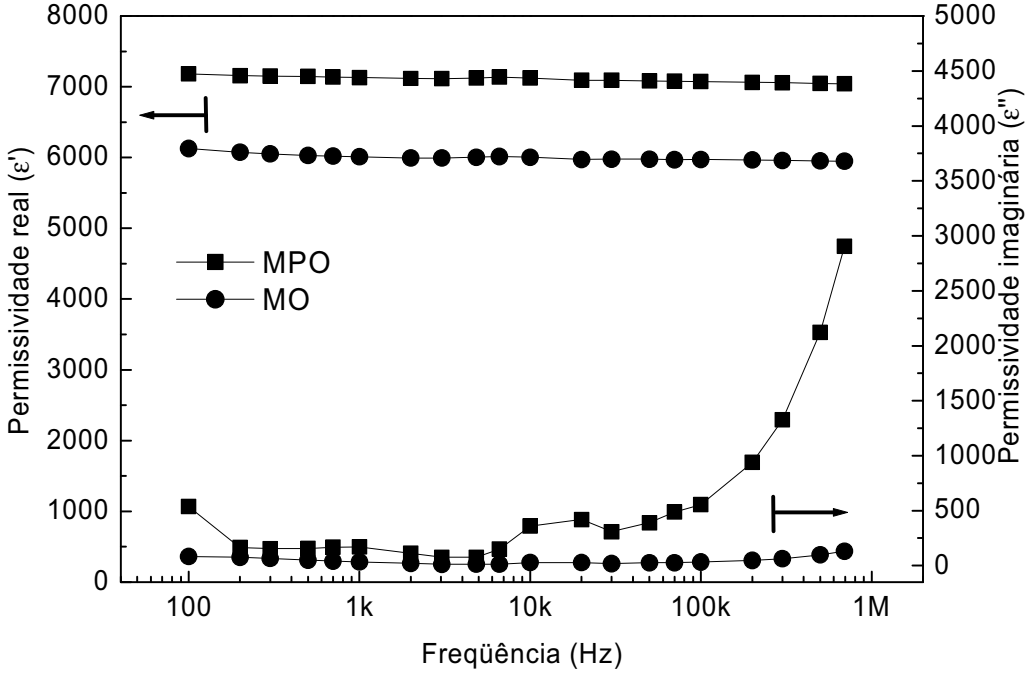

Figura 31: Permissividade real e imaginária das cerâmicas de PMN obtidas via MO e MPO.

Na Figura 31 observa-se, para ambas as cerâmicas, um comportamento linear para a permissividade ε' no intervalo de frequência estudado. Para as cerâmicas de PMN (MO) e (MPO) os valores de permissividade dielétrica a 100 kHz foram 5970 e 7183, respectivamente. Para todo o intervalo de frequência medido os valores de permissividade dielétrica da cerâmica preparada pelo MPO foram sempre maiores do que aqueles da cerâmica preparada via MO. Por outro lado, enquanto a permissividade dielétrica imaginária ε'' da cerâmica PMN (MO) permanece praticamente constante em todo o intervalo de frequências estudado, para a cerâmica PMN (MPO) observa-se um aumento considerável de ε'' para frequências próximas a 1 MHz.

A Figura 32 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica das cerâmicas de PMN (MO) e PMN (MPO), em função da frequência e da temperatura, $\varepsilon'(\nu,T)$ e $\varepsilon''(\nu,T)$. Para cerâmica obtida via MO, observa-se uma permissividade dielétrica máxima (ε'_{max}) de 8390 em torno de -13^{o}C, para a frequência de 100 Hz. Esta temperatura está associada a transição de fases entre o estado ferroelétrico e o estado paraelétrico. Nesta figura observa-se uma forte dispersão da permissividade dielétrica com a frequência e com a temperatura, comportamento este esperado para um ferroelétrico relaxor. Uma dispersão com a frequência e com a temperatura também é observada na parte imaginária da permissividade dielétrica. Essas dispersões são pronunciadas em torno da temperatura de transição ferroelétrico-paraelétrico e tende a desaparecer para temperaturas muito acima ou muito abaixo da transição, como observado na Figura 32 em torno de 100℃ e -200℃.

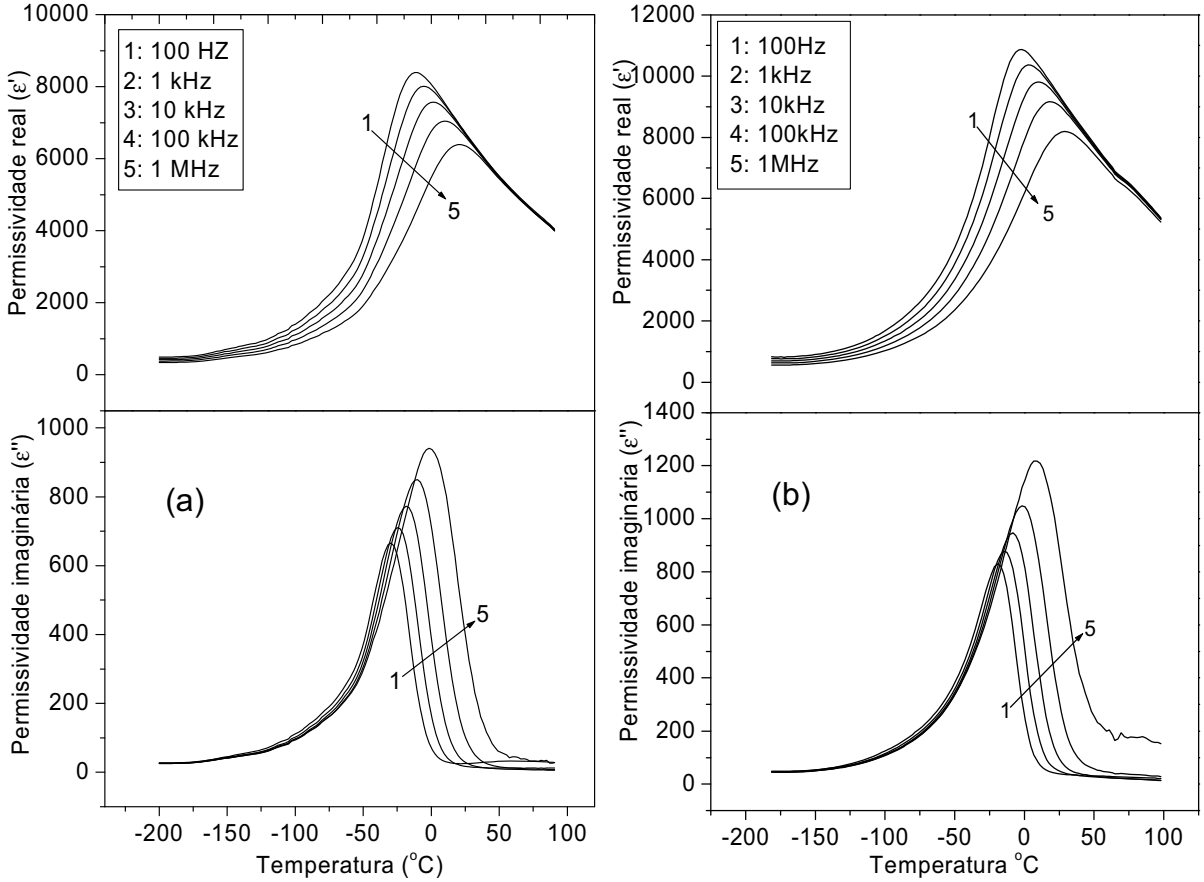

Figura 32: Comportamento da permissividade dielétrica real (ε') e imaginária (ε'') em função da temperatura e da frequência para as cerâmicas PMN. (a) MO e (b) MPO.

Considerando ainda a Figura 32, observa-se que o PMN (MPO) também apresenta um comportamento relaxor típico para um ferroelétrico. Para frequência de 100 Hz, o valor da permissividade dielétrica máxima (ε'_{max}= 10529) foi observado em torno de -13°C.. A temperatura da transição de fases entre o estado ferroelétrico e o estado paraelétrico foi observada em -13℃. Ent retanto, observa-se claramente um aumento de ~25% da permissividade dielétrica máxima (ε'_{max}) para a cerâmica obtida via MPO, se comparada com a cerâmica preparada via MO. Essa é uma clara evidência do efeito da síntese com finos pós precursores sobre as propriedades dielétricas da cerâmica de PMN.

A Figura 33 ilustra o comportamento da permissividade dielétrica real (ε') e imaginária (ε'') para as cerâmicas PMN (MPO) sinterizadas no intervalo de 950℃ a 1200℃ por 4 horas. Nesta figura, observa-se que ε' exibe um comportamento linear em função da frequência, para todas as amostras, e aumenta com o incremento da temperatura de sinterização.

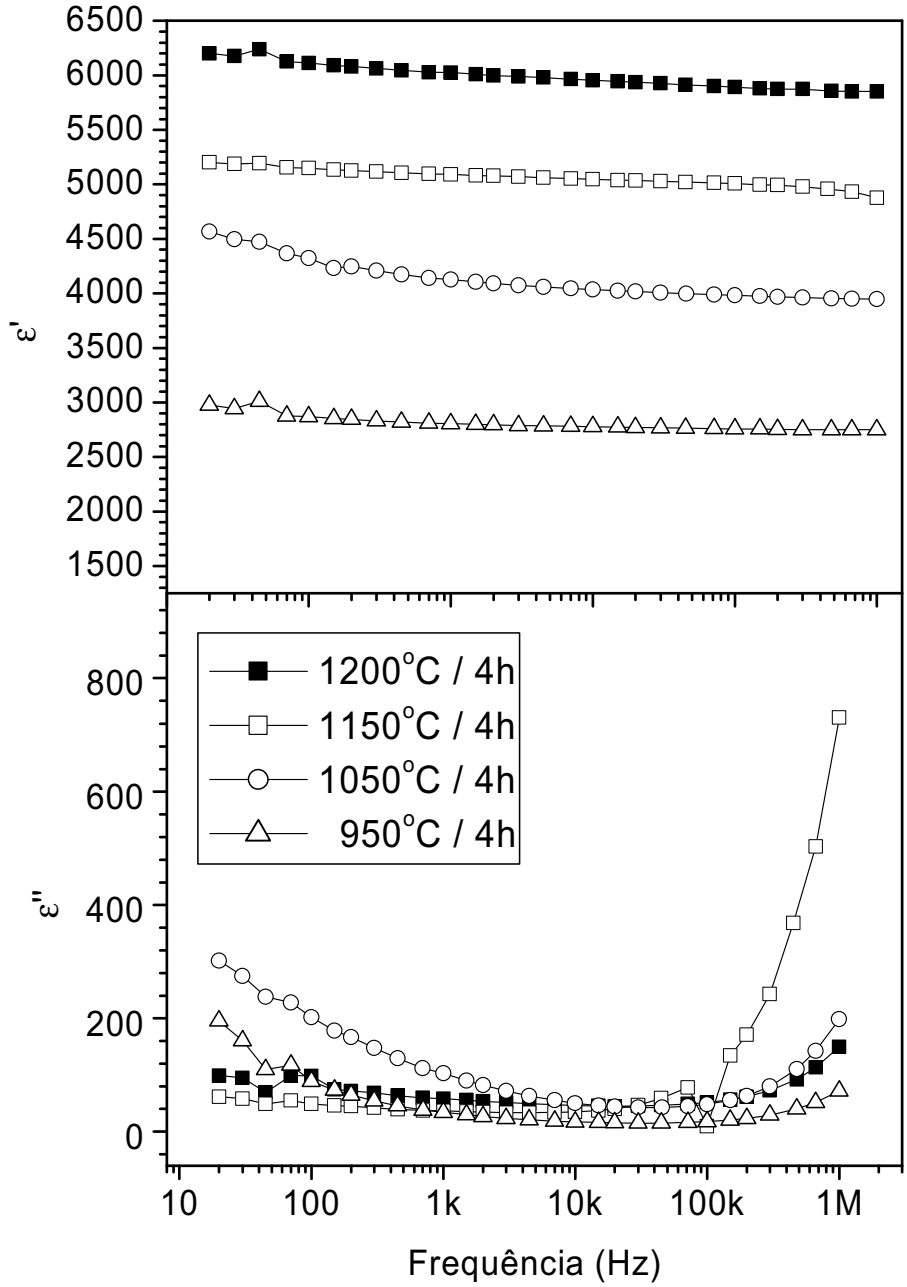

Figura 33: Comportamento da permissividade dielétrica real (ε') e imaginária (ε'') para a cerâmica PMN (MPO) em função da temperatura de sinterização.

