

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Química de Araraquara

TESE DE DOUTORAMENTO EM QUÍMICA

**INFLUÊNCIA DOS DOPANTES POTÁSSIO E LÍTIO
NA CERÂMICA RELAXORA
NIOBATO DE CHUMBO E MAGNÉSIO (PMN)**

Alberto Adriano Cavalheiro

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara - UNESP, como requisito necessário para obtenção do título de Doutor em Química na área de concentração de Físico-Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva-Santos

Araraquara
2002

Comissão Examinadora

Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete - Orientadora

Depto de Bioquímica e Química Tecnológica - Instituto de Química
Universidade Estadual Paulista-UNESP
Araraquara/SP

Prof. Dr. Edson Roberto Leite

Departamento de Química
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar
São Carlos/SP

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos

Departamento de Física
Universidade Estadual de Maringá - UEM
Maringá/PR

Profa. Dra. Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.
São Carlos/SP

Profa. Dra. Wanda Cecília Las

Departamento de Físico-Química - Instituto de Química
Universidade Estadual Paulista - UNESP
Araraquara/SP

Dados Curriculares

1. Dados pessoais:

1. 1. Data de nascimento: **6 de junho de 1969.**
1. 2. Naturalidade: **Araraquara/SP.**
1. 3. Nacionalidade: **Brasileiro.**
1. 4. Filiação: **Adalberto Cavalheiro e Carmen de Lurdes Cavalheiro.**

2. Endereço profissional:

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química
Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
R. Prof. Francisco Degni, s/n – Bairro do Quitandinha.
CEP: 14810-970 - CP: 355. Araraquara, SP, Brasil.
Fone: +55 (16) 201-6600, R.6865.
E-mail: albecava@bol.com.br

3. Formação acadêmica:

3. 1. **Bacharel em Química.** Conclusão: 12/1994.
Instituição: Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
3. 2. **Licenciado em Ciências.** Conclusão: 12/1994.
Instituição: Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
3. 3. **Mestre em Química.** Conclusão: 2/1998.
Instituição: Instituto de Química de Araraquara – UNESP.
3. 4. **Doutor em Química.** Conclusão: 8/2002.
Instituição: Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

4. Publicações recentes:

- 4.1. CAVALHEIRO, A. A.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; VILLEGAS, M.; FERNÁNDEZ, J. F. Influence of the LiNbO₃ and KNbO₃ seeds on the sintering and electrical properties of PMN ceramic. *Ferroelectrics*, V.268, p.315-20, 2002.
- 4.2. CAVALHEIRO, A. A.; ZAGHETE, M. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; CILENSE, M.; VARELA, J.A. Estudio de PMN cerámico dopado con KNbO₃ y LiNbO₃ sintetizado por Pechini. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. V.41, n.2, p.53-58, 2002.
- 4.3. CAVALHEIRO, A. A.; FOSCHINI, C. R.; ZAGHETE, M. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Seeding of PMN powders made by the Pechini method. *Ceramics International*. V.27, p.509-15, 2001.

Dados Curriculares

- 4.4. CAVALHEIRO, A. A.; ZAGHETE, M. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; GIOTTO, M. T. S.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; MASCARENHAS, Y. P. Structural characterization of Li-MN doped powders prepared by Pechini's method. *Journal of the Key Engineering of Materials*. V.189-192, p.27-31, 2001.
- 4.5. STOJANOVIC, B. D.; ZAGHETE, M. A.; CAVALHEIRO, A. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A. Preparation of 9.5/65/35 PLZT powders by organic precursor method. *Journal of the Key Engineering of Materials*. V.189-192, p. 97-103, 2001.
- 4.6. STOJANOVIC, B. D.; ZAGHETE, M. A.; FOSCHINI, C. R.; CAVALHEIRO, A. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; CILENSE, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Synthesis and characterization of 9.5/65/35 PLZT prepared from polymeric precursors. *Materials Chemistry and Physics*. V.67, p.282-87, 2001.
- 4.7. STOJANOVIC, B. D.; FOSCHINI, C. R.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; CAVALHEIRO, A. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A. Microstructure of organometallic derived PLZT ceramics. *Journal of European Ceramic Society*. V.10-11, n. 21, p.1491-94, 2001.
- 4.8. STOJANOVIC, B. D.; FOSCHINI, C. R.; CILENSE, M.; ZAGHETE, M. A.; CAVALHEIRO, A. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Structural characterization of organometallic-derived 9.5/65/35 PLZT ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. V.68, p.136-41, 2001.
- 4.9. SIMÕES, A. Z.; GONZALEZ, A. H. M.; CAVALHEIRO, A. A.; MOECKLI, P.; SETTER, N.; STOJANOVIC, B. D.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A. Influence of oxygen flow on crystallization and morphology of LiNbO₃ thin films. *Ferroelectrics*. 2001. Accepted for publication.
- 4.10. SIMÕES, A. Z.; GONZALEZ, A. H. M.; CAVALHEIRO, A. A.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; STOJANOVIC, B. D. Effect of magnesium on structure and properties of LiNbO₃ prepared from polymeric precursors. *Ceramics International*. 2001. Accepted for publication.
- 4.11. SIMÕES, A. Z.; GONZALEZ, A. H. M.; CAVALHEIRO, A. A.; GASPAROTO, G.; ZAGHETE, M. A.; VARELA J. A.; STOJANOVIC, B. D. Influence of Barium and Strontium Addition on the Rate c/a of PZT Obtained by the polymeric precursor method. *J. Key Eng. Mater.* V.206, p.1477-80, 2002.
- 4.12. SIMÕES, A. Z.; GONZALEZ, A. H. M.; GIMENES, R., CAVALHEIRO, A. A.; CILENSE, M.; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; STOJANOVIC, B. D. Influencia del tratamiento térmico en la cristalización y rugosidad de películas delgadas de LiNbO₃ depositadas por el método "Spin Coating". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. V.40, n.4, p.275-78, 2001.
- 4.13. SPAGNOL, P. D.; ZAGHETE, M. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; ANDRADE, A. V. C.; CAVALHEIRO, A. A.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of barium titanate seed particles on the sintering and lattice parameters in PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ ceramics. *Journal of Materials Research*. V.17, n. 3, p.620-24, 2002.

Agradecimentos

A Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete e ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos, pela dedicação na orientação desta tese, por seus ensinamentos e predisposição permanentes.

Ao Prof. Dr. José Arana Varela, pelas sugestões e apoio incondicional em todo o momento.

Ao Prof. Dr. Mario Cilense, pela amizade, por sua capacidade de encontrar as mais variadas saídas para problemas de rotina e pela execução das análises por microscopia eletrônica de varredura.

Ao Prof. Dr. Massao Ionashiro, por suas idéias e soluções de vários problemas.

Ao Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli, pelas idéias sobre sinterização e auxílio na execução das análises térmicas.

Ao Prof. Dr. Miguel Ruiz, pela amizade e idéias sobre cristalografia.

Al Dr. José Francisco Fernández y la red CYTED, por abrirme la puerta para realizar las estancias en ICV y ayudarme en mi desarrollo profesional y personal.

A Dra. Marina Villegas y al Dr. Amador Caballero por sus sugerencias y diferentes colaboraciones.

As funcionárias Maria do Carmo e Luiza, pelo indispensável auxílio prestado em todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Técnicos Ricardo e Neide pelas análises por difratometria de raios X e a cordialidade de sempre.

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

Aos Funcionários da Seção de Pós Graduação do Instituto de Química, pelo amparo e atenção dedicada durante o curso.

Agradecimentos

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo suporte financeiro deste trabalho.

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

Ao Departamento de Físico-Química, pelo uso das dependências para execução das caracterizações físicas.

Ao Instituto de Química de Araraquara, por ser esta instituição respeitada e competente, a qual permitiu que me transformasse no profissional que sou hoje.

Aos amigos deste instituto e aos amigos e colegas do LIEC, os tenho em alta conta e se enumerar chegaria à página seguinte.

A mis amigos de Chispas, no olvidaré jamás los buenos momentos compartidos y toda la ayuda recibida.

Aos amigos que foram me cativando ao longo da vida.

Àqueles que passaram momentos mais curtos do que deveriam ao nosso lado.

Aos meus irmãos, por que temos sempre que encontrar a beleza das coisas.

Meu coração cheio de amor como agradecimento para meu pai-herói e minha supermãe, porque dar chão e teto em todo o percurso da vida de um filho não é fácil.

Ao anjo que cuida de mim, por ter sempre me guiado e me protegido.

Araraquara, setembro de 2002.

Alberto Adriano Cavalheiro

Índice Analítico

Índice de Figuras -----	i
Índice de Tabelas -----	v
RESUMO -----	vii
ABSTRACT -----	viii
CAPÍTULO I: Apresentação-----	1
CAPÍTULO II: A História dos Materiais Ferroelétricos-----	3
II. 1. O termo ferroeletricidade-----	3
II. 2. Os novos materiais ferroelétricos -----	4
II. 3. Espectro de aplicações-----	6
CAPÍTULO III: Propriedades dos Materiais Ferroelétricos-----	7
III. 1. Ponto de Curie e transição de fase -----	7
III. 2. Piezoeletricidade -----	8
III. 3. Piroeletricidade -----	9
III. 4. Ferroeletricidade -----	10
III. 5. Transição de fase difusa -----	12
III. 6. Comportamento relaxor -----	13
III. 7. Efeito eletrostritivo-----	15

Índice Analítico

CAPÍTULO IV: Os Tipos de Materiais Ferroelétricos	17
IV. 1. Compostos com radicais contendo hidrogênio	17
IV. 2. Polímeros orgânicos	18
IV. 3. Estrutura octaédrica com vértices compartilhados	19
IV. 3. a. Grupo dos compostos com estrutura tungstênio-bronze.	19
IV. 3. b. Grupo dos compostos com camada estruturada.	20
IV. 3. c. Perovskitas.	20
IV. 3. d. Grupo dos compostos tipo tantalato niobato de lítio.	24
IV. 4. Compósito polímero-cerâmico	25
CAPÍTULO V: Síntese de uma Cerâmica Ferroelétrica	26
CAPÍTULO VI: Aplicações das Cerâmicas Ferroelétricas	29
VI. 1. Memórias ferroelétricas	29
VI. 2. Dispositivo eletro-ópticos	30
VI. 3. Atuadores eletrostritivos	30
VI. 4. Atuadores em multicamadas	32
VI. 5. Condensadores	33
VI. 6. Demanda diferenciada	34

CAPÍTULO VII: O Estado da Arte	35
VII. 1. Técnicas e metodologias de síntese.....	35
VII. 1. a. Mistura convencional de óxidos.	35
VII. 1. b. Método da columbita.....	36
VII. 1. c. Método Pechini.	39
VII. 1. d. Outras metodologias.	40
VII. 2. Uso de aditivos	45
VII. 3. Microestrutura e sinterização.....	48
VII. 4. Modelos teóricos	49
VII. 5. Perspectiva para o futuro.....	54
CAPÍTULO VIII: Objetivos do Trabalho	55
CAPÍTULO IX: Metodologia de Trabalho	57
IX. 1. Materiais utilizados	57
IX. 2. Métodos de síntese.....	57
IX. 2. a. Preparação dos citratos.....	58
IX. 2. b. Preparação e calcinação das soluções precursoras.	59
IX. 2. c. Calcinação dos precursores.....	60
IX. 2. d. Preparação dos coprecipitados MN-PbC ₂ O ₄	61
IX. 2. e. Decomposição do oxalato de chumbo.	62
IX. 2. f. Formação dos pós de PMN.	63
IX. 2. g. Compactação dos pós para conformação das pastilhas cerâmicas.	63
IX. 2. h. Sinterização das pastilhas.	64
IX. 3. Métodos de caracterização.....	64
IX. 3. a. Gravimetria das soluções dos citratos dos metais.	64
IX. 3. b. Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA).	65
IX. 3. c. Difratomia de raios X.	66
IX. 3. d. Medida de área de superfície.....	67
IX. 3. e. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.....	67
IX. 3. f. Dilatometria.	67
IX. 3. g. Determinação da perda de massa e densidades das cerâmicas PMN.	68
IX. 3. h. Caracterização elétrica.....	71

Índice Analítico

CAPÍTULO X: Resultados e Discussão -----	72
X. 1. Decomposição térmica dos poliésteres -----	72
X. 2. Síntese dos precursores columbita -----	76
X. 3. Análise morfológica dos precursores columbita -----	80
X. 4. Formação de fases nos precursores columbita -----	84
X. 5. Decomposição térmica dos coprecipitados MN-PbC ₂ O ₄ -----	91
X. 6. Análise morfológica durante a decomposição do precursor MN-PbC ₂ O ₄ -----	98
X. 7. Síntese dos pós de PMN-----	100
X. 8. Análise morfológica dos pós de PMN-----	103
X. 9. Formação de fases nos pós de PMN-----	107
X. 10. Estudo dilatométrico das cerâmicas PMN-----	113
X. 11. Influência dos dopantes na microestrutura das cerâmicas PMN-----	118
X. 12. Influência dos dopantes nas propriedades elétricas das cerâmicas PMN-----	122
X. 13. Influência do processamento na sinterização das cerâmicas PMN-----	126
X. 14. Alterações do processo de síntese e a precipitação de hidróxidos-----	132
X. 15. Metodologia da mescla de pós e sementação com LiNbO ₃ -----	136
CAPÍTULO XI: Conclusões -----	149
Sugestões Para Trabalhos Futuros -----	151
Referências Bibliográficas -----	152

APÊNDICE A: Influência das Sementes KNbO₃ e LiNbO₃ no PMN

APÊNDICE B: O MÉTODO DE RIETVELD

APÊNDICE C: Simbologia e notações utilizadas neste trabalho

Índice de Figuras

Figura 1: Quadro com os eventos mais importantes a caminho da fabricação de atuador eletrostritivo PMN.....	5
Figura 2: Representação esquemática dos principais tipos de transição de fases estruturais a partir de um protótipo centrossimétrico.	11
Figura 3: Ciclo de histerese ferroelétrica da curva de campo elétrico E por polarização P exibido por um material ferroelétrico.....	12
Figura 4: Curva de constante dielétrica em função da temperatura exibida por um material com transição de fase difusa.	13
Figura 5: Estrutura perovskita do tipo ABO_3	21
Figura 6: Representação das reações de complexação e esterificação envolvidas no método Pechini.....	59
Figura 7: Etapas de obtenção do precursor carbonizado a partir do citrato dos metais.....	61
Figura 8: Calcinação de pós cerâmicos em cadinho de alumina e forno tipo mufla.....	61
Figura 9: Moinho Atritor®: equipamento utilizado para moagem dos pós.....	62
Figura 10: Turbina utilizada na homogeneização dos coprecipitados $MN-PbC_2O_4$	62
Figura 11: Etapa de prensagem dos grânulos de PMN: a) molde para prensagem uniaxial e b) prensa e molde para prensagem isostática.....	63
Figura 12: Seqüência do processo de sinterização das pastilhas cerâmicas utilizando aparato de sinterização construído em nossos laboratórios.....	64
Figura 13: Cadinhos de platina em forno tipo mufla utilizados na gravimetria.....	65
Figura 14: Equipamento de análise TG/DTA simultânea utilizado para caracterização dos poliésteres, resinas carbonizadas e os intermediários $MN-PbC_2O_4$ e $MN-PbO$	65
Figura 15: Difratorômetro de raios X equipado com anodo rotatório utilizado para caracterização dos pós de precursores columbita e de PMN.....	66
Figura 16: Equipamento utilizado nas medidas de área superficial dos pós de MN e de PMN.....	67
Figura 17: Microscópios eletrônicos de: a) varredura e b) transmissão, utilizados para caracterização morfológica e microestrutural dos materiais.	67

Índice de Figuras

Figura 18: Equipamento utilizado para análise termomecânica dos corpos cerâmicos.	68
Figura 19: Tipo de criostato utilizado nas medidas elétricas a baixas temperaturas das amostras de PMN.....	68
Figura 20: Fluxogramas do procedimento de preparação do: a) precursores columbita MN, b) grânulos de PMN e c) capacitor cerâmico de PMN.....	71
Figura 21: Análise termogravimétrica (TG) das soluções precursoras dopadas com: a) potássio e b) lítio.....	74
Figura 22: Análise térmica diferencial (DTA) das soluções precursoras dopadas com: a) potássio e b) lítio.....	74
Figura 23: Micrografia eletrônica de varredura para as resinas: a) e b) carbonizadas e c) fragmentadas.	75
Figura 24: Análise termogravimétrica (TG) das resinas carbonizadas dopadas com: a) potássio e b) lítio.....	77
Figura 25: Análise térmica diferencial (DTA) das resinas carbonizadas dopadas com: a) potássio e b) lítio.....	77
Figura 26: Micrografia eletrônica de varredura das amostras dos precursores columbita: a) MN, b) K10 e c) K50, calcinados a 900°C por 2 horas.	82
Figura 27: Micrografia eletrônica de varredura das amostras dos precursores columbita: a) L10, b) L20 e c) L50, calcinados a 900°C por 2 horas.	83
Figura 28: Micrografia eletrônica de varredura das amostras dos precursores columbita moídos: a) MN, b) K20 e c) L50.....	84
Figura 29: Gráfico de Rietveld: difratogramas de raios X observado, calculado e residual para a amostra do precursor columbita MN.	86
Figura 30: Corte dos difratogramas de raios X para as amostras dos precursores columbita: a)MN, b)L50 e c)K50.	87
Figura 31: Difratogramas de raios X observado, calculado e residual para as amostras dos precursores columbita dopadas com: a) 1,0mol%, b) 2,0mol% e c) 5,0mol% de potássio.	88
Figura 32: Difratogramas de raios X observado, calculado e residual para as amostras dos precursores columbita dopadas com: a) 1,0mol%, b) 2,0mol% e c) 5,0mol% de lítio.	90
Figura 33: Análise termogravimétrica (TG) e derivada à primeira (dTG) dos coprecipitados MN-PbC ₂ O ₄ dopados com: a) potássio e b) lítio.....	94

Figura 34: Análise térmica diferencial (DTA) dos coprecipitados MN-PbC ₂ O ₄ dopados com: a) potássio e b) lítio.	96
Figura 35: Micrografia eletrônica de varredura para dos coprecipitados MN-PbC ₂ O ₄ para a amostra pura.....	99
Figura 36: Micrografias eletrônicas de: a) varredura e b) transmissão para os coprecipitados MN-PbC ₂ O ₄ da amostra pura, pré-calcinados a 400°C/2h.....	99
Figura 37: Espectros EDS obtidos para: a) região mostrada na Fig. 36.b, e b) partícula hexagonal selecionada.....	99
Figura 38: Pressão de vapor do PbO em função da temperatura.....	102
Figura 39: Análise termogravimétrica (TG) para as amostras de precursores MN-PbO: a) dopados com potássio e b) dopados com lítio.....	102
Figura 40: Micrografia eletrônica de varredura para as amostras calcinadas a 800°C por 2 horas: a) PMN, b) PK50, c) PL50 e d) uma partícula romboédrica presente na amostra PL50.....	105
Figura 41: Difractogramas de raios-X para as amostras calcinadas a 800°C por 2 horas: a) PMN, b) PK10, c) PK20 e d) PK50.	109
Figura 42: Difractogramas de raios-X para as amostras calcinadas a 800°C por 2 horas: a) PL01, b) PL05, c) PL10, d) PL20 e e) PL50.	112
Figura 43: Retração linear das cerâmicas PMN obtidas pelo processamento P1, para as amostras dopadas com: a) potássio e b) lítio.....	114
Figura 44: Taxa de retração das cerâmicas PMN obtidas pelo processamento P1, para as amostras dopadas com: a) potássio e b) lítio.....	115
Figura 45: Micrografia eletrônica de varredura das fraturas das amostras: a) e b) PMN-P1, c) PK10-P1, d) PK20-P1, e) PL10-P1 e f) PL20-P1.....	121
Figura 46: Micrografia eletrônica de varredura da fratura da amostra PMN-P1, colorida por computador, mostrando detalhes da interface dielétrico/eletrodo curado a 800°C por 4 horas.	125
Figura 47: Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas das amostras de PMN polidas e atacadas termicamente: a) e b) PMN-P1, c) PK50-P1 e d) PL50-P1...	125
Figura 48: Espectro EDS para as regiões assinaladas na micrografia 47.a: a) grãos de perovskita (EDS1) e b) grão de pirocloro (EDS2).....	126
Figura 49: Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas das amostras de PMN: a) e b) PMN-P2, e c) e d) PMN-P3.....	129

Índice de Figuras

Figura 50: Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas das amostras: a) PK20-P3, b) PK50-P3, c) PL20-P3 e d) PL50-P3.	130
Figura 51: a) Retração linear e b) taxa de retração para as cerâmicas PMN obtidas por diferentes processamentos.....	131
Figura 52: Constante dielétrica K e perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) em função da temperatura e da frequência para amostras obtidas para os processamentos P3 e P4.....	132
Figura 53: Micrografia eletrônica de varredura da fratura da amostra compactada depois da eliminação do aglomerante, obtida pelo processamento P4.	134
Figura 54: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura do compacto, obtido pelo processamento P6: a) antes da eliminação do aglomerante e b) depois da eliminação do aglomerante, mostrando o aspecto geral quando utilizada a mescla 1C:1S.	137
Figura 55: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura do compacto obtido pelo processamento P6: a) antes da eliminação do aglomerante e b) depois da eliminação do aglomerante, mostrando o aspecto geral quando utilizada a mescla 3C:1S.	138
Figura 56: Ilustração mostrando a disposição das partículas do pó utilizando o processamento P6: a) no processo de queima e b) no processo de sinterização da cerâmica.....	138
Figura 57: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura da amostra de PMN obtidas pelo processamento P6, com aumento de: a) 1.000X e b) 3.000X.....	139
Figura 58: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura das amostras sinterizadas: a) PMN-P6, b) PK05-P6, c) PK10-P6 e d) PK15-P6.....	140
Figura 59: Curvas K x T e ($\text{tg}\delta$) x T a 1kHz para as amostras dopadas com: a) potássio e b) lítio, obtidas pelo processamento P6.	142
Figura 60: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura das amostras: a) PL05-P6, b) PL10-P6 e c) PL15-P6.....	144
Figura 61: Curvas de K e ($\text{tg}\delta$) em função da temperatura e da frequência para as amostras PMN-P6, PK10-P6 e PL10-P6.	146
Figura 62: Curvas K e ($\text{tg}\delta$) em função da temperatura a 1kHz para as amostras: PMN-P6, PKL-P6, PK5L5-P6 e PL55-P6.....	146
Figura 63: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura das amostras: a) PKL-P6, b) PK5L5-P6 e c) PL55-P6.....	148

Índice de Tabelas

Tabela I:	Principais diferenças entre as características dos materiais ferroelétricos e relaxores.	16
Tabela II:	Comparação dos valores da constante dielétrica K , razão elástica S , razão elástica relativa à permissividade elétrica do material $S/K\epsilon_0$, fator de acoplamento eletromecânico Q_h para alguns materiais ferroelétricos.	16
Tabela III:	Coefficientes piezoelétricos (C/m^2) para PT, PZT(50/50) e PMN-PT (60/40).	32
Tabela IV:	Relação dos reagentes utilizados na preparação dos precursores columbita e dos pós de PMN.	57
Tabela V:	Valor de área superficial A_s , eficiência de moagem Ef_m , densidade D e tamanho médio de partícula calculado por B.E.T. $\bar{\phi}$ para as amostras dos precursores columbita calcinados a $900^\circ C$ por 2 horas.	80
Tabela VI:	Parâmetros de rede e posições atômicas do cristal para a fase columbita.	85
Tabela VII:	Índices de refinamento, parâmetros de rede e valores de tamanho médio de cristalito ϕ_m e microdeformação de rede χ_n obtidos pelo método de Rietveld para as amostras dos precursores columbita dopadas com potássio.	89
Tabela VIII:	Índices de refinamento, parâmetros de rede e valores de tamanho médio de cristalito ϕ_m e microdeformação de rede χ_n obtidos pelo método de Rietveld para as amostras dos precursores columbita dopadas com lítio.	91
Tabela IX:	Valores de área superficial A_s , eficiência de moagem Ef_m , densidade D e tamanho médio de partícula $\bar{\phi}$ calculado por B.E.T. para as amostras de PMN, calcinadas a $800^\circ C$ por 2 horas.	104
Tabela X:	Parâmetros iniciais da estrutura cristalina das fases perovskita e pirocloro presentes nas amostras de PMN.	107
Tabela XI:	Índices de refinamento e análise quantitativa de fases obtidas pelo método de Rietveld para as amostras de PMN calcinadas a $800^\circ C$ por 2 horas.	110

Índice de Tabelas

Tabela XII:	Volume de cela unitária V_c , tamanho médio de cristalito ϕ_m e microdeformação de rede χ_n para as amostras de PMN calcinadas a 800°C por 2 horas.....	110
Tabela XIII:	Dados da integral das curvas de taxa de retração das cerâmicas PMN obtidas pelo processamento P1.....	117
Tabela XIV:	Valores de densidade e perda de massa para amostras de PMN obtidas pelo processamento P1.	119
Tabela XV:	Valores de constante dielétrica K_{TA} e perda dielétrica $(tg\delta)_{TA}$ a temperatura ambiente TA para amostras de PMN a diferentes frequências, obtidas pelo processamento P1.....	123
Tabela XVI:	Valores de densidade e perda de massa em função do processamento para as amostras de PMN.....	127
Tabela XVII:	Valores de constante dielétrica K_{TA} e perda dielétrica $(tg\delta)_{TA}$ a temperatura ambiente TA para amostras de PMN a diferentes frequências, em função do processamento.	127
Tabela XVIII:	Valores de densidade e perda de massa em função do processamento para as amostras de PMN.....	130
Tabela XIX:	Dados da integral das curvas de taxa de retração da Figura 38.b.	132
Tabela XX:	Valores de densidade e perda de massa para as amostras de PMN obtidas pelo processamento P5.....	135
Tabela XXI:	Valores de densidade e perda de massa para as amostras de PMN obtidas pelo processamento P6.....	140
Tabela XXII:	Valores de K_m e T_m para as amostras de PMN a 1kHz, compilados das curvas de constante dielétrica em função da temperatura.....	145

RESUMO

Este trabalho se focaliza na obtenção da cerâmica relaxora PMN com temperatura de máxima constante dielétrica se situando próximo à temperatura ambiente, alta constante dielétrica e valores de perda dielétrica baixos. A influência dos dopantes potássio e lítio durante a síntese dos pós e o processamento da cerâmica PMN constitui uma grande contribuição para a pesquisa deste tipo de material.

Os pós de PMN foram sintetizados utilizando a rota da columbita associada ao método de coprecipitação de chumbo. O monitoramento da formação da fase columbita foi acompanhado por DRX. O refinamento de estrutura, o cálculo do tamanho médio de cristalito e a microdeformação de rede foram executadas utilizando o método de Rietveld. Além disso, as amostras foram caracterizadas por TG/DTA, BET e MEV.

Diferentemente do lítio, o potássio provoca a elevação da temperatura de formação da fase MgNb_2O_6 (MN), mas isto não interfere na obtenção do precursor monofásico até a concentração de 2,0% mol de dopante. Para pós de MN calcinados a 900°C por 2 horas, a presença dos dopantes atenuam a microdeformação de rede e aumentam o tamanho médio de cristalito e, conseqüentemente ocorre a formação de partículas secundárias.

Os valores de tamanho médio de cristalito das amostras de PMN dopadas com lítio, calcinadas a 800°C por 2 horas, são maiores do que para as amostras dopadas com potássio. Nesta condição, a adição de lítio também acarreta crescimento de partículas e aglomeração dos pós.

Durante a sinterização, as amostras dopadas com potássio apresentaram tamanho de grão menor e com menor faixa de distribuição de tamanhos, enquanto que para o lítio houve uma menor perda de massa. A mescla de pós permitiu obter maiores valores de densidade a verde, reduzir a perda de massa e obter uma cerâmica mais densa. A adição de potássio reduz os valores de K_m e T_m , enquanto que para o lítio há elevação destes valores, quando comparada com a cerâmica PMN.

A utilização de sementes de LiNbO_3 reduz a perda de massa e auxilia a densificação da cerâmica. A amostra sementada mostrou uma transição de fase difusa mais acentuada do que a cerâmica pura ou dopada e, simultânea à dopagem com lítio, foi possível obter altos valores de constante dielétrica entre 17 a 37°C.

ABSTRACT

INFLUENCE OF POTASSIUM AND LITHIUM ADDITIVES ON THE RELAXOR CERAMIC MAGNESIUM LEAD NIOBATE (PMN)

This work aims at getting the relaxor ceramic PMN with temperature of maximum dielectric constant close to room temperature, high dielectric constant and low dielectric loss values. The influence of the potassium and lithium additives during powder synthesis and processing of the PMN ceramic constitutes a great contribution to the research of this material type.

The PMN powders were synthesized by using the columbite route associated to the lead co-precipitation method. The columbite phase formation was verified by XRD. The structure refinement, calculus of mean crystallite size and lattice microstrain were performed by using the Rietveld method. Furthermore, the samples were characterized by TG/DTA, BET and SEM.

Differing from lithium, potassium increases the temperature of MgNb_2O_6 phase formation, however it does not hinder obtaining the monophasic precursor until 2mol% of additives. For columbite powders, burned at 900°C during 2 hours, additive presence attenuates the lattice microstrain and increases the mean crystallite size and, consequently, the secondary particle formation occurs.

The values of mean size crystallite for lithium doped-PMN samples burned at 800°C during 2 hours are bigger than potassium ones. In this condition, the lithium doping causes particles growth and powder agglomeration.

In sintering, the potassium doped-PMN samples showed smaller grain size and short range of size distribution, while the lithium doped ones showed lesser weight loss. The powder mixture allowed obtaining greater green density values, decreasing weight loss and getting a denser ceramic. Potassium addition reduces K_m and T_m values, while the lithium addition, increases these values if compared to PMN.

The utilization of LiNbO_3 seeds reduces the weight loss and helps the ceramic densification. The seeded sample showed a diffuse phase transition more accentuated than the pure or doped one, and simultaneous to the lithium doping, it was possible to obtain high dielectric constant values between 17-37°C.

CAPÍTULO I

“Ciência sem consciência não é senão uma ruína da alma”.

François Rabelais.

Apresentação

Deve-se ter sempre em mente que todo trabalho desenvolvido para melhorar determinado material tem maior potencial de sucesso quando se tem claro a sua origem, os avanços conseguidos na área ao longo dos anos, o potencial de aplicação para este material, a evolução no campo das explicações de seus fenômenos e outras informações pertinentes à metodologia de síntese e processamento.

Dentro deste contexto, para o desenvolvimento deste trabalho foram consultadas muitas obras que tiveram ou têm papel fundamental no campo de pesquisa do material de interesse ou das propriedades em estudo. Nas mais recentes décadas, muitos livros têm sido escritos explicando os conceitos de ferroeletricidade nos materiais e este trabalho visa introduzir estes princípios básicos e outros que governam a ferroeletricidade. Há também a preocupação em listar os vários materiais que exibem esta propriedade, abordar o processamento de cerâmicas ferroelétricas em geral e descrever alguns exemplos. Paralelamente, algumas aplicações importantes de materiais ferroelétricos também serão focalizadas.