Em geral, a permissividade dielétrica é fortemente afetada pela presença de fases pirocloro, pelo grau de sinterização e pelo tamanho de grãos. Neste trabalho, é considerável o aumento na constante dielétrica com o aumento da temperatura de sinterização. Considerando a frequência de 100 kHz, observa-se um aumento de 32,5% na permissividade dielétrica real com o aumento da temperatura de 1050^{o}C para 1200^{o}C. É sugestivo associar este fato a: 1) aumentando a temperatura de sinterização, aumenta o tamanho médio dos grãos[88], de forma que a permissividade dielétrica torna-se dependente do tamanho do grãos e 2) aumentando a temperatura de sinterização, aumenta também o grau de compactação dos grãos, diminuindo o número/ou tamanho dos poros, acarretando uma densificação mais elevada nas cerâmicas[89]. Discutindo com mais detalhes, quando o tamanho do grão aumenta, o número de regiões de contornos de grãos diminui e a permissividade torna-se menos afetada pela permissividade do contorno dos mesmos. Ou seja, a dependência da permissividade dielétrica com o tamanho de grãos pode ser explicada como consequência da baixa permissividade das fronteiras. Tao Zeng e colaboradores verificaram que as propriedades dielétricas e piezelétricas de cerâmicas de PMN-PZT são intensamente afetadas pela densidade das cerâmicas[90]. Fato notoriamente comprovado neste estudo pelos valores de densidade obtidos para as diferentes temperaturas de sinterização de 6,9 g/cm^3 (950^{o}C), 7,1 g/cm^3 (1050^{o}C), 7,3 g/cm^3 (1150^{o}C) e 7,5 g/cm^3 (1200^{o}C).

Outro fator importante a ser destacado no presente estudo é o fator de perda dielétrica com a temperatura de sinterização. Das medidas representadas na Figura 33 observa-se que os valores mais baixos na permissividade dielétrica imaginária praticamente são referente a amostra sinterizada a 1200^{o}C. Considerando a frequência de 100 Hz estes valores são 98,3 (1200^{o}C) e 201,3 (1050^{o}C).

A Figura 34 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real e imaginária para as cerâmicas de PMN (MPO) em função da temperatura de sinterização. Os dados desta figura são apresentados para frequência específica de 10 kHz. Nesta figura se observa um comportamento praticamente linear entre ε' e a temperatura de sinterização enquanto os valores de ε'' permanecem praticamente constante entre 950℃ e 1200℃.

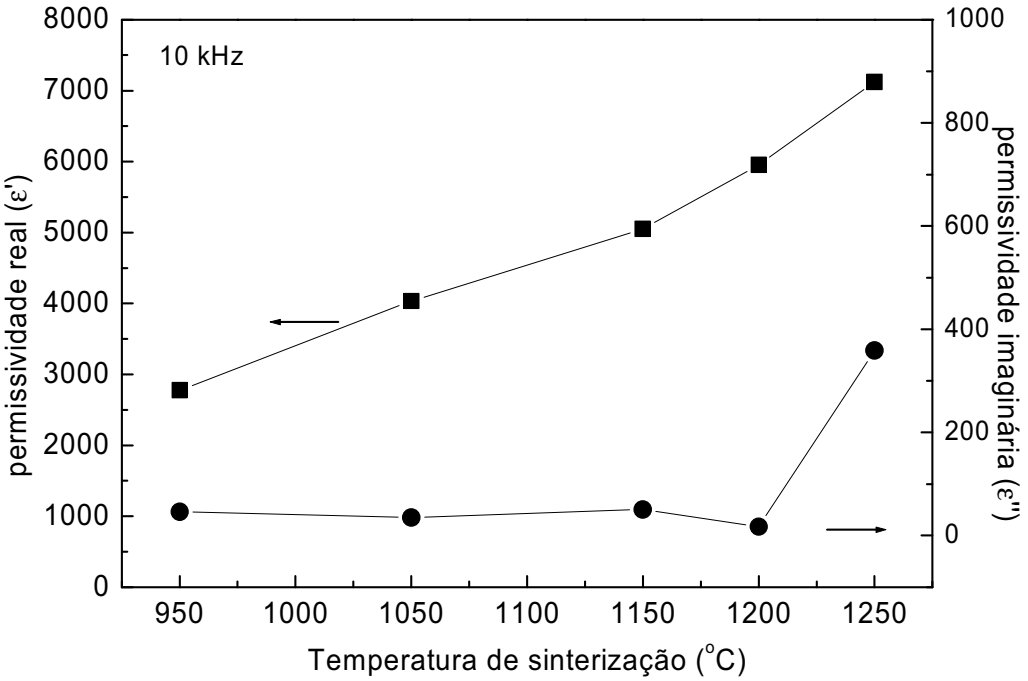

Figura 34: Evolução dos parâmetros dielétricos das cerâmicas de PMN (MPO) em função da temperatura de sinterização.

Tabela 10: Comparação da permissividade dielétrica das cerâmicas de PMN preparadas neste trabalho com literatura.

	Liou Y.-C. Mat. Res. Bull. v.38, p.1351, 2003	Su D.-H. J. Eur. Cer. Soc. v.22, p.219, 2002	Ananta S J. Eur. Cer. Soc. v.19, p.2917, 1999	Este trabalho	Este trabalho
Processo	Moagem de alta energia	Moagem de alta energia	Mistura de óxidos (columbita)	Mistura de óxidos (columbita)	MPO (columbita)
Condição de calcinação	-	850°C /1h	800°C /4h	700°C/3h	700°C/3h
Condição de sinterização	1250°C/4h	1250°C/1h	1025°C/2h	1250°C/4h	1250°C/4h
ε'	13000	10700	6000	6000	7000

A Tabela 10 faz uma comparação dos valores de permissividade dielétrica real das cerâmicas de PMN preparadas neste trabalho com outras relatadas na literatura preparadas por diferentes vias. Os valores em questão referem-se a frequência de 100 kHz caracterizados a temperatura ambiente. Vê-se claramente que a cinética de preparação que utiliza pos com granulometria reduzida propicia a obtenção de amostras com elevados valores de permissividade, como cita a Tabela 10 a respeito da moagem de alta energia.

6.7. Propriedade dielétrica das cerâmicas de PMN-PT

As propriedades dielétricas das cerâmicas de PMN-PT, preparadas via MPO, foram também estudadas a partir da investigação do comportamento da permissividade dielétrica em função das diferentes composições, da frequência, da temperatura e de diferentes magnitudes do campo elétrico de prova (E_{AC}). A condutividade AC das cerâmicas também foi avaliada em função das diferentes composições, da frequência e da temperatura. Os resultados serão apresentados nesta seção.

A Figura 35 ilustra a variação da permissividade dielétrica (ε' e ε'') em função da frequência para as cerâmicas de PMN-35PT, preparadas por via MO e MPO. Estas cerâmicas foram sinterizadas a 1250℃ por 4 horas. Como pode ser observado, a cerâmica PMN-35PT preparada via MPO também apresentou valores mais elevados de ε' em relação a cerâmica preparada via MO. A amostra PMN-35PT (MPO) apresenta valores de ε' 2660 para 100 Hz, 2577 para 1 kHz, mantendo-se próximo a estes mesmo a altas frequências, sendo 2430 para a freqüência de 100 kHz. Com relação a cerâmica de PMN-PT (MO) os valores alcançados foram 1930 para 100 Hz, 1897 e 1 kHz, 1822 a frequência de 100 kHz. Os valores mais

elevados de ε´ confirmam que as cerâmicas preparadas via MPO possuem os parâmetros dielétricos otimizados em relação as cerâmicas preparadas via MO, muito provavelmente uma consequência direta da obtenção de cerâmicas a partir de finos pós precursores. Por esta razão as investigações das propriedades dielétricas foram centradas nos estudos realizados nas cerâmicas preparadas via MPO. A parte imaginária da permissividade dielétrica (ε'') exibe valores maiores em todo o espectro de frequências estudado para a cerâmica obtida via MPO do que a preparada via MO, com um ligeiro aumento de ε'' acima de 100 kHz.

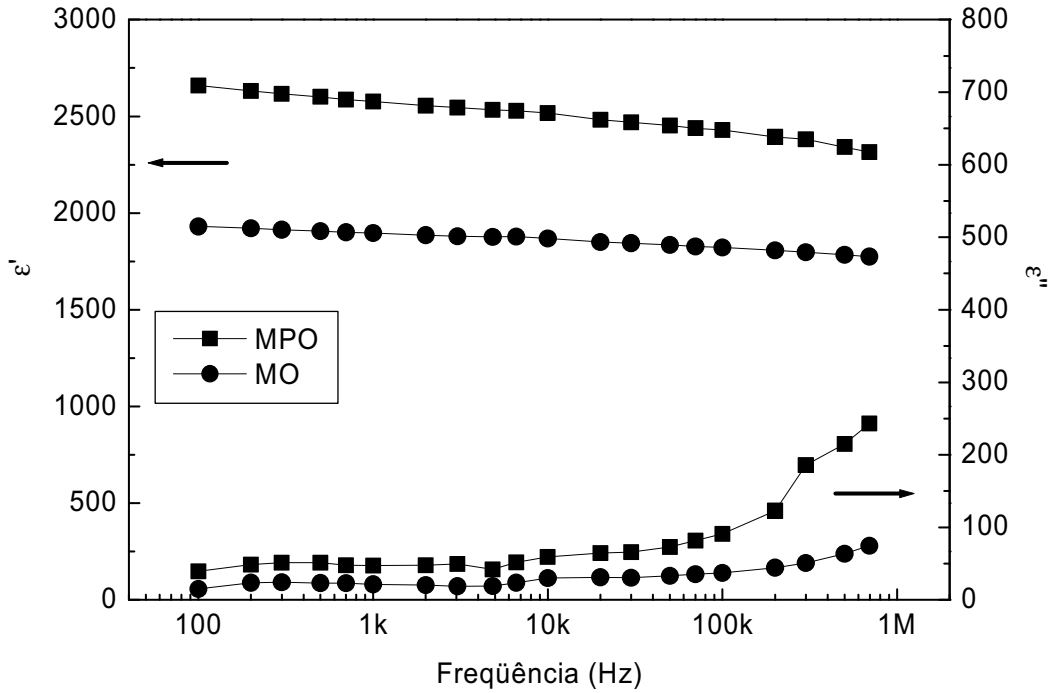

Figura 35: Permissividade dielétrica real (ε') e imaginária (ε') das cerâmicas de PMN-35PT, preparadas via MO e MPO, em função da frequência.

A Tabela 11 compara os valores de permissividade dielétrica (ε´) das cerâmicas de PMN-35PT produzidas neste trabalho com outras relatadas na literatura e preparadas por diferentes vias. Os dados são comparados a frequência de 100 kHz e a temperatura ambiente. Conforme os dados apresentados nesta tabela o valor obtido de ε´ para a cerâmica preparada via MPO é comparável aos valores da literatura para cerâmicas preparadas por precursores obtidos via moagem

de alta energia, e maiores aos valores da literatura para cerâmicas obtidas via prensagem a quente.

Tabela 11: Comparação dos valores de permissividade dielétrica das cerâmicas de PMN-35PT, para a frequência de 100 kHz.

	Algueró M. J. Eur. Cer. Soc. v.24, p.937. 2004	Su D.-H. J. Eur. Cer. Soc. v.22, p.219, 2002	Este trabalho	Este trabalho
Processo	Prensagem a quente	Moagem de alta energia	Mistura de óxidos (columbita)	MPO (columbita)
Condição de calcinação	-	850°C /1h	700°C /5h	700°C /5h
Condição de sinterização	1200°C/1h	1250°/1h	1250°/4h	1250°/4h
ε'	2285	2500	2400	1800

Com base nos resultados da Figura 35 diferentes composições das cerâmicas de PMN-PT obtidas via MPO foram usadas para um estudo completo das propriedades dielétricas. A Figura 36 apresenta o comportamento da permissividade real (ε') e imaginaria (ε'') das cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT em função da temperatura e para quatro frequências selecionadas.