Os eventos mais importantes desde a descoberta do sal de Rochelle até a utilização do PMN como um material eletrostritivo relaxor serão abordados, além de alguns pontos interessantes, como o fascínio provocado pelo início do desenvolvimento dos materiais ferroelétricos que ocorreu sob as nuvens de segredo por causa da II Grande Guerra Mundial. Também o papel que o titanato de bário desempenhou na elucidação dos fenômenos da ferroeletricidade, derrubando o dogma de que uma cerâmica policristalina não poderia ser eletricamente ativa.

Hoje, a tecnologia de obtenção de cerâmicas ferroelétricas se encontra em estágio avançado, devido ao contínuo desenvolvimento em telecomunicações e engenharia eletrônica, os principais campos de aplicação. A investigação da relação entre estrutura e propriedades é então impulsionada por químicos e físicos do estado sólido em busca da natureza da matéria e de suas transformações.

Capítulo I: Apresentação

Muitos outros pontos, frutos do levantamento bibliográfico, também estão delineados neste trabalho, desde a compreensão da piezoelectricidade nos sólidos como função da estrutura interna do material até a diferenciação entre piroelétricos, piezoelétricos e ferroelétricos, passando pelos conceitos de ponto de Curie e transição de fase. Além disso, outros trabalhos permitiram elucidar algo a respeito das explicações dos fenômenos responsáveis de como um ferroelétrico normal passa a exibir o comportamento relaxor e fazer comparações entre as propriedades de um eletrostritor e um piezoelétrico. Muitas obras são revisitadas, enfocando a etapa de síntese e processamento e também o uso do método da columbita na síntese do PMN.

Os materiais ferroelétricos têm um espectro de aplicações muito amplo e o desenvolvimento das memórias tipo DRAM, SRAM, CMOS, EEPROM, FRAM e, dispositivos eletro-ópticos, atuadores eletrostritivos e de multicamadas e condensadores, impulsionados pelo mercado atual são de grande interesse. Mercado este, que confere aos materiais relaxores certeza de estar dentre os materiais eletrônicos do futuro, por vir ao encontro a um conceito chave: *multifuncionalidade*.

As vantagens da metodologia utilizada e os resultados práticos podem ser bem compreendidos neste trabalho, bem como simulações de comportamento para tratamento isotérmico, como predição das temperaturas de formação e cristalização de fases. A influência dos dopantes utilizados tanto no precursor columbita, como no PMN alteram as expectativas em relação às propriedades finais da cerâmica PMN, mas constituem, sem dúvida, o ponto alto deste trabalho. O estudo do potássio e do lítio na cerâmica relaxora PMN é inédito sob qualquer ponto de vista e marca o início da utilização destes dopantes como ferramenta para modificação das propriedades importante nesta cerâmica. A utilização da semente LiNbO_3 pode ser vista como um passo importante na densificação da cerâmica PMN e constitui, ao lado dos dopantes potássio e lítio, importante referência para trabalhos futuros.

Pode-se também visualizar como as diversas técnicas de análise e caracterização se correlacionam, fornecendo explicações para comportamentos e fenômenos ocorridos no material. Soluções de problemas e alterações de metodologia para melhorar as propriedades do material também são apresentadas.

Como complementação de conhecimento sobre este tipo de material, encontra-se ainda um apêndice na parte final do trabalho mostrando um trabalho sobre o efeito das sementes de KNbO_3 e LiNbO_3 na microestrutura e propriedades dielétricas da cerâmica PMN. No apêndice B, pode-se conhecer algo mais sobre os fundamentos do método de Rietveld, recurso amplamente utilizado neste trabalho.

CAPÍTULO II

“Nas ciências, o caminho é mais importante que o objetivo. As ciências não têm um final”.
Erwin Chargaff.

A História dos Materiais Ferroelétricos

A história da descoberta da ferroeletricidade e de novos materiais ferroelétricos é ressonante com o espectro de aplicações para estes materiais. A história fascinante deste ramo da ciência é o que trata este capítulo.

II. 1. O termo ferroeletricidade

O termo ferroeletricidade vem da analogia com o termo ferromagnetismo, apesar desta propriedade não ter conexão com o ferro. Ferroeletricidade também tem sido chamada de eletricidade de Seignette devido ao sal de Seignette ou de Rochelle ter sido o primeiro material em que a propriedade ferroelétrica foi identificada, ou seja, polarização espontânea a temperaturas abaixo do ponto de Curie, presença de domínios ferroelétricos e histerese (Herbert, 1982).

A história da descoberta da ferroeletricidade é fascinante. Ela teve início em meados do século XVII, quando o sal de Rochelle (tartarato de sódio e potássio tetra-hidratado) foi preparado por Elie Seignette em La Rochelle, França, com proposta de aplicações medicinais. O sal de Rochelle foi um material popular no início por ser de fácil preparação e crescimento cristalino, permitindo obter monocristais grandes e de excelente propriedade óptica (Haertling, 1999).

Este material foi usado no princípio para estudar os fenômenos da piezoeletricidade (relação entre polarização e deformação mecânica) e, somente dois séculos mais tarde (em 1921), ele pôde ser investigado por suas propriedades piroelétricas (relação entre polarização e temperatura). Alguns anos depois, a ferroeletricidade (uma hipotética propriedade dos sólidos, mas ainda não provada no início do século XX) foi descoberta por Joseph Valasek. No entanto, seu uso acabou sendo abandonado muito tempo depois justamente pelo fato de ser solúvel em água (Cady, 1962; Jaffe et al., 1971; Haertling, 1999).

II. 2. Os novos materiais ferroelétricos

O início do grande desenvolvimento dos materiais ferroelétricos ocorreu sob as nuvens de segredo, por causa da II Grande Guerra Mundial. Os cientistas estavam pressionados pela necessidade de se obter capacitores com constante dielétrica K maior do que os baseados nos materiais já conhecidos, como a estearita, mica, TiO_2 , $MgTiO_3$ e $CaTiO_3$, que não possuem constante dielétrica maior do que 100. Assim, um novo tipo de capacitor cerâmico com $K > 1.100$, baseado no titanato de bário ($BaTiO_3$) começou a ser usado em larga escala, mas só vindo a conhecimento da comunidade científica por um trabalho não publicado de Thurnauer & Wainer e Solomon. Próximo ao fim da Grande Guerra, as publicações em literatura aberta começaram a aparecer e foi verificado que, na verdade, além dos Estados Unidos, também o Reino Unido, a União Soviética e o Japão já haviam desenvolvido este mesmo material com alta constante dielétrica. Mas somente em 1945, Wul e Goldman, na União Soviética, associaram a alta constante dielétrica do $BaTiO_3$ (BT) às propriedades ferroelétricas (Megaw, 1957; Deri, 1969; Haertling, 1999).

Estudando os fenômenos da ferroeletricidade no BT foi possível estabelecer que o processo de alinhamento elétrico ou polarização, como inicialmente chamado, era a chave para tornar uma cerâmica inerte em um material eletromecanicamente ativo e com uma infinidade de usos industriais e comerciais. Na verdade, esta descoberta teve importância impar por derrubar de vez o dogma de que cristalitos ferroelétricos orientados aleatoriamente em uma cerâmica sinterizada se anulariam uns aos outros, tornando a cerâmica sem atividade (Burfoot, 1967; Mitsui et al., 1976).

Esse enorme salto nas pesquisas de materiais ferroelétricos levou ao uso difundido de cerâmicas baseadas no titanato de bário para aplicação em capacitores transdutores piezoelétricos, e a partir daí muitas outras cerâmicas ferroelétricas têm sido desenvolvidas e utilizadas para uma variedade de aplicações, incluindo titanato de chumbo (PT), titanato zirconato de chumbo (PZT), titanato zirconato de chumbo e lantânio (PLZT) e cerâmicas relaxoras como niobato de chumbo e magnésio (PMN) (Lines e Glass, 1977; Xu, 1991). Os eventos importantes a partir da descoberta do sal de Rochelle até a utilização do PMN como eletrostritivo relaxor são mostrados na Figura 1 (Haertling, 1999).

Eventos importantes a caminho da fabricação de cerâmicas ferroelétricas relaxoras policristalinas

1824

Descoberta da piroeletricidade no sal de Rochelle

1880

A piezoeletricidade é descoberta no sal de Rochelle

1912

A ferroeletricidade é proposta como propriedade dos sólidos

1921

A ferroeletricidade é verificada no sal de Rochelle

1935

O composto KH_2PO_4 exibe propriedades ferroelétricas

1941

É constatada a alta constante dielétrica (>1200) no titanato de bário

1949

O niobato de lítio e o tantalato de lítio são reportados como ferroelétricos

1955

Quase todos os niobatos de metais alcalinos, como o niobato de potássio, são reportados como ferroelétricos

1961

O PMN é reportado como ferroelétrico relaxor

1964

Os materiais ferroelétricos são sinterizados em atmosfera de oxigênio

1980

O PMN é citado como eletrostritivo

Figura 1: Quadro com os eventos mais importantes a caminho da fabricação de atuador eletrostritivo PMN (Haertling, 1999).

Capítulo II: A História dos Materiais Ferroelétricos

II. 3. Espectro de aplicações

A tecnologia de obtenção de cerâmicas ferroelétricas se encontra em estágio avançado, devido ao contínuo desenvolvimento em telecomunicações e engenharia eletrônica, seus principais campos de aplicação.

Ao longo dos anos tem ocorrido contínuo desenvolvimento tecnológico para obter novos materiais e isso tem levado a um significativo número de aplicações comerciais e industriais. Dentre estas aplicações, estão os capacitores de alta constante dielétrica, sonares piezoelétricos, transdutores ultra-sônicos, rádio e filtros de comunicação, dispositivos piezoelétricos de segurança, transdutores para diagnósticos médicos, “tweeters” estéreos, campainhas elétricas, sensores de gás, sensores PTC e comutadores, motores ultra-sônicos, dispositivos eletro-ópticos, capacitores e memórias ferroelétricas (Levinson, 1987; Moulson e Herbert, 1990).

Com o desenvolvimento do processamento cerâmico e tecnologia de filmes finos, muitas outras aplicações têm emergido (Buchanan, 1986; Haertling, 1999). O maior uso de cerâmicas ferroelétricas tem sido nas áreas de cerâmicas dielétricas para aplicação em capacitores, memórias não-voláteis de filmes finos ferroelétricos, dispositivos piezoelétricos para imagem médica de ultra-som e atuadores e materiais eletro-ópticos para mostradores digitais e armazenamento de dados.

CAPÍTULO III

“Tudo o que é incompreensível não deixa de existir”.

Blaise Pascal.

Propriedades dos Materiais Ferroelétricos

O salto nas pesquisas de materiais ferroelétricos levou ao uso de cerâmicas baseadas no titanato de bário para aplicação em transdutores piezoelétricos e a partir daí, outras cerâmicas ferroelétricas têm sido desenvolvidas para uma variedade de aplicações, incluindo PT, PZT, PLZT e cerâmica relaxoras como PMN.

A investigação da relação entre estrutura e propriedades é um importante campo de pesquisa na Química e Física do estado sólido. A Química busca a natureza da matéria como função das substituições, enquanto a Física busca a natureza das transformações (Itoh, 1997). Nos últimos 10 anos, significantes avanços têm sido feitos para o entendimento das propriedades dos ferroelétricos e piezoelétricos usando a Física fundamental. Diagramas de fase, propriedades elásticas e eletromecânicas e influência de defeitos e de superfície, tiveram um impulso substancial pelo advento da computação. Ademais, a computação e a ciência dos materiais caminharam sempre juntas, principalmente nas últimas décadas, colhendo benefícios recíprocos. O mais importante é que novas técnicas têm sido desenvolvidas e novos entendimentos do significado da polarização em dielétricos têm sido alcançados (Cohen, 2000).

III. 1. Ponto de Curie e transição de fase

Abaixo de uma dada temperatura T_c , chamada temperatura de Curie, os materiais ferroelétricos possuem uma polarização espontânea, ou seja, os momentos dipolares tendem a se alinhar, mesmo na ausência de um campo elétrico. Acima da temperatura de Curie, a polarização espontânea desaparece e o material é denominado paraelétrico. Esta transição da fase ferroelétrica para a fase paraelétrica, na temperatura de Curie, pode manifestar-se de três modos distintos.

Capítulo III: Propriedades dos Materiais Ferroelétricos

O primeiro modo, característico para a cerâmica BaTiO₃, ocorre quando a transição é de primeira ordem ($T_c < T_0$), pois durante a temperatura de transição as energias livres das fases paraelétrica e ferroelétrica serão iguais. Com isto, ocorre uma descontinuidade da constante dielétrica em função da temperatura. O segundo modo, característico da cerâmica LiTaO₃, ocorre quando a transição é de segunda ordem, pois a partir de $T_c = T_0$ a polarização tende continuamente a zero com o aumento da temperatura. Este tipo de transição exibe um máximo da constante dielétrica K em T_c (Deri, 1969).

O terceiro modo, característico dos relaxores como o PMN, assemelha-se a uma transição de segunda ordem, por exibir um máximo no valor de K ao longo da temperatura. Este máximo ocorre de forma difusa ao longo da temperatura, o que caracteriza este tipo de transformação como transição de fase difusa (TFD). Este tipo de transição é abordado de forma mais aprofundada a seguir (Kittel, 1986).

III. 2. Piezoelectricidade

A compreensão da piezoelectricidade nos sólidos começa pelo entendimento da estrutura interna do material. Considerando um único cristalito, a uma composição química definida, a qual é composta por íons (átomos carregados positiva ou negativamente) que são compelidos a ocupar posições em uma relação específica de repetição, gerando uma estrutura ou rede cristalina, tem-se que a menor unidade de repetição da rede é chamada de cela unitária. Logo, a simetria específica apresentada pela cela unitária determina se é possível existir piezoelectricidade no cristal. Pelo princípio de Neumann, a simetria da estrutura interna do cristal é refletida na simetria de suas propriedades externas (Cady, 1962).

Para compreender melhor os elementos de simetria, deve-se valer dos elementos de simetria utilizados em cristalografia, a qual define simetria sobre um ponto no espaço. As bases de uma cela unitária são: centro de simetria, eixo de rotação, planos de espelhos e as combinações destes. Todos os cristais podem ser divididos dentro de 32 classes, utilizando estes elementos de simetria. Na verdade, essas 32 classes são subdivisões de 7 sistemas cristalinos básicos, por ordem crescente de simetria, triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico (trigonal), hexagonal e cúbico. Uma condição necessária para haver piezoelectricidade é não

haver centro de simetria no cristal. Nesta condição, se encaixam apenas 21 das 32 classes de cristais, mas apenas 20 possuem piezoelectricidade, pois uma delas combina os outros elementos de simetria, produzindo uma tensão homogênea em relação ao centro do cristal. Se a tensão é homogênea então ela é centrossimétrica e produzirá um resultado simétrico. Se por outro lado ela for heterogênea, os íons se movimentarão uns em relação aos outros em resposta a uma tensão aplicada no cristal, havendo a produção de um dipolo elétrico (Megaw, 1957).

III. 3. Piroelectricidade

A ausência do centro de simetria é suficiente para produzir piezoelectricidade, mas não piroelectricidade, porque esse efeito só ocorre quando os dipolos se formam espontaneamente nos cristalitos. Das 20 classes que possuem piezoelectricidade, apenas 10 possuem efeito piroelétrico. Isso ocorre porque estes cristais possuem somente um eixo polar, o que lhes dá a propriedade de adquirir cargas de sinais opostos sobre as faces perpendiculares se submetidos à variação de temperatura (Lang, 1974; Porter, 1981).

Em síntese, temos que um cristal somente é considerado piroelétrico quando em um certo intervalo de temperatura, há a produção de polarização espontânea, formando dipolos elétricos permanentes. Como esta polarização varia com a temperatura, esse cristal é conhecido como piroelétrico. Este cristal permanecerá polarizado até que a temperatura seja elevada acima do ponto em que os dipolos são desalinhados. Dois efeitos estão nos cristais piezoeletricos em geral, e nos piroelétricos, em particular. O efeito gerador, identificado quando o fenômeno elétrico (polarização P) é gerado por uma tensão mecânica. O efeito motor ocorre com a aplicação de um campo elétrico E , o qual acarreta uma movimentação mecânica (Porter, 1981; Ijima et al., 1986).

Monocristais de Sulfato de Triglicina (TGS), LiTaO_3 , e $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ são largamente utilizados em sensores de calor. O uso de filmes ferroelétricos é muito vantajoso, pois a conformação de um filme é mais fácil e o crescimento de monocristais tem alto custo (Takayama et al., 1987; Takayama e Tomita, 1989). Filmes de PT, PLT $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ e PZT têm sido estudados para aplicação em termosensores.

Capítulo III: Propriedades dos Materiais Ferroelétricos

A polarização espontânea é dada pelo valor do dipolo por unidade de volume ou o valor de carga por unidade de área sobre a superfície perpendicular ao eixo da polarização espontânea. O eixo da polarização espontânea é geralmente ao longo de um dado eixo no cristal. Para um cristal com eixo polar (cristais não-centrossimétricos), ocorre o efeito piezoelétrico e não é necessário ter um vetor de polarização espontânea P_s . Esse efeito, descoberto na turmalina em 314 a.C. por Teophrast, só foi assim denominado séculos depois (1824) por Brewster (Lang, 1974).

III. 4. Ferroeletricidade

Um cristal piroelétrico mostra polarização espontânea em certo intervalo de temperatura e a perde completamente acima de T_c . Se a magnitude e direção de P_s puderem ser revertidas pela aplicação de um campo elétrico externo, então estes cristais serão denominados ferroelétricos. Todos os cristais que exibem o comportamento ferroelétrico são conseqüentemente piroelétricos, mas o inverso não é válido, como por exemplo, a turmalina, que exibe o comportamento piroelétrico, mas não o ferroelétrico (Burfoot, 1967; Lines e Glass, 1977).

Todo material ferroelétrico exibe uma transição de fase ao longo da temperatura. Esta transição se dá entre uma fase ferroelétrica e uma não-ferroelétrica, ou ainda entre duas fase ferroelétricas, se o material possuir duas fases ferroelétricas. Na fase paraelétrica, a dependência da constante dielétrica com a temperatura é governada pela Lei de Curie-Weiss, $\epsilon = \epsilon_0 + C_0/(T-T_0)$, onde ϵ é a permissividade elétrica do material, ϵ_0 é a permissividade elétrica no espaço livre, C_0 é a constante de Curie e T_0 é a temperatura de transição de fase (Jaffe et al., 1971).

Os ferroelétricos são um subgrupo importante dos piroelétricos, pois possuem uma característica muito especial: a reversibilidade da polarização. Para reverter os dipolos é necessária a aplicação de um campo de magnitude menor do que a necessária para o colapso dielétrico do próprio material. Assim, em síntese, duas condições são necessárias para o material possuir ferroeletricidade: a existência de polarização espontânea e reversibilidade da polarização. Na Figura 2 está uma representação esquemática dos principais tipos de transições de fases estruturais. A estrutura perovskita é suscetível a estes tipos de deformações e freqüentemente com pouca diferença de energia entre eles (Mitsui e Westphal, 1961; Kittel, 1986).

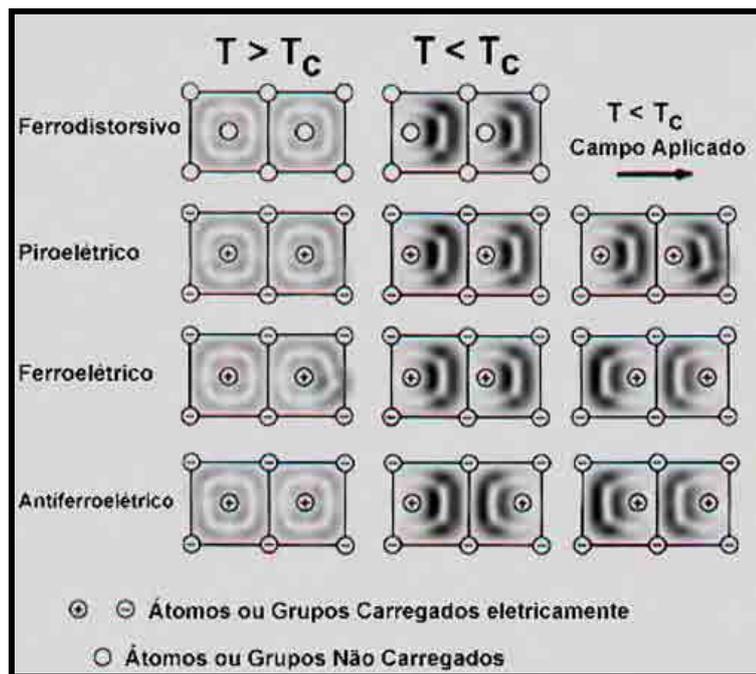


Figura 2: Representação esquemática dos principais tipos de transição de fases estruturais a partir de um protótipo centrossimétrico (Kittel, 1986).

As regiões de um cristal ferroelétrico que possuem polarização uniforme são denominadas domínios ferroelétricos. Com este domínio, todos os dipolos são alinhados na mesma direção. Há vários domínios em um cristal separados por interfaces, denominados paredes de domínios. Originalmente, um cristal crescido exibe vários domínios, mas eles podem ser convertidos em um único domínio se as paredes de domínios forem re-arranjadas pela aplicação de um campo elétrico adequado (Mattias e von Hippel, 1948; Merz, 1949). Um campo elétrico muito forte pode levar a reversão da polarização no domínio, como pode ser observado na Figura 3 (Jackson e Reddish, 1945; von Hippel, 1950; Pepinsky et al., 1960).

Para compreender a curva de histerese ferroelétrica, observada nesta figura, parte-se do ponto 0, onde a cerâmica está com os dipolos todos desalinhados e não polarizada. Com a aplicação de um campo elétrico externo, a curva se desloca para a região entre os campos correspondentes aos pontos B e C, onde todos os dipolos elétricos estão orientados no mesmo sentido. Quando esse campo é retirado, a polarização não volta a zero (OD), o que resulta em uma polarização remanescente (P_r). Para retirar essa polarização remanescente é preciso aplicar um campo de igual intensidade e sinal oposto (OF), chamado campo coercitivo (E_c) (Nettleton, 1970).

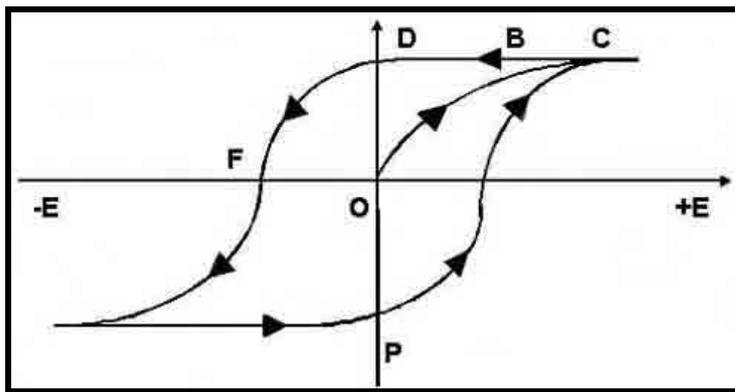


Figura 3: Ciclo de histerese ferroelétrica da curva de campo elétrico E por polarização P exibido por um material ferroelétrico (Zaghete, 1993).

III. 5. Transição de fase difusa

Quando um material ferroelétrico polarizado, portanto exibindo macroscopicamente o fenômeno da piezoelectricidade, sofre um acréscimo na temperatura até atingir T_c , seus dipolos são desorientados. Nessa condição ele perde seu comportamento ferroelétrico e em consequência, o piezoeletrico. No entanto, para certos materiais a transição abrange um certo intervalo de temperatura, sem que haja uma transição brusca de um comportamento para o outro, denominada transição de fase difusa (TFD). No caso do material polarizado, esse estágio parcialmente piezoeletrico possui um componente eletrostritivo (polarização e deformação induzidas por aplicação de um campo elétrico) e o componente piezoeletrico (P_r e deformação residual). Na Figura 4, observa-se uma curva característica de um material exibindo TFD (Bokov, 1992).

A explicação para este tipo de transição é ainda controversa (Lee e Jang, 1998). No caso do PMN, representativo para este tipo de material, a transição de fase de caráter difuso é função do ordenamento químico a curta distância das espécies do sítio B (Mg^{+2} e Nb^{+5}) ao longo do plano cristalino $\langle 111 \rangle$. No entanto, a natureza deste ordenamento, assumido como sendo 1:1 para os cátions do sítio B da perovskita, acarreta dois tipos de distorções: de origem eletrostática e de origem mecânica.

A distorção de origem eletrostática é gerada por um desbalanço de cargas na rede do cristal. Esta distorção ocorre devido à distorção da rede no cristal provocada pelo ordenamento de curta distância no sítio B das espécies Mg^{+2} e Nb^{+5} , gerando microrregiões ricas em nióbio. A valência média do corpo cerâmico para este sítio

seria de +4, estando em equilíbrio elétrico com as outras espécies do sistema, Pb^{+2} e $3O^{-2}$, mas a valência média na vizinhança das microrregiões ricas em nióbio é aproximadamente +5, enquanto que nas outras microrregiões a valência média está em torno de +3,5 (Takesue et al. 2002).

A distorção de origem mecânica é conseqüência das diferenças de raios iônicos dos cátions do sítio B (Vallar et al., 1999), causando diretamente uma distorção da rede do cristal. No entanto, ambas as distorções provocam a destruição da simetria cúbica local, resultando em dipolos permanentes e aleatórios, o que frustra o crescimento dos domínios, causando uma transição de fase difusa e a dispersão da constante dielétrica com a frequência, o que é denominado comportamento relaxor (You e Zhang, 1997).

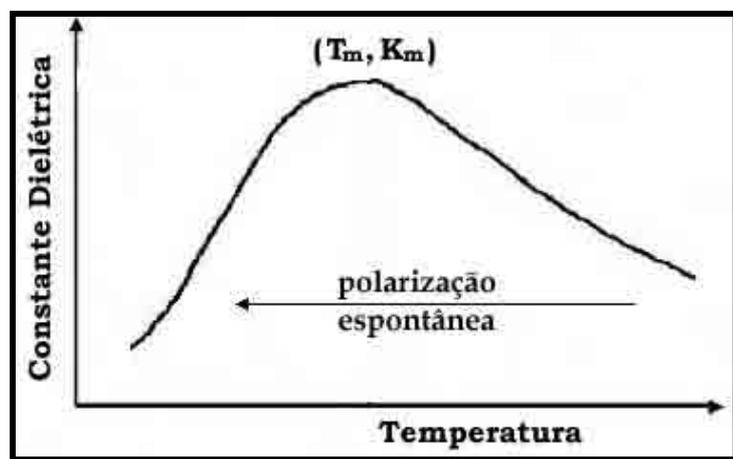


Figura 4: Curva de constante dielétrica em função da temperatura exibida por um material com transição de fase difusa.

III. 6. Comportamento relaxor

Quando um dielétrico apresenta dispersão da constante dielétrica com a frequência aplicada, este material é classificado como sendo um relaxor. O grau de ordenamento do composto está diretamente ligado ao comportamento relaxor. (Gallasso, 1969; Villegas, 1992) A diferença nos tamanhos dos cátions B' e B'' afeta o ordenamento do composto, causando uma distorção de origem mecânica no material. Quando a diferença nos tamanhos dos cátions B' e B'' é intermediária, somente um recozimento permite o ordenamento, como para o PSN ($PbSc_{1/2}Nb_{1/2}$)₃ e PIN ($PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$). Nestes casos, o composto ordenado exibe ferroeletricidade

Capítulo III: Propriedades dos Materiais Ferroelétricos

normal FE (PSN) e antiferroeletricidade AFE (PIN). Os compostos tipos niobatos e tantalatos (1:2) não possuem ordenamento completo e por isso são sempre relaxores.

Em um relaxor do tipo PMN, o acoplamento FE/AFE ocorre como uma competição entre eles. A diferença nos tamanhos dos cátions B' e B'' ($r_{B'} > r_{B''}$) é o elemento chave crucial para todos os relaxores. Quando o cátion B' (ferroeletricamente inativo) é menor que o cátion B'' (ferroeletricamente ativo) o material não apresenta o fenômeno da dispersão em função da frequência, como é o caso do PFN ($\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$) (Chen, 2000).

Nos relaxores, além da resposta dielétrica difusa ao longo de um intervalo de temperatura ser muito maior do que em um ferroelétrico normal (de -50 a $+50^\circ\text{C}$, para o PMN), ocorre também uma variação desta resposta como função da frequência de medida. A transição de fase paraelétrica/ferroelétrica na curva $K \times T$, que é de forma abrupta e pronunciada em T_c para os ferroelétricos normais, assume uma forma alargada no perfil da curva em função da frequência para os relaxores (Cross, 1987). Este comportamento ocorre nas estruturas tipo tungstênio bronze, nos polímeros P(VDF-TrFE) irradiados e nas perovskitas complexas contendo chumbo. Estas mesmas perovskitas também podem exibir transição FE e AFE (Bai et al., 2001).

A transição FE envolve um decréscimo de volume e é acentuada pelo aumento na desproporção de tamanho entre os cátions B'' e B' . Isto está em contraste com a transição FE na qual envolve um aumento de volume e é acentuado pelo alargamento do espaço disponível para ferroeletricidade ativa do cátion B'' . Nos relaxores, o tamanho do cátion B' é sempre maior do que o cátion B'' , tanto que um aumento na desproporção de tamanho é acompanhado por um aumento paralelo no volume molar. Por isso, a competição entre os acoplamentos AFE e FE está sempre presente (Cohen, 2000).

Uma classe de materiais relaxores baseados em chumbo, apresentando estrutura perovskita com fórmula geral $\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3$, onde B_1 é um cátion de baixa valência (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}) e B_2 é um cátion de alta valência (Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{5+}), tem no PMN, o material mais representativo desta classe (Moulson e Herbert, 1990).

O estudo dos materiais relaxores começou nos anos 60 com o PMN ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) (Smith e Cross, 1970). A constante dielétrica para o PMN atinge 25.000 com T_m em -10°C a baixa frequência (100Hz), decrescendo para altas frequências. No entanto, o relaxor mais largamente estudado nos últimos anos é a solução sólida PMN-PT. O PT tem T_c em 490°C , elevando T_c do PMN para

temperaturas maiores à medida que se adiciona PT. A composição do limite morfofotrópico de fases é 65PMN-35PT, e tem natureza piezoelétrica. Composições com T_c próxima à temperatura ambiente (90PMN-10PT) mantêm alta a constante dielétrica do material (20.000) (Shrout e Halliyal, 1987).