Conforme ilustra a Figura 36 para as três composições, o comportamento da permissividade dielétrica ε' e ε'' apresentado é típico da transição ferroelétrica-paraelétrica para um ferroelétrico normal, pois não observa-se dispersão da permissividade dielétrica em função da temperatura e da frequência. Com base nestes resultados as temperaturas de Curie (T_C) observadas foram 159℃, 179℃ e 185℃, para as composições PMN-33PT, PMN-35PT e PMN -37PT, respectivamente.

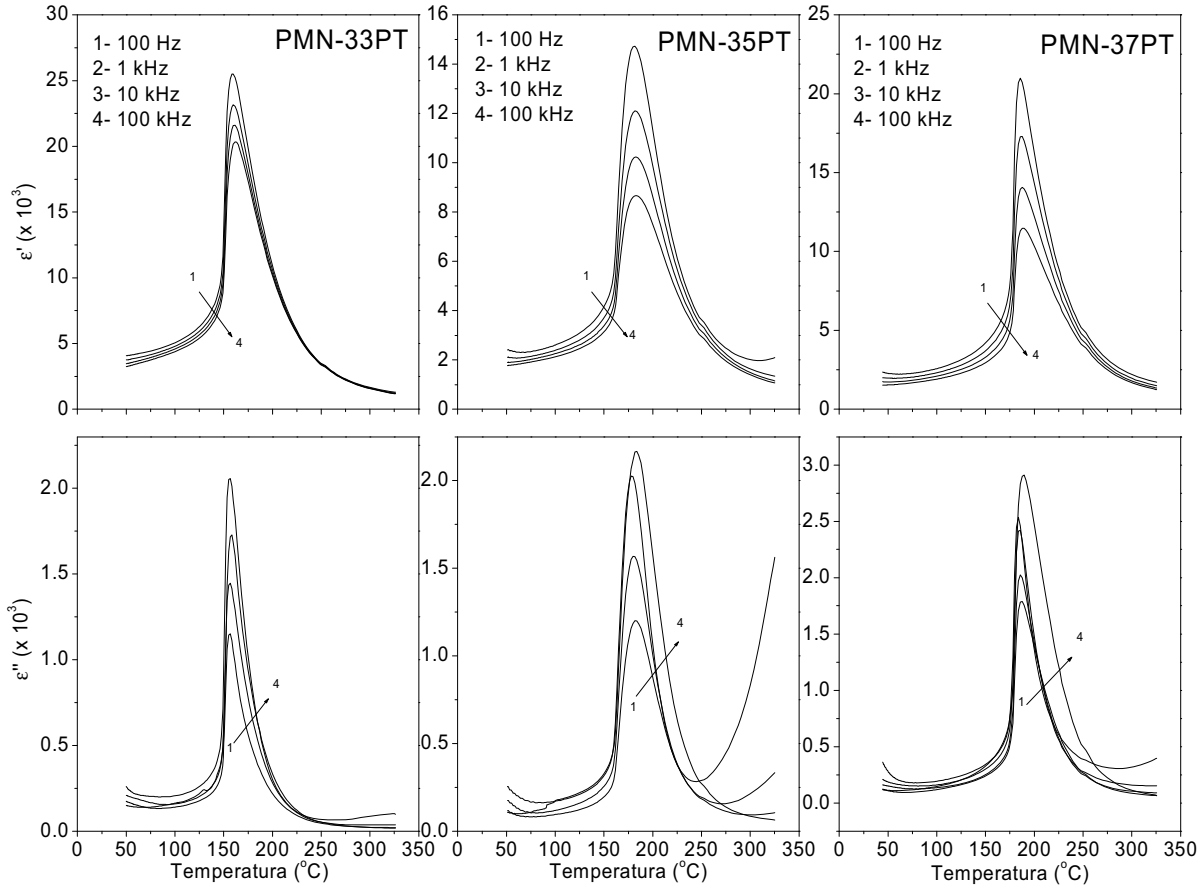

Figura 36: Comportamento da permissividade real e imaginária em função da temperatura para as cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT.

Vê-se claramente na Figura 36 que o aumento do percentual de $PbTiO_3$ na solução sólida PMN-PT desloca a T_C para valores mais altos de temperatura. Os valores aqui obtidos estão em concordância com aqueles obtidos por Noblanc e colaboradores[49]. O comportamento observado para a permissividade dielétrica ε'' em função da temperatura, embora apresentem uma variação apreciável na magnitude em função da frequência, é o esperado para estas composições cerâmicas.

O sistema PMN-PT tem sido estudado ao longo das quatro últimas décadas considerando diferentes motivações. Entre estes estudos, grande ênfase foi dada a investigações das propriedades estruturais, elétricas e piezoelétricas de cerâmicas e monocristais de PMN-PT[91]. Neste contexto, alguns importantes trabalhos

detalharam estudos das propriedades dielétricas para composições em torno do MPB ($0,20 \leq x \leq 0,40$) e outros exploraram as propriedades elásticas e piezoelétricas de multidomínios de monocristais de PMN-PT para $x = 0,33$[92]. Mais recentemente, estudos também foram reportados sobre a dependência de transições de fases induzidas e um campo elétrico externo aplicado sobre monocristais de PMN-PT, com composições relaxoras em torno do MPB[93]. Entretanto, a literatura é carente de estudos para a exploração dos efeitos de um campo elétrico E_{AC} (propriedades dielétricas não lineares) sobre as propriedades dielétricas de composições cerâmicas do PMN-PT em torno do MPB.

Na literatura, os efeitos de um campo elétrico AC sobre a permissividade dielétrica do ferroelétrico PMN-PT foram investigados prioritariamente para composições relaxoras ($x < 0,30$). As propriedades dielétricas do PMN ($x = 0,0$ no sistema PMN-PT) sob o efeito de diferentes campos elétricos ac foram investigadas inicialmente por Bokov e colaboradores[94]. Entretanto, os resultados no PMN são de difícil compreensão devido a ausência de domínios de um ferroelétrico normal neste material. Um modelo teórico para explicar o comportamento dos efeitos de um campo elétrico ac sobre a permissividade dielétrica do PMN foi proposto por Glazounov e colaboradores[95,96]. Neste modelo, dois possíveis mecanismos foram propostos para explicar a não linearidade observada na permissividade dielétrica: i) a reorientação de *crusters* polares e ii) o movimento das paredes de domínio sob a ação de um campo elétrico AC. A relaxação dielétrica em monocristais de PMN-xPT ($0,0 \leq x \leq 0,3$) sob diferentes campos elétricos ac foi estudada mais recentemente por Colla e colaboradores[97] e vários outros trabalhos no mesmo contexto[98,99,100]. Entretanto, não há na literatura relatos de estudos similares em cerâmicas policristalinas para as composições dentro do MPB ($x = 0,33$, $0,35$ e $0,37$). Neste

sentido, motivados por esta carência de informação, o propósito da presente investigação foi avaliar o comportamento das propriedades dielétricas de cerâmicas de PMN-PT, preparadas neste trabalho a partir do MPO, em função de diferentes campos elétricos de prova (E_{AC}).

A Figura 37 ilustra o comportamento dispersivo da permissividade dielétrica real e imaginária para as cerâmicas PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT, a temperatura ambiente, em função da frequência e para diferentes campos elétricos de prova E_{AC}.

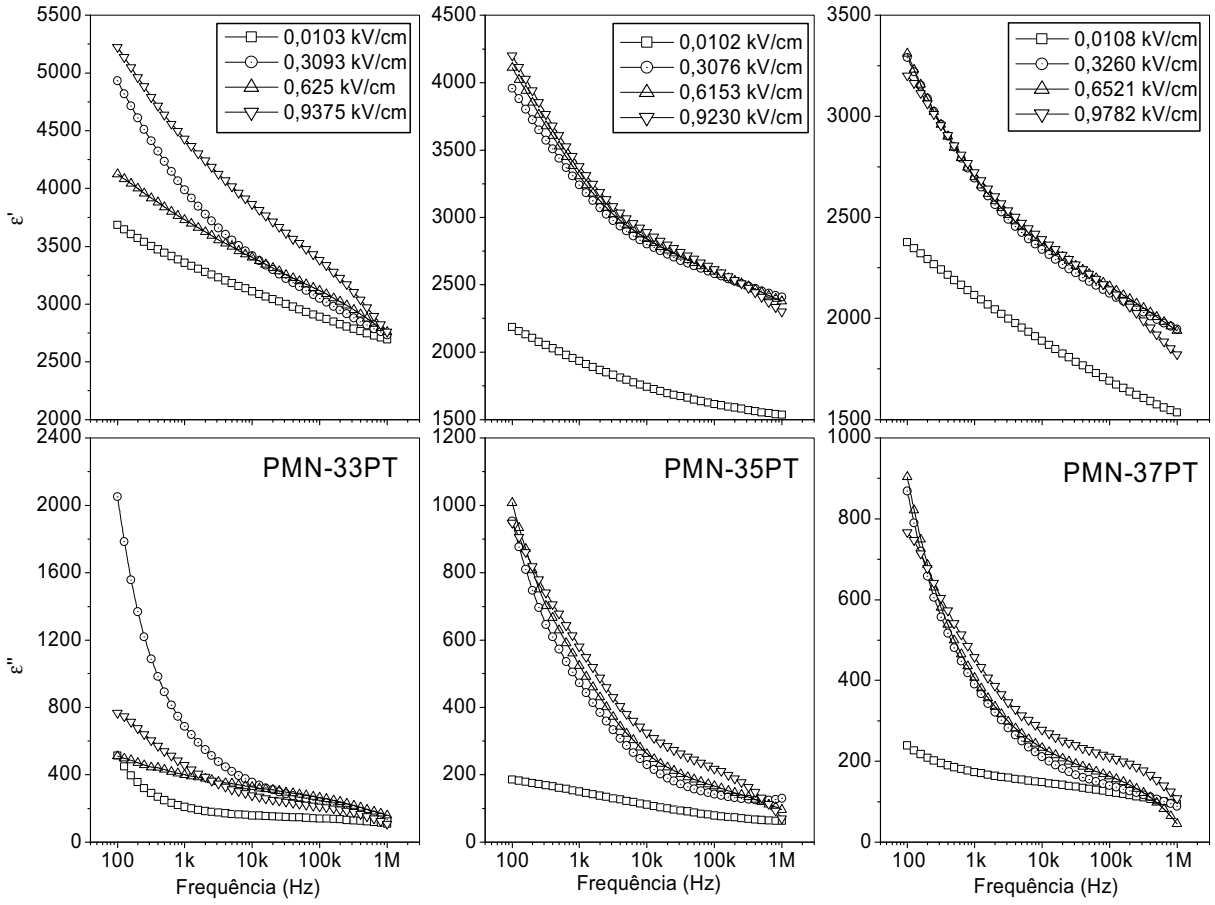

Figura 37: Comportamento de ε' e ε'' das cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT em função da frequência e para diferentes valores de campo de prova E_{ac}. Medidas a temperatura ambiente.

A dispersão dielétrica observada na Figura 37 para a permissividade dielétrica pode ser atribuída a uma contribuição similar ao movimento das paredes de domínios em ferroelétricos e torna-se mais evidente para valores de altos campos

elétricos (E_{AC}). Geralmente, em ferroelétricos relaxores, a contribuição das paredes de domínios é dominante sobre a resposta intrínseca devido a regiões nanopolares[96]. Além do mais, para as cerâmicas aqui estudadas, uma indicação fraca de um material relaxor pode ser observada a partir do comportamento da permissividade dielétrica (ε') em função da frequência e diferentes campos AC (Figura 37) para a cerâmica PMN-33PT. As demais composições cerâmicas, PMN-35PT e PMN-37PT, apresentam características de materiais não relaxores (Figura 37), pois o comportamento de ε' em temos da frequência e do campo elétrico AC é essencialmente o mesmo para estas composições. Um comportamento análogo pode ser observado também na parte imaginária ε''. Na Figura 37 nota-se ainda um decréscimo de ε'' com o aumento da frequência e também do campo elétrico E_{AC}. Este comportamento pode ser devido ao fato que o movimento das paredes de domínio é passivo com a variação do campo elétrico AC. A natureza da variação das curvas depende da composição cerâmica. Para a composição PMN-33PT, independentemente do valor do campo elétrico AC todas as curvas convergem para um valor comum de ε' e ε'' em torno de 1 MHz. Este comportamento pode estar relacionado a um fraco comportamento relaxor para esta composição cerâmica. Por outro lado, um comportamento mais complicado pode se observado para as cerâmicas PMN-35PT e PMN-37PT, nas quais todas as curvas convergem para um mesmo valor de ε' e ε'' em torno de 1 MHz, para valores de campos elétricos acima de 0,01 kV/cm. Este comportamento sugere uma interdependência com o aumento do tamanho dos domínios quando aumenta a composição de $PbTiO_3$ no sistema PMN-PT e o campo elétrico AC nestas composições[101].