Os materiais relaxores podem ser distinguidos dos ferroelétricos, como BT e PZT, pela TFD. Estes materiais exibem uma constante dielétrica muito alta à temperatura ambiente e baixa dependência desta com a temperatura em torno de T_m . A TFD nos relaxores se deve a uma heterogeneidade na composição em micro-escala. Há uma desordem no sítio B do PMN e não há estequiometria do nióbio e magnésio dentro de uma microrregião. Os relaxores também mostram forte dependência da constante dielétrica com a frequência abaixo de T_m e a polarização remanescente P_r decresce gradualmente a zero com o aumento da temperatura acima de T_m (Smolenski e Agranovskaya, 1958; Ling e Yan, 1990).

III. 7. Efeito eletrostritivo

A eletrostritividade é um efeito eletromecânico, similar a piezoeletricidade, que existe em um material dielétrico. Na eletrostrição, o sinal da deformação que ocorre com a aplicação de um campo elétrico é independente de sua polaridade, mas proporcional à sua intensidade. Na piezoeletricidade, a deformação é linear com respeito ao campo aplicado, mas muda de sinal quando ocorre a sua reversão. Em termos práticos, a eletrostrição produz uma expansão do material na direção do campo, independente de sua polaridade, e esta expansão relaxa a zero quando o campo é removido. Nos piezoelétricos, a redução da temperatura para patamares abaixo de T_c sob um campo elétrico aplicado, ocorre uma polarização remanescente no material (Pattnaik e Toulouse, 2000).

Um ferroelétrico exibe eletrostritividade acima de T_c , com o cristal não polarizado, e efeito parcialmente piezoelétrico abaixo de T_c , com o cristal espontaneamente polarizado. Para o PMN, o comportamento eletrostritivo é muito pronunciado - alta taxa de deformação (>0,1%) e baixo tempo de resposta (<1ms).

Em temperaturas altas, acima de T_m (Paraelétrico) a fase PMN é macroscopicamente centrossimétrica. Assim, o material não pode ser polarizado e logo, não pode exibir piezoeletricidade. Entretanto, o centro de simetria do cristal

Capítulo III: Propriedades dos Materiais Ferroelétricos

pode facilmente ser quebrado pela aplicação de um campo elétrico. Por causa do alinhamento preferencial dos íons, uma polarização macroscópica é induzida (Pattnaik e Toulouse, 2000). Essa polarização por acoplamento com a deformação mecânica, de maneira eletrostritiva, manifesta-se como uma ressonância na resposta dielétrica. As principais diferenças entre FEs e REs estão nas Tabelas I e II.

Tabela I: Principais diferenças entre as características dos materiais ferroelétricos e relaxores (Smolenski e Agranovskaya, 1958).

Propriedade	Ferroelétrico normal	Relaxor
Dependência da constante dielétrica com a temperatura	Transição de fase de 1ª ou 2ª ordem em T_c	Transição de fase difusa em T_m
Dependência da constante dielétrica com a frequência	Fraca	Alta
Comportamento dielétrico na região paraelétrica ($T > T_c$)	Segue a Lei de Curie-Weiss	Não segue a Lei de Curie-Weiss
Polarização remanescente (P_R)	Alto P_R	Fraco P_R
Espalhamento de luz	Forte anisotropia	Anisotropia muito fraca
Difração de raios X	Interrupção da linha por deformação ($P_C - F_R$)	Sem interrupção de linhas

Tabela II: Comparação dos valores da constante dielétrica K , razão elástica S , razão elástica relativa à permissividade elétrica do material $S/K\epsilon_0$, fator de acoplamento eletromecânico Q_h para alguns materiais ferroelétricos (Uchino e Cross, 1980; Landolt-Bornstein, 1990; Sundar et al., 1994).

Material	K	$S(10^{-12})$ (m^2/N)	$S/K\epsilon_0(10^{-4})$ (m/FN)	Q_h (m^4/C^2)
<i>Relaxores</i>				
PLZT (11/65/35)	5900	9,50	1,82	0,007
BaTi _x Sn _{1-x} O ₃ (X=0,38)	10300	8,90	0,98	0,0099
BaSr _x Ti _{1-x} O ₃ (X=0,35)	25000	4,55	0,206	0,0069
La-PMN-PT (1:93:07)	13000	16,42	1,43	0,006
<i>Ferroelétricos Normais</i>				
SrTiO ₃	450	1,82	4,57	0,07
PbTiO ₃	270	7,81	32,6	0,03
BaTiO ₃	1070	6,02	6,36	0,03
Pb(Zr _{1-x} Ti _x)O ₃	1700	1,52	1,01	0,018

CAPÍTULO IV

“Precisamos de áreas rigidamente definidas de dúvida e incerteza”.

Douglas Adams.

Os Tipos de Materiais Ferroelétricos

Os tipos de materiais ferroelétricos podem ser agrupados de acordo com sua estrutura. Os quatro principais tipos de estruturas incluem os compostos contendo radicais ligados a hidrogênio, polímeros orgânicos, octaedros compartilhados nos vértices por oxigênio e compósitos polímero-cerâmica.

IV. 1. Compostos com radicais contendo hidrogênio

Vários ferroelétricos solúveis em água podem ser obtidos em monocristais com radicais ligados a hidrogênio. O dihidrogênio fosfato de potássio (KH_2PO_4 , KDP) tem estrutura tetragonal e mostra somente a propriedade piezoelétrica, mas não a ferroelétrica à temperatura ambiente. Reduzindo a temperatura abaixo de T_c (-150°C), ele se transforma em uma fase ortorrômbica ferroelétrica (Frazer e Pepinsky, 1953; Bacon e Pease, 1953; Ledzion et al., 1999). Monocristais de KDP podem exibir a propriedade ótica não-linear, o qual está relacionada com a polarizabilidade do tetraedro de fosfato e também a propriedade eletro-óptica linear, o qual se relaciona com o campo elétrico aplicado.

O sulfato de triglicina ($(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$, TGS) tem estrutura monoclínica a temperatura ambiente e aquecendo acima de T_c ($49,7^\circ\text{C}$), o cristal assume estrutura monoclínica ferroelétrica e exibe boas propriedades ferroelétricas. O sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), tartarato de sódio e potássio tetra-hidratado) foi o primeiro material ferroelétrico a ser descoberto. Entre os dois T_c do material (-18°C e $+24^\circ\text{C}$), ele é monoclínico e ferroelétrico. Na região de estrutura ortorrômbica ele não exibe ferroeletricidade, mas ainda tem efeito piezoelétrico (Cady, 1962). Monocristais de sal de Rochelle foram largamente utilizados no passado como transdutores

Capítulo IV: Os Tipos de Materiais Ferroelétricos

piezoelétricos. Os cristais solúveis em água ainda são usados por sua superioridade sobre os outros cristais em algumas propriedades. Os materiais KDP, TGS e sal de Rochelle têm fraca ferroeletricidade abaixo de T_c , pobres propriedades mecânicas e deliquescência e estão sendo gradativamente substituídos pelas cerâmicas piezoelétricas (Hoshino et al., 1959; Kay e Kleinberg, 1973).

IV. 2. Polímeros orgânicos

Fluoreto de polivinilideno (PVDF, $(CH_2-CF_2)_n$) e copolímeros de PVDF com trifluor-polietileno {P(VDF-TrFE)} têm aplicações como materiais piezoelétricos e piroelétricos. As propriedades piezoelétricas e piroelétricas destes polímeros são devido à polarização remanescente obtida pela orientação da fase cristalina do polímero sob um forte campo de polarização. Estas propriedades dependem ainda do grau de cristalinidade do polímero e da polarização ferroelétrica da fase cristalina. Os piezo-polímeros têm algumas propriedades que os fazem melhor aplicáveis em obtenção de imagens na medicina. A densidade destes polímeros é muito próxima da água e do tecido do corpo humano e ainda há pouca diferença de impedância acústica com o corpo. São flexíveis e conformáveis em qualquer forma, mas há alguns problemas com estes materiais, como baixa constante dielétrica ($K=5-10$) e perda dielétrica muito grande a altas frequências. Eles têm também baixo T_c e baixa temperatura de degradação do polímero (70-100°C). A eficiência da polarização é muito baixa para espécimes muito espessos (>1mm) (Broadhurst et al. 1978; Takahashi e Odajima, 1981).

Entretanto, estes materiais, quando irradiados com alta energia, exibem características semelhantes a dos materiais relaxores (Bharti et al., 1998), pois esta irradiação frustra o crescimento dos nanodomínios no P(VDF-TrFE). Outra descoberta obtida pela irradiação deste copolímero é a presença de alta resposta eletromecânica e grande deformação eletrostritiva. Estas propriedades podem ainda ser modificadas com a adição de outro polímero, o polimetil metacrilato (PMMA) (Bharti et al., 2001). A deformação por campo induzido neste material é uma contribuição tanto da eletrostrição quanto da tensão de Maxwell. Com a adição de 7% em massa de PMMA ao P(VDF-TrFE), a contribuição da tensão de Maxwell (<20% a temperatura ambiente) apresenta um aumento considerável em função da temperatura.

IV. 3. Estrutura octaédrica com vértices compartilhados

A maior classe de cristais ferroelétricos é composta de misturas de óxidos contendo íons O^{2-} compartilhados nos vértices de octaedros. Dentro de cada octaedro há um cátion B^{b+} , com b variando de 3 a 6. Entre os octaedros há os cátions A^{a+} , onde a varia de 1 a 3. Em forma de protótipo, os centros geométricos de A^{a+} , B^{b+} e O^{2-} coincidem, gerando uma estrutura não polar. Quando polarizada, os íons A e B são deslocados de seus centros geométricos com respeito ao íon O^{2-} , dando origem a uma estrutura polarizada. Este deslocamento ocorre quando a estrutura é alterada pela transição de fase à medida que a temperatura é alterada. Entretanto, a formação dos dipolos por deslocamento pode não resultar em polarização espontânea se ocorrer no cristal uma reorientação na estrutura de dipolos, que compense a distorção, o que faz com que o momento dipolar da cadeia seja igual a zero. Este tipo de estrutura inclui compostos tipos: tungstênio-bronze, camada estruturada de óxido de bismuto, perovskita e niobato tantalato de lítio (Cross, 1993).

A maior parte destes materiais apresenta estruturas cristalinas complexas. Os elétrons são compartilhados por covalência ou são transferidos de um átomo para outro, formando ligações iônicas, o que confere aos materiais cerâmicos uma alta estabilidade.

Os materiais ferroelétricos são divididos em 4 subcategorias quanto à estrutura da cela unitária (Goodman, 1953). Grupo dos compostos com estrutura tungstênio-bronze ($PbNb_2O_6$), dos compostos com estrutura em camada de bismuto ($Bi_4Ti_3O_{12}$), das perovskitas - o mais importante de todos economicamente - e dos compostos tipo tantalato niobato de lítio. As famílias das composições de perovskitas BT, PZT, PLZT, PT, PMN e $(Na, K)NbO_3$ são representativas das inúmeras cerâmicas ferroelétricas existentes.

IV. 3. a. Grupo dos compostos com estrutura tungstênio-bronze.

Os compostos do tipo bronze tungstênio têm estrutura similar ao tungstênio-bronze tetragonal K_xWO_3 ($x < 1$). O niobato de chumbo ($PbNb_2O_6$) foi um dos primeiros cristais com esta estrutura que se mostraram úteis pelas suas propriedades ferroelétricas. A fórmula por sítios de ocupação é dada por $(A_1)_2(A_2)_4(C)_4(B_1)_2(B_2)_8O_{30}$. Para o niobato de chumbo, os sítios B_1 e B_2 são ocupados pelos íons Nb^{5+} . A estrutura aberta quando comparada as perovskitas permite maior intervalo de substituições de

Capítulo IV: Os Tipos de Materiais Ferroelétricos

cátions e ânions sem perda da ferroeletricidade. Ao todo, já são mais de 85 cerâmicas desta família (Ballman e Brown, 1967, Jamieson et al., 1968, Vandamme et al., 1991; Fang et al., 1994). A dificuldade em preparar a cerâmica piezoelétrica PbNb_2O_6 é por causa da formação de uma fase romboédrica estável não-ferroelétrica na região de temperatura próxima à ambiente durante o resfriamento. Um resfriamento rápido da temperatura de sinterização é então utilizado para prevenir esta formação. Outro problema associado a este tipo de material é a grande mudança de volume durante a transformação de fase abaixo de T_c , podendo levar à fissura ou quebra do material (Francombe e Lewis, 1958; Shorout e Fielding, 1990).

IV. 3. b. Grupo dos compostos com camada estruturada.

Os mais importantes materiais ferroelétricos com camada estruturada são o titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) e o niobato de bismuto e chumbo ($\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$). A estrutura do $\text{PbBi}_2\text{Nb}_4\text{O}_9$ consiste em estruturas parecidas com perovskitas separadas por camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ (Takenaka e Sakata, 1980; Swarts et al., 1981). A estrutura se parece com uma placa, o que acarreta alta anisotropia nas propriedades ferroelétricas. Estas cerâmicas não têm boas propriedades piezoelétricas por causa da baixa eficiência na polarização (Subbarao, 1962; Cross, 1993), mas mesmo assim são importantes devido a sua alta estabilidade e operação em altas frequências e alta temperatura de transição ($T_c=550-650^\circ\text{C}$). Elas são principalmente usadas em ressonadores piezoelétricos porque exibe frequência de ressonância muito estável.

IV. 3. c. Perovskitas.

Perovskita é o nome de um grupo de materiais e também o nome do mineral titanato de cálcio (CaTiO_3). Muitos piezoelétricos (incluindo os ferroelétricos), como o BT, PT, PZT, PLZT, PMN, KNbO_3 , $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ e $\text{K}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$, têm estrutura tipo perovskita. Além do PMN, amplamente discutido neste trabalho, alguns destes materiais são apresentados a seguir:

A estrutura perovskita parece ser uma combinação da estrutura cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada, mas em uma análise mais cuidadosa, verifica-se que diferentes átomos ocupam as posições dos vértices (A), do centro do corpo (B) e das faces (O^{2-}). Como resultado, esta estrutura é um exemplo da rede cúbica de Bravais, com 5 íons (1A, 1B e 3O) por célula unitária (Galasso, 1969).

Capítulo IV: Os Tipos de Materiais Ferroelétricos

Os óxidos de estrutura perovskita são basicamente de dois tipos: ternários, do tipo ABO_3 e complexos, do tipo $A(B'_x B''_y)O_3$, onde B' e B'' são distintos e com estados de oxidação diferentes, com $x + y = 1$. Além destes, existem também os óxidos deficientes em oxigênio e cátions, denominados óxidos não-estequiométricos (Van Vlack, 1970).

Na verdade, muitos estudos sobre perovskitas mostram que poucos óxidos têm esta estrutura cúbica simples em temperatura ambiente, apesar de muitos assumirem esta estrutura ideal em temperatura mais elevada. Na realidade isto não é um problema, já que estas estruturas distorcidas, por não apresentarem centro de simetria, possuem um dipolo permanente e, conseqüentemente, propriedades ferroelétricas interessantes. Uma estrutura perovskita cúbica tipo ABO_3 é mostrada na Figura 5 (Lee e Jang, 1998).

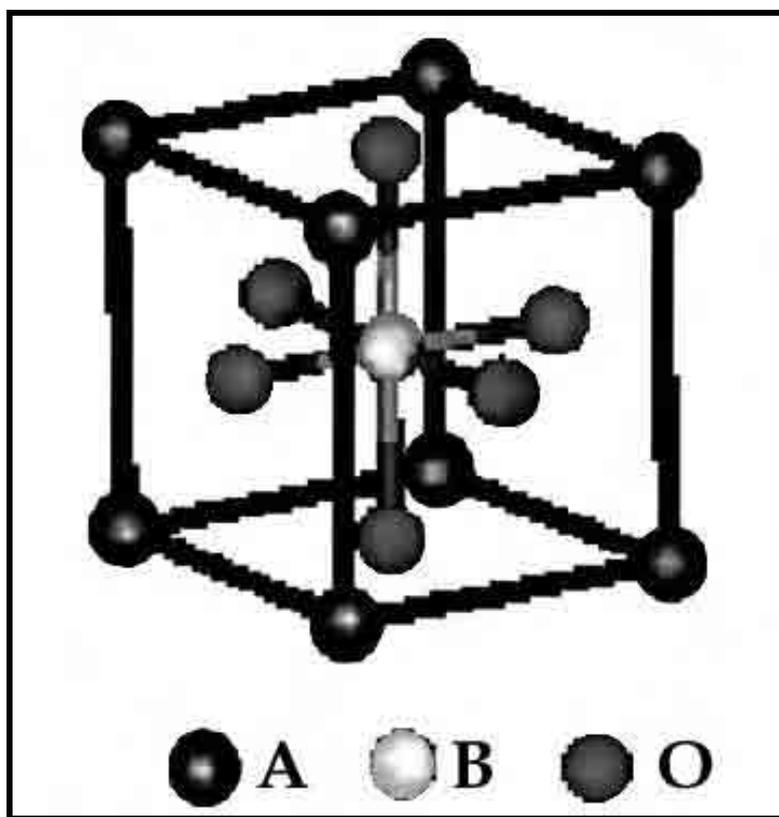


Figura 5: Estrutura perovskita do tipo ABO_3 .

Titanato de bário ($BaTiO_3$ - BT)

O titanato de bário tem uma fase cúbica paraelétrica acima de T_c (130°C). Entre 130 e 0°C , uma fase tetragonal ferroelétrica com razão c/a em torno de $1,01$ é estável. A polarização espontânea é ao longo da direção $[011]$ na estrutura cúbica original.

Capítulo IV: Os Tipos de Materiais Ferroelétricos

Entre 0 e -90°C , uma fase ferroelétrica ortorrômbica é estável, com polarização ao longo da direção [110] na estrutura cúbica original. Com o decréscimo da temperatura abaixo de -90°C , a transição da fase ortorrômbica para romboédrica ferroelétrica leva à polarização na direção [111], sempre se referindo a estrutura cúbica original (Hennings e Rosenstein, 1984; Davies e Roth, 1987; Bell, 1994).

Vários tipos de substituições têm sido tentados para estudar os efeitos nas propriedades dielétricas e ferroelétricas. Sr^{+2} no sítio A reduz T_c linearmente através da temperatura ambiente, enquanto Pb^{+2} no mesmo sítio, eleva T_c (Xu, 1991). Outro fator que interfere nas propriedades dielétricas é o tamanho de grão. Grãos grandes ($50\mu\text{m}$) resultam em constante dielétrica mais alta do que grãos pequenos ($1\mu\text{m}$). Isso ocorre devido à formação de múltiplos domínios nos grãos maiores, fazendo com que o movimento das paredes de domínios eleve a constante dielétrica. Para os grãos menores, o único domínio de cada grão faz com que o movimento das paredes de domínio seja restringido pelo contorno de grão. No entanto, é conhecido que à temperatura ambiente ocorre uma inversão dos valores de constante dielétrica entre os grãos maiores e menores, devido à geração de tensão elevada nos grãos menores, que não é observada para os grãos maiores. Isso faz com que a constante dielétrica da cerâmica contendo grãos menores seja maior do que contendo grãos maiores, neste intervalo de temperatura (Buessen et al., 1996; Arlt et al., 1985; Swarts, 1990).

Titanato de chumbo (PbTiO_3 - PT)

O Titanato de chumbo é um material ferroelétrico que tem estrutura similar a do titanato de bário, mas com valor de T_c mais alto (490°C). Há somente uma transição de temperatura quando se reduz a temperatura: da fase cúbica para elétrica para a tetragonal ferroelétrica (Takeuchi et al., 1986; Yamamoto et al., 1987; Rittenmyer e Ting, 1990). A dificuldade em fabricar esta cerâmica resulta da grande mudança de volume (de cúbica, $c/a=1.00$, para tetragonal, $c/a=1.064$), levando a uma deformação de mais de 6%. Há também problemas com trincas e fraturas, os quais têm levado os pesquisadores a estudar a utilização de dopantes para minimizar estes efeitos. Os mais utilizados atualmente são: cálcio, estrôncio, bário, estanho e tungstênio (Yamashita et al., 1981).

Capítulo IV: Os Tipos de Materiais Ferroelétricos

Titanato zirconato de chumbo ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ - PZT)

O PZT é uma solução sólida binária do AFE PbZrO_3 (ortorrômbico) e do FE PbTiO_3 (perovskita tetragonal). O PZT apresenta estrutura perovskita com Zr e Ti ocupando o sítio B aleatoriamente. A altas temperaturas, o PZT tem estrutura cúbica e é paraelétrico. Abaixo de T_c , a estrutura se transforma para a fase tetragonal ou romboédrica, ambas ferroelétricas. No limite morfotrópico de fases (LMP) que separa as duas fases ferroelétricas, há um ótimo nas propriedades piezoelétricas à temperatura ambiente para a razão Zr/Ti de 52/48. A polarização também é muito fácil nesta composição por causa da polarização espontânea entre os grãos, que pode ser mudada de 1 para 14 orientações possíveis (8 na direção [111] da fase romboédrica e 6 na direção [100] da fase tetragonal). Entretanto, os fundamentos que explicam a origem da piezoeletricidade em um cristal estão sendo revistos, uma vez que foi descoberta recentemente no PZT uma fase monoclínica coexistindo com as fases romboédrica e tetragonal, exibindo também a propriedade ferroelétrica (Noheda et al., 2000 e Yamazaki et al., 2002).

Para pós de PZT sintetizados pelo método do oxalato parcial, a fase romboédrica se mostrou preferencial quando os intermediários são calcinados a baixas temperaturas. Este fato é atribuído ao mecanismo de difusão dos cátions na interface da fase PZT em formação com as fases ZT (interface PZT-ZT) e PbO (interface PZT-PbO) no intermediário (Leite, E.R. et al., 1996).

Dependendo da demanda por diferentes aplicações, podem ser adicionados dopantes de valência diferente, formando um PZT “hard” ou “soft” (Kulcsar, 1959). PZT “hard” é conseguido dopando com íons aceptores de elétrons, com K^+ ou Na^+ no sítio A e Fe^{3+} , Al^{3+} ou Mn^{3+} no sítio B, criando vacâncias de oxigênio na rede (Banno e Tsunooka, 1967; Weston, 1969). Este tipo de PZT tem baixa permissividade, pequena perda elétrica e baixo coeficiente piezoelétrico. Estes PZTs são difíceis de polarizar e despolarizar, sendo úteis para aplicações em situações drásticas. Por outro lado, PZTs “soft” são dopados com doadores de elétrons, como La^{3+} no sítio A e Nb^{5+} , Sb^{5+} no sítio B, levando a criação de vacâncias no sítio A da estrutura. Estes PZTs têm permissividade alta, perda elétrica grande, coeficiente piezoelétrico alto e são fáceis de polarizar e despolarizar (Atkin et al., 1971). São usados para aplicações que requerem forte propriedade piezoelétrica (Kulcsar, 1965; Uchida e Ikeda, 1967).

Capítulo IV: Os Tipos de Materiais Ferroelétricos

Titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O_3$ -PLZT)

O PLZT, formado pela dopagem com lantânio no sítio A da estrutura perovskita, dependendo da composição, tem natureza transparente, o que tem levado a seu uso em aplicações eletro-ópticas (Haertling e Land, 1971, 1972; Haertling, 1987). Dois fatores são responsáveis por esse fenômeno: a redução da anisotropia da estrutura cristalina pela substituição do Pb^{2+} por La^{3+} no sítio A e a habilidade de eliminar poros da cerâmica usando prensagem a quente ou sinterização por fase líquida. A fórmula geral da cerâmica depende da substituição do La: $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O_3V^B_{0.25x}O_3$ ou $(Pb_{1-x}La_x)_{1-0.5x}(Zr_{1-y}Ti_y)V^A_{0.5x}O_3$. A primeira assume que os íons La^{3+} vão para o sítio A e geram vacâncias no sítio B (V^B) para manter o balanço de cargas. A segunda assume que as vacâncias são criadas no sítio A. Atualmente, acredita-se que ambas as estruturas atuam conjuntamente, devido a uma combinação de vacâncias do sítio A e B.

O diagrama de fases do PLZT exibe 5 fases: duas ferroelétricas (tetragonal FE_T e romboédrica FE_R), uma cerâmica relaxora (RE_C), uma antiferroelétrica (ortorrômbica AFe_0) e uma paraelétrica (cúbica PE_C) (Kutnjak et al., 2001) As aplicações eletro-ópticas da cerâmica dependem da composição. Na região da fase FE_T , o material exibe a curva de histerese com campo coercitivo alto, enquanto na região da fase FE_C , ocorre o inverso (Levinson, 1987; Moulson e Herbert, 1990).

Um excesso de PbO adicionado durante a síntese ou sinterização da cerâmica PLZT, utilizando o método oxalato parcial, pode resultar em segregação para o contorno de grão da microestrutura. Entretanto, esta fase PbO é seqüestrada pelos cátions Ti, Zr e La para formação de novas fases, alterando as paredes de domínios e, conseqüentemente, as propriedades do material (Cerqueira et al., 1998, 2000).

IV. 3. d. Grupo dos compostos tipo tantalato niobato de lítio.

O niobato de lítio ($LiNbO_3$) e o tantalato de lítio ($LiTaO_3$) têm estruturas muito similares e são uma variante da estrutura perovskita, mas com um arranjo muito mais restrito. O comportamento ferroelétrico do $LiNbO_3$ e do $LiTaO_3$ foi primeiramente descoberto em 1949; seus cristais são muito estáveis e têm alta temperatura de Curie, 1210°C para o $LiNbO_3$ e 620°C para o $LiTaO_3$. Têm aplicações principalmente como dispositivos piezoelétricos, piroelétricos e eletro-ópticos (Nassau et al., 1966; Abrahams et al., 1966a, 1966b, 1966c).

IV. 4. Compósito polímero-cerâmico

A demanda por compósitos piezoelétricos origina-se do fato de que propriedades desejáveis não podem ser obtidas usando somente materiais simples como piezo-cerâmicas ou piezo-polímeros. Por exemplo, em um transdutor eletromecânico, é desejado que a sensibilidade piezoelétrica seja maximizada enquanto a densidade seja mínima para obter uma boa compatibilidade acústica com a água, e fazer o transdutor mecanicamente flexível para conformação em superfícies curvas. Nem uma cerâmica nem um polímero satisfazem estas características. O que é requerido é que se obtenha as mais úteis propriedades das duas fases, na qual não seja ordinariamente a mistura simples delas (Janas e Safari, 1995).

Compósitos piezoelétricos são preparados de uma cerâmica ativa embebida em um polímero passivo. As propriedades do compósito dependem da conectividade destas fases, porcentagem de volume da cerâmica, distribuição espacial e fase ativa no compósito, formando um conceito de conectividade que rege este arranjo. A densidade, impedância acústica, constante dielétrica e propriedades piezoelétricas, como o fator de acoplamento eletromecânico, mudam com a fração de volume da cerâmica, sendo que o arranjo de cada fase componente no compósito pode se tornar crítico. Um ótimo material com parâmetros piezoelétricos adequados para aplicações em ultra-som é obtido com um compósito contendo de 20 a 25%vol de cerâmica PZT na matriz polimérica (Safari, 1994; Bai et al., 2001).

CAPÍTULO V

“Um bom químico é vinte vezes mais útil que o melhor poeta”.

Ivan Turgueniev.

Síntese de uma Cerâmica Ferroelétrica

A proposição de novos materiais ferroelétricos é dificultada pela natureza empírica que determina a reversibilidade dos dipolos (como detectado pela medida da curva de histerese). Quanto mais condições forem satisfeitas, menor a probabilidade de se sintetizar um material ferroelétrico. A estrutura deve se situar dentro das 20 classes não centrossimétricas e ser espontaneamente polarizada. Mas, se sua polarização poderá ser reversível ou não, isto não pode ser predito. Uma relação direta importante entre os ferroelétricos e os piezoelétricos é que todos os ferroelétricos (polarizados abaixo de T_c) são piezoelétricos, mas nenhum material puramente piezoelétrico exibirá a ferroeletricidade sob condição nenhuma. Na verdade, os ferroelétricos são considerados um grande “acidente da Natureza”, como acreditado uma vez na década de 20 (Smith e Cross, 1970).

A necessidade de aplicações específicas provocou a diversificação dos métodos de síntese de pós cerâmicos. Óxidos, nitretos, carbetos, silicatos, citratos e alcóxidos são matérias primas preparadas especialmente por químicos para os ceramistas, possibilitando progressos na qualidade das cerâmicas. O controle do processo de fabricação é essencial para se obter reprodutibilidade (Anderson et al., 1987).

Na produção de cerâmicas cristalinas por processamento químico, maior atenção tem sido dirigida ao controle das transformações e da microestrutura. Hoje se conhecem as vantagens oferecidas pelos métodos químicos, tais como: pureza e homogeneidade química, controle do tamanho, da forma e do estado de aglomeração das partículas na forma do pó. Os materiais cerâmicos preparados por síntese química resultam de compostos precursores meta-estáveis como: hidróxidos, carbonatos, oxalatos, citratos, géis, resinas orgânicas e outros (Ouchi et al., 1966, Ouchi, 1968; Nomura et al., 1979).

Capítulo V: Síntese de uma Cerâmica Ferroelétrica

Quando algum dos cátions A ou B é volátil nas condições de síntese ou sinterização, manter a estequiometria se torna difícil. A maioria dos óxidos precisa ser sinterizada acima de 900°C e para cerâmicas à base de chumbo, há a volatilização do PbO superior a 0,5%mol/hora neste patamar de temperatura. O conteúdo de PbO se torna então indefinido e as propriedades irreprodutíveis. Diminuir esta perda significa reduzir a temperatura do processo, o que requer um pó homogêneo e altamente reativo, com tamanho de partícula em torno de 0,1µm. Há três pontos críticos na preparação de pós contendo fases com estrutura perovskita: garantia de estequiometria fixa, homogeneidade em nível atômico e partículas regulares de tamanho reduzido (Swartz e Shrouf, 1982; Anderson et al., 1987).

O processamento e as propriedades dielétricas estão relacionados à solução sólida, na qual os materiais de partida e as condições de sinterização influenciam o processo de densificação e, conseqüentemente, as propriedades da cerâmica final. As características da fase ferroelétrica em uma cerâmica ferroelétrica à base de chumbo dependem destes parâmetros de processamento, mais especificamente: da pureza do material precursor, da homogeneidade da mistura, de técnicas de conformação, da temperatura e do tempo das reações de estado sólido, da estabilidade dos óxidos formadores e da volatilização de PbO (Lejeune e Boilot, 1982).

Diferentemente da maioria das cerâmicas à base de chumbo, como o PZT e o PLZT, o PMN é de difícil preparação na condição de fase pura, podendo resultar na formação de uma fase secundária estável, denominada piroclore, que degrada as propriedades elétricas e mecânicas. O PMN possui baixa temperatura de sinterização (~1000°C), o que aliado às outras propriedades, permite sua aplicação em capacitores de multicamadas, aumentando a eficiência volumétrica e a integridade dos eletrodos e reduzindo os custos de fabricação (Landin e Schulze, 1990). Essas características tornam o PMN um material atrativo do ponto de vista industrial. O excesso de PbO pode ser utilizado para melhorar as características da cerâmica, mas um resíduo desta fase reduz a constante dielétrica na cerâmica por gerar uma camada de PbO no contorno de grão (Wang e Schulze, 1990; Paik e Komarneni, 1999).

Os materiais que possuem propriedades elétricas e dielétricas, óxidos com estrutura tipo perovskita (ABO_3), exigem estequiometria rígida para os cátions A e B. Portanto, uma estequiometria controlada é vital para se obter a reprodutibilidade de suas propriedades. A grande dificuldade na preparação deste tipo de material é obter uma monofase cerâmica com propriedades reprodutíveis. A forte dependência da

Capítulo V: Síntese de uma Cerâmica Ferroelétrica

pureza da fase e das propriedades dielétricas com o processo de fabricação tem sido objeto de vários estudos, já que a quantidade da fase perovskita determina a constante dielétrica e os fatores de dissipação elétrica (Lejeune e Boilot, 1982).

O método baseado na mistura convencional de óxidos foi o ponto de partida para síntese deste tipo de material, mas se mostrou impotente na supressão da fase pirocloro no PMN. Esse método é baseado na mistura dos óxidos dos metais formadores do material e moagem exaustiva para garantir o contato das partículas. No entanto, a reação preferencial entre os óxidos de chumbo e de nióbio leva à formação de pirocloro. Para resolver este problema, buscaram-se vários métodos ao longo dos anos, mas nenhum obteve o sucesso da columbita (Swartz e Shrout, 1982).

Com o desenvolvimento do método da columbita, estabeleceu-se real avanço no quanto à supressão do pirocloro. Esse método envolve a pré-reação entre os óxidos de magnésio e de nióbio (equação 1), resultando em uma fase cristalina denominada columbita. A posterior reação da columbita com o óxido de chumbo resulta em um pó com grande quantidade de fase perovskita. Devido ao fato de que a formação da fase perovskita PMN segue leis cinéticas de reação química, a supressão da fase parasita só é possível mediante a imobilização do nióbio na estrutura columbita, evidenciando que se for sintetizado primeiro a fase MgNb_2O_6 (columbita) e se fizer a posterior reação com PbO , haverá predominância da fase perovskita.



Entretanto, pós de columbita altamente cristalinos podem ser sintetizados pelo método Pechini. Estes pós apresentam alta área superficial e facilitar a posterior reação com o chumbo para a formação da fase PMN. Com o uso desta metodologia, a fase MgNb_2O_6 se forma em um único passo de decomposição do intermediário oxicarbonato, resultando em um precursor monofásico em após calcinação em temperaturas mais baixas que o método convencional (Camargo et al., 2000). Utilizando este tipo de precursor columbita e associado ao método de precipitação do chumbo via oxalato (método oxalato parcial), pós de PMN livre de fase pirocloro podem ser sintetizados em temperaturas mais baixas (Camargo et al., 2001).

CAPÍTULO VI

“Compreender é complicar. É enriquecer-se profundamente”.

Lucien Febvre.

Aplicações das Cerâmicas Ferroelétricas

VI. 1. Memórias ferroelétricas

Memórias semicondutoras como a memória de acesso aleatório dinâmico (DRAM) e memória de acesso aleatório estático (SRAM) dominam o corrente mercado. Entretanto, a desvantagem deste tipo de memória é que elas são voláteis, ou seja, as informações armazenadas são perdidas quando ocorre interrupção de energia. As memórias não-voláteis disponíveis atualmente incluem semicondutores de óxidos de metais complementares (CMOS) com bateria de segurança com memória de leitura somente que apagam eletricamente (EEPROM). No entanto, estas memórias são muito caras. A principal vantagem oferecida pela memória de acesso aleatório ferroelétrica (FRAM) inclui a compatibilidade não-volátil e a resistência à radiação de circuitos CMOS e GaAs, a alta velocidade (30ns) - tempo de ciclo entre ler, apagar e reescrever - e a alta densidade ($4\mu\text{m}^2$) - para o tamanho da célula (Bondurat e Gnadinger, 1989).

Como a magnitude e a direção da polarização podem ser revertidas num ferroelétrico pela aplicação de um campo elétrico externo, a FRAM pode servir para o armazenamento de dados. Eles são armazenados pela mudança da polarização em dada região microscópica. Uma FRAM é não-volátil por causa da polarização remanescente, que permanece no mesmo estágio de antes do campo elétrico externo ser removido. Isso é possível porque os ferroelétricos possuem uma curva de histerese não linear. A resistência à radiação da FRAM permite o uso de dispositivos contendo ambiente rigoroso como o espaço externo (Scott e Araujo, 1989).

Capítulo VI: Aplicações das Cerâmicas Ferroelétricas

Para uma boa performance do dispositivo, o ferroelétrico deve preencher certos requisitos. Como a FRAM opera sobre a base da mudança da polarização, o material ferroelétrico deve ter grande polarização remanescente e campo coercitivo baixo. Um dos problemas das memórias ferroelétricas é perder a capacidade de armazenar dados depois de um certo número de ciclos de ler, apagar e reescrever. Este fenômeno é chamado fadiga (Scott et al., 1988).

Uma resistência à fadiga de 10^{15} ciclos é desejada para que uma memória FRAM substitua completamente memórias a base de semicondutores. O tempo de vida que uma FRAM pode armazenar informação (sem re-polarização) é chamado retenção. O envelhecimento da polarização em função do tempo deve ser baixo e a retenção deve ser em torno de alguns anos (Scott et al., 1989).

VI. 2. Dispositivo eletro-ópticos

Os requisitos para usar um ferroelétrico com aplicações eletro-ópticas incluem transparência óptica no visível com alto grau de cristalinidade. Os dispositivos eletro-ópticos podem ser de dois tipos: um filme onde a luz se propaga por um plano (guia de ondas ópticos) ou outro tipo no qual a luz atravessa o filme (memórias ópticas ou mostradores digitais) (Scott et al., 1988).

VI. 3. Atuadores eletrostritivos

Cerâmicas eletrostrictivas PMN-PT exibem um efeito de conversão eletromecânica similar as piezocerâmicas, onde o sinal elétrico é convertido em movimento mecânico ou força geradora. As cerâmicas eletrostritivas mostram ainda algumas vantagens sobre os atuadores PZT durante o controle de movimento simples (Bellaiche e Vanderbilt, 1999). O diagrama deformação/voltagem mostra pequena histerese ($\sim 2\%$) e o ruído sonoro depois da mudança de posição é fortemente reduzido em algo em torno de uma ordem de magnitude. Estas excelentes características são limitadas em um intervalo de temperatura próxima a ambiente. Eles já podem também ser usados em dispositivos ópticos em condições de laboratório. Quando a precisão do posicionamento fica aquém do requerido para os

elementos eletrostritivos é necessário o uso de controle feedback similar aos atuadores PZT (Landolt-Bornstein, 1994; Sundar et al., 1994).

As idéias chaves da eletrostrição são:

1. A deformação eletrostritiva é proporcional ao quadrado do campo aplicado: para a maioria dos dielétricos de baixa permissividade, a polarização é proporcional ao campo aplicado; para altos campos, a polarização pode saturar devido à alta permissividade dos materiais. Assim, uma relação linear pode não ser observada neste caso e uma relação mais precisa é que a deformação eletrostritiva é proporcional ao quadrado da polarização induzida;

2. Altas voltagens são requeridas para se observar a eletrostrição, devido aos altos campos elétricos requeridos para ocorrer a polarização. Os relaxores com altas constantes dielétricas têm melhorado os níveis de polarização, contribuindo para uma maior deformação eletrostritiva a voltagens relativamente modestas;

3. Efeitos de expansão térmica fazem dos microposicionadores eletrostritivos e medidores de tensão impraticáveis: isto é verdade somente para óxidos cerâmicos com baixa permissividade, mas não para os relaxores. Para cerâmicas do tipo PMN, com fator de acoplamento eletrostritivo Q próximo a $0,01\text{m}^4/\text{C}^2$, K em torno de 10.000 e coeficiente de expansão térmica α se situando em 10^{-6}K^{-1} , a deformação eletrostritiva é de 1000 vezes em torno de $1\text{MV}/\text{m}$, o que corresponde à mudança de 1000°C na temperatura. Os relaxores podem ter expansão térmica anormalmente baixa dentro da transição de fase difusa, onde a constante dielétrica é alta.

Um atuador cerâmico de multicamadas (MCA) é um dispositivo eletrônico construído com material que seja eletrostritivo, como por exemplo, o PMN. Quando a voltagem é aplicada no atuador, uma grande deformação pode ser obtida como resposta. Diferente da maioria dos piezoelétricos, o eletrostritor PMN exibe baixa histerese quando submetido a ciclos de polarização e não sofre mudanças

Capítulo VI: Aplicações das Cerâmicas Ferroelétricas

irreversíveis sob grandes voltagens aplicadas. Entretanto, devido a possíveis defeitos provenientes da construção do atuador, podem ocorrer falhas no dispositivo antes do término previsto para sua duração. O PMN se torna um eletrostritor quando a polarização espontânea desaparece, acima de T_m . A adição de PT (o mais popular aditivo utilizado no PMN) eleva o valor de T_m , fazendo com que o PMN possa ser utilizado como piezoelétrico a temperatura ambiente (Uchino e Cross, 1980).

Uma comparação do coeficiente piezoelétrico dos sistemas $Pb(Zr_{0,5}Ti_{0,5})O_3$ (PZT) e $0,60 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + 0,40 PbTiO_3$ (PMN-PT) feito por Beillaiche e Vanderbilt (1999) mostrou que uma melhora considerável pode ser conseguida no valor de e_{33} do PMN-PT num fator de 2,7 comparado com o do PZT (Tabela III). O enorme valor deste parâmetro para o PMN-PT advém da grande resposta das coordenadas internas dos átomos de Pb, Nb, Ti e O na deformação macroscópica e da pouca contribuição do Mg para os fenômenos da piezoelectricidade. O valor de $9,1 C/m^2$ é o maior coeficiente piezoelétrico para um material predito por cálculo.

Tabela III: Coeficientes piezoelétricos (C/m^2) para PT, PZT(50/50) e PMN-PT (60/40) (Bellaiche e Vanderbilt, 1999).

Direção/Fase	PT	PZT	PMN-PT
e_{33}^*	3,8	3,4	9,1
$e_{33,f}$	-1,0	-0,8	-0,6
$e_{33,d}$	4,8	4,2	9,7

* $e_{33} = e_{33,f} + e_{33,d}$

VI. 4. Atuadores em multicamadas

MCA's são construídos usando múltiplas camadas de PMN com eletrodos entre cada camada. Como resultado de diferentes propriedades entre a cerâmica e o eletrodo, podem ocorrer trincas na cerâmica ou delaminação de qualquer um dos eletrodos da cerâmica durante um ciclo de polarização/deformação do atuador. A contribuição prática no estudo de atuadores reside em identificar e resolver os problemas de manufatura de um atuador confiável. MCAs contém intrinsecamente materiais de baixo custo, mas exige trabalho intensivo na fabricação e processamento custoso, que limitam seu uso (Lagrange, 1989). Desenvolvimento de controle de qualidade "in-process" e testes de confiabilidade contribuirão para estabelecer metodologia de síntese e processamento confiáveis para atuadores de baixo custo.

VI. 5. Condensadores

A cerâmica PMN pode também ser usada como um condensador. A função básica de um condensador é o armazenamento de energia, mas suas aplicações vão mais além, já que também incluem o bloqueio da corrente contínua e o acoplamento de circuitos de corrente alternada e, em suas aplicações de derivação, o condensador separa as partes *ac* e *dc* de um sinal misto, além de separar as correntes alternadas em função de sua frequência (Buchanan, 1986; Levinson, 1987).

As propriedades dos condensadores dielétricos que determinam em detalhe a maneira que ocorre o armazenamento de energia são:

- *Constante dielétrica ou permissividade, que dá a medida da resposta dos mecanismos de polarização dielétrica a um dado campo elétrico.*
- *Fator de dissipação ou perda dielétrica, que determina a eficiência dos processos de polarização.*
- *Resistência isolante, que mede o bloqueio dc.*
- *Dependência com a temperatura, frequência e força do campo elétrico dos parâmetros anteriores.*

A expansão da indústria eletrônica aumenta a demanda tecnológica para desenvolvimento de condensadores cerâmicos, pois a miniaturização dos equipamentos influencia a tecnologia dos dielétricos cerâmicos. As investigações atuais estão orientadas para dois objetivos fundamentais. Um objetivo é a diminuição do custo dos componentes, no que se refere aos eletrodos internos dos condensadores multicamadas. Isto, em princípio, pode se conseguir diminuindo a temperatura de sinterização dos dispositivos, o que permitiria o uso de ligas menos custosas, como Ag/Pd (com concentração maior de Ag) ou o uso de metais comuns, como o cobre. O outro objetivo é aumentar a capacidade volumétrica mediante o uso de materiais com constante dielétrica maior (Swartz, 1990). Neste sentido, materiais cerâmicos de estrutura perovskita do tipo $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$, parecem reunir os requisitos anteriormente mencionados, como: baixa temperatura de sinterização ($<1000^\circ\text{C}$), aliado à alta constante dielétrica. Por outro lado, sua estabilidade de fase no estado

Capítulo VI: Aplicações das Cerâmicas Ferroelétricas

puro é de difícil obtenção, devido às temperaturas de sinterização utilizadas. Isto pode ser resolvido pelo uso de aditivos, de estrutura perovskita, que formam soluções sólidas que o estabilizam (Villegas, 1992).

VI. 6. Demanda diferenciada

Materiais piezoelétricos são amplamente utilizados como capacitores e atuadores em temperatura ambiente. Recentemente, dispositivos especiais operacionais em temperaturas criogênicas são requeridos em aplicações ópticas como telescópios espaciais e capacitores de baixa temperatura, o que requer alta constante dielétrica (Paik et al., 1999). Entretanto, cerâmicas PZT comerciais exibem performance piezoelétrica pobre em temperaturas abaixo de -173°C , como por exemplo, o “PZT-Soft” (Navy Tipo VI) tem um $k_{31}\sim 25\%$ e $d_{31}\sim 50$ pC/N a -140°C , comparado a $\sim 35\%$ e ~ 250 pC/N, respectivamente, a temperatura ambiente.

No entanto, os materiais eletrostritivos têm uma temperatura de operação mais ampla ($\pm 15^{\circ}\text{C}$ em torno de T_m). Naturalmente, um atuador eletrostritivo exige que a transição paraelétrica/ferroelétrica ocorra em temperatura criogênica, ou seja, uma grande deformação pode ser obtida por engenharia composicional para deslocar T_m para temperaturas criogênicas, resultando em um máximo da polarização induzida e alta deformação eletrostritiva (Paik et al., 1999). Mudando a razão Ba/Sr na cerâmica $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST) T_c pode ser ajustada para se situar em -270°C a 120°C , como a cerâmica de composição 5/95 BST que tem T_m em -216°C .

CAPÍTULO VII

“Não falhamos. Apenas encontramos outra forma que não funciona”.
Andy Elson.

O Estado da Arte

VII. 1. Técnicas e metodologias de síntese

A fabricação de dispositivos eletrônicos que usam materiais cerâmicos como um de seus componentes continua demandando cada vez mais soluções tecnológicas para torná-los mais eficientes e duradouros. As bases do desenvolvimento de dispositivos cada vez melhores são os processos de obtenção de pó cerâmico, que por sua vez, estão atrelados às técnicas e metodologias de síntese.

Devido à crescente necessidade das indústrias em dispositivos eletrônicos, especificamente as indústrias eletrônicas, que têm requerido capacitores cerâmicos de multicamadas que se encaixem em suas necessidades (baixo custo com grande eficiência), vários pesquisadores procuraram otimizar o processo de fabricação da cerâmica como um todo. Assim, apesar da grande importância dos passos de fabricação a partir da cerâmica verde (antes da sinterização), todas as suas propriedades dependem do pó cerâmico e de suas propriedades (Lagrange, 1989).

VII. 1. a. Mistura convencional de óxidos.

O PMN é uma das cerâmicas à base de chumbo mais pesquisadas. Apesar da investigação por métodos já estabelecidos, como o método por mistura convencional de óxidos (Lu e Fu, 1996) vários avanços puderam ser alcançados pela caracterização por espectroscopia eletrônica de raios X (Parmigiani et al., 1996; Gupta et al., 1996) ou por cálculos de força da ligação M-O nas estruturas perovskita e pirocloro, para

Capítulo VII: O Estado da Arte

predizer as estabilidades das fases (Cava et al., 1995; Wakiya et al., 1997) e pela utilização de sementes isomorfas (Li et al., 1997). Mas, outros métodos continuam sendo propostos para se obter materiais com menor custo e melhores propriedades (Sekar et al., 1996; Yoshikawa e Uchino, 1996; Sekar e Halliyal, 1998).

A cerâmica PMN demanda especial atenção na sua preparação, uma vez que a formação das fases é função das energias de formação e suas estabilidades térmicas. Em consequência disso, a utilização de metodologias e condições de síntese adequadas são indispensáveis (Cavalheiro et al., 1999a).

No início da década de 80, as pesquisas deste tipo de material tomaram corpo. Dentro desse contexto, Lejeune & Boilot (1982a, 1982b), certos de que a formação da fase perovskita estava diretamente relacionada com a reatividade química do MgO e de outras fases do sistema binário PbO-Nb₂O₅, procuraram demonstrar como o processo de obtenção do pó cerâmico podia influir na obtenção da fase ferroelétrica PMN. Embora os esforços para otimização do processo de síntese fossem compensadores, não obtiveram sucesso na supressão da fase pirocloro. Eles levantaram a hipótese de que as propriedades dielétricas podiam ser alteradas indiretamente pelos efeitos microestruturais, como: porosidade e contorno de grão, sendo então, função do processamento cerâmico. Esse efeito pode ser explicado pela existência de pequenas microrregiões, nas quais ocorre a transformação do estado ferroelétrico para o paraelétrico. Conseqüentemente, as regiões têm diferentes temperaturas de transição devido à falta de homogeneidade de fase ou variação granulométrica, o que altera a distribuição dessas microrregiões, acarretando uma variação nos valores de T_m.

VII. 1. b. Método da columbita.

No que concerne a etapa de síntese, alguns avanços foram conseguidos via rota da columbita (Wang et al., 1999; Ananta et al., 1999). Em um dos trabalhos analisados, o PMN foi sintetizado pelo método da columbita aliado à rota mecanoquímica (Back et al., 1997). Partículas muito reativas de PMN foram conseguidas, o que facilitou a sinterização da cerâmica, possibilitando a obtenção de uma densidade de 99% a 1050°C. No entanto, se temperaturas muito altas forem usadas para formação da columbita (1150°C), uma fase de composição Mg₄Nb₂O₉ se forma junto com a fase MgNb₂O₆, afetando a síntese do PMN (You et al., 1994).

Swartz e Shrout (1982), utilizando o método da columbita, conseguiram os melhores resultados até então. Eles conseguiram preparar PMN com quantidades de fase pirocloro inferiores a 2%, promovendo também a variação da concentração de magnésio na estequiometria. Verificaram que o excesso de 1 a 5% de magnésio favorecia a formação da fase PMN, porém o excesso de MgO provocou uma diminuição da resistência mecânica da cerâmica.

A rota da columbita tem seu papel acentuado na obtenção de PMN com grande quantidade de fase perovskita (Camargo et al., 2000), principalmente devido à alta reatividade entre os óxidos de nióbio e chumbo. Somente a imobilização do óxido de nióbio na estrutura columbita $MgNbO_6$, permite que a barreira energética para formação da fase pirocloro seja elevada acima da barreira de formação da fase perovskita (Horowitz, 1988).

A pureza da fase columbita é fator determinante na obtenção da fase PMN perovskita pura (Lu e Lee, 1995). A formação de fase secundária na columbita, como a fase Nb_2O_5 , leva à formação de fase pirocloro nos pós de PMN, devido à reação com o PbO. Uma maneira de evitar a presença desta fase no precursor é adicionando excesso de MgO (Joy e Sreedhar, 1997). No entanto, o precursor columbita preparado com quantidade elevada de MgO, acima de 2mol% em excesso, apresenta outra fase secundária ($Mg_4Nb_2O_9$). Esta fase não acarreta a formação de fase pirocloro na cerâmica PMN, mas provoca a formação de MgO percolado aos grãos de fase perovskita que degrada as propriedades mecânicas da cerâmica. No entanto, esta fase residual pode ser eliminada do pó mediante lixiviação com solução de ácido nítrico diluída.

Uma outra metodologia foi executada reagindo $Mg(OH)_2$ com $Pb_3Nb_2O_8$, traçando um paralelo com a rota da columbita. A conclusão principal é que a energia de ativação para formar PMN é menor na rota da columbita do que por esta nova rota proposta, mostrando que a rota da columbita tem uma fundamentação físico-química que explica seu sucesso na preparação de PMN com grande quantidade de fase perovskita (Sreedhar e Mitra, 1997). Com isso, explica-se a facilidade de preparação de partículas de PMN entre 100 e 300nm, como resultado de uma reação onde a oferta energética é limitada, gerando um pó de PMN que pode ser sinterizado a 850°C (Hong et al., 1998; Das e Pramanik, 1999).

Capítulo VII: O Estado da Arte

Outro caminho foi proposto por Horowitz (1988), que sintetizou perovskita PMN monofásica utilizando columbita preparada por mistura das soluções de acetato de magnésio e oxalato de nióbio em rota-vapor a 95°C. Comparando com resultados obtidos por reação de estado sólido dos óxidos de nióbio e magnésio observa-se que via solução, o MN é mais reativo. Isto possibilita a obtenção de finas partículas de fase única PMN a 600°C e facilita a posterior sinterização do pó. A limitação deste método é que os produtos de solubilidade dos precipitados são baixos e diferentes entre si, dificultando a precipitação homogênea.

Dentro deste contexto, Chen et al. (1986) relacionaram as propriedades dielétricas da cerâmica PMN preparada pelo método da columbita, com a pureza dos materiais de partida e microestrutura. Mostraram que a alta pureza resulta em materiais com ótimas propriedades dielétricas. Valores de K_m a 100Hz, tão altos quanto 20.000 foram obtidos usando materiais de partida com alto grau de pureza (99,999%), mesmo contendo 3% de fase pirocloro, que pode se formar como grãos grandes isolados na microestrutura, como por exemplo, o pirocloro cúbico de composição $Pb_2Nb_{1,75}Mg_{0,25}O_{6,62}$. Os menores valores de K_m para a mesma frequência foram obtidos para cerâmicas processadas com materiais de partida de baixa pureza que, mesmo contendo menor quantidades de fases parasitas, apresentaram valores de K_m em torno de 13.000. Eles concluíram então, que além das impurezas intergranulares, como MgO segregado ou fases parasitas, as impurezas no retículo cristalino também podem ter influências significativas sobre as propriedades.

O grupo das columbitas tem fórmula geral AB_2O_6 e seu nome advém do mineral $FeNb_2O_6$, freqüente em jazidas de minério de ferro. Esta estrutura pode ser observada em vários minerais e materiais, com o sítio A ocupado por elementos bivalentes e de raio iônico próximo ao do ferro +II. O sítio B é predominantemente ocupado pelo nióbio, mas o tântalo também pode ocupar esse sítio: são as tantalitas. Muitos materiais com a estrutura da tantalita possuem propriedades interessantes (Ercit et al., 1995).

As columbitas apresentam estado de ordem-desordem bem variado, em função dos átomos que compõem o material. Para o caso da magnocolumbita ($MgNb_2O_6$), esse estado de ordem-desordem pode ser variado em função da temperatura de calcinação (Ercit et al., 1995; Piquet e Forsythe, 1997). Temperaturas de calcinação acima de 950°C induzem a ordenação à curta distância no cristal e como o caráter difuso da transição de fase do PMN se deve ao fato de não haver alto grau de

ordenamento no sítio B da estrutura perovskita, uma redução nas temperaturas de síntese do precursor, do PMN e de sinterização pode ser crucial para obtenção de boas propriedades na cerâmica.

A rota da columbita pode ser utilizada mesmo com cerâmicas mistas, como PMN-PZT (Villegas et al., 1995) ou PMN-PT (Kelly et al., 1997), obtendo-se ótimos resultados. As cerâmicas mistas já são objeto de grande quantidade de investigações por diversas técnicas (Villegas et al., 1994a, 1994b; Yan et al., 1998; Chang et al., 1998). A possibilidade de síntese de grande parte delas utilizando o método da columbita pode ser muito atrativo quando se buscam materiais livres de fases parasitas e com microestrutura controlada (Tsuzuku e Fujimoto, 1994; Glinchuk, 1997).

VII. 1. c. Método Pechini.

Em busca de novos caminhos para obtenção deste tipo de material, Anderson et al. (1987) estudaram um processo envolvendo síntese polimérica, proposto por Pechini, para produzir compostos cerâmicos com estrutura perovskita. Este processo consiste na quelação do metal *Me* usando ácidos α -hidroxicarboxílicos (ex. ácido cítrico - AC) e a esterificação com um poli-álcool (ex. etileno glicol - EG). A idéia é fundamentada em uma distribuição uniforme dos cátions na estrutura polimerizada, cuja homogeneidade química julgaram condição indispensável.

Apesar de parecer simples, existe uma série de dificuldades e cuidados a serem tomados, como controle na mistura de cátions, relação de *Me/AC/EG* e controle da temperatura na quebra da cadeia polimérica (Lessing, 1989). A principal vantagem é a fixação espacial dos cátions, antes da formação do pó, o que evita o inconveniente da formação de fases intermediárias à da cerâmica requerida. É um método que se enquadra na classe dos géis polimerizados, gerados das resinas sólidas.

O processo Pechini (1967) é uma ferramenta importante quando o objetivo é produzir pós cerâmicos com homogeneidade estrutural. Isto só é possível devido à utilização de soluções precursoras, que tendo homogeneidade química, permitem a obtenção de materiais com grande pureza de fase e estequiometria controlada, além de facilitar a inserção de dopantes.

Inúmeros materiais têm sido preparados usando o processo Pechini. A produção de aluminato de cálcio com alta pureza de fase e temperaturas menores que 900°C pôde ser obtido. Pós com grande área superficial (10m²/g) e partículas

Capítulo VII: O Estado da Arte

submicrométricas (100nm) puderam ser produzidos com este método, conferindo novas possibilidades de uso a este material, como cerâmicas óptica ou estrutural, indo muito além do uso como refratário em indústrias de aço (Gulgun et al., 1994).

Outros materiais, como LiMnO_4 , podem ser preparados usando este método. Largamente utilizado como eletrodo, até então este material não tinha as bases estruturais bem compreendidas para seu comportamento eletroquímico. A obtenção de LiMnO_4 por Liu et al. (1996a, 1996b) com grande homogeneidade estrutural, usando o método Pechini, tornou possível esta compreensão e permitiu a construção de dispositivos com melhores propriedades.

As vantagens do processo Pechini observadas para inúmeros materiais também se aplicam à fabricação da cerâmica PMN. Técnicas paralelas que utilizam as mesmas bases do processo Pechini são utilizadas para a síntese deste tipo de material. As técnicas "Freeze-Drying" e "Spray-Pyrolisis", utilizando alcóxidos dos metais como precursores também permitem a obtenção de pós estruturalmente homogêneos, como função de um gel precursor quimicamente homogêneo (Yoon et al., 1995a; Nakamura et al., 1995; Ho et al., 1995; Narendar e Messing, 1997). Uma outra vantagem dos métodos químicos (Shyu et al., 1995; Yanagisawa, 1995) para obtenção de pós cerâmicos é que, em geral, as fases parasitas formadas nos pós apresentam pequeno crescimento cristalino e são convertidas nas fases de interesse durante a sinterização.

VII. 1. d. Outras metodologias.

A eficiência da cerâmica policristalina é função direta do processamento do pó e do estado anterior a densificação, portanto, cada passo da fabricação da cerâmica deve ser bem controlado para assegurar a obtenção das propriedades desejadas (Francombe, 1960; Deshpand et al., 1992). Diversos fatores, como diâmetro das partículas no pó, diâmetro dos grãos na cerâmica, fases parasitas, densificação e homogeneidade química e estrutural no disco cerâmico estão intimamente ligadas a essas propriedades (Chen e Harmer, 1990). Assim, a busca de soluções para esses problemas foi direcionada principalmente para obtenção de melhores materiais, novos aditivos, processos mais eficientes e controle da microestrutura.

Em busca da otimização do processo de obtenção das cerâmicas relaxoras, vários pesquisadores buscaram novos precursores, além de procurar controlar o

processo como um todo (You et al, 1995; Park et al., 1995; Wu e Liou, 1995; Saha, 1996). Embora tenha havido avanços, novos caminhos continuam sendo descobertos, como o método investigado por Yoon et al. (1995b) Eles estudaram a cerâmica PMN-PT sintetizada pelo método dos sais de cloreto, investigando os efeitos da adição de ZnO na formação de fases secundárias, microestrutura e propriedades dielétricas.

O método utilizado consiste na calcinação dos pós cerâmicos em uma mistura equimolar de sais inorgânicos solúveis em água (fundente abaixo da temperatura de calcinação do PMN) e sua posterior retirada, mediante lavagem com água destilada. Verificaram então que a adição de 3mol% de ZnO aumenta o tamanho de grão e elimina os poros, devido à formação de fases líquidas contendo zinco. No entanto, com a adição de 10mol% há formação de outras fases ricas em zinco e magnésio e o crescimento de grão é inibido pela localização destas fases no contorno de grão ou no ponto triplo. Isto indica que o zinco substitui o magnésio no seu sítio, já que não houve adição de excesso de MgO. Num segundo passo de sinterização a 1100°C, o grão volta a crescer, devido ao aumento da volatilização de ZnO e conseqüente retorno do Mg ao seu sítio original. Isso acarreta no desaparecimento das inclusões e conseqüentemente, favorece o crescimento do grão (Yoon et al., 1995c).

A preocupação com a fase PbO também está presente no trabalho de Gupta e Kulkarni (1995), que pesquisaram o efeito do excesso de 2% em massa de PbO sobre o PMN preparado pela combinação dos métodos da columbita e da precipitação parcial de oxalato. Mostraram que as cerâmicas sinterizadas com excesso de PbO apresentaram uma queda brusca nos valores de K quando comparada com a cerâmica PMN estequiométrica. Comparando-se os valores de K e as propriedades microestruturais da cerâmica PMN estequiométrica com os da cerâmica contendo excesso de 2% de PbO, pôde-se observar o efeito prejudicial da presença da fase PbO residual na cerâmica final. Mostrou-se que o excesso de PbO durante a síntese e sinterização das cerâmicas à base de chumbo pode ser benéfico, se após a sinterização não houver resíduo desta fase nos contornos de grão. Esse resíduo afeta mais acentuadamente as propriedades dielétricas do que a baixa densidade, menor tamanho de grão ou a presença de pirocloro.