A Figura 38 figura ilustra o comportamento das máximas permissividades dielétricas ε'_{max} ε''_{max} para as cerâmicas PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT, em

função da frequência e para diferentes campos elétricos de prova E_{AC}. Um aumento significativo nos máximos valores foi observado em todas as amostras com a amplitude do campo elétrico ac, tal que ε'_{max} estabelece uma dependência linear com o logaritmo da frequência para as diferentes cerâmicas. Para frequências aproximadamente acima de 100 kHz a resposta dielétrica para baixo ou alto campo permaneceu muito próxima para todas as composições. Os resultados indicam que o espectro de relaxação dos dipolos, responsáveis pelo aumento na permissividade sob o campo elétrico AC está restrito a frequências inferiores a 100 kHz. A mesma freqüência de corte (~100kHz) com o aumento do campo elétrico foi observada em todas as cerâmicas.

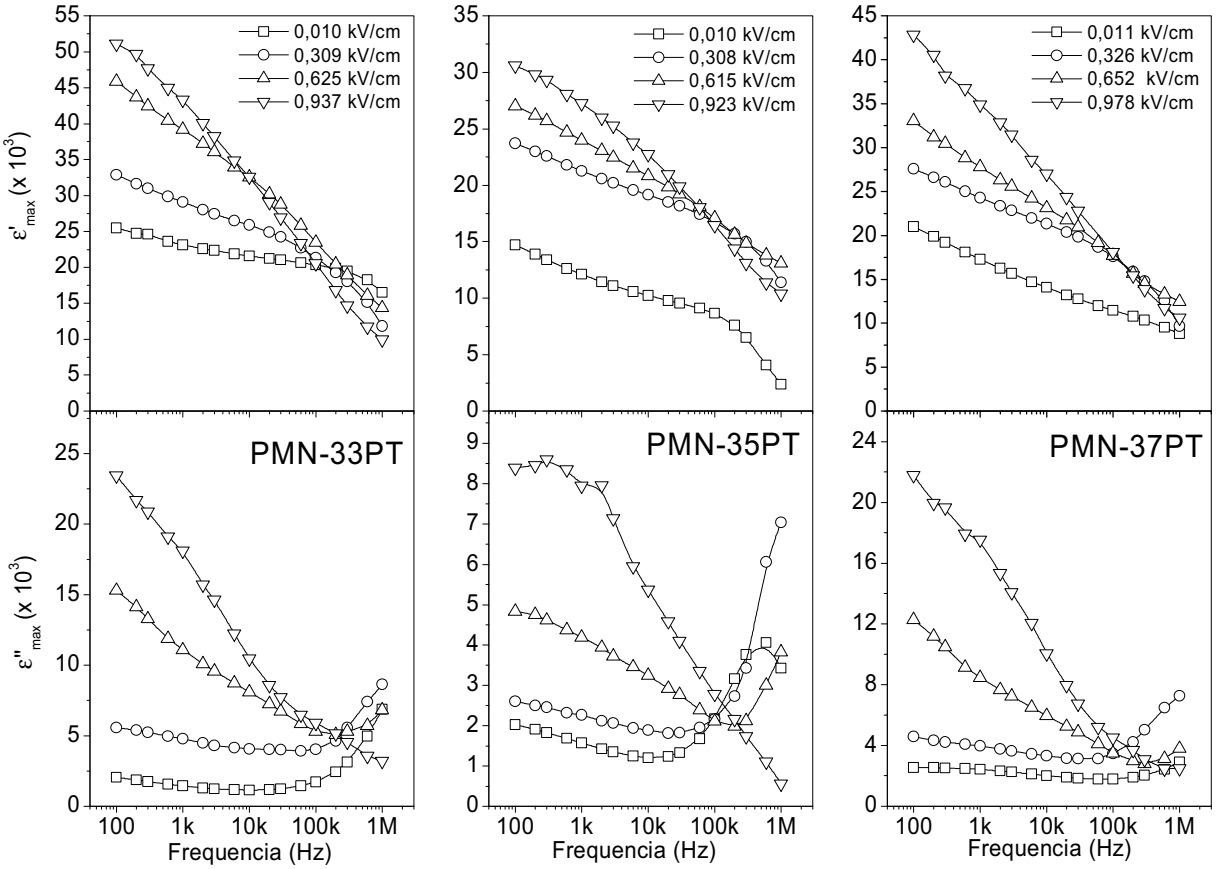

Figura 38: Comportamento de ε' e ε'' das cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT em função da frequência e para diferentes valores de campo de prova E_{AC}. Medidas para T_{max}.

A Figura 39 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica real (ε') e imaginária (ε'') para as cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT,

respectivamente, em função da amplitude do campo elétrico externo AC. As medidas realizadas em função da temperatura foram coletadas paras as frequências 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz e 100 kHz, mas foram apresentadas na Figura 39 apenas para a frequência de 10 kHz. Está evidente nesta figura a forte dependência da permissividade dielétrica (ε' e ε'') com o campo elétrico ac para as diferentes composições. No parágrafo seguinte algumas discussões serão realizadas visando a compreensão do comportamento apresentado na Figura 39.

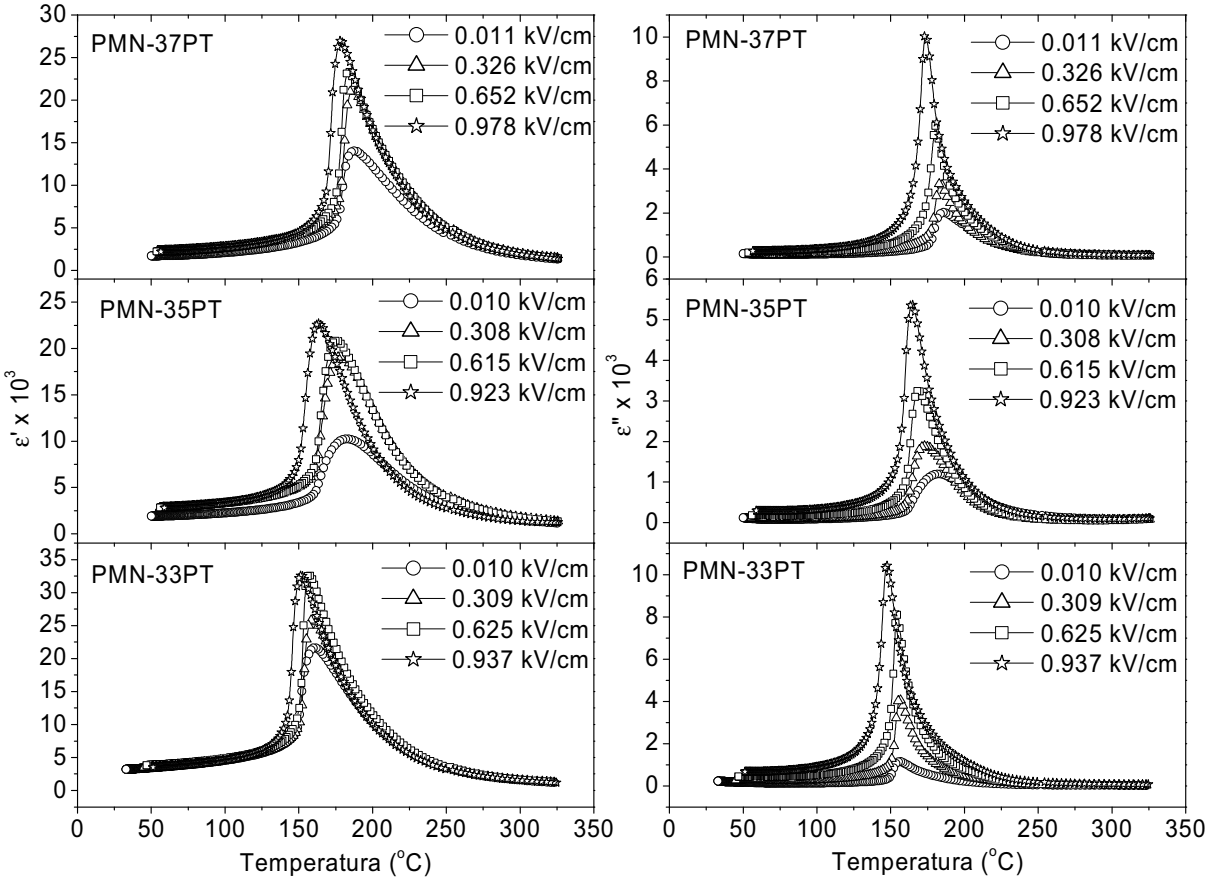

Figura 39: Dependência da permissividade dielétrica real (ε') para as cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT, em função da temperatura e para diferentes campos elétricos E_{ac}. Medidas realizadas a 10 kHz.

As propriedades dos ferroelétricos estudados neste trabalho dependem de fatores como a temperatura, a concentração de $PbTiO_3$ (tópico anterior), da amplitude do sinal AC e DC *bias*[82,102]. Com o aumento do campo E_{ac}, um aumento na resposta dielétrica dada pela contribuição $\partial P / \partial E$ torna-se mais proeminente.

Além disso, o campo elétrico oscilante pode contribuir na resposta dielétrica de formas distintas: (1) para baixos campos predomina o mecanismo *vitreo* e a resposta dielétrica do material é linear; (2) campos intermediários a resposta parte da vibração das fronteiras dos domínios, elevando a resposta não linear e (3) para altos campos o movimento dos domínios prevalece resultando numa polarização reversível[103]. Laha e Krupanidhi[102] relatam que cada momento de dipolo tem uma resposta característica determinada pela configuração local e que cada um tem diferentes estados de energia. Com o aumento da temperatura, essa barreira de energia é rompida e aumenta-se o número de dipolos que respondem ao campo externo. Portanto, o comportamento apresentado na Figura 39 é uma resposta dos diferentes domínios ferroelétricos aos diferentes campos elétricos de prova usados nas caracterizações.

A Figura 40 apresenta o comportamento detalhado da temperatura T_{max}, associada aos valores de ε'_{max}, em função do campo elétrico ac e da frequência.