Paralelamente, Chen e Harmer (1990) estudaram a microestrutura e as propriedades dielétricas em função da presença da quantidade de fase pirocloro. Mostraram que a quantidade de fase parasita pode ser facilmente controlada alterando a razão Mg/Nb no sítio B da estrutura perovskita. Concluíram que a

Capítulo VII: O Estado da Arte

ausência de qualquer fase líquida no contorno de grão restringe a formação de partículas octaédricas de pirocloro, devido ao efeito interfacial, já que a fase perovskita e essa fase pirocloro fazem parte de sistemas cristalinos distintos. A constante dielétrica da mistura bifásica de pirocloro e perovskita depende diretamente de sua distribuição. Acima de 18% em mol de fase pirocloro (i.e. limite de percolação) a constante dielétrica decresce rapidamente.

Visando obter a fase única perovskita, foi preparado PMN pela técnica sol-gel para ser usado como semente, onde se conseguiu bons resultados microestruturais (Ravindranathan et al., 1990; Francis e Payne, 1991). O conceito de grão semente (Kumagai e Messing, 1985; 1986) foi bem demonstrado por Hennings (1991), mostrando as vantagens da técnica de adição de sementes, podendo ser um modo eficiente para o controle do tamanho final do grão. Propôs também, que depois de um certo tempo, os grãos maiores consomem os grãos menores, diminuindo a faixa de distribuição de tamanhos de grãos. Esta é uma característica importante, já que as propriedades dielétricas estão ligadas à faixa de distribuição de tamanhos de grãos.

Estudos sobre filmes do sistema $Pb[(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_x]O_3$ preparados pela técnica sol-gel foram feitos por Francis e Payne (1991). Demonstraram que o aditivo e o tratamento térmico afetam a microestrutura em todas as composições estudadas ($X = 0$ a $X = 0,9$). Demonstraram também, que após a decomposição, a presença de grupos orgânicos residuais, o processamento térmico rápido, a composição, a escolha do aditivo e temperatura de sinterização afetam a formação da fase perovskita, o desenvolvimento da microestrutura e as propriedades dielétricas.

Bouquin et al. (1991) estudaram, a partir de mistura de óxidos, a formação da fase perovskita no sistema PMN-PT. Mostraram que a adição de PT minimiza a volatilização de PbO , diminuindo a quantidade de fase pirocloro. Eles relacionaram esse efeito ao fato do TiO_2 se combinar ao PbO ainda livre a $600^\circ C$ e formar o $PbTiO_3$. Assim, o PbO se estabiliza e a volatilização é reduzida acentuadamente.

Avançando na busca de novos caminhos, Cavaco et al. (1993) efetuaram estudos sobre o método da precipitação parcial de oxalatos na formação da cerâmica PZT, dopada com estrôncio e nióbio. Verificaram que este método permite a obtenção de pós bem homogêneos, sendo um novo método de obtenção de PMN via columbita.

Villegas et al. (1992) estudaram filmes de PMN sintetizados pelo método da columbita e usando excesso de PbO e compararam com discos cerâmicos preparados

pelo mesmo processo. As observações mostraram que nos discos, a quantidade de fase PbO pirocloro aumenta em função da temperatura de sinterização devido à perda de PbO , enquanto que nos filmes há apenas traços desta fase. Demonstraram também, que nos discos sinterizados a baixa temperatura, o grão apresenta menor diâmetro médio e maior porosidade do que nos filmes, devido aos aglomerados formados por efeito de fase líquida, gerada pelo excesso de PbO , uma vez que nos filmes foi utilizado tratamento ultra-sônico de desaglomeração. Para baixas temperaturas de sinterização, os discos apresentam baixa constante dielétrica devido à possível presença de grande quantidade de fase PbO vítrea no contorno de grão. Para temperaturas mais altas, a quantidade de fase PbO vítrea é menor, conseqüentemente o valor de K é maior, considerando constante a quantidade de fase pirocloro.

Usando-se aditivos, o valor de K pode ser aumentado e T_m pode ser deslocada de modo a se situar próxima à temperatura ambiente. Essas medidas melhoram as características do capacitor e aumentam sua aplicabilidade. Dentro desse contexto, Wang e Schulze (1990) estudaram o uso de excesso de MgO e PbO na cerâmica ferroelétrica PMN, preparada via columbita a $800^\circ C$ e sinterizada a $1200^\circ C$. O excesso de MgO causa o aparecimento de partículas esféricas no contorno de grão ou inclusas nos grãos da fase perovskita. Sugeriram então que o PMN tem uma solubilidade limite para o excesso de MgO , de 2mol%. Mostraram também que o excesso de MgO provoca o aumento de K_m sem alterar T_m .

O excesso de PbO prejudica as propriedades dielétricas, por se situar na junção tripla do contorno de grão na forma de um filme fino. Propuseram que esse efeito do excesso de PbO tem caráter extrínseco, não afetando os grãos de PMN e sim a cerâmica. O grande excesso de PbO adicionado causou uma redução no valor de K , possivelmente devido à baixa constante dielétrica da fase PbO localizada no contorno de grão e ponto triplo e, pela ausência do efeito interfacial, devido à presença de fase líquida PbO durante a sinterização (Wang e Schulze, 1990; Gupta e Kulkarni, 1995).

Visando determinar o intervalo de composição do composto tipo pirocloro cúbico, Wakiya et al. (1994a, 1994b) investigaram o sistema $Pb-Mg-Nb-O$. Verificaram que a solubilidade limite do cátion Mg^{+2} , no sítio do Nb^{+5} é de $x = 0,24$, referente à composição $Pb_{(3+3x)}Mg_xNb_{(2-x)}O_{6,5}$. Mostraram também que o cátion Mg^{+2} é solúvel no composto pirocloro cúbico $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$, devido à formação de uma solução sólida. Propuseram então, que o tipo de pirocloro formado, varia com a

Capítulo VII: O Estado da Arte

composição do sistema e que, o composto formado por essa solução sólida, $Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$, pode ser sugerido como um derivado resultante da substituição parcial do Nb^{+5} por Mg^{+2} e da conseqüente inclusão do Pb^{+2} , a fim de se manter a neutralidade elétrica do composto inicial $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$.

Villegas et al. (1994b) estudaram a solução sólida das cerâmicas PMN e PZT e demonstraram que a baixas temperaturas (abaixo do ponto de fusão do PbO), o controle do fenômeno da retração é feito pela difusão dos íons Mg^{+2} , enquanto que acima desse ponto, o controle é feito pela presença de fase líquida PbO, que auxilia a densificação. A adição de PZT estabiliza a fase perovskita devido à formação de solução sólida, o que acarreta melhora nas propriedades dielétricas da cerâmica PMN-PZT em relação à cerâmica PMN. Os resultados nas propriedades dielétricas podem ser melhorados pela minimização da presença de PbO livre e impurezas no material.

A estabilização da fase perovskita durante a sinterização também foi estudada por Jang e Lee (1994) na cerâmica pseudoternária PZN-PMN-PT mediante excesso dos óxidos divalentes PbO, MgO e ZnO. Mostraram que um excesso de 5mol% de MgO ou 7,5mol% de PbO é suficiente para eliminar a fase pirocloro cúbica remanescente, depois da sinterização a 1100°C por 1 hora. A microestrutura da cerâmica sinterizada revela que o excesso de MgO acelera significativamente o crescimento de grão. A completa estabilização da fase perovskita sem a adição de excesso de óxidos constituintes foi também conseguida pela utilização do precursor columbita preparado pela mistura dos cátions Mg^{+2} e Zn^{+2} $[(Mg,Zn)Nb_2O_6]$ e otimização das condições de calcinação. O excesso de 5mol% de ZnO ou MgO também acentua a difusividade da transição.

O efeito da razão de aquecimento utilizada durante a sinterização da cerâmica PMN-PT sobre as suas propriedades dielétricas foi estudado por Liou e Wu (1994). Eles demonstraram que a quantidade de fase perovskita na cerâmica sinterizada a 1290°C/2h aumenta proporcionalmente em função do aumento da razão de aquecimento, no intervalo de 2 a 20°C/min, devido à menor evaporação de PbO. Isso não ocorre para temperaturas de sinterização menores, indicando que o efeito da razão de aquecimento é diferenciado para temperaturas maiores. Observaram também que a constante dielétrica aumenta devido ao aumento da densidade e à redução da volatilização de PbO.

A influência das condições de calcinação do precursor columbita MN sobre a formação da fase perovskita PMN foi estudada por Lu e Lee (1995). Em amostras sem excesso de PbO ou MgO e com columbita preparada pela calcinação a 1000°C/2h, a

reação do MN com PbO a 800°C por 2 horas resulta em uma monofase cerâmica de composição $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ com partículas submicrométricas. Por outro lado, quando o MN foi calcinado a 1200°C/2h, os grãos cresceram excessivamente, causando uma redução da reatividade entre o MN e o PbO. Isto afetou as condições de formação da fase perovskita, a cinética de reação e o tamanho final de grão. Demonstraram também que o grau de pureza da fase MN afeta significativamente o processo de formação da fase perovskita.

VII. 2. Uso de aditivos

Visando melhorar a sinterabilidade da cerâmica PMN, Eo e Choo (1993) efetuaram uma investigação sobre o efeito da dopagem com V_2O_5 , sob o aspecto da redução da temperatura de sinterização. Verificaram então, que a adição de excesso de V_2O_5 leva à formação de uma fase indesejável denominada vanadato de chumbo, enquanto que a quantidade da fase pirocloro decresce. O maior valor de K_m conseguido foi para a cerâmica dopada com 1mol% de V_2O_5 e sinterizada a 980°C por 1 hora. Este valor só é superado pela cerâmica pura sinterizada a 1250°C por 1 hora.

Os materiais relaxores são de difícil dopagem sem o comprometimento das propriedades dielétricas, principalmente o PMN (Tavernor et al. 1999), mas composições cerâmicas comercialmente disponíveis, como PMN-PT-BT foram preparadas via Sol-Gel, investigando a adição de Zn, Ti, Fe, Ba e Sr, resultando em mudanças positivas substanciais na resposta eletromecânica (Cho et al., 2000).

No caso da cerâmica BT, pós com deficiência de bário resultam em crescimento exagerado de grão, o que impede a obtenção de altas densidades. No entanto, essas amostras exibem baixas perdas dielétricas (Pinceloup et al., 1997). Especificamente para a composição cerâmica PMN-PZT, o bário pode causar pequena redução de T_m e K_m , mas causa um aumento no caráter difuso da transformação FE/PE e da dispersão com a frequência a baixas temperaturas $T < T_m$. Porém, a concentração do dopante é fator determinante, pois um excesso causa um comportamento que se assemelha mais a um relaxor, em detrimento do comportamento piezoelétrico, cuja propriedade pode não ser desejada. Isto foi observado pela diminuição da deformação e da polarização induzida por aplicação de um campo elétrico (Yoon e Lee, 2000).

Capítulo VII: O Estado da Arte

Na temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$), o PMN exibe a propriedade eletrostritiva (Zhao et al., 1998). Adicionando até 28% de PT, T_m é deslocada para temperaturas muito superiores, fazendo com que o PMN possa ser usado como piezoelétrico em temperatura ambiente, aumentando sua aplicabilidade (Colla et al., 1998). Este tipo de estudo já é comum nas investigações de novas propriedades dos materiais, uma vez que o sistema PMN-PT se tornou um caso a parte na fabricação de materiais ferroelétricos (Han et al., 1998). No entanto, o aumento do conteúdo de PT no PMN causa a redução do grau de difusividade da fase e do efeito de relaxação na cerâmica. Outro fator negativo é o aumento da taxa de envelhecimento das propriedades elétricas da cerâmica com a adição de PT, ainda mais agravado sobre a propriedade eletrostritiva (Brown et al., 1996; Zhang et al., 1996a; Huang et al., 1998).

Outros estudos são feitos do ponto de vista estrutural (Zhang e Fang, 1999). Cerâmicas ferroelétricas do sistema $(1-X)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + X\text{PbTiO}_3$ com $X=0.30, 0.33, 0.35, \text{ e } 0.38$ foram sintetizadas pela rota da columbita e o comportamento dielétrico e sua estrutura foram investigados por DRX. Conclusivamente não há região com duas fases, mas o sistema cúbico tende a ser tetragonal para X entre 0.30 e 0.33 e ademais, à medida que X aumenta, o material se transforma de relaxor a ferroelétrico normal.

Recentemente, as pesquisas sobre métodos de síntese de PMN e outras soluções sólidas (Jang et al., 1995) vêm convergindo para a utilização da rota da columbita. Villegas et al. (1995) demonstraram que a fase columbita MgNb_2O_6 se decompõe entre 350 e 600°C pela reação com PbO , mas a formação de uma fase estável de composição $\text{Pb}_2\text{Nb}_{1,33}\text{Mg}_{0,71}\text{O}_{5,50}$ só tem início em 650°C .

Um dos objetivos da dopagem do PMN é aumentar sua capacidade volumétrica mediante o uso de aditivos de estrutura perovskita que formam soluções sólidas que o estabilizam. Composições cerâmicas de PMN foram estudadas para a composição $\text{Pb}_{0,9}\text{La}_{0,1}[(\text{Mg}_{0,8}\text{B}_{0,2})_{(1,1/3)}\text{Nb}_{1,9/3}]\text{O}_3$, onde $\text{B} = \text{Cd}$ ou Ni (Kim et al., 1998). Revelou-se que o PMN modificado por cádmio tem maior grau de ordenamento não-estequiométrico do que o PMN modificado por níquel. Este efeito foi associado à maior diferença dos raios iônicos dos cátions B' e B'' na estrutura perovskita do PMN contendo cádmio do que contendo níquel ($\text{Ni}^{2+}=0.69\text{\AA}$) < ($\text{Mg}^{2+}=0.72\text{\AA}$) < ($\text{Cd}^{2+}=0.95\text{\AA}$).

A adição de NiO melhora também a transição de fase difusa quando substituindo o nióbio em seu sítio, gerando vacâncias para compensar a carga. Esse

processo aumenta a densidade numérica no nanodomínio ordenado da matriz desordenada (Lee e Jang, 1998). Todos esses fenômenos de substituições são fundamentalmente causados pela maior diferença entre os tamanhos dos cátions B' e B'', causando um deslocamento do oxigênio em sua posição original da estrutura $A(B'_{1/2}B''_{2/3})O_3$ (Fanning et al., 2000).

O sistema PMN-PT vem sendo largamente estudado quanto à estabilização da estrutura perovskita e propriedades dielétricas (Park et al., 1996; Li e Vielhand, 1996; Carvalho et. al., 1996). Noblanc et al (1996) demonstraram por DRX de alta resolução e medidas de impedância que há duas sucessivas transições de fases espontâneas, cúbica-tetragonal e tetragonal-romboédrica. Para as diversas soluções sólidas de PMN-PT investigadas, o comportamento dielétrico encontrado para as cerâmicas foi um intermediário entre o comportamento ferroelétrico normal e relaxor, dependente do tamanho dos domínios polares (Choi e Jung, 1996; Cheng et al., 1996).

Outras soluções sólidas de PMN, como PMN-PZN-PT (Escure et al., 1996), PZN-KN-PZT (Takenaka et al., 1992) e PMN-PLFW (Lu e Hwang, 1996) também têm demonstrado propriedades interessantes. Muitos dopantes estão sendo investigados (Gupta e Vielhand, 1996; Sato et al., 1996). Tribotté et al. (1996) buscando melhorar as propriedades do material em estudo demonstraram que a adição de 7,0mol% de lítio na solução sólida PMN-KSN pode reduzir a temperatura de início de densificação de 1000 para 800°C e a temperatura de máxima densificação de 1300 para 1200°C.

Um outro estudo (Lee e Jang, 1997), investigando a adição de Na₂O, demonstrou que a difusividade da transição de fase é acentuada com o aumento na concentração de Na₂O. Ocorre também a atenuação na intensidade das reflexões relacionadas à superestrutura. Apesar de contraditórias, essas observações foram interpretadas baseadas na formação de sítios Na'_{Mg} carregados negativamente. Isso gera um aumento da flutuação microcomposicional, simultâneo a uma inibição do crescimento dos microdomínios (Zhang et al., 1996b). Demonstrou também que há formação de vacâncias de oxigênio (Vö) para a compensação iônica da estrutura. Wang et al. (1996) demonstraram também que o efeito de geração de vacâncias pela adição de íons doadores de elétrons como o sódio, conseguido com o uso de outros dopantes, também podia estar aliado a efeitos deletérios, como o envelhecimento precoce das propriedades dielétricas (Vakhrushev et al., 1996).

VII. 3. Microestrutura e sinterização

Estudos sobre a etapa de sinterização são de grande importância, pois algumas propriedades das cerâmicas, como K_m , dependem da densidade da cerâmica sinterizada. Estudos com adição de PbO são frequentes e de grande importância, resultando na redução da temperatura de obtenção de uma cerâmica com densidade elevada. No entanto, a microestrutura pode ganhar maior heterogeneidade no tamanho de grão se usado um grande excesso de PbO. As mudanças nas propriedades dielétricas foram associadas ao caráter extrínseco, pois a difusividade não muda com o excesso de PbO. Este excesso de PbO pode promover também maior concentração de pirocloro, principalmente na superfície. A quantidade de fase líquida intergranular aumenta com o excesso de PbO e mais acentuada para os grãos menores (Villegas, 1999a; 1999b).

Como as investigações visam, em um plano importante, a diminuição do custo dos componentes, as propostas podem se dirigir a este objetivo diminuindo a temperatura de sinterização dos dispositivos, o que permitiria o uso de ligas mais baratas como eletrodo, como a liga prata-paládio (70%Ag+30%Pd) (Villegas, 1994a). A tentativa de uso deste eletrodo a altas temperaturas, como, por exemplo, 1050°C, acarreta a migração de íons prata para o interior do dielétrico, fazendo com que o grão cresça anormalmente. Para o PZT a sinterização a 800°C não provoca a reação da prata com o material, onde a prata fica dispersa no contorno de grão e auxilia a densificação. Outras propriedades mecânicas foram melhoradas pela adição de prata (Hwang et al., 1997).

Buscando resolver o problema de densificação na cerâmica PZN, investiga-se técnicas como a do pó pré-ativado. Esta técnica se baseia na sinterização de um pó de MN+PbO previamente tratado a 600°C/1h. Apesar de ser conhecido que abaixo de 650°C predomina a formação da fase pirocloro, um tratamento rápido de 1 hora, não permite o crescimento demasiado dos grãos de pirocloro, como ocorre normalmente para pós calcinados à 800°C/2h. Um pó não calcinado não exibe grãos crescidos de pirocloro como no pó calcinado, facilitando a difusão dos cátions, aumentando a quantidade de fase perovskita nos compactos e tendo como consequência, maior densidade e melhores propriedades dielétricas. Pós de PZN com grande quantidade de fase perovskita podem ser obtidos a 800°C /2h, no entanto o pó é muito menos reativo e afeta muito mais o processo de densificação da cerâmica (Villegas et al., 2000).

Quanto à influência na etapa de sinterização, cerâmicas do sistema PMN-PT com composição 60:40, 65:35 e 70:30 foram preparadas pela rota da columbita. O crescimento anormal do grão prejudicou a densificação da cerâmica. A adição de 0,5% de excesso de PbO reduziu de 950°C para 900°C a temperatura de sinterização da cerâmica de composição 65:35, mas causou crescimento excessivo de grão (Villegas et al., 1994b; Yamada, 1999).

Outros resultados no âmbito da obtenção de uma cerâmica densa são relativos à etapa de compactação de pós. A obtenção de boa densidade na cerâmica sinterizada é fruto da utilização de aditivos de prensagem. Como exemplo, pós de BaTiO₃ obtidos por mistura convencional de óxidos foram moídos com a adição de 2% de PVA e depois peneirados em malha de 0.060mm, auxiliando a compactação do pó. Observa-se que o tratamento de pré-prensagem nos pós auxilia a compactação, mesmo quando apresentam reduzida área superficial, devido à acomodação mais homogênea das partículas do pó no compacto (Zajc e Drofenik, 1997).

O grupo dos materiais ferroelétricos é composto por uma diversidade de cerâmicas (Akbas e Danies, 1997). Dependendo da demanda tecnológica, novos avanços vão se sucedendo (Sakamoto et al., 1998; Takeuchi et al., 1998), com o desenvolvimento de novos materiais, utilização de aditivos, aperfeiçoamento de técnicas de obtenção e desenvolvimento de novas metodologias ou o aperfeiçoamento das já utilizadas.

VII. 4. Modelos teóricos

O campo das explicações também demanda muitos estudos, pois se interpõe aos avanços em outros campos. Dentro deste contexto, cerâmicas do sistema Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃ e Ba(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃ foram estudadas quanto à energia de formação, onde B=Zn, Mg e B'=Nb, Ta (Burton, 2000). Constata-se que as cerâmicas contendo chumbo têm energia de formação muito menor do que as que contêm bário, indicando que a barreira energética para desordenamento é muito mais baixa para os sistemas Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃. A comparação dos cálculos de energia total entre Ba(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃ e Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O₃ indica que o longo intervalo das interações coulombianas não produz os mesmos resultados de ordenamento do sítio B nos sistemas contendo chumbo, como ocorre nos sistemas contendo bário. A hibridização

Capítulo VII: O Estado da Arte

entre o O(2p) e o Pb(6p) acaba acarretando um estado muito próximo ao cancelamento das contribuições de curto e longo alcance na energia configuracional.

Esses resultados são importantes para direcionar estudos de novas composições cerâmicas, visando à estabilidade das fases. Aliado ao princípio da eletroneutralidade, dois mecanismos de inclusão de Zr^{+4} no PMN puderam ser propostos: um no sítio A e outro no sítio B. As propriedades dielétricas e o intervalo de solução sólida puderam ser explicados em função da relação entre os raios dos cátions A e B (Valent e Davies, 2000).

As cerâmicas do tipo $A(B',B'')O_3$ PZN ($PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$), BZN ($BaZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$) e PZT ($PbZr_{1/3}Ti_{2/3}O_3$) foram investigadas quanto às propriedades energéticas estrutural e dielétricas (Bellaiche et al., 1999). As propriedades do PZT foram observadas como função das relaxações atômicas, enquanto que PZN e BZN como função das interações eletrostáticas entre B' e B'' . Essas interações eletrostáticas são responsáveis pela estabilização do ordenamento composicional à longa distância no BZN. Por outro lado, relaxação da cela e formação de ligação Pb-O curta podem levar a estabilização da mesma estrutura ordenada no PZN (Ohwa et al., 1999). Comparando as propriedades dielétricas das ligas homo e heterovalente, a grande diferença vem da conexão com as cargas efetivas dos cátions B' e B'' . No PZT a carga efetiva do Zr é considerada anômala, enquanto que a carga do Zn no BZN e no PZN é praticamente sua carga nominal +2.

Cerâmicas que não são à base de chumbo podem se comportar como tais quando dopadas com chumbo. O efeito relaxor foi obtido para a cerâmica $KTaO_3$ quando havia desordem provocada pelos cátions K^+ e Pb^{+2} no mesmo sítio cristalográfico. A adição de lítio provocou, a baixas frequências e altas temperaturas $T > T_c$, uma relaxação da condução iônica devido ao movimento dos íons Li em seu sítio (Hornebecq et al., 1998).

Já para o $KNbO_3$ (Resta, 2000; Xue et al., 2000), há uma forte hibridização nas camadas mais internas dos átomos, e os correspondentes elétrons seguem seus átomos rigidamente. Mas a hibridização e anomalia que reflete o caráter covalente ocorrem primariamente entre os orbitais das camadas mais externas ocupadas. Essencialmente há uma forte interação covalente entre o orbital Nb (4p) e O (2p), resultando em uma elevada carga dinâmica para estes dois átomos, comparadas com suas cargas nominais (Nb^{+5} e O^{2-}). Há também interação covalente para K (3p) e O (2p), mas em uma extensão muito menor.

Ciente do grande interesse neste tipo de material, Bokov (1992) buscou um novo modelo que melhor explicasse o comportamento dos relaxores. Todos os

modelos conhecidos propõem para o postulado dos relaxores a formação de uma orientação aleatória das microrregiões polares nos cristais paraelétricos quando a temperatura é reduzida (Pilgrin et al., 1992; Rayevsky et al., 1992). A explicação para seu aparecimento e o tamanho das microrregiões difere nos vários modelos.

Um dos modelos é o de Buns e Dacol (B.D.) (Bokov, 1992), o qual assume que a polarização local começa a aparecer a T_d , bem maior que T_m , em regiões contendo somente íons B' do sistema $A(B'B'')O_3$. Isto se comprova comparando a temperatura T_d com a temperatura de Curie T_c do sistema puro $AB'O_3$, que são bem próximas uma da outra. Mas o modelo proposto diz que na transição de fase dos relaxores existe mais um terceiro ponto, denominado temperatura de transição vítrea T_g , menor que T_m , onde a polarização ferroelétrica permanente, induzida pela aplicação de um campo elétrico a $T < T_g$, desaparece durante o aquecimento (Bokov, 1992). O PMN não exhibe histerese da curva $E \times P$, à temperatura ambiente e baixa frequência. Esse comportamento se diferencia para altas frequências, distinguindo o PMN dos ferroelétricos normais por ser função da frequência (Huang, 1998).

O PMN exhibe ordenamento parcial (Mg/Nb) no sítio B da estrutura perovskita (Bikyashev et al., 1991; Vakhrushev et al., 1998). Um estudo sobre o ordenamento do sítio B no PMN mostrou que as regiões ordenadas são ricas em Mg, enquanto que as desordenadas são ricas em Nb (Li et al., 1999). A adição de dopante doador de elétron, como, por exemplo, o lantânio, aumenta consideravelmente esse ordenamento. No caso do PMT ($PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$), a estrutura pode ser extensivamente ordenada por tratamento térmico ou adição 5% de Zr, atingindo um ordenamento de até 30nm depois de tratada a 1325°C, perdendo completamente o comportamento relaxor. Para o PMN, o ordenamento completo foi alcançado com a adição de Tb^{+4} ou Sc^{+3} e tratamento térmico (Davies e Akbas, 1999, 2000).

O tratamento térmico a altas temperaturas também foi usado para modificar o ordenamento catiônico em vários tantalatos e niobatos, membros da família de relaxores PMN (Butcher e Thomas, 1991; Shihua et al., 1991; Danbekalme et al., 1992). Quando o PMN é dopado com tântalo, dois tipos de sítios são encontrados. Um dos sítios é completamente ocupado pelo tântalo e o outro, recebe randomicamente o magnésio e o restante do tântalo. Para o PMN puro, em temperaturas menores que 1000°C, a transição ordem-desordem previne qualquer modificação estrutural e o crescimento de domínio só pode ser alcançado com a adição de Tb, Sc ou La, que estabilizam a ordem em temperaturas onde as amostras são cineticamente ativas (Davies e Akbas, 2000).

Capítulo VII: O Estado da Arte

A retenção do comportamento relaxor em amostras completamente ordenadas sugere que a desordem no sítio randômico é crítica para impedir o ordenamento ferroelétrico. Por controle sistemático da concentração dos cátions ferroelectricamente ativos, em soluções sólidas completamente ordenadas de PMN-PST, uma mescla do comportamento ferroelétrico normal e relaxor é induzido para relação 1:1 dos materiais (Davies e Akbas, 1999).

Uma comparação entre PMN ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) e PMT ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$) mostrou que por causa da transição ordem-desordem ser significativamente maior no PMT do que no PMN, cátions de maior raio são requeridos no sítio B para alcançar a estabilidade da ordem no PMN em temperatura onde os materiais são cineticamente ativos (PMT=1375°C e PMN=900°C). Para a estrutura $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ cúbica do PMN ocorre ainda considerável deslocamento da posição do Pb do seu sítio original. Estes fenômenos também foram observados na cerâmica PZN (Wensell e Krauer, 2000).

Pôde ser determinado por DRX o ordenamento químico local entre Mg e Nb em um monocristal de PMN, encontrando um valor de 50Å (Siny et al., 1999). A adição de 10% de lantânio como dopante promove o aumento desse ordenamento a 900Å. A adição de lantânio ainda causa a redução de T_m , K_m e do valor de dispersão em função da frequência, mas aumenta o caráter difuso da transição FE/PE. O valor da perda dielétrica tem uma maior dispersão em função da frequência com a adição de lantânio. A altas temperaturas em torno de 75°C ocorre o decréscimo da perda dielétrica com o aumento da frequência como consequência, ou seja, o transporte de carga é maior do que o deslocamento de carga local, devido ao pequeno tamanho do cristal. Um estudo por Raman sugere que perovskitas complexas tipo relaxoras $\text{PbSc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PST), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{SrAl}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (SAT), $\text{SrAl}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (SAN) e $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (BMT) consistem em nanodomínios com ordenamento 1:1 no sítio B, independente da razão entre B' e B'' ser de 1:1 ou 1:2.

A deformação no cristal pode fornecer uma explicação da causa do ordenamento químico no PMN. Nas perovskitas, há um delicado balanço entre os contatos iônicos dos sítios A e B (Gosula et al., 2000). O raio iônico relevante varia com a carga efetiva do íon e o número de coordenação. No PMN, o parâmetro de rede é 4,048Å, o qual depois de subtrair os dois raios do oxigênio de 1,35Å, restará somente um espaço de no máximo 0,674Å para acomodar o cátion B nesta estrutura. Na verdade, para o caso do PMN, o nióbio se encaixa facilmente ($r=0,64\text{Å}$), mas o magnésio ($r=0,72\text{Å}$) é muito grande. Mas, ao se admitir um modelo completamente ordenado, o oxigênio se desloca para dentro

da cela contendo nióbio e deixa um espaço extra, suficiente para acomodação do magnésio na cela adjacente. No entanto, esse ordenamento é dependente da temperatura e um estudo sobre essa dependência no ordenamento químico do PMN à curta distância foi feito entre as temperaturas de -230°C a 220°C . Em baixas temperaturas a dependência é muito forte, mas quando a temperatura suplanta a temperatura ambiente, essa dependência se torna muito fraca.

Outras variações no cristal de PMN podem ocorrer em função de uma substituição do cátion do sítio A (Lin e Wu, 1990). À medida que o parâmetro de rede diminui por variação do cátion A, o íon magnésio se torna mais comprimido, gerando uma deformação maior. Para o caso do parâmetro de rede aumentar, o deslocamento do oxigênio diminui, devido à cela comportar mais facilmente o Mg (Fanning et al., 2000). Inserindo-se um cátion B' de maior raio ($\cong 0,76\text{\AA}$), é possível ainda acomodar todos os íons sem alteração do parâmetro de rede, mas o limite do espaço destinado ao cátion B é atingido. No entanto, como pode todos os átomos no cristal interagem segundo sua natureza química, o raio do oxigênio pode sofrer acréscimo para até $1,40\text{\AA}$, como nos casos de coordenação com cátions monovalentes (Shannon, 1976).

O refinamento pelo método de Rietveld pode ser usado como uma ferramenta poderosa na elucidação de estruturas cristalográficas de vários compostos, ajudando a explicar muitas de suas propriedades, como nos casos dos compostos PSW ($\text{PbSc}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_3$), PMT-PZ ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbZrO}_3$), PST ($\text{PbSc}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$) e mais especificamente, o PMN ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) (Dmonwski et al., 2000). Duas estruturas podem explicar as propriedades do PMN, uma de simetria cúbica ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) e outra romboédrica ($\text{R}\bar{3}\text{m}$). Ambas se aplicam ao PMN puro a temperatura ambiente, mas em baixas temperaturas (-263°C), somente a simetria romboédrica ($\text{R}\bar{3}\text{m}$ ou $\text{R}\bar{3}\text{c}$) se aplica ao PMN puro. Os desvios de simetria ocorrem em função principalmente dos desvios provocados pelas coordenadas dos cátions Mg e Nb (Thomas et al. 1999). Quando o objetivo é estudar o efeito dos íons dopantes na rede cristalina do PMN, monitorando alterações nos valores de T_m , K_m , caráter difuso, fator de perda dielétrica ou dispersão com a frequência, o que implica em uma alteração da estabilidade de uma fase polar, lança-se mão do sistema que melhor explique as variações desses comportamentos.

VII. 5. Perspectiva para o futuro

O mercado de hoje continua a mostrar que o futuro para as cerâmicas relaxoras é brilhante. Estes materiais eletrônicos vêm de encontro ao conceito chave do futuro: multifuncionalidade. Mais e mais aplicações para esse comportamento não-linear dos materiais relaxores, como PMN, surgirão como implacáveis por causa da natureza dielétrica intrínseca e grande número de propriedades interativas e eletricamente variáveis. As cerâmicas relaxoras figurarão de maneira proeminente no futuro, tanto como corpos cerâmicos, filmes finos ou espessos e constituirão um importante acervo para aplicações futuras em materiais eletrônicos.

CAPÍTULO VIII

“Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário”.

Albert Einstein.

Objetivos do Trabalho

O objetivo central deste trabalho se focaliza na obtenção da cerâmica relaxora PMN com temperatura de máxima constante dielétrica próximo à temperatura ambiente, alta constante dielétrica e valores de perda dielétrica baixos. Mas, sem dúvida, alguns objetivos mais imediatos e específicos devem nortear a condução de um trabalho como este que está sendo proposto aqui. Isto requer o acúmulo de informações da literatura em nível mínimo necessário para que as contribuições já estabelecidas sirvam de impulso para que estes objetivos sejam alcançados. Assim, a proposição de sintetizar pós cerâmicos de PMN se baseia fundamentalmente na utilização de metodologias já estabelecidas, como a rota da columbita, método Pechini e Oxalato Parcial, mas insere uma associação destas metodologias até então pouco utilizada.

Baseado em dados prévios e nas propriedades potencialmente interessantes que a inserção dos dopantes potássio e lítio pode conferir à cerâmica PMN, passa a ser fundamental estudar todo e qualquer efeito causado por estes dopantes, portanto sendo objeto de estudo e comparação ao longo de todo o trabalho. Além disso, pretende-se estudar mais especificamente os efeitos destes dopantes:

1. Durante a síntese do precursor columbita, monitorando as alterações ocorridas nas etapas de formação e decomposição do poliéster e de calcinação dos precursores carbonizados. Promove-se então um estudo da decomposição térmica dos poliésteres, da morfologia dos pós e da formação de fases nos precursores calcinados.

Capítulo VII: Objetivos do Trabalho

2. Durante a etapa de coprecipitação do oxalato de chumbo e calcinação dos precursores MN-PbC₂O₄. Promove-se então um estudo da decomposição térmica dos precursores coprecipitados, da morfologia dos pós e da formação de fases nos pós de PMN calcinados, buscando propor mecanismos de atuação para os dopantes em estudo.
3. Durante a etapa de processamento do pó cerâmico e conformação dos corpos cerâmicos a verde. Promove-se então um estudo dilatométrico e microestrutural, monitorando os fatores que são responsáveis pela perda de massa durante o processo de sinterização e os valores de densidade final obtidos.
4. Nas propriedades finais da cerâmica PMN, executando medidas para o cálculo da constante dielétrica e perda dielétrica.

Por fim, alguns outros objetivos estão implícitos ao longo do trabalho e servem de âncora para que o objetivo central seja alcançado com sucesso. São eles:

1. Obter precursores columbita monofásicos e com reatividade superficial adequada.
2. Obter pós de PMN com alta concentração de fase perovskita e morfologia adequada.
3. Obter corpos cerâmicos a verde com densidade e morfologia adequadas.
4. Obter corpos sinterizados com alta densidade e microestrutura adequada.

Desse modo, orientado por estes objetivos-âncora, alguns procedimentos poderão ser alterados ao longo do trabalho, bem como implantados ajustes quanto à forma de inserção de dopantes ou concentração destes, visando reorientar o trabalho para que o objetivo central seja alcançado.

CAPÍTULO IX

“Uma acumulação de fatos não é uma ciência, da mesma forma que uma porção de pedras não é uma casa”.
Henri Poincaré.

Metodologia de Trabalho

IX. 1. Materiais utilizados

Tabela IV: Relação dos reagentes utilizados na preparação dos precursores columbita e dos pós de PMN.

Reagente	Pureza (%)	Procedência	Fórmula
Óxido de nióbio	99,9	Sigma	Nb ₂ O ₅
Ácido fluorídrico	99,5	Merck	HF
Hidróxido de amônio	99,5	Merck	NH ₄ OH
Carbonato de magnésio	99,5	CQ	(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂ .5H ₂ O
Carbonato de lítio	99,5	Carlo Erba	LiCO ₃
Biftalato de potássio	99,95	Vetec	C ₈ H ₅ KO ₄
Ácido cítrico (AC)	99,5	Merck	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O
Etileno glicol (EG)	99,9	Merck	C ₂ O ₄ (OH) ₂
Ácido nítrico	99,5	Merck	HNO ₃

IX. 2. Métodos de síntese

O precursor columbita foi preparado usando o método Pechini (1967). Este método é baseado na preparação dos citratos dos metais em água e posterior esterificação com etileno glicol. De modo geral, sua execução é simples e barata, contando com precursores solúveis em água (Anderson et al., 1987) e utilizando-se de técnicas analíticas fundamentais, como homogeneização, sedimentação, filtração, lavagem, controle de pH, etc. (Blucher, 1958; Ohlwieler, 1974). Os poliésteres são preparados sob constante agitação e aquecimento, primeiro entre 80-100°C, até obter uma solução límpida para garantia de que os precursores estão solúveis, e depois, com aquecimento posterior, entre 150-250°C, para promover a reação de condensação com formação de moléculas de poliéster e liberação de água. O contínuo aquecimento nesta faixa de temperatura promove a polimerização do éster formado.

Capítulo IX: Metodologia de Trabalho

IX. 2. a. Preparação dos citratos.

A preparação dos citratos deve ser executada baseado na natureza dos materiais de partida a serem utilizados. A dissolução dos precursores dos metais em água nem sempre é possível (Paiva-Santos et al., 1999; Arima et al., 1996). Dependendo da disponibilidade de reagentes ou do processo de controle requerido durante as etapas de condensação e polimerização, algum cátion presente pode causar precipitação de sais ou outros subprodutos no meio reacional (Zaghete, 1993; Carvalho, 1994; Mazon, 1997; Spagnol, 1998). Isto afeta a estequiometria da fase desejada e compromete todo o processo. As reações envolvidas no processo são representadas na Figura 6.

Citrato de nióbio

A preparação do citrato de nióbio é de difícil preparação devido à natureza dos reagentes de partida deste metal. Dentro os materiais de partida disponíveis, o óxido de nióbio vem se mostrando o mais adequado para a utilização neste processo. O pentóxido de nióbio é então dissolvido em ácido fluorídrico, sob agitação e aquecimento em banho-maria (80°C), utilizando frascos de polietileno. Em seguida, foi adicionada uma solução diluída de hidróxido de amônio para que o pH atingisse um valor entre 8 e 9, ocorrendo dessa forma, a precipitação do óxido de nióbio hidratado. O óxido hidratado foi filtrado e lavado até teste negativo para o íon fluoreto com solução de carbonato de cálcio. Em seguida, este óxido é dissolvido em solução de ácido cítrico (AC) sob agitação e aquecimento (90°C) e a solução formada é esterificada a 200°C com adição de EG. A relação molar $Me/AC/EG$ foi de 1/4/16.

A preparação da solução de citrato de nióbio constitui uma etapa de grande importância para obtenção dos pós precursores MN (Cavalheiro et al., 1999b, 1999c). O íon fluoreto deve ser rigorosamente eliminado, devido ao fato dos haletos formarem sais com os metais em solução. Os fluoretos têm ponto de fusão entre 800 e 850°C e podem volatilizar durante a calcinação, alterando a estequiometria da cerâmica, ou permanecer na cerâmica final, prejudicando suas propriedades elétricas.

Citrato de magnésio.

O citrato de magnésio foi preparado pela adição lenta e pausada do precursor carbonato básico de magnésio em uma solução de AC pré-aquecida e sob agitação.

Devido à natureza efervescente deste precursor, verifica-se a necessidade de adição cautelosa em solução ácida. Ao final da adição do sal básico de magnésio adiciona-se EG para promover a reação de esterificação, sempre mantendo as relações molares *Me/AC/EG* já referidas acima.

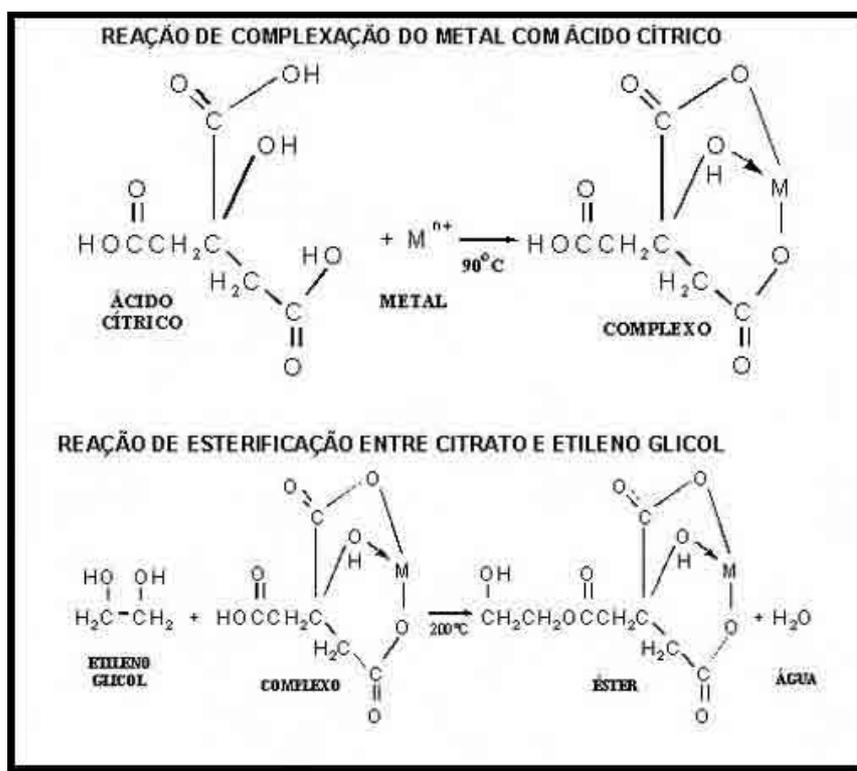


Figura 6: Representação das reações de complexação e esterificação envolvidas no método Pechini.

IX. 2.b. Preparação e calcinação das soluções precursoras.

Precusores dos íons dopantes

Devido à impossibilidade de inserção de certos ânions, como: haletos, sulfato, fosfato e dicarboxilatos, os reagentes utilizados são limitados aos que contêm ânions nitrato, acetato, carbonato ou óxido solúvel. O sal de lítio utilizado foi o carbonato de lítio e o processamento foi semelhante ao do carbonato básico de magnésio. No entanto, a utilização do sal de potássio apresentava algumas condições. A padronização por gravimetria não é aplicável ao citrato de potássio devido à formação de uma mistura de óxidos não estequiométricos após a calcinação, o que

Capítulo IX: Metodologia de Trabalho

impede o cálculo da concentração de potássio na solução de citrato. A alternativa encontrada foi a utilização de um padrão primário desse metal, biftalato ácido de potássio. Promoveu-se a decomposição térmica desse sal em meio de nitrato de amônia (Sekar et al., 1998). Após a decomposição, o óxido não estequiométrico formado foi dissolvido em água destilada e transferido quantitativamente à solução de citrato dos precursores.

Preparação dos precursores carbonizados

Neste trabalho, a princípio utilizaram-se 5 diferentes concentrações de dopantes, 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0mol%, onde a amostra do precursor columbita pura é designada MN e as do precursor dopadas são, respectivamente, K01, K05, K10, K20 e K50, para o potássio e L01, L05, L10, L20 e L50, para o lítio. Nesta primeira etapa foi adicionado nióbio correspondente à quantidade molar de dopante, visando obter a solução sólida final PMN-KNbO₃ e PMN-LiNbO₃. As soluções padronizadas de citratos de nióbio e magnésio foram misturadas e homogeneizadas. As soluções dos citratos dos cátions foram condensadas em béqueres Pirex® sob aquecimento até formação de uma resina de alta viscosidade. Os poliésteres são então levados à etapa de pré-calcinação a 410°C por 2 horas, a uma razão de aquecimento de 5°C/min, para formação das resinas carbonizadas (fig. 7).

IX. 2.c. Calcinação dos precursores.

As resinas carbonizadas foram então levadas à etapa de calcinação em cadinhos de alumina em 5 patamares de temperaturas, 500, 600, 700, 800 e 900°C por 2 horas em cada patamar (Fig. 8). Após a calcinação em cada patamar, os pós foram triturados em almofariz de ágata para inibir a formação de aglomerados nos pós. Os pós resultantes foram caracterizados por BET, MEV, DRX. Os dados de DRX foram utilizados para o refinamento de estrutura pelo método de Rietveld. A Figura 20.a. mostra o fluxograma do procedimento de preparação do precursor columbita MN.

Como otimização do intervalo de concentração dos dopantes, foram sintetizados novos pós contendo 1, 2 e 3mol% de dopantes. Foram preparados precursores columbita puro e dopado com lítio Para a síntese do pós de PMN dopados com potássio, o pó de columbita puro foi co-precipitado e depois foi adicionado a quantidade requerida para a dopagem com 1, 2 e 3% de potássio

mediante a adição de biftalato de potássio e nitrato de amônio correspondente a razão 5:1 em moles de NH_4NO_3 : biftalato de potássio. A adição de nitrato de amônio tem o objetivo de auxiliar a decomposição da matéria orgânica, como já mencionado.



Figura 7: Etapas de obtenção do precursor carbonizado a partir do citrato dos metais.



Figura 8: Calcinação de pós cerâmicos em cadinho de alumina e forno tipo mufla.

IX. 2. d. Preparação dos coprecipitados $\text{MN-PbC}_2\text{O}_4$.

Os pós dos precursores columbita dos vários sistemas em estudo foram moídos em moinho de atrição (Fig. 9) com bolas de zircônia em frequência de 400 rpm durante 1 hora, utilizando como meio álcool isopropílico. Após separação do pó por meio de peneira e secagem do solvente foi preparada uma suspensão aquosa do pó, a qual adicionou-se nitrato de chumbo dissolvido na concentração requerida para formação de 100% de fase perovskita PMN com excesso de 1% em massa de PbO . Essa suspensão foi mantida sob agitação e aquecimento por cerca de 5 minutos.

Esta etapa segue com a adição de uma solução de oxalato de amônio, contendo quantidade estequiométrica de oxalato para precipitação quantitativa do chumbo em solução, acrescido de um excesso de 1mol%. A adição se deu de forma lenta e pausada, mantendo as condições de aquecimento e agitação constantes. Após total precipitação do oxalato de chumbo sobre as partículas de MN, a suspensão é deixada em repouso por algumas horas até que haja total sedimentação, observada pela limpidez da solução de nitrato de amônio resultante da reação de precipitação. Essa solução neutra é descartada cuidadosamente e o coprecipitado é inserido novamente em água destilada. O tempo de sedimentação aumenta em ausência de sal, de modo

Capítulo IX: Metodologia de Trabalho

que essa operação pode ser repetida apenas mais 3 vezes em água. Em seguida, uma solução de água e etanol (1:1) substitui a água destilada como meio de sedimentação do coprecipitado. A última sedimentação se dá com etanol absoluto para facilitar a secagem do pó. Esse procedimento está representado na Figura 20.b.



Figura 9: Moinho Atritor®: equipamento utilizado para moagem dos pós.



Figura 10: Turbina utilizada na homogeneização dos coprecipitados MN-PbC₂O₄.

IX. 2. e. Decomposição do oxalato de chumbo.

A etapa se inicia com a homogeneização dos coprecipitados usando uma turbina da marca IKA Labortechnik, modelo Ultra Turrax T25 basic (Fig. 10). Em seguida, os coprecipitados são secos em estufa a 150°C e peneirados em malha 0,18mm. O oxalato de chumbo é então decomposto mediante calcinação em duas etapas em um forno tipo mufla. Em cada etapa, os pós são calcinados por 2 horas, moídos em almofariz de ágata e peneirados na mesma malha anterior. Na primeira etapa, a 400°C, ocorre decomposição do oxalato de chumbo, em grande parte a carbonato de chumbo, iniciando um processo de formação de aglomerados nas partículas. Na segunda etapa, grande parte desses aglomerados, ainda fracos, é destruída pela moagem. A calcinação a 500°C decompõe todo carbonato, e o oxalato de chumbo residual, resultando em óxido de chumbo somente. Este processo visa reduzir a faixa de tamanhos de partículas nos pós de PMN na etapa posterior.

IX. 2. f. Formação dos pós de PMN.

Esta etapa consiste na formação dos pós de PMN por calcinação do precursor MN-PbO em cadinhos de alumina à 800°C, em duas etapas de calcinação por 1 hora cada, sendo o pó moído e peneirado entre as duas calcinações. Ao final da calcinação, os pós finais foram moídos em moinho de atrição com bolas de zircônia na frequência de 400 rpm durante 1 hora, utilizando como meio álcool isopropílico. Em seguida, estes pós são secos e peneirados em malha 0,075mm (Fig. 20.b).

IX. 2. g. Compactação dos pós para conformação das pastilhas cerâmicas.

Foram feitos vários tipos de estudo quanto à prensagem e sinterização, comparando a prensagem uniaxial com a isostática e, o tempo e a temperatura de sinterização. Primeiramente, os pós são prensados a 180kPa em molde de 1,2cm de diâmetro (Fig. 11.a). Pastilhas de ~1g são encapsuladas em dedeiras cirúrgicas e feita aplicada pressão reduzida. Em seguida, os conjuntos pastilha-dedeira são prensados isostaticamente (Fig. 11.b) a 220MPa por 5 minutos.

Foi testada uma segunda metodologia utilizando prensagem uniaxial a pressão de 20MPa por 1 minuto. Este experimento foi executado com base no pequeno aumento de densidade produzido pela prensagem isostática em relação à uniaxial.

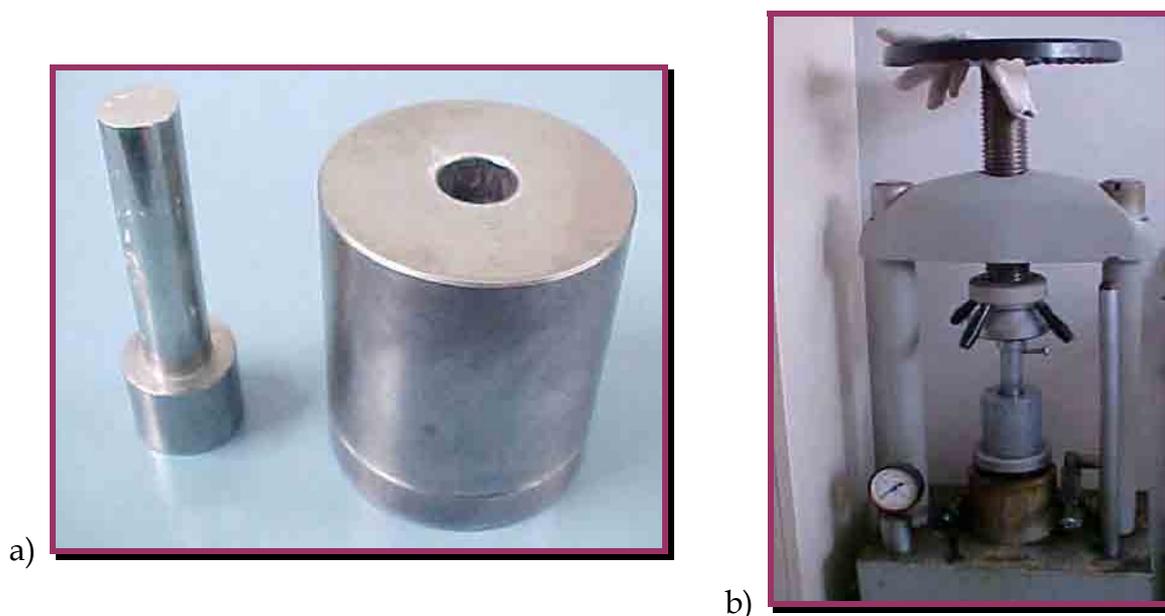


Figura 11: Etapa de prensagem dos grânulos de PMN: a) molde para prensagem uniaxial e b) prensa e molde para prensagem isostática.

Capítulo IX: Metodologia de Trabalho

IX. 2. h. Sinterização das pastilhas.

As pastilhas foram colocadas isoladamente no sistema de sinterização sem o uso de atmosfera para compensação de perda de PbO (Fig. 12). Este sistema foi selado com um cimento composto de alumina pulverizada e solução aquosa contendo 2% de P.V.A. A sinterização foi executada em duas condições: 1100°C por 1h, com razão de aquecimento de 5°C/min e 1100°C por 4h, com razão de aquecimento de 15°C/min. Esta etapa está representada na Figura 20.c.

Foram testados vários sistemas de sinterização para verificar a influencia de volume da câmara de sinterização, material suporte utilizado nos aparatos, material para selar as câmaras de sinterização, entre outros. Também foram verificadas as condições de sinterização, como tempo, temperatura e razão de aquecimento.



Figura 12: Seqüência do processo de sinterização das pastilhas cerâmicas utilizando aparato de sinterização construído em nossos laboratórios.

IX. 3. Métodos de caracterização

IX. 3. a. Gravimetria das soluções dos citratos dos metais.

Partiu-se de alíquotas de solução de citrato de metal, as quais foram colocadas em cadinhos de platina previamente tarados (Fig. 13). A solução foi calcinada em forno tipo mufla a 900°C/2h para obtenção do óxido do metal. O cadinho contendo óxido foi pesado e com isso, pôde-se calcular a concentração de metal da solução. A gravimetria garante a estequiometria desejada e a porcentagem correta de aditivos na solução precursora. Assim, é imprescindível conhecer a estequiometria do óxido formado, sendo o resíduo deve ser caracterizado por DRX (Ohlwieler, 1974).

IX. 3. b. Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA).

Visando monitorar a influência da concentração e do tipo de aditivo na obtenção do precursor columbita, o acompanhamento da reação de decomposição da matéria orgânica, a decomposição do oxalato de chumbo nos coprecipitados MN-PbC₂O₄ e a formação da fase perovskita PMN foi utilizado estudo por análise térmica diferencial (DTA) e a análise termogravimétrica (TG). O aparelho utilizado foi o Netzsch - Thermische Analyse (Fig. 14) com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2. O padrão foi a alfa alumina (α -Al₂O₃), o termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) e o fluxo de ar sintético de 30 cm³/min. Utilizou-se duas diferentes velocidades de aquecimento. Para acompanhar com melhor precisão a decomposição do oxalato de chumbo, foi utilizada a velocidade de aquecimento de 2,5°C/min a partir do coprecipitado MN-PbC₂O₄, até o patamar 550°C. Uma segunda análise foi feita a partir do precursor MN-PbO, com velocidade de aquecimento de 5,0°C/min até o patamar de 1000°C (Wendlant, 1974).



Figura 13: Cadinhos de platina em forno tipo mufla utilizados na gravimetria.



Figura 14: Equipamento de análise TG/DTA simultânea utilizado para caracterização dos poliésteres, resinas carbonizadas e os intermediários MN-PbC₂O₄ e MN-PbO.

Capítulo IX: Metodologia de Trabalho

IX. 3. c. Difratometria de raios X.

O monitoramento da formação da fase columbita e PMN em função da concentração e do tipo de dopante utilizado foi acompanhado mediante difratometria de raios X pelo método do pó. Os dados foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X da marca Rigaku, modelo Rink 2000, equipado com anodo rotatório (Fig. 15) e operando a 50KV e 100mA. Utilizou-se radiação $K\alpha Cu$, passo de $0,02^\circ(2\theta)$, com tempo por passo de 2s, fendas de $1^\circ:0,3^\circ:1^\circ$ e intervalo 2θ de 10° a 120° .

O refinamento da estrutura cristalina (Young et al., 1998; Paiva-Santos, 1990), o cálculo do tamanho médio de cristalito e a microdeformação da rede foram investigadas pelo uso do método de Rietveld (1969), utilizando o formalismo de Young e Desai (1989), modificado por Paiva-Santos (1995) e Young et al. (1998). A função utilizada para o ajuste de perfil da curva foi a Pseudo-Voigt de Thonson-Cox-Hastings modificada por Young (1998) $pV = \eta L + (1-\eta)G$, onde o parâmetro η é a fração Lorentziana e L e G são as funções de Lorentz e Gauss, respectivamente. Essa função permite um bom ajuste de perfil e os parâmetros da largura total à meia altura (FWHM) são correlacionáveis com as características cristalinas da amostra. Utilizou-se o programa DBWS-9807, modificado por Paiva-Santos et al. (1999), para fornecer o tamanho médio de cristalito e a microdeformação de rede após o refinamento. Utilizou-se um microcomputador com processador Pentium 233MHz e 64Mb RAM, e o modo MS-DOS (ver Apêndice B).

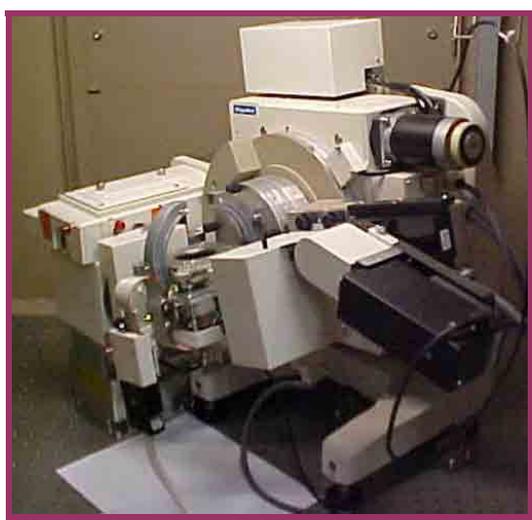


Figura 15: Difratorômetro de raios X equipado com anodo rotatório utilizado para caracterização dos pós de precursores columbita e de PMN.

IX. 3. d. Medida de área de superfície.

Foram analisadas as áreas de superfície dos pós de MN e PMN após calcinação, para correlação com a variação da concentração e do tipo de dopante. Utilizou-se um medidor de superfície específica ASAP da marca Micrometrics, modelo 2010, usando a técnica de adsorção de N_2 e o método BET de análise (Fig. 16).

IX. 3. e. Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.

A microestrutura dos precursores columbita, dos pós de PMN calcinados e das cerâmicas prensadas e sinterizadas foram investigadas com um microscópio eletrônico de varredura da marca Topcon, modelo SM-300, equipado com análise por EDS (Fig. 17.a). O intermediário MN-PbO foi analisado utilizando um microscópio eletrônico de transmissão da marca Philips, modelo CM-200 (Fig. 17.b).



Figura 16: Equipamento utilizado nas medidas de área superficial dos pós de MN e de PMN.

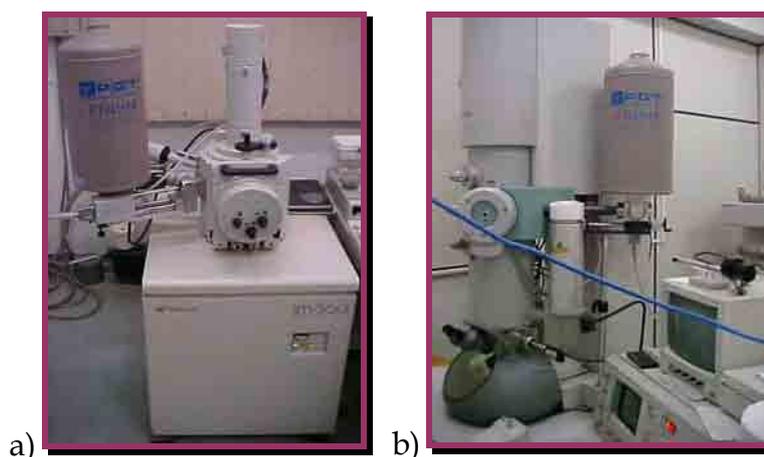


Figura 17: Microscópios eletrônicos de: a) varredura e b) transmissão, utilizados para caracterização morfológica e microestrutural dos materiais.

IX. 3.f. Dilatometria.

Visando monitorar a influência da concentração e do tipo de aditivo na taxa de retração e na temperatura de máxima retração das cerâmicas PMN em estudo foi utilizada a Análise termomecânica (TMA) ou dilatometria. O aparelho utilizado foi o Netzsch - Thermische Analyse (Fig. 18) com unidade de força PU 1.851.01 e com controlador TASC 414/2. Utilizou-se o termopar Pt10 (Pt/Pt-Rh 10%) e atmosférica

Capítulo IX: Metodologia de Trabalho

estática de O₂. Para acompanhar os fenômenos da variação da temperatura de retração e da taxa de retração em função da concentração e do tipo de dopante, foi utilizada a velocidade de aquecimento de 5°C/min até o patamar 1150°C.

IX. 3. g. Determinação da perda de massa e densidades das cerâmicas PMN.

A massa de cada pastilha foi determinada antes e depois da sinterização pela diferença de massa para cada amostra foi então calculada a perda de massa na sinterização. Também são determinadas as densidades em verde das cerâmicas usando o método geométrico, medindo o diâmetro e a espessura e calculando o volume segundo a equação $V_d = \pi d_d^2 \cdot l_d / 4$, onde d_d é o diâmetro (cm) do disco e l_d é a espessura (cm) do disco. O cálculo da densidade foi feito utilizando-se da massa em verde da cerâmica e do volume pela equação $D_g = m_d / V_d$, onde m é a massa (g) e V_d é o volume (cm³) do disco, calculado anteriormente. Para as amostras sinterizadas, utiliza-se o método de Arquimedes para a determinação da densidade D_A . A consideração da massa úmida m_u (Eq. 3) na expressão, minimiza o erro provocado pela porosidade da amostra.

$$D_A = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \cdot w \quad (\text{Eq. 3})$$

onde m_s é a massa seca, m_u é a massa úmida, m_i é a massa imersa e w é a densidade da água na temperatura da análise.