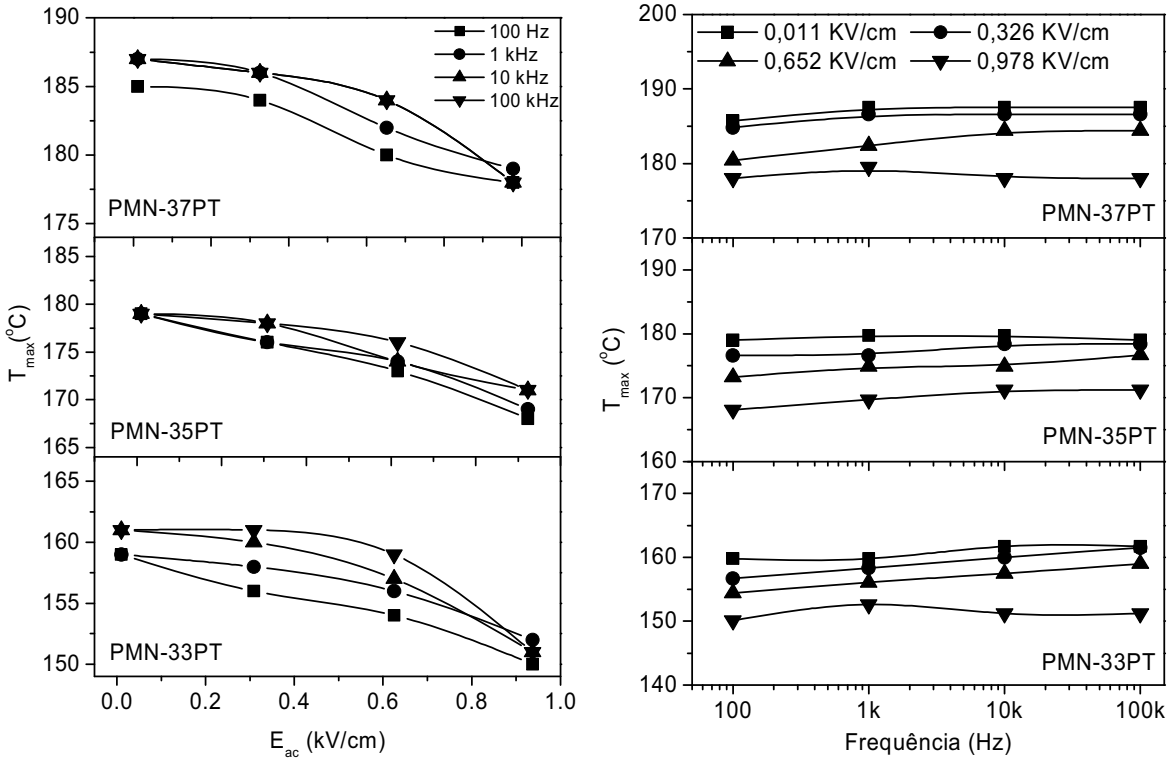

Figura 40: Dependência de T_{max} com a amplitude do campo elétrico de prova e com a frequência para as cerâmicas PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT, preparadas via MPO.

Na Figura 40 observa-se que o aumento do campo elétrico AC provoca um deslocamento da máxima temperatura (T_{max}) de 159^{o}C para 150^{o}C (PMN-33PT); 179^{o}C para 168^{o}C (PMN-35PT) e 185^{o}C para 178^{o}C (PMN-37PT). Esse fenômeno pode estar associado com alinhamento dos dipolos ao longo da direção do campo elétrico a medida que este aumenta, convertendo os mesmos em domínio simples. Por outro lado, T_{max} permanece relativamente constante com a frequência para todas as composições cerâmicas estudadas. Nestas composições, em especial as de mais elevados teores de $PbTiO_3$, é esperado que o comportamento relaxor deixe de existir, passando a ter comportamento típico de um ferroelétrico normal. De fato, a medida que aumenta a concentração de PT de 0,33 mol% para 0,35 mol% nota-se claramente que os máximos valores de T_{max} permanecem constantes com o aumento da frequência.

A Figura 41 ilustra a dependência de ε'_{max} em função do campo elétrico AC. Este comportamento foi apresentado para as frequências de 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz.

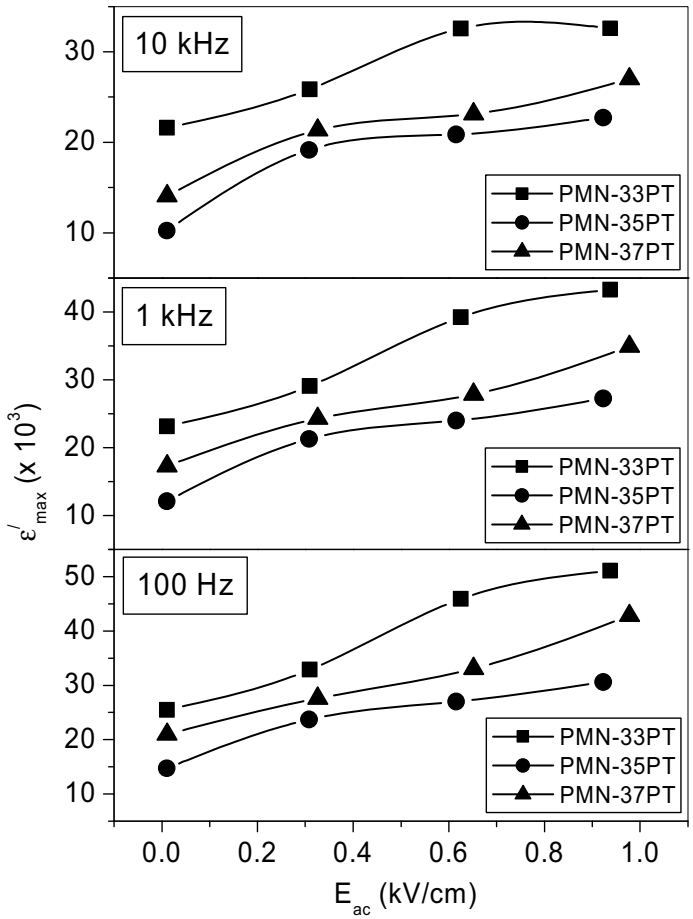

Figura 41: Dependência de ε'_{max} em função do campo elétrico ac, para diferentes frequências.

Os resultados obtidos apontam para um comportamento praticamente linear entre ε'_{max} e o campo elétrico AC para todas as composições, com uma ligeira tendência de saturação para altos campos (~ 0,6 kV/cm) para as cerâmicas PMN-33PT e PMN-35PT.

O comportamento da condutividade AC também foi investigado para as cerâmicas de PMN-PT. A Figura 42 ilustra a variação da condutividade AC em função da temperatura, a frequência de 10 kHz, das cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT, obtidas via MPO. Um pico na condutividade foi observado muito próximo da transição de fase ferro-paraelétrico em torno de 159^{o}C, 179^{o}C e 185^{o}C para as cerâmicas PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT, respectivamente. Esse comportamento atípico pode ser atribuído ao processo de relaxação associado com

a reorientação dos domínios e movimento das paredes dos domínios[104]. Como esperado, a temperatura de transição aumenta com a concentração de $PbTiO_3$, ou seja, desloca-se ligeiramente para altas temperaturas.

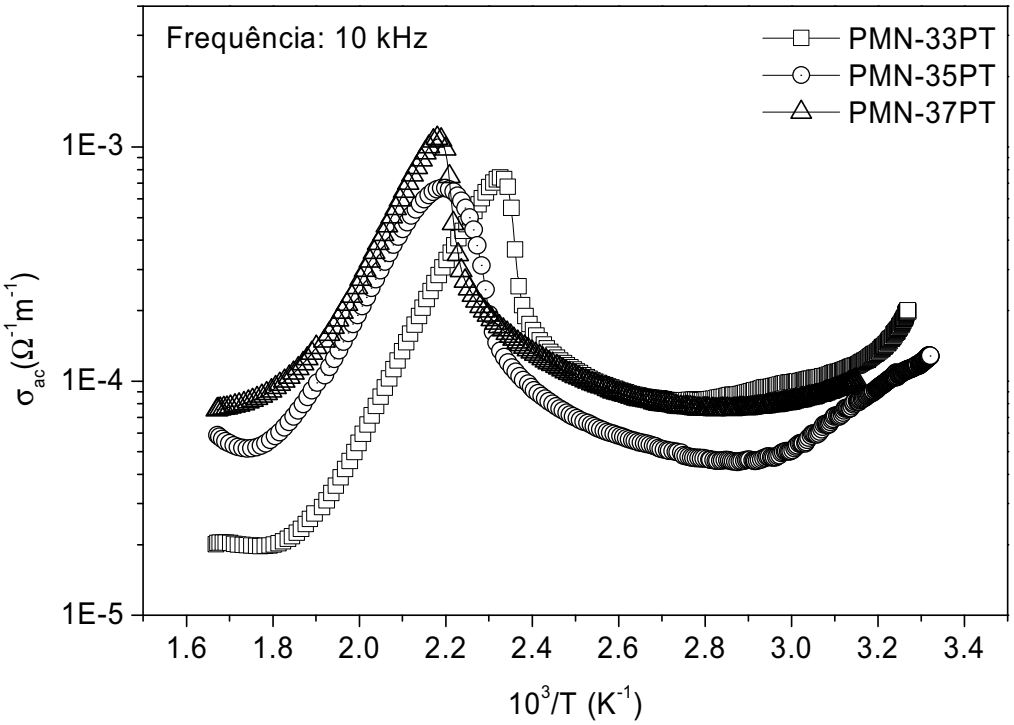

Figura 42: Variação da condutividade ac das cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT, preparadas via MPO, em função da temperatura. Medidas realizadas a 10 kHz.

A variação de σ_{AC} em uma larga região de temperatura, um processo termicamente ativado em sistemas cristalinos, obedece a equação de Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT)$, onde σ_o é um fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, k a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin. Os valores da energia de ativação obtidos foram 0,19eV (PMN-33PT), 0,19eV (PMN-35PT) e 0,17eV (PMN-37PT), valores estes compatíveis com aqueles determinados na literatura[105,106]. As energias de ativação encontradas sugerem que o mecanismo de condução esteja associado ao salto dos portadores de carga, semelhantemente observado em outros compostos *perovskita*[107,108]. A condutividade torna-se praticamente independente da temperatura na região de 150 a 180°C para a composição PMN-33PT. Ang[109] e

Moretti[110] mostraram que o valor da energia de ativação depende da ionização da vacância de oxigênio. Atualmente, valores de energia maior que 1eV atribui-se a ionização de uma dupla de vacâncias enquanto, ionização simples tem energia muito menor que 1eV. Consequentemente, o processo de condução dentro do regime em temperaturas moderadas sugere a presença de ionização de vacâncias simples nessas cerâmicas.

Outra propriedade importante, a impedância, foi caracterizada para as cerâmicas de PMN-PT estudadas neste trabalho. A Figura 43 ilustra a parte real da impedância Z' em função da frequência a diferentes temperaturas. Observa-se que a magnitude de Z' decresce com o aumento da temperatura e para frequências acima de 10 kHz o comportamento é o mesmo para todas as composições. Esse fenômeno está associado a liberação de cargas espaciais com o aumento da temperatura. Os dados mostram que a condução aumenta com a elevação da temperatura em todas as cerâmicas. Observa-se também que o valor da impedância decresce com a temperatura e com a concentração de $PbTiO_3$ para a cerâmica PMN-35PT e aumenta novamente para a cerâmica PMN-37PT.

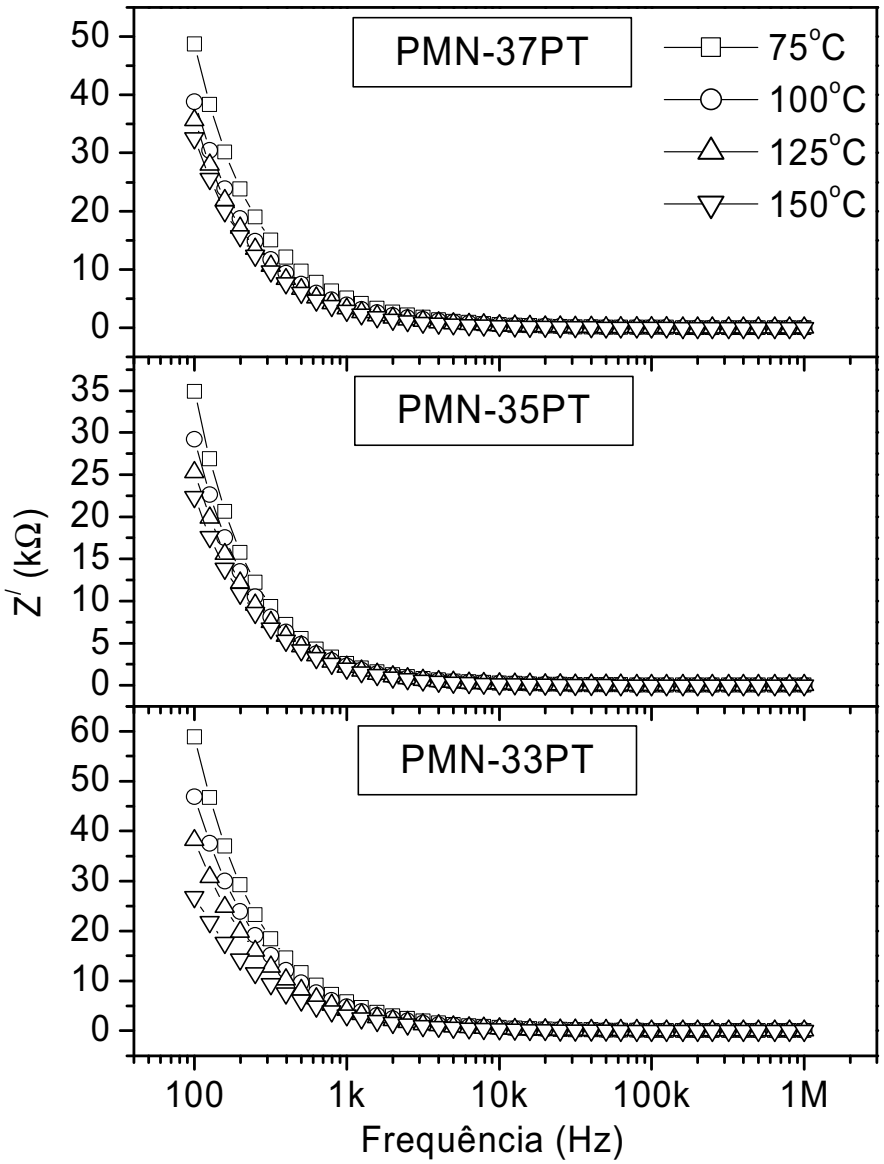

Figura 43: Dependência de Z' com a frequência a diferentes temperaturas para as cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT, preparadas via MPO.