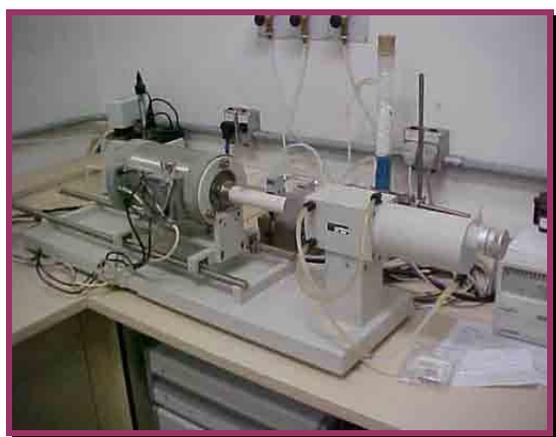
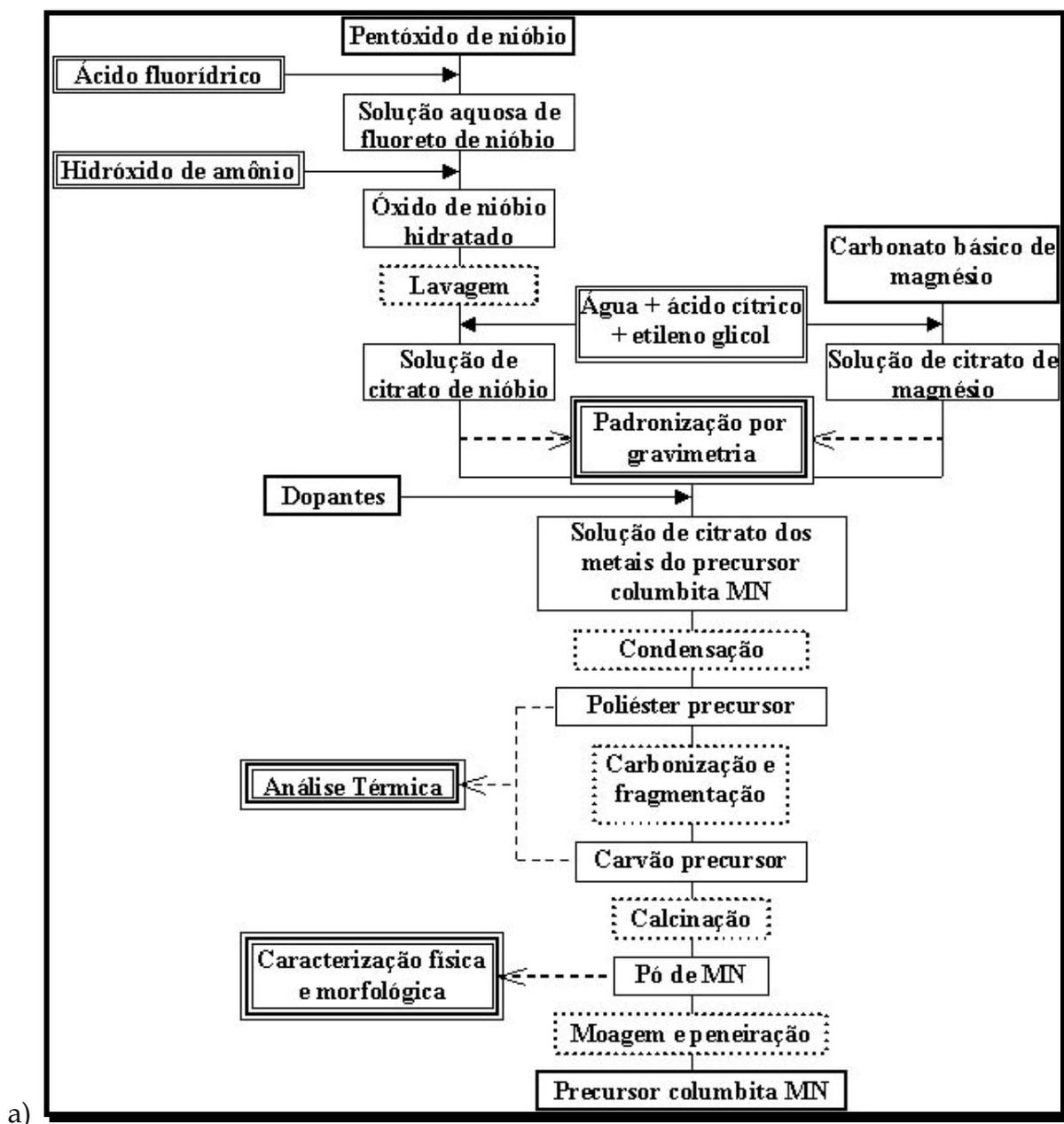
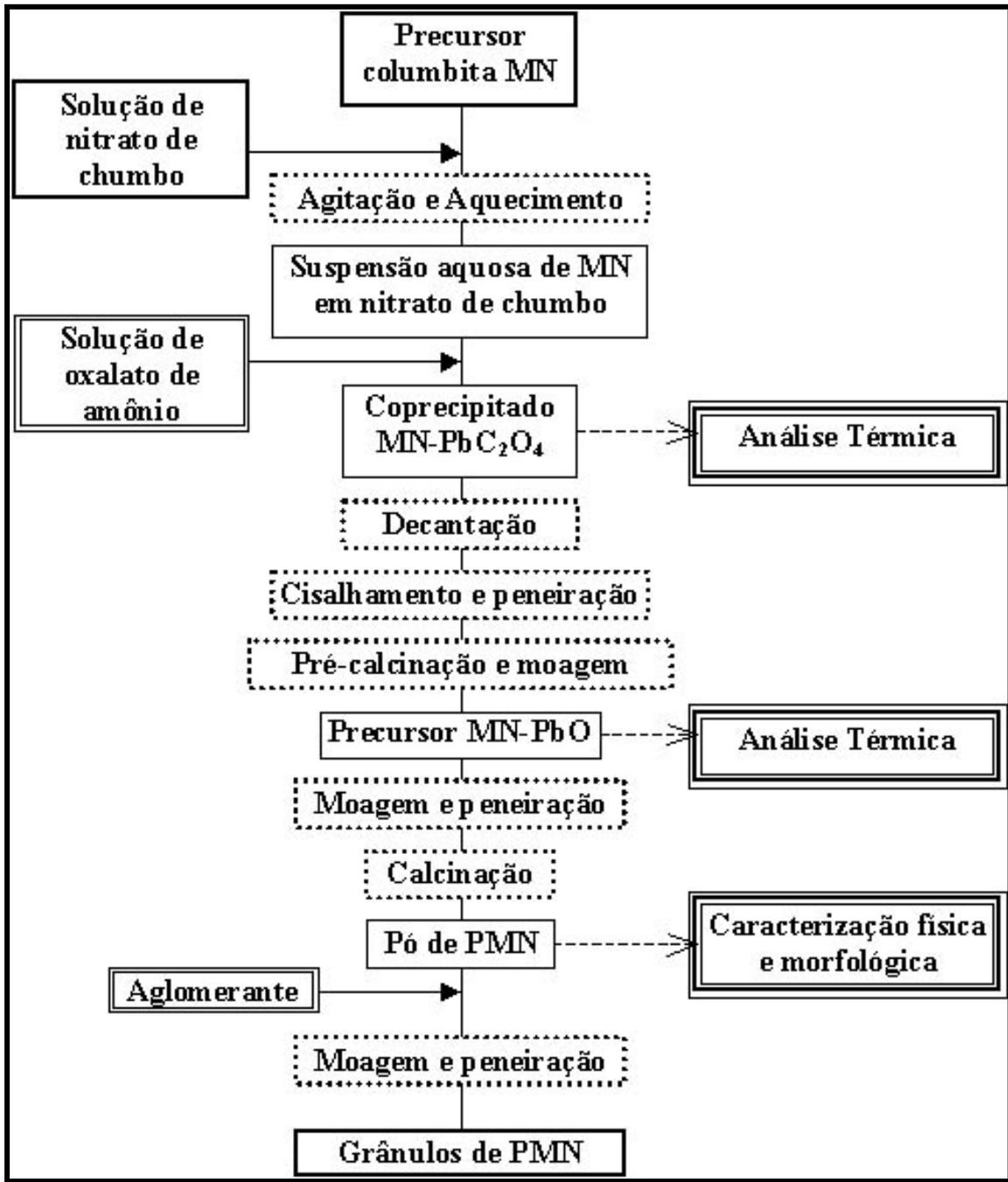


Figura 18: Equipamento utilizado para análise termomecânica dos corpos cerâmicos.



Figura 19: Tipo de criostato utilizado nas medidas elétricas a baixas temperaturas das amostras de PMN.





b)

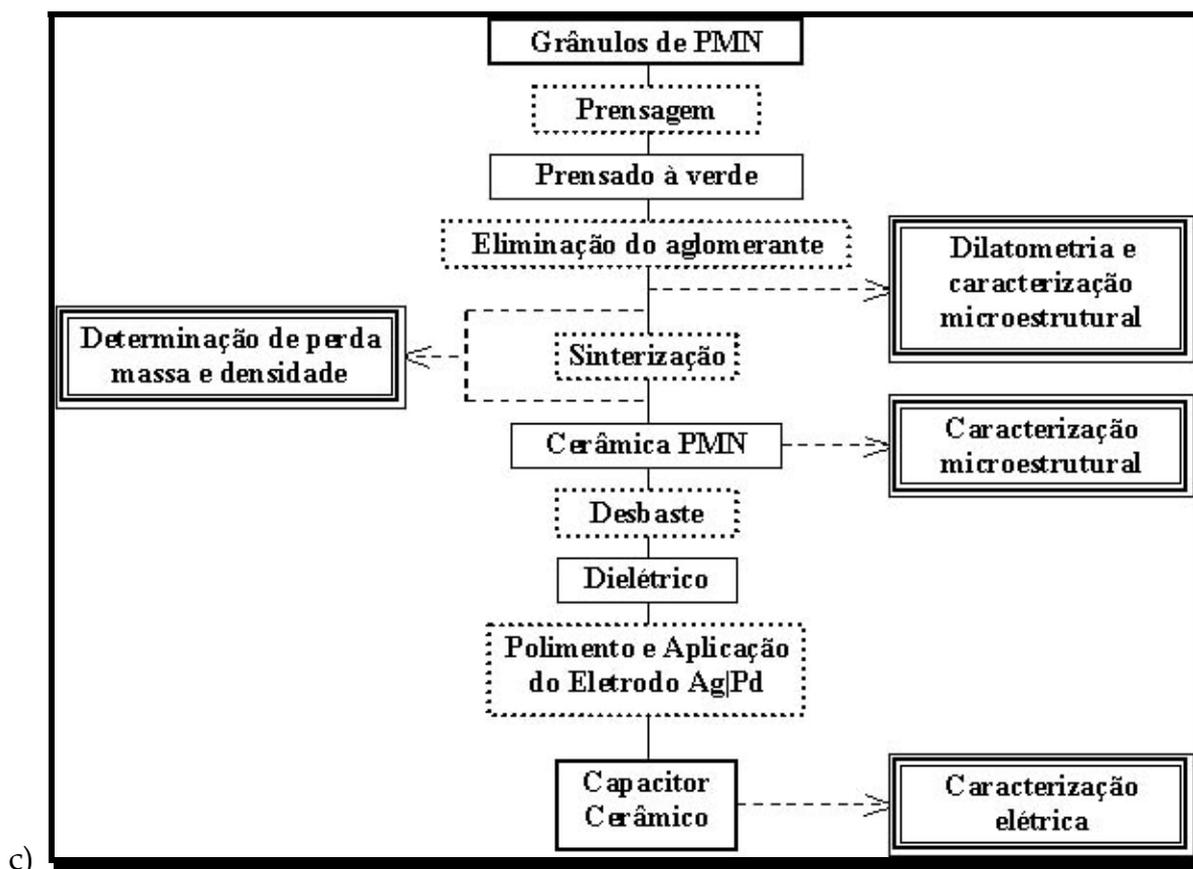


Figura 20: Fluxogramas do procedimento de preparação do: a) precursores columbita MN, b) grânulos de PMN e c) capacitor cerâmico de PMN.

IX. 3.h. Caracterização elétrica.

A caracterização elétrica foi feita utilizando-se de um analisador de impedância modelo 4192A da Hewlett Packard, que trabalha em frequências de 5 Hz a 13 MHz, acoplado a um computador. Além de medidas em função da frequência a temperatura ambiente, também foram feitas medidas em função da temperatura entre -100°C e 60°C , utilizando um criostato a base de nitrogênio líquido (Fig. 19) acoplado a um impedancímetro e um controlador de potência, todos controlados por um computador interfaceado com o sistema. A constante dielétrica é obtida segundo a fórmula $K=C.l_d/\epsilon_0.A_d$, onde C é a capacitância, l_d é a espessura da amostra, A_d é a área do disco cerâmico e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo. O fluxograma desta etapa do procedimento experimental encontra-se na Figura 20.c.

CAPÍTULO X

“A ciência consiste em esquecer o que se crê saber, e a sabedoria em não se preocupar com isso”.
Charles Nodier.

“Nenhuma afirmação pode ser tomada como legítima só porque foi feita por uma autoridade”.
Hans Reichenbach.

Resultados e Discussão

X. 1. Decomposição térmica dos poliésteres

Para estudar o efeito dos dopantes, que um dos objetivos mais importantes deste trabalho, é necessário monitorar o processo de decomposição a partir dos poliésteres precursores. Para isto, estes poliésteres foram analisados termicamente por TG/DTA simultânea.

Pelas curvas TG (Fig. 21) observa-se que o processo de decomposição térmica se inicia a 180°C. Isso ocorre devido ao fato de que todo processo de eliminação de água de solvatação ou outros que ocorrem antes desta temperatura já tiveram lugar durante a etapa de pré-concentração executada a 200°C. Desse modo, observa-se o intervalo de temperatura logo acima (entre 180°C e 230°C). Neste intervalo, ocorre a perda de massa mais acentuada dentre as perdas ocorridas durante esta análise, a qual está associada a uma transformação exotérmica nas curvas DTA (Fig.22). Esta transformação se deve à liberação de água como produto da esterificação entre o citrato e o etileno glicol (Fig. 6).

Seguindo a análise das curvas TG, observa-se que a cadeia carbônica do poliéster apresenta relativa estabilidade térmica entre 230°C e 280°C, devido a tênue inflexão ocorrida neste intervalo. O mecanismo de decomposição, apesar de complexo, apresenta indícios de que neste patamar de temperatura tem início a liberação de subprodutos contendo as α -hidroxilas e hidrogênios vicinais presentes na matriz do poliéster.

Com o contínuo aumento da temperatura, a partir de 550°C, primeiro ocorre a combustão da matriz orgânica, com a quebra das ligações C-C e formação de carbonatos mistos dos metais, e logo a seguir, ocorre a decomposição desses carbonatos associado à liberação de gases, principalmente CO₂. Devido ao fato da decomposição ter uma componente cinética, a perda de massa continua até a temperatura máxima de análise (650°C). Isto implica que a completa cristalização da fase columbita deva ser conseguida apenas com um tratamento isotérmico posterior.

Analisando melhor as curvas DTA da Figura 22, observam-se quatro principais inflexões. A primeira, em torno de 200°C, como já mencionada, está associada à primeira perda de massa das curvas TG, pois a reação de esterificação tem caráter exotérmico. Já a segunda inflexão (320°C) é de caráter endotérmico e referente à segunda perda de massa ocorrida nas curvas TG, marcando o início da decomposição do poliéster. Na temperatura de 500°C, ocorre a reação de combustão da matéria orgânica principalmente, por isso o seu caráter exotérmico. Apesar desta transformação estar também associada a uma perda de massa, a incorporação de oxigênio para formação dos carbonatos mistos torna-a menos acentuada. Esse ganho de massa para transformação das carboxilas (-COO-) em carbonatos (CO₃²⁻) faz com que a perda de massa seja atenuada. No entanto, a energia liberada nesta reação faz com que a inflexão nas curvas DTA seja facilmente observada.

No intervalo de 530°C a 620°C, a transformação endotérmica é associada à decomposição dos carbonatos mistos e o fato de essa decomposição ter uma componente cinética, como mencionado nas curvas TG, faz com que o patamar endotérmico seja mais largo. Acima da temperatura limite de análise tem início o processo de cristalização da fase columbita.

A presença dos dopantes nesta etapa do processo tem pouca influência e não se observam variações em função do tipo ou da concentração de dopante. O que se constata, é que para todas as amostras em estudo ocorrem perdas de massa da mesma ordem de grandeza e nas mesmas faixas de temperatura, e o caráter energético dessas transformações também é o mesmo para todas as amostras. Ocorrem apenas pequenas variações em função de diferenças na etapa de concentração das soluções. No entanto, estas informações servem para orientar a melhor condição de calcinação dos poliésteres precursores. Assim, durante a calcinação dos poliésteres em forno tipo mufla com fluxo de ar, ocorre a formação dos precursores carbonizados.

Capítulo X: Resultados e Discussão

A preparação dos precursores intermediários é muito importante devido à grande expansão volumétrica que ocorre durante a decomposição do poliéster. Esta expansão (entre 180 e 230°C) se dá pela dificuldade de escape que os vapores produzidos na reação de esterificação/polimerização encontram devido à alta viscosidade do poliéster. Neste processo, há um autocontrole da reação que torna esta expansão difícil, pois a reação exotérmica de esterificação eleva a temperatura do sistema, acelerando a reação. Com o aumento da viscosidade, mais difícil é o escape do vapor produzido, ocorrendo a uma taxa cada vez menor que a de sua produção pelo sistema. Por isso é que ocorre a expansão volumétrica da solução, característica do processo Pechini. No final deste estágio, tem-se um material rígido e esponjoso.

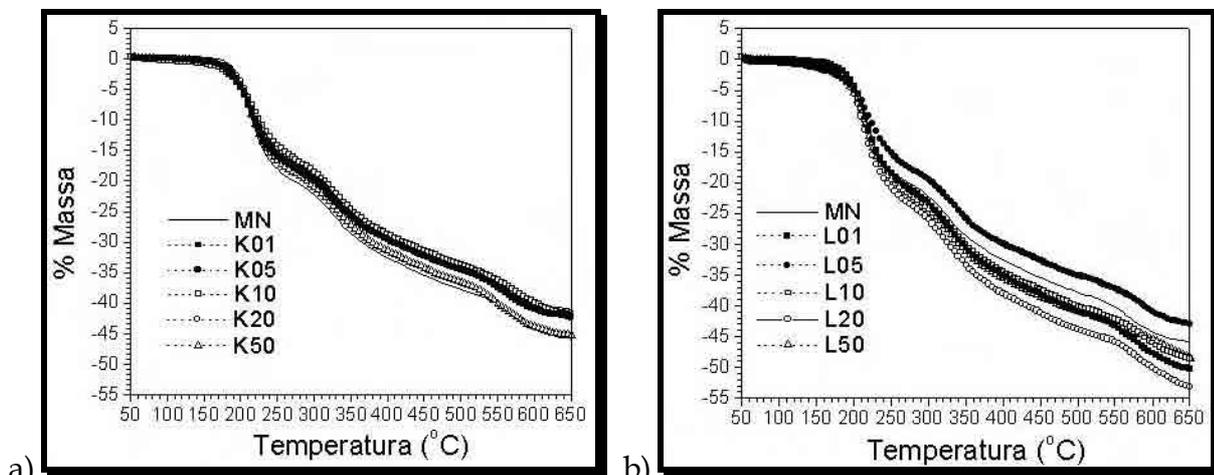


Figura 21: Análise termogravimétrica (TG) das soluções precursoras dopadas com: a) potássio e b) lítio.

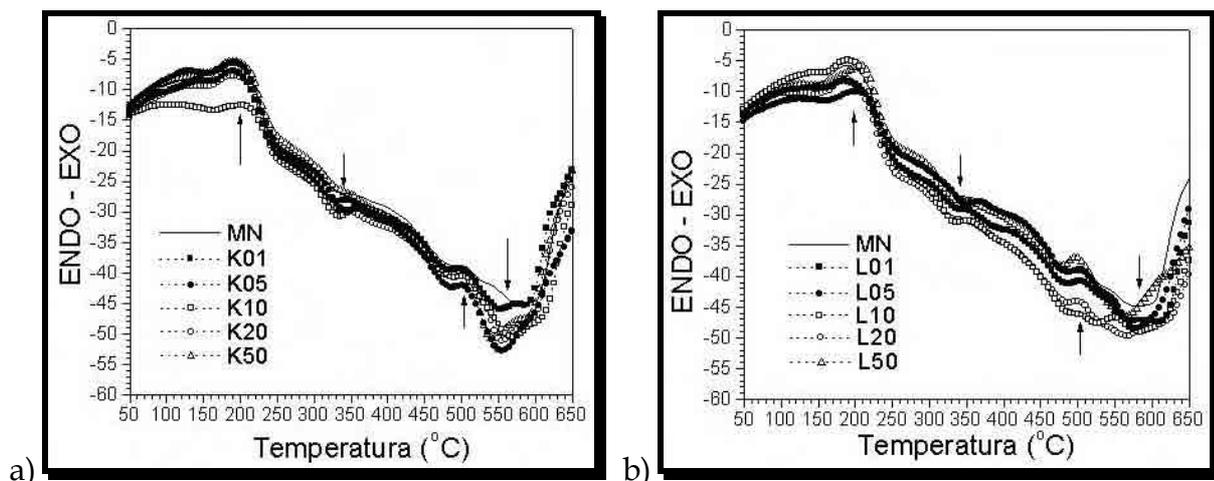


Figura 22: Análise térmica diferencial (DTA) das soluções precursoras dopadas com: a) potássio e b) lítio.

Em função destas características, a preparação dos pós deve ser conduzida em duas etapas: na primeira, obtém-se o poliéster e promove-se sua decomposição utilizando-se béqueres de vidro e temperaturas de até 400°C; na segunda etapa, promove-se a calcinação do material carbonizado em temperaturas mais elevadas, como 900°C, utilizando cadinhos de alumina. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura deste processo podem ser visualizadas na Figura 23.

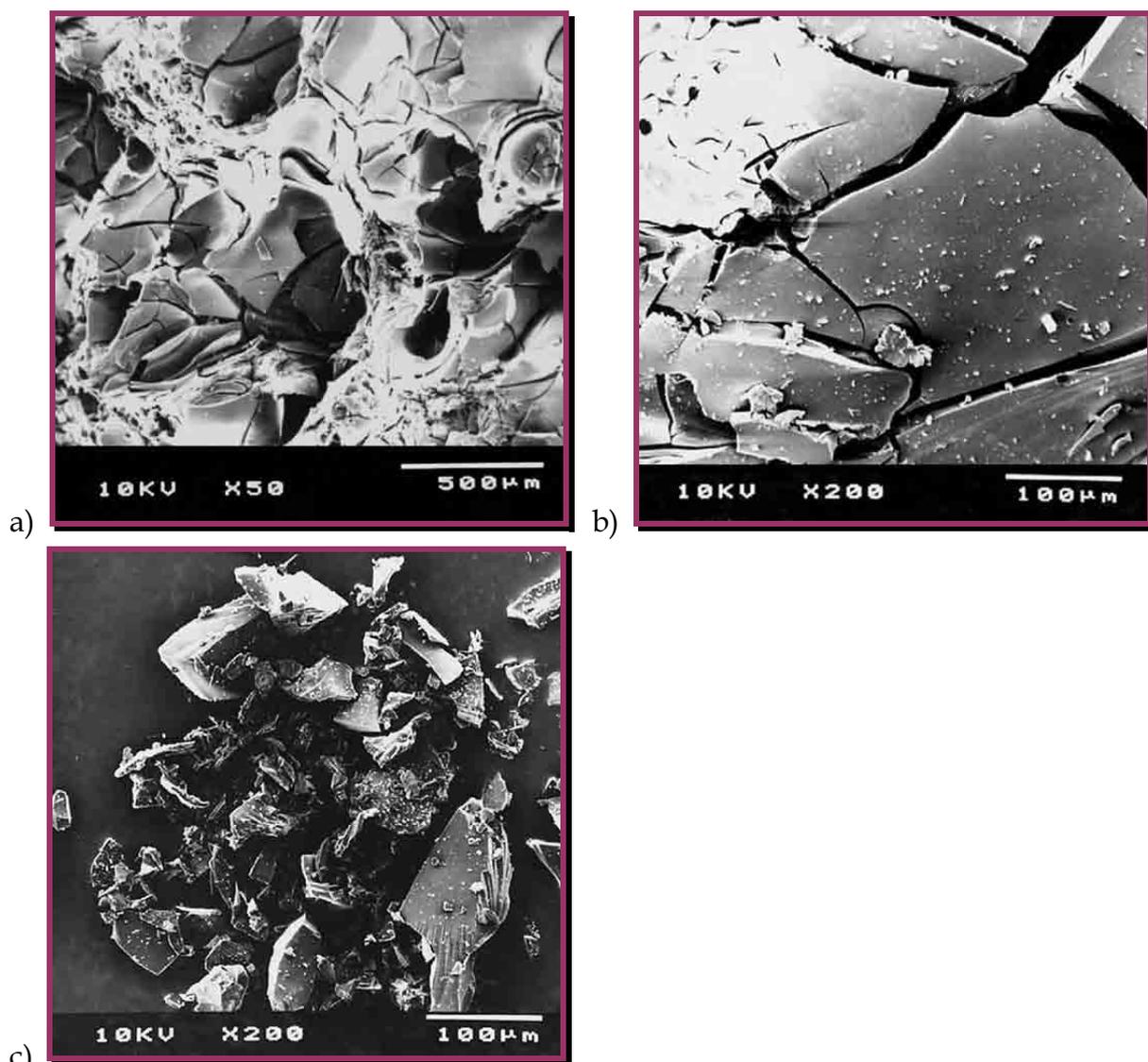


Figura 23: Micrografia eletrônica de varredura para as resinas: a) e b) carbonizadas e c) fragmentadas.

Capítulo X: Resultados e Discussão

Nestas micrografias pode-se observar que a resina carbonizada apresenta grande quantidade de poros, características da evolução de gases (Fig. 23.a). Detalhes do processo inicial de contração da resina também pode ser observado na Figura 23.b, onde também se visualiza o intervalo de tamanho dos fragmentos gerados pela formação das fissuras no material. A quantidade de fissuras é dependente do grau de contração da resina e tem início em 320°C, temperatura de início da decomposição do poliéster. Na temperatura de carbonização em que a resina polimérica foi tratada por duas horas, o processo de decomposição do poliéster se encontra bem desenvolvido, resultando em fragmentos com tamanhos variando entre 20 e 200µm. A fragmentação da resina carbonizada permite que este intervalo de tamanhos seja bem reduzido, com os maiores fragmentos se situando em torno de 100µm (Fig. 23.c).

O processamento utilizado durante a transformação do precursor carbonizado em pó cerâmico calcinado agrega algumas vantagens quando se busca um pó com maior reatividade superficial e com pequena faixa de distribuição de tamanhos de partículas. Estas características são fundamentais para que se obtenha um bom controle sobre a reação do precursor columbita com o PbO para a síntese do PMN (Lu e Lee, 1995). A primeira vantagem é que a fragmentação da resina carbonizada reduz a formação de pescoços entre as partículas durante a etapa de calcinação, e conseqüentemente, reduz o grau de aglomeração do pó. A segunda, é que a faixa de distribuição de tamanho de partículas também é reduzida.

X. 2. Síntese dos precursores columbita

Um novo estudo por TG/DTA (Fig. 24 e 25) pode ser conduzido a partir dos precursores carbonizados visando determinar a temperatura em que o tratamento isotérmico seja mais eficiente, tendo como parâmetros, a temperatura mínima necessária em que a decomposição da matéria orgânica e a cristalização da fase columbita estejam finalizadas.

Na Figura 24, referente às curvas TG das resinas carbonizadas, é possível observar uma perda de massa bem reduzida para todos os sistemas. Isso se deve ao tratamento isotérmico feito nas resinas a 400°C por 2 horas. Outro fator que influencia nessas amplitudes é o fato da perda da massa se prolongar até altas temperaturas. Isso é explicado pelo maior grau de compactação da amostra de resina

carbonizada dentro do cadinho de análise (Wendlant, 1974). Quando a análise é executada a partir do poliéster, a decomposição é facilitada devido à formação de grande porosidade na resina, fruto da expansão volumétrica.

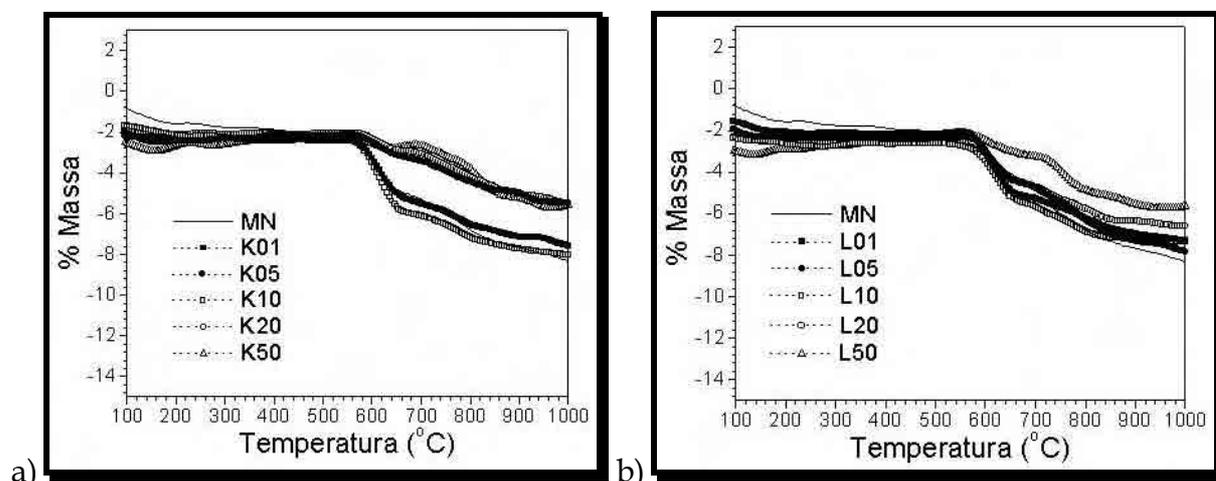


Figura 24: Análise termogravimétrica (TG) das resinas carbonizadas dopadas com: a) potássio e b) lítio.

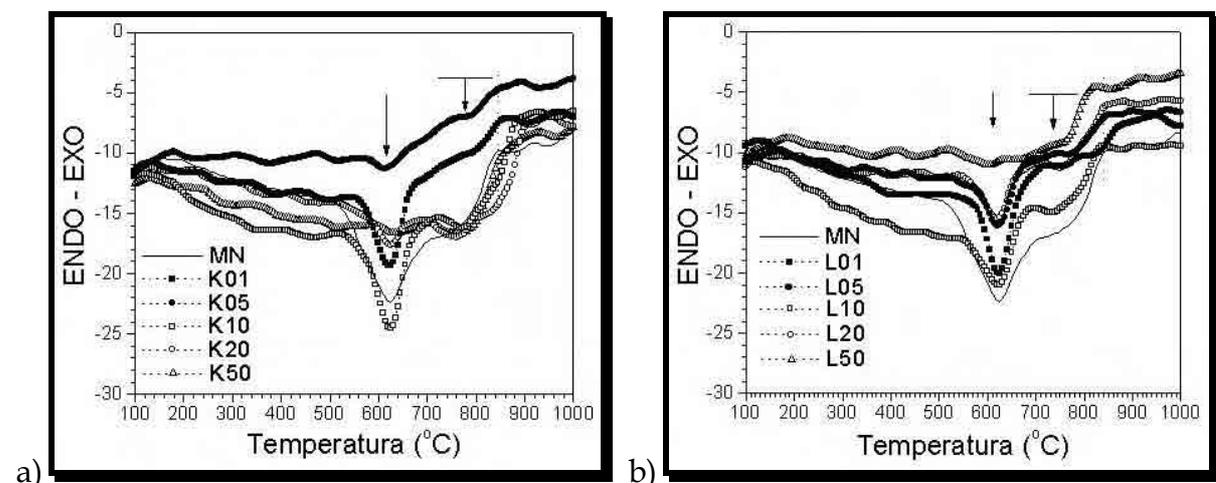


Figura 25: Análise térmica diferencial (DTA) das resinas carbonizadas dopadas com: a) potássio e b) lítio.

A diferença nas amplitudes das curvas para as resinas carbonizadas pode ser colocada em função dos diferentes graus de decomposição entre os sistemas, ocorridos durante o tratamento isotérmico para decomposição dos poliésteres. Isso pode ocorrer devido à disposição dos béqueres dentro do forno, sendo expostos de maneira diferente ao fluxo de ar. Dessa maneira, pode-se justificar uma porcentagem de perda de massa menor para a amostra K50. Para as amostras dopadas com lítio,

Capítulo X: Resultados e Discussão

observa-se um comportamento semelhante às amostras dopadas com potássio. A temperatura de perda de massa situa-se em torno de 600°C e se prolonga até a temperatura final de análise. Apenas a amostra L50 apresenta diferença na amplitude da perda de massa, mas a explicação dada para esse comportamento é o mesmo da amostra K50.

Na Figura 25, referente às curvas DTA das resinas carbonizadas dos sistemas dopados com potássio, observa-se principalmente uma transformação endotérmica em torno de 600°C, concordante com a perda de massa nas curvas TG. Quando comparada à temperatura de decomposição dos carbonatos mistos nas duas formas de análise, a partir dos poliésteres (Fig. 22) e das resinas carbonizadas, observa-se uma elevação no pico endotérmico contido na análise feita a partir das resinas de aproximadamente 50°C. Essa elevação é plenamente justificável com base no grau de compactação da amostra dentro do cadinho de análise, como discutido anteriormente. Com a maior compactação, ocorre um aumento da pressão parcial de gases CO e CO₂, elevando a temperatura de decomposição dos carbonatos (Wendlant, 1974).

Acima de 600°C, o patamar endotérmico permanece até em temperaturas próximas a 900°C, indicando que uma transformação endotérmica se processa após a decomposição dos carbonatos mistos. Apesar da perda de massa continuar ocorrendo até a temperatura final de análise, devido à cinética lenta de decomposição, essa transformação endotérmica é associada ao rearranjo dos átomos a curto alcance para a cristalização da fase MgNb₂O₆ ortorrômbica (Kim, 1997).

A presença de potássio nos precursores columbita tem influência sobre esta etapa do processo de formação dos pós. É possível observar que a temperatura em que o patamar endotérmico retoma a linha base varia com a concentração de potássio (Fig. 24.a). Isso é devido à difusão do íon potássio no retículo cristalino ser dificultada pelo maior tamanho do íon. O raio iônico do íon potássio é cerca de 2 vezes maior que os raios iônicos dos íons nióbio ou magnésio (Kittel, 1986), o que torna a incorporação do íon potássio na estrutura columbita mais difícil, elevando a temperatura de cristalização da fase. Com a adição de 5,0mol% de potássio, a temperatura de cristalização da fase columbita é similar à do precursor puro, mas esse comportamento será discutido mais adiante com base nos resultados de DRX.

Uma observação a respeito das diferenças nas amplitudes dessas curvas pode ser feita levando-se em conta a natureza desta variável. A DTA mede a transferência de calor na amostra e uma variação nas alíquotas de massa ou no grau de decomposição da resina carbonizada pode gerar diferenças de amplitudes. Assim, o fenômeno de maior importância discutido é a temperatura e o caráter da transformação.

Observa-se ainda que apesar da transformação endotérmica, referente à decomposição dos carbonatos mistos, ser semelhante a dos sistemas dopados com potássio, a transformação relacionada à difusão dos cátions não apresenta variações acentuadas em função da concentração de lítio. Isso é explicado pela pequena diferença entre o raio iônico do lítio e do magnésio ou nióbio. A incorporação do íon lítio na estrutura columbita não altera a temperatura de cristalização da fase $MgNb_2O_6$, como acontece para o íon potássio. Observa-se ainda, que a amostra L50 apresenta uma curva em que a temperatura de cristalização da fase columbita é menor que a do próprio precursor puro. Esse fenômeno foi associado ao aparecimento de uma segunda fase no precursor columbita, como poderá ser visto durante a discussão dos dados de DRX no item X.4.

É pertinente ressaltar a necessidade da análise por TG/DTA tanto dos poliésteres quanto das resinas carbonizadas e fragmentadas. A partir dos poliésteres é possível verificar se os dopantes afetam a decomposição do poliéster, mas não é possível prever as temperaturas de formação das fases desejadas por não ser representativo da metodologia a ser utilizada. A análise a partir da resina simula o comportamento durante o tratamento isotérmico, pois a forma da resina durante a calcinação altera as temperaturas de decomposição. Desse modo, a cristalização da fase columbita foi conduzida utilizando um tratamento isotérmico que nos permita observar a influência dos dopantes no precursor columbita. Para isso, calcinou-se os diversos precursores a 900°C por 2 horas com fluxo de ar durante todo o processo de calcinação. A utilização desta condição é resultado da análise do estudo da cristalização da fase columbita, enquanto que a utilização do fluxo de ar tem a função de auxiliar na decomposição da matéria orgânica. Este tipo de tratamento é suficiente para cristalizar o precursor columbita puro com reatividade superficial adequada (Cavalheiro, A. A.; 2000) e pode fornecer informações mais precisas de como o potássio e o lítio afetarão a cristalização da fase columbita e a morfologia dos pós.

Capítulo X: Resultados e Discussão

X. 3. Análise morfológica dos precursores columbita

A morfologia dos pós revela muita informação sobre o efeito dos dopantes no precursor columbita. Quando comparada com a amostra pura, constata-se que a adição de pequena quantidade de dopante é capaz de reduzir o valor da área superficial e isso pode estar vinculado a formação de aglomerados nos pós, crescente com o aumento da concentração do dopante. Na Tabela V, são mostrados os valores de área superficial obtidos para os pós de todos os sistemas antes e depois da moagem. O lítio apresenta um efeito semelhante ao do potássio, porém mais acentuado. Enquanto que o valor de área superficial do pó não moído (A_{s1}) para a amostra K50 é de $6 \text{ m}^2/\text{g}$, o da amostra L50 atinge $2 \text{ m}^2/\text{g}$. Esse valor é acentuadamente reduzido para pós preparados por esta metodologia, mostrando que a adição de lítio promove acentuada redução dos valores de área superficial e indica que pode estar ocorrendo a formação de grande quantidade de partículas secundárias (Anderson et al., 1987). Estes resultados são consequência da condição utilizada, uma vez que a utilização da temperatura de 900°C por 2 horas pode ser muito drástica para estas amostras do que para as amostras dopadas com potássio ou a amostra pura.

Tabela V: Valor de área superficial A_s , eficiência de moagem Ef_m , densidade D e tamanho médio de partícula calculado por B.E.T. $\bar{\phi}$ para as amostras dos precursores columbita calcinados a 900°C por 2 horas.

Amostra	$A_s \text{ (m}^2/\text{g)}$		$Ef_m^\dagger \text{ (\%)}$	$D^{\ddagger} \text{ (g/cm}^3)$	$\bar{\phi}^{\text{+++}} \text{ (nm)}$	
	Sem moer A_{s1}	Moído A_{s2}			Sem moer $\bar{\phi}_1$	Moído $\bar{\phi}_2$
MN	12	17	42	5,00	100	70
K01	11	17	55	5,00	110	70
K05	11	17	55	5,00	110	70
K10	10	16	60	5,00	120	75
K20	10	16	60	5,00	120	75
K50	6	12	100	4,99	200	100
L01	11	15	36	5,00	110	80
L05	10	14	40	5,00	120	85
L10	9	13	44	5,00	130	90
L20	6	10	67	4,99	200	120
L50	2	6	200	4,98	600	200

\dagger O valor Ef_m é calculado pela equação $Ef_m = 100 \cdot (A_{s2} - A_{s1}) / A_{s1}$.

\ddagger O valor D é obtido através do refinamento pelo método de Rietveld.

+++ O valor $\bar{\phi}$ é calculado pela equação $\bar{\phi} = 6 \cdot 10^3 / D \cdot A_{s1}$, considerando a partícula uma esfera perfeita.

Os dados obtidos após a moagem por atrição foram comparados aos valores obtidos antes da moagem para determinação da eficiência da moagem dos pós do precursor columbita. Há um comportamento diferenciado para ambos os dopantes, onde os precursores dopados com potássio não apresentam aumento significativo na eficiência de moagem (E_{f_m}) até a concentração de 2,0mol% (K20), mas se eleva a 100% para a concentração de 5,0mol% (K50).

Para os pós dopados com lítio há uma redução gradativa no valor de E_{f_m} a partir da concentração 0,1%mol (L01), mas a partir de 2,0mol% (L20) o valor de E_{f_m} se acentua e a amostra L50 apresenta um valor de E_{f_m} 2 vezes maior que o da amostra contendo potássio na mesma concentração (K50). Isto é verificado pelo cálculo do tamanho de partícula obtido dos dados de B.E.T., com \emptyset se reduzindo de 200nm (\emptyset_1) para 100nm (\emptyset_2). O valor \emptyset_1 para a amostra L50 (600nm) é elevado, mas se reduz para 200nm (\emptyset_2) na moagem, se aproximando de \emptyset_1 para a amostra K50.

Deste modo, verifica-se que o lítio atua mais efetivamente durante a formação do precursor columbita que o potássio, principalmente para altas concentrações. Mas, observando atentamente a morfologia dos pós nas Figuras 26, 27 e 28, verifica-se que o aumento nos valores de tamanho de partícula para as amostras dopadas com lítio se deve à formação de maior quantidade de partícula secundária. Logo, o diferente comportamento entre os dopantes se deve a distintos efeitos morfológicos.

A adição do potássio acarreta formação de partículas secundárias de menor tamanho do que a adição de lítio. A quebra destas partículas menores durante a moagem requer mais energia do que quebra de partículas maiores ou a simples desaglomeração do pó. Assim, para um pó com partículas secundárias maiores espera-se uma maior eficiência de moagem do que as partículas menores, como pode ser observado comparando as micrografias eletrônicas de varredura para as amostras do precursor columbita dopadas com 5,0mol% de dopantes.

Analisando melhor estas figuras, observa-se que as partículas na amostra pura (Fig. 26.a) têm dimensões em torno de 0,2 μ m. Para a amostra K10 (Fig. 26.b), observa-se uma partícula da ordem de 1 μ m e para a amostra K50 (Fig. 26.c), esse efeito é confirmado pela presença de uma partícula secundária da ordem de 4 μ m. A partícula secundária da amostra K10 é mais difícil de ser quebrada durante a moagem do que a partícula da amostra K50. A redução nos tamanhos das partículas secundárias durante a moagem parece apresentar um limite de 70nm (Tabela V).

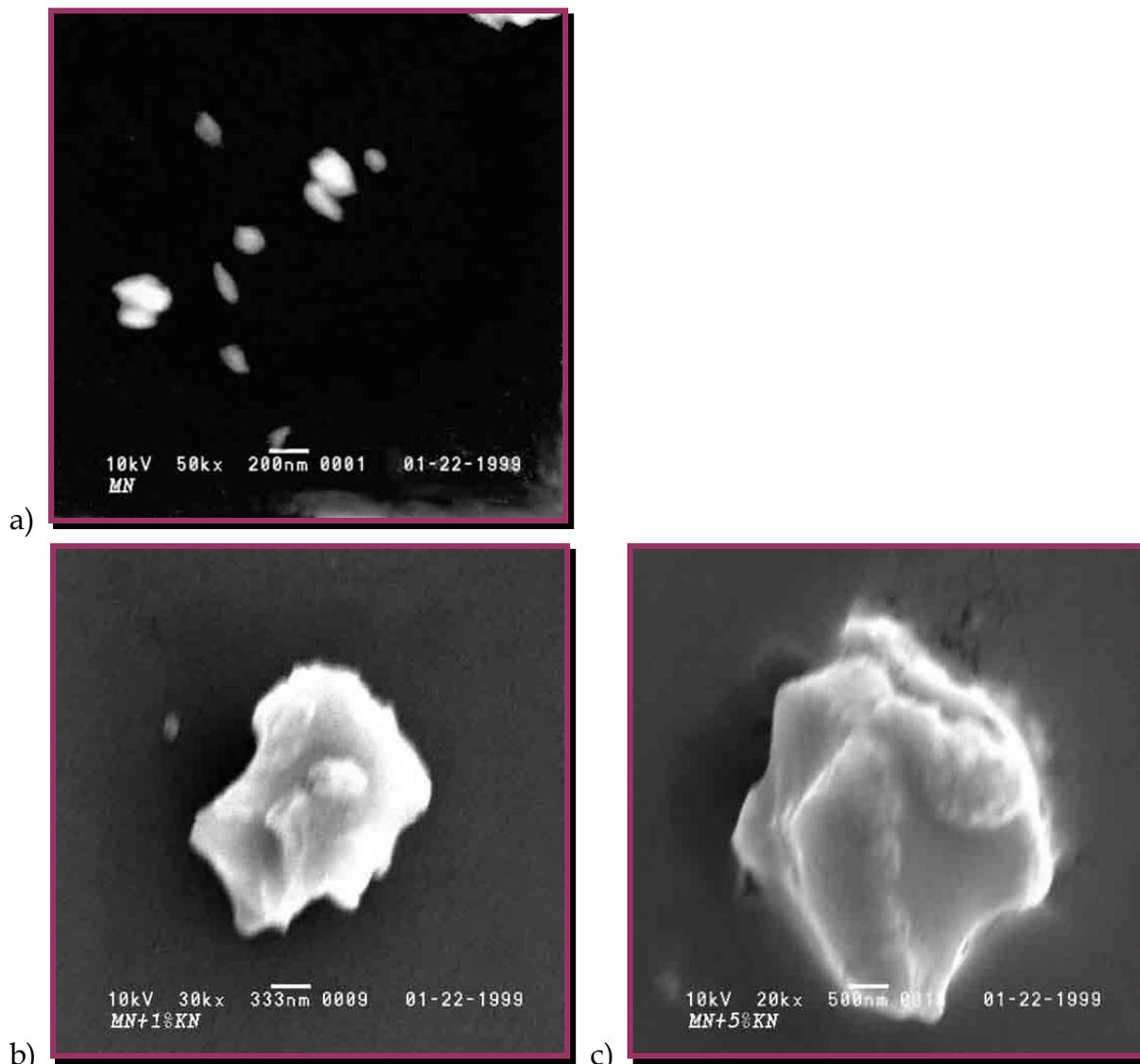


Figura 26: Micrografia eletrônica de varredura das amostras dos precursores columbita: a) MN, b) K10 e c) K50, calcinados a 900°C por 2 horas.

A morfologia observada para as amostras dopadas com lítio condiz perfeitamente com os valores de área superficial, mostrando o efeito diferente daquele causado pela adição de potássio. Para a amostra L10 (Fig. 27.a), observa-se uma partícula da ordem de 2 μ m, mas há um contorno nítido das partículas primárias e uma homogeneidade nos seus tamanhos. Já a amostra L20 (Fig. 27.b), apresenta uma partícula secundária bem mais definida. Para a amostra L50 (Fig. 27.c) é possível verificar que tem início um processo de sinterização acentuado, com a presença de uma partícula secundária da ordem de 8 μ m.

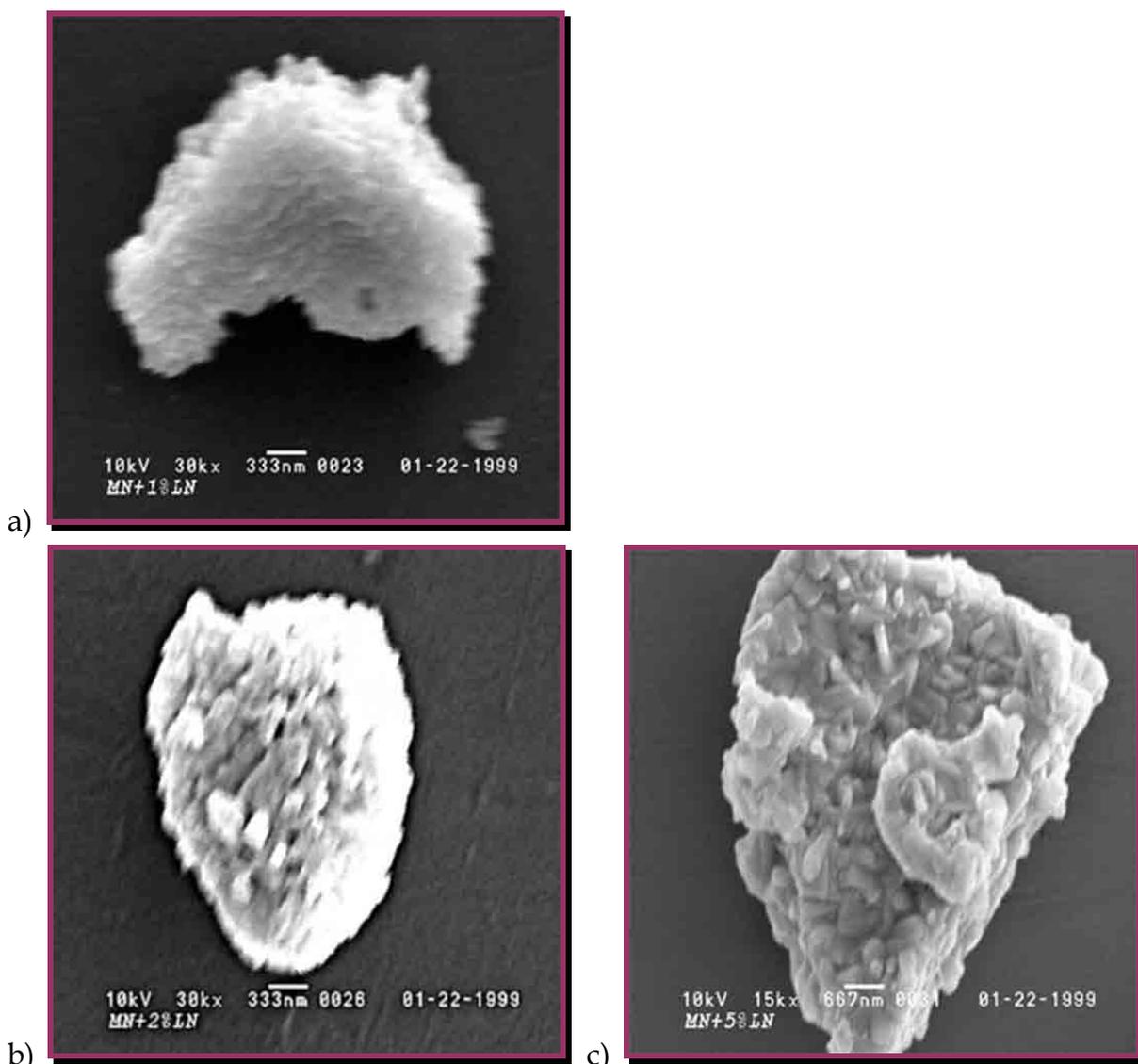


Figura 27: Micrografia eletrônica de varredura das amostras dos precursores columbita: a) L10, b) L20 e c) L50, calcinados a 900°C por 2 horas.

A moagem dos pós faz com que a reatividade superficial dos pós aumente, uma vez que ocorre a quebra parcial das partículas secundárias, tanto da amostra K50, como da amostra L50. Na Figura 28 são mostradas as micrografias dessas amostras depois da moagem, onde também se observa a micrografia para a amostra pura MN. O tamanho final dos fragmentos para as três amostras são da mesma ordem de grandeza, mas para a amostra MN (Fig. 28.a) e dopada com lítio (Fig. 28.c) se observa a presença das partículas primárias nos fragmentos, enquanto que na amostra K50 (Fig. 28.b) os fragmentos são nitidamente frutos da quebra de partículas secundárias mais definidas.

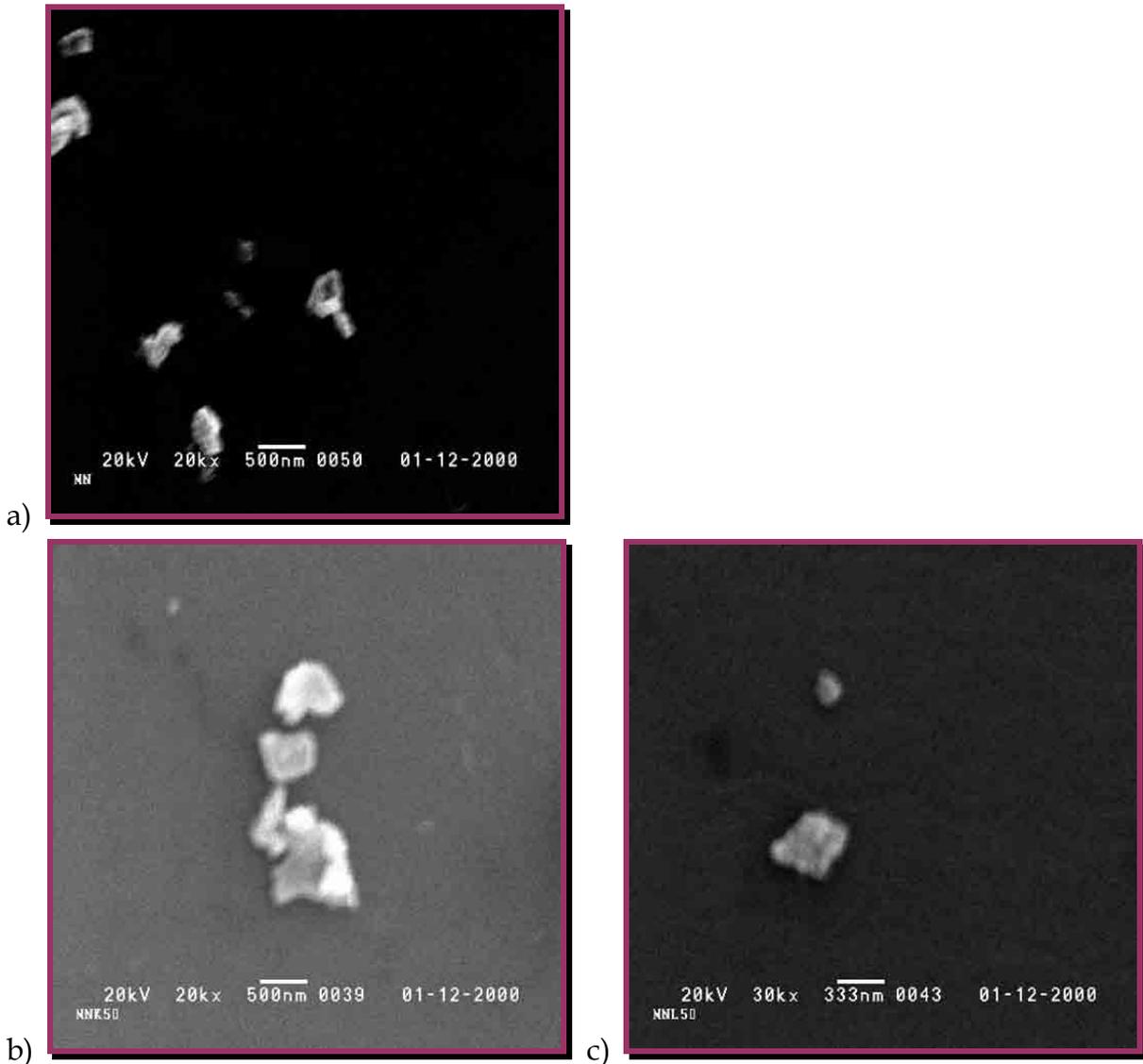


Figura 28: Micrografia eletrônica de varredura das amostras dos precursores columbita moídos: a) MN, b) K20 e c) L50.

X. 4. Formação de fases nos precursores columbita

O estudo da formação de fases no precursor columbita foi conduzido com o auxílio da difratometria de raios X aliada ao refinamento pelo método de Rietveld (ver Apêndice B). Pela análise com difração de raios X pode ser identificada a fase presente nos pós de cada sistema estudado. Foi também determinado o tamanho médio de cristalito e a microdeformação de rede como função da adição dos íons potássio e lítio. O padrão usado foi de uma amostra de carбето de tungstênio previamente caracterizada com o método de Rietveld. Este material é usado como

padrão por possuir um cristalito suficientemente grande e microdeformação de rede nula. Estes parâmetros compõem o perfil de alargamento dos picos de difração, o que permite a obtenção de difratogramas onde a largura total à meia altura (FWMH) dos picos de difração obtidos seja apenas uma contribuição instrumental.

Como as condições de coleta de dados para a amostra e o padrão são os mesmos, é possível subtrair a contribuição instrumental no perfil dos picos e calcular o tamanho de cristalito e microdeformação de rede das amostras. Na Tabela VI constam os valores iniciais dos parâmetros de posições atômicas dos átomos e dos parâmetros de rede da estrutura cristalina da fase columbita original FeNb_2O_6 , com o átomo de magnésio substituindo o de Ferro. A utilização desta estrutura em face da utilização da estrutura da magnocolumbita MgNb_2O_6 , se deve unicamente ao fato desta última não estar disponível ainda nos bancos de dados da literatura (ICSD).

Tabela VI: Parâmetros de rede e posições atômicas do cristal para a fase columbita (ICSD:201962).

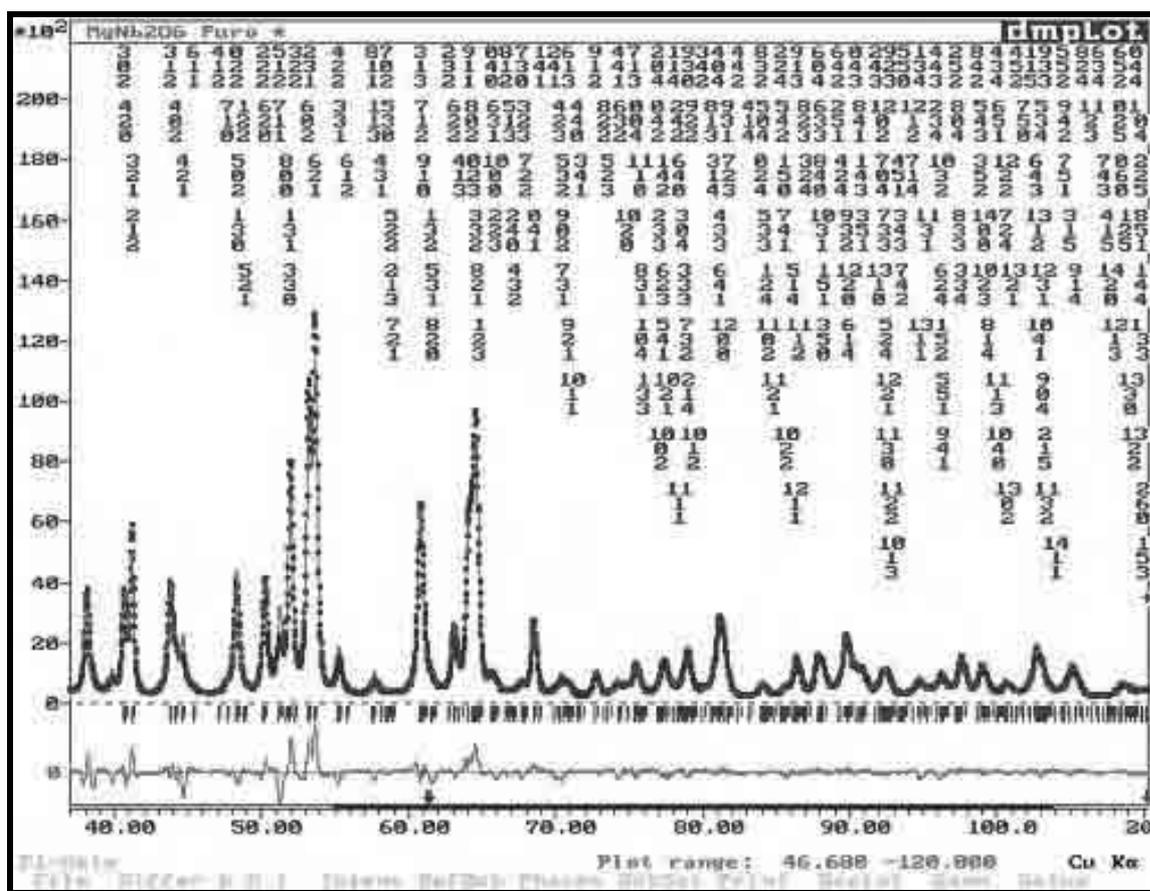
Columbita		Átomo	N_{Ox}	x	y	z
MgNb_2O_6	G. E.: Pbcn	Mg	+II	0	0,3311 (5)	1/4
$a(\text{Å}) = 14,266$		Nb	+V	0,3389 (2)	0,3191 (3)	0,2506 (6)
$b(\text{Å}) = 5,733$		O_1	-II	0,0963 (2)	0,1041 (4)	0,0727 (5)
$c(\text{Å}) = 5,049$		O_2	-II	0,4189 (2)	0,1163 (5)	0,099 (1)
$V(\text{Å}^3) = 413,0$	$Z = 4$	O_3	-II	0,756 (0)	0,1236 (5)	0,0793 (6)

Na Figura 29 são apresentados os gráficos de Rietveld para a amostra MN. O gráfico de Rietveld é representado pelos difratogramas de raios X observado (I_o), calculado (I_c) e residual (I_r), onde $I_r = I_o - I_c$, pelas posições dos picos e pelos