A análise da permissividade em termos da frequência, a diferentes temperaturas, fornece informações adicionais sobre os mecanismos responsáveis pela condução elétrica nas cerâmicas. A Figura 44 representa a dependência da parte real (ε') e imaginária (ε'') da permissividade em função da frequência a diferentes temperaturas, para as cerâmicas de PMN-PT investigadas neste trabalho. Os valores de ε' decrescem com a elevação da frequência e aumentam a medida que aumenta a temperatura em todas as composições. O comportamento da parte

imaginária (ε'') em todas as composições apresentou um pico para frequências mais elevadas em função da temperatura. Embora esses picos não sigam fielmente o modelo de Debye, ambos tendem ao mesmo comportamento para todas as concentrações no sistema PMN-PT. Essa distorção nos picos sugere uma superposição de vários picos, cada um ocorrendo em uma frequência diferente e que as cerâmicas possuem uma distribuição no tempo de relaxação. Observa-se ainda que esses picos deslocam para frequências mais elevadas com o aumento da temperatura.

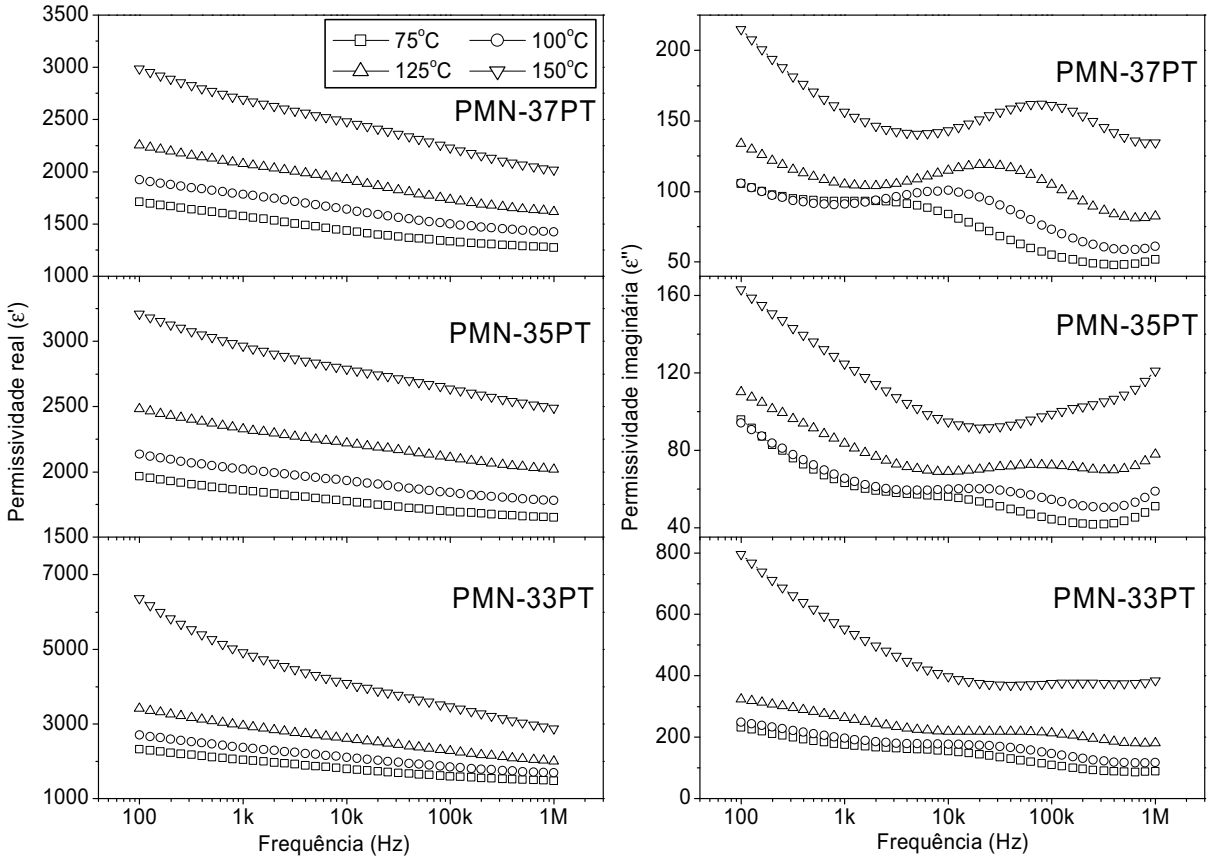

Figura 44: Variação de ε' e ε'' em função da frequência, a diferentes temperaturas, para as cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT.

Os valores de ε' e ε'' obtidos a partir das medidas de impedância realizadas para as cerâmicas PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT foram ainda representados em diagramas de Cole-Cole para as temperaturas de 100°C e 125°C, conforme ilustra a Figura 45. Dentro do regime estudado, observou-se somente um arco, o

que é um indicativo do processo de relaxação simples nestas cerâmicas. A assimetria dos arcos mostra que o processo de relaxação não acompanha o modelo de Debye, porém, evidencia a possibilidade de distribuição no tempo de relaxação, como está indicado pelo semicírculo com centro localizado abaixo do eixo das abscissas. O caráter do espectro da permissividade complexa é mais bem representado pela relação empírica proposta por Cole-Cole[111] dada por $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\omega + \Delta\varepsilon/(1+(i\omega\tau)^{1-\alpha}$, onde τ o tempo de relaxação e α é o parâmetro que descreve a distribuição do tempo de relaxação. Se α = 0, então a relaxação segue o modelo de Debye, enquanto $0 \leq \alpha \leq 1$ indica uma distribuição não uniforme no tempo de relaxação, provocando uma assimetria no espectro de impedância complexa.

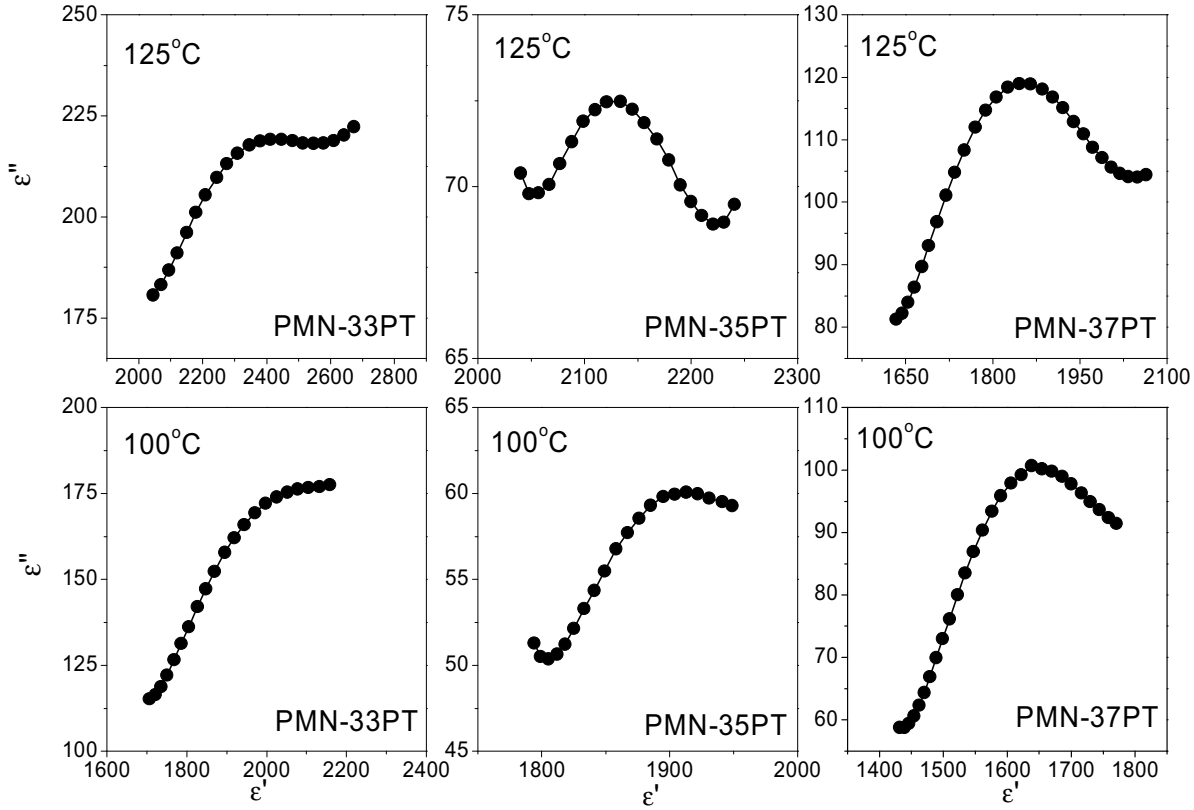

Figura 45: Diagramas de Cole-Cole para as cerâmicas de PMN-33PT, PMN-35PT e PMN-37PT, para as temperaturas de 100°C e 125°C.

Na Figura 45 vê-se a formação de um semicírculo na região em baixa e alta frequência em todas as cerâmicas. Esse fato pode ser atribuído ao processo de difusão do tipo Warburg[69] originado devido ao transporte de cargas a essas temperaturas. Esses resultados indicam que ocorrem perdas no processo de polarização resultante da mobilidade de íons.

7. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que o excesso de MgO tem grande influência na formação e decomposição de fases no processo de síntese da columbita. No estudo dos pós calcinado de PMN, a fase perovskita PMN foi formada coexistindo com a fase pirocloro $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$. A primeira fase PMN-35PT nos pós foi observada com a elevação do excesso de MgO para 20 mol%, tendo a máxima quantia com o incremento do excesso de MgO para 30 mol%.

Nas cerâmicas de PMN preparadas pelo MPO e MO, a fase PbO representa menos de 0,5%, enquanto as cerâmicas de PMN-35PT estão livres de fase pirocloro. O aumento da temperatura de sinterização favorece a cristalização da fase PMN, evoluindo de 87,89% a 950^{o}C/4h para 99,6% a 1250^{o}C/4h. Por outro lado, nas cerâmicas de PMN-xPT (x = 0,33 e 0,37) as fases perovskitas representam ~99% da composição total. Dados obtidos dos refinamentos dos difratogramas de raios-X das cerâmicas de PMN-xPT pelo método de Rietveld, revelaram a coexistência das fases romboédrica-monoclinica na composição PMN-33PT e monoclínica-tetragonal na composição PMN-35PT, conforme relatado na literatura. As propriedades microestruturais das cerâmicas preparadas pelos diferentes métodos são de alta qualidade, não apresentando fases segregadas coexistindo no contorno dos grãos.

Medida de polarização versus campo elétrico do PMN revelou um ciclo de *histerese* “slim loop” típica de materiais ferroelétricos relaxores, fato confirmado pelas medidas dielétricas obtidas em função da temperatura e frequência. Nas condições observadas, a cerâmica de PMN-35PT preparada pelo MPO exibiu polarização remanescente 7% superior a mesma composição preparada via MO, enquanto o campo coercivo aumentou em torno de 32% em magnitude.

As diferentes amostras de PMN-xPT apresentaram temperaturas de transição de fase ferroelétrico-paraelétrico dentro dos limites relatados na literatura, com temperaturas de transição em 159^{o}C (PMN-33PT), 179^{o}C (PMN-35PT) e 185^{o}C (PMN-37PT). Os valores de T_{max} deslocaram para temperaturas mais baixas com o aumento da amplitude do campo elétrico AC. Em contrapartida, os valores ε'_{max} aumentam com a elevação do campo.

Medidas de impedância e condutividade AC em cerâmicas de PMN-xPT, com x = 0,33, 0,35 e 0,37, revelaram um fenômeno de relaxação dielétrica sugerindo uma distribuição no tempo de relaxação e que, a natureza da variação da condutividade demonstra que o mecanismo responsável pelo processo de condução nessas cerâmicas pode ser atribuído a presença de vacâncias de oxigênio.

Finalizando, com o presente trabalho foi possível estabelecer parâmetros que permitem a obtenção de cerâmicas PMN e PMN-PT de elevado padrão. Os estudos revelaram que a cinética de preparação proposta pelo MPO possibilita a obtenção de amostras com propriedades dielétricas e ferroelétricas mais atrativas. A correta compreensão destes parâmetros permitirá avançar na preparação de filmes finos destes importantes ferroelétricos, o que pode constituir a continuidade desta pesquisa.

8. REFERÊNCIAS

[1] SMOLENSKI, G. A.; AGRANOVUSKAYA, A. I. Dielectric polarizations of a number of complex compounds. *Sovietic Physics-Solid State*, New York, v.1, p.1429 - 1437, 1959.

[2] LU, Z. G.; CALVARIN, G. Frequency dependence of the complex dielectric permittivity of ferroelectric relaxors. *Physical Review B*, College PK, v.51, p.2694 - 2702, 1995.

[3] SUH, D-H; LEE, D-H; KIM, N-K. Phase developments and dieletric/ferroeletric responses in the PMN-PT system. *Journal of the European Ceramic Society*, Oxon, v.22, p.219 - 223, 2002.

[4] KONG, L. B.; MA, J.; ZHU, W.; TAN, O. K. Translucent PMN and PMN-PT ceramics from high-energy ball milling derived powders. *Materials Research Bulletin*, Oxford, v.37, p.23 - 32, 2002.

[5] GALLEGO-JUÁREZ, J. A. Piezoeletric ceramics and ultrasonic transducers. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, England, v.22, p.804 - 816, 1989.

[6] LANG, S. B.; RICE, L. H.; CHAU, S. A. Pyroelectric effect in barium titanate ceramic. *Journal of Applied Physics*, Melville, v.40, p.4335 - 4340, 1969.

[7] NOHEDA, B.; GONZALO, J. A.; CROSS, L. E.; GUO, R.; PARK, S. E.; COX, D. E.; SHIRANE, G. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroeletric perovskite: The structure of $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$. *Physical Review B*, College PK, v.61, p.8687 - 8695, 2000.

[8] OUCHI H.; NAGANO, K. HAYAKAWA, S. Piezoelectric properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$-$PbZrO_3$ solid solution ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Westerville, v.48, p.630 - 638, 1965.

[9] YE, Z.-G.; BING, Y.; GAO, J.; BOKOV, A. A.; STEPHENS, P.; NOHEDA, B.; SHIRANE, G. Development of ferroelectric order in relaxor (1-x)$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-x$PbTiO_3$ ($0 \leq x \leq 15$). *Physical Review B*, College PK, v.67, 104104, 2003.

[10] NOHEDA, B.; COX, B. E.; SHIRANE, G.; GAO, J.; YE, Z.-G. Phase diagram of the ferroelectric relaxor (1-x)$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-x$PbTiO_3$. *Physical Review B*, College PK, v.66, 054104, 2002.

[11] TANTIGATE, C.; SAFARI, A. Preparation of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ thin films on silicon substrates by pulsed laser deposition. *Microelectronic Engineering*, Amsterdam, v.29, p.115 - 118, 1995.

[12] GUO, Y.; LUO, H.; CHEN, K.; XU, H.; ZHANG, X.; ZHANG, Y. Effect of composition and poling field on the properties and ferroelectric phase-stability of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ crystals. *Journal of Applied Physics*, Melville, v.92, p.6134 - 6138, 2002.

[13] KIGHELMAN, Z.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N. Dielectric and electromechanical properties of ferroelectric-relaxor $0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$0.1PbTiO_3$ thin films. *Journal of Applied Physics*, Melville, v.90, p.4682 - 4689, 2001.

[14] FUNDORA, A.; SIQUEIROS, J. M. Deposition and characterization of PMNT thin films. *Thin Solid Films*, Lausanne, v.373, p.60 - 63, 2000.

[15] SWARTZ, S. L.; SHROUT, T. R. Fabrication of perovskita lead magnesium niobato. *Materials Research Bulletin*, Oxford, v.17, p.1245 - 1250, 1982.

[16] ARAÚJO, E. B.; EIRAS, J. A. et al. Low temperature synthesis and electrical properties of $PbTiO_3$ thin films prepared by the polymeric precursor method. *Thin Solid Films*, Lausanne, v.366, p.232 - 236, 2000.

[17] LU, C.-H.; FU, C.-H. Preparation of pyroclore-free lead magnesium niobato via adding excess constituent compounds. *Materials Letters*, Amsterdam, v.27, p.71 - 75, 1996.

[18] MERGEN, A.; LEE, W. E. Fabrication characterization and formation mechanism of $Pb_{1.83}Mg_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39}$. *Journal of the European Ceramic Society*, Oxon, v.17, p.1033 - 1047, 1997.

[19] SREEDHAR, K.; MITRA, A. Formation of lead magnesium niobate perovskite from $MgNb_2O_6$ and $Pb_3Nb_2O_8$ precursors. *Materials Research Bulletin*, Oxford, v.32, p.1643 - 1649, 1997.

[20] GONG, W.; LI, J.-F.; CHU, X.; LI, L. Texture control of sol-gel derived $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ thin films using seeding layer. *Journal of the American Ceramic Society*, Oxon, v.87, p.1031 - 1034, 2004.

[21] UDAYAKUMAR, K. R.; CHEN, J.; SCHUELE, P. J.; CROSS, L. E.; KUMAR, V.; KRUPANIDHI, S. B. Polarization reversal and high dielectric permittivity in lead magnesium niobate titanate thin films. *Applied Physics Letters*, Melville, v.60, p.1187 - 1189, 1992.

[22] JIANG, M. C.; WU T. B. The effect of electrode composition on rf magnetron sputtering deposition of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_30.7TiO_3)O_3$ films. *Journal of Materials Research*, Warrendale, v.9, p.1879 - 1886, 1994.

[23] GAO, X. S.; XUE, J. M.; LI, J.; ONG, C. K.; WANG, J. Ferroelectric $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ thin films by PLD at varying oxygen pressures. *Microelectronic Engineering*, Amsterdam, v.66, p.926 - 932, 2003.

[24] WAKIYA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Stabilization of perovskite $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ thin films by a thin $BaTiO_3$ buffer layer on $Pt/Ti/SiO_2$/ Si. *Thin Solid Films*, Lausanne, v.409, p.248 - 253, 2002.

[25] COSTA, A. L.; GALASSI, C.; RONCARI, E. Direct synthesis of PMN samples by spray-drying. *Journal of the European Ceramic Society*, Oxon, v.22, p.2093 - 2100, 2002.

[26] KAKIHANA, M.; CAMARGO, E. R.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Pyroclore-free $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ prepared by a combination of the partial oxalate and the polymerized complex methods. *Journal of Alloys and Compounds*, Lausanne, v.314, p.140 - 146, 2001.

[27] GUHA, J. P. Effect of compositional modifications on microstructure development and dielectric properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 – PbTiO_3$ solid solutions. *Journal of the European Ceramic Society*, Oxon, v.23, p.133 - 139, 2003.

[28] LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society Bulletin*, Westerville, v.68, p.1002 - 1007, 1989.

[29] ARAÚJO, E. B.; EIRAS J. A. Effect of temperature and frequency on dielectric and ferroelectric properties of PZT thin films. *Materials Letters*, Amsterdam, v.46, p.265 - 269, 2000.

[30] JONA, F.; SHIRANE, G. *Ferroelectric crystals*. New York: Pergamon Press, 1962.

[31] GALASSO, F. S. *Structure, properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*. London: Pergamon Press, 1969.

[32] GLASOUNOV, A. E.; TAGANTSEV, A. K.; BELL, A. J. Evidence for domain-type dynamics in the ergodic phase of the $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ relaxor ferroelectric. *Physical Review B*, College PK, v.53, p.11281 - 11284, 1996.

[33] KIM, Y.-S.; KIM, J.-S.; KIM, N.-K. Dielectric properties of Pb[(Mg1/3Nb2/3),Ti]O3 with Bi modification. *Journal of Electroceramics*, Holanda, v.17, p.161 - 164, 2006.

[34] SHIRANE, G.; HOSHINO, S. On the phase transition in lead titante. *Journal of the Physical Society of Japan*, Tokyo, v.6, p.265 - 270, 1951.

[35] SCHMIDT, W. *Materiais elétricos*. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1979. v.2, p.1.

[36] CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 200, p.436.

[37] HAYT, W. H. Jr. *Eletromagnetismo*. 3ª Ed.. Rio de Janeiro: LTC, 1983. p.113.

[38] KITELL, C. *Introdução a Física do Estado Sólido*. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. p.403.

[39] PELAIO, L. H. *Transições de fases estruturais em cerâmicas de $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) estudadas por espectroscopia no infravermelho*. Ilha Solteira, 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.

[40] PARK, S.E.; SHROUT, T.R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *Journal of Applied Physicis*, Woodbury. v.82, 1804 – 1811, 1997.

[41] VIEHLAND, D.; AMIN, A.;LI, J. F. Piezoelectric instability in <011>-oriented $Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3 – PbTiO_3$ crystals. *Applied Physics Letters*, Melville. v.79, p.1006 – 1008, 2001.

[42] JAFFE, B.; COOK, W.R.; JAFFE, H. *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, 1971.

[43] Xu, G.; Luo, H.; Xu, H.; Yin, Z. Third ferroelectric phase in PMNT single crystals near the morphotropic phase boundary composition. *Physical Review B*, College PK, v.64, 020102, 2001.

[44] A.K. Singh and D. Pandey. Structure and the location of the morphotropic phase boundary region in (1-x)[Pb(Mg1/3Nb2/3)O3]-xPbTiO3. *Journal of Physics: Condensed Matter*, England. v.13, L931 – L936, 2001.

[45] KIAT, J. M.; UESU, Y.; DKHIL, B.; MATSUDA, M.; MALIBERT, C.; CALVARIN, G. Monoclinic structure of unpoled morphotropic high piezoelectric PMN-PT and PZN-PT compounds. *Physical Review B*, College PK, v.65, 064106, 2002.

[46] NOHEDA, B.; COX, D. E. Bridging phases at the morphotropic boundaries of lead oxide solid solutions. *Phase Transitions*, Oxon, v.79, p.5 – 20, 2006.

[47] SINGH, A. K.; PANDEY, D.; ZAHARKO, O. Powders neutron diffraction study of phase transitions in and a phase diagram of (1-x)[Pb(Mg1/3Nb2/3)O3]-xPbTiO3. *Physical Review B*, College PK, v.74, 024101, 2006.

[48] KUTNJAK, Z.; PETZELT, J.; BLINC, R. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon. Nature, London, v.441, p.956 – 959, 2006.

[49] NOBLANC, O.; GAUCHER, P.; CALVARIN, G. Structural and dielectric studies of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ ferroelectric solid solutions around the morphotropic bound. *Journal of Applied Physics*, Melville, v.79, p.4291 - 4297, 1996.

[50] YE, Z.-G.; DONG, M. Morphotropic domain structures and phases transitions in relaxor-based piezo-/ferroelectric(1-x)$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-x$PbTiO_3$ single crystals. *Journal of Applied Physics*, Melville, v.87, p.2312 - 2319, 2000.

[51] M.T. Lanagan, N. Yang, D.C. Bube and S.J. Jang. Dielectric behavior of the relaxor Pb{Mg1/3Nb2/3}O3-PbTiO3 solid-solution system in the microwave region. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v.72, p.481 – 483, 1989.

[52] S. Tanaka, Y. Matsushita and K. Maeda. Ferroelectric Pb(Mg,Nb)O3 ceramics with varius Mg/Nb ratios. *Journal of the Ceramic Society Japan*, v.99, p.158 – 162, 1991.

[53] RAVINDRANATHAN, P.; KOMARNENI, S.; BHALLA, A. S.; ROY, R. Dielectric-properties of sol-gel derived lead magnesium niobate ceramics. *Ferroelectrics Letters Section*, England, v.11, p.137 – 144, 1990.

[54] Okuwada, K.; Nakamura, S.; Imai, M.; Kakuno, K. Perovskite formation of Pb(Mg1/3Nb2/3)O3 and Pb(Fe1/2Nb1/2)O3 film by sol-gel method. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v.29, p.1153 – 1156, 1990.

[55] WEAST, R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland: 58 ed. 1997. p.185.

[56] GUHA, J. P. Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems: part I*. Journal of Materials Science*, New York, v.34, p.4985 - 4994, 1999.

[57] GUHA, J. P. Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems: part II*. Journal of Materials Science*, New York, v.36, p.5219 – 5226, 2001.

[58] WIKIPÉDIA. http://pt.wikipedia.org/wiki/Raios_X#A_descoberta. Acesso em 27 de março de 2009.

[59] VLACK, V. L. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. p.66.

[60] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-difraction peaks for structure refinament. *Acta Crystallographica*. Copenhagen, v.22, p.151, 1967.

[61] ANDRADE, L. G. *Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld.* São Paulo, 2003. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Universidade de São Paulo.

[62] REIS, M. L. C.; FERREIRA, J. *Método de Refinamento Rietveld e Procedimento Quasar na Análise de Misturas de Fases Minerais.* Instituto Geológico e Mineiro, Tomo 40, 1998.

[63] GESAS – EXPEGUI. Disponível para download em: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/kcristal/. Acesso em: 15 março de 2005.

[64] MALISKA, A. M. *Curso de Microscopia Eletrônica de Varredura*. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

[65] BOZZOLA, J. J.; RUSSEL, L. D. *Electron Microscopy*. London: Jones and Bartlett Publishers International, 1992, p.185.

[66] ALONSO, M.; FINN, E. J. *Física*. São Paulo: Addison-Wesley, 1999, p.547.

[67] ABRANTES, J. C. C.; LABRINCHA, J. A.; FRADE, J. R. An alternative representation of impedance spectra of ceramics. *Materials Research Bulletin*. Oxford, v.35, p.727 - 740, 2000.

[68] COLE, K. S.; COLE, R.H. Dispersion and absorption in dielectrics. *Journal of Chemical Physics*. Melville, v.9, p.341 - 351, 1941.

[69] MACDONALD, J. R. *IMPEDANCE SPECTROSCOPY*. North Carolina: John Wiley & Sons. Inc, 1987. p4.

[70] IEEE standard definitions of terms associated with ferroelectric and related materials. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. Piscataway, v.50, n°12, p.42, 2003.

[71] LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society Bulletin*. Westerville, v.68, p.1002 – 1007, 1989.

[72] YAMADA, H. Pressureles sintering of PMN-PT ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Oxon, v.19, p.1053 - 1056, 1999.

[73] LIOU, Y.-C.; CHEN, J.-H. PMN ceramics produced by a simplified columbite route. *Ceramics International*, Oxon, v.30, p.17 - 22, 2004.

[74] KONG, L. B.; MA, J.; ZHU, W.; TAN, O. K. Preparation of PMN-PT ceramics via a high-energy ball milling process. *Journal of Alloys and Compounds*, Lausanne, v.236, p.242 - 246, 2002.

[75] CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000, p.59.

[76] PAGOLA, S. CARBONIO, R. E. ALONSO, J. A. FERNANDEZ-DIAZ, M. T. Crystal structure refinement of $MgNb_2O_6$ columbite from neutron powder diffraction data and study of the ternary system MgO-Nb_2O_5-NbO, with evidence of formation of new reduced pseudobrookite $Mg_{5-x}Nb_{4+x}O_{15-\delta}$ ($1.14 \leq x \leq 1.60$) phases. *Journal of Solid State Chemistry*. San Diego, v. 134, p.76 - 84, 1997.

[77] BONNEAU, P.; GARNIER, P.; CALVARIN, G.; HUSSON, E.; GAVARRI, J.R.; HEWAT, A.; W. MORELL. X-ray and neutron diffraction studies of the diffuse phase transition in $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ceramics. *Journal of Solid State Chemistry*. San Diego, v.91, p.350 - 361, 1991.

[78] SAHA, D.; SEM, A.; MAITI, H. S. Low temperature liquid phase sintering of lead magnesium niobate. *Ceramics International*, Oxford, v.25, p.145 - 151, 1999.

[79] SINGH, A. K.; PANDEY, D. Evidence for M_B and M_C phases in the morphotropic phase boundary region of (1-x)[Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O_3]-xPbTiO3: a Rietveld study. *Physical Review B*. College PK, v.67, 064102, 2003.

[80] CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000, p.59.

[81] KIGHELMAN, Z.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N. Dielectric and electromechanical properties of ferroelectric-relaxor 0.9Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-0.1PbTiO3 thin films. *Journal of Applied Physics*. Melville, v.90, p.4682 - 4689, 2001.

[82] GLAZOUNOV, A. E.; TAGANTSEV, A. K. Comparison of dc and ac field effects on dielectric properties of lead magnesium niobate relaxor: study of single crystals and ceramics. *Ferroelectrics.* Berks, v.201, p.305 - 315, 1997.

[83] CHEN, H. D.; UDAYAKUMAR, K. R.; GASKEY, C. J.; CROSS, L. E.; BERNSTEIN, J. J.; NILES, L. C. Fabrication and electrical properties of lead Zirconate titanate thick films. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v.79, p.2189 - 2192, 1996.

[84] RANDALL, C. A.; KIM, N.; KUCERA, J. P.; CAO, W.; SHROUT, T. R. Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v.81, p.677 - 688, 1998.

[85] CHIEN, R. R.; SCHMIDT, V. H.; TU, C-H.; WANG, F-T. Direct observation of ferroelectric domains and phases in (001)-cut Pb(Mg1/3Nb2/3)1-xTiO3 single crystals under electric-field poling. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v.292, p.395 - 398, 2006.

[86] VLACK, V. L. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. p.398.

[87] SKULSKI, R.; WAWRZALA, P.; CWIKIEL, K.; BOCHENEK, D. Dielectric and electromechanical behaviors of PMN-PT ceramic samples. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, London, v.18, p.1049 - 1056, 2007.

[88] ANANTA, S.; THOMAS N. W. Fabrication of PMN and PFN ceramics by a two-stage sintering technique. *Journal of the European Ceramic Society*, Oxon, v.19, p.2917 - 2930, 1999.

[89] CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 200, p.301.

[90] ZENG, T.; DONG, X-L.; MAO, C-L.; CHEN, S-T.; CHEN, H. Preparation and properties of porous PMN-PZT ceramics doped with strontium. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v.135, p.50 - 54, 2006.

[91] NOHEDA, B. Piezoelectric materials overview. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Oxford, v.6, p.9, 2002.

[92] ZHANG, R.; JIANG, B.; CAO, W. Elastic, piezoelectric, anda dielectric properties of multidomain 0.67Pb(Mg1/3Nb2/3)O3-0.33PbTiO3. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 90, p. 3471 – 3475, 2001.

[93] DAVIS, M.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N. Electric-field-, temperature-, and stress-induced phase transitions in relaxor ferroelectric single crystals. *Physical Review B*, College PK, v.73, 014115, 2006.

[94] BOKOV, V. A.; MYLNIKOVA, I. E. Electrical and optical properties of single crystals of ferroelectric with a diffused phase transition. *Soviet Physics-Solid State*, Woodbury, v.3, p.613 – 623, 1961.

[95] GLAZOUNOV, A. E.; BELL, A. J.; TAGANTSEV, A. K. Relaxors as superparaelectric with distributions local transition temperature. *Journal of Physics-Condensed Matter*, England, v.7, p.4145 – 4168, 1995.

[96] GLAZOUNOV, A. E.; TAGANTSEV, A. K.; Bell, A. J. Evidence for domain-type dynamics in the ergodic phase of the $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ relaxor ferroelectric. *Physical Review B*, College PK, v.53, p.11281 – 11284, 1996.

[97] E.V. COLLA, E.L. FURMAN, S.M. GUPTA, N.K. YUSHIN, D. VIEHLAND. Dependence of dielectric relaxation on ac drive in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ single crystals. *Journal of Applied Physicis*, v.85, p.1693 - 1697, 1999.

[98] DKHIL, B.; KIAT, J.M. Electric-field-induced polarization in the ergodic and nonergodic states of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ relaxor. *Journal of Applied Physics*, Melville, v.90, p.4676 – 4681, 2001.

[99] TU, C.-S.; SHIH, I.-C.; SCHMIDT, V.H.; CHIEN, R. E-field-induced polarization rotation in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})1\text{-}xTiO_3$ crystal. *Applied Physics Letters*. v.83, p.1833 - 1835, 2003.

[100] BAI, F.; WANG, N. G.; LI, J. F.; VIEHLAND, D.; GEHRING, P. M.; XU, G.; SHIRANE, G. X-ray and neutron diffraction investigations of the structural phase transformation sequence under electric field in $0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O0.3PbTiO_3$ crystal. *Journal of Applied Physics*, Melville, v.96, p.1620 – 1627, 2004.

[101] XU, Z.; KIM, M.-C.; LI, J.-F.; VIEHLAND, D. Observation of a sequence of domain-like states with increasing disorder in ferroelectrics. *Philosophical Magazine A*, England, v.74, p.395 – 406, 1996.

[102] LAHA, A.; KRUPANIDHI, S. B. Effect of electric field on dielectric response of PMN-PT thin films. *Materials Science and Engineering B*, Lausanne, v.113, p.190 - 197, 2004.

[103] COLLA, E. V.; FURMAN, E. L.; GUPTA, S. M. YUSHIN, N. K.; VIEHLAND, D. Dependence of dielectric relaxation on ac drive in $[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]_{(1-x)}(PbTiO3)_x$ single crystals. *Journal of Applied Physics*, Melville, v.85, p.1693 - 1697, 1999.

[104] CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*. Berks, v.76, p.241 - 267, 1987.

[105] JAMES, A. R.; SRINIVAS, K. Low temperature fabrication and impedance spectroscopy of PMN-PT ceramics. *Materials Research Bulletin*, Oxford, v.34, p.1301 - 1310, 1999.

[106] JAMES, A. R.; PRIYA S.; UCHINO, K.; SRINIVAS, K. Dielectric spectroscopy of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ single crystals. *Journal of Applied Physics*, Melville, v.90, p.3504 - 3508, 2001.

[107] PRASAD, N. V.; PRASAD, G.; BHIMASANKARAM, T.; SURYANARAYANA, S. V.; KUMAR, G. S. Synthesis, impedance and dielectric properties of $LaBi_5Fe_2Ti_3O_{18}$. *Bulletin of Materials Science*, Bangalore, v.24, p.487 - 495, 2001.

[108] GNANASEKAR, K. I.; JAYARAMAN, V.; PRABHU, E.; GNANASEKARAM, T.; PERIASWAMI, G. Electrical and sensor properties of FeNbO4: a new sensor material. *Sensors and Actuators B-Chemical*, Lausanne, v.55, p.170 - 174, 1999.

[109] ANG, C.; YU, Z.; CROSS, L.E. Oxygen-vacancy-related low-frequency dielectric relaxation and electrical conduction in Bi:$SrTiO_3$. *Physical Review B*, College PK, v.62, p.228 - 236, 2000.

[110] MORETTI, P.; MICHEL-CALENDINI, F. M. Impurity energy levels and stability of Cr and Mn ions in cubic $BaTiO_3$. *Physical Review B*, College PK, v.36**,** p.3522 - 3527, 1987.

[111] COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics. *Journal of Chemistry Physics*, Melville, v.9, p.341 - 351, 1941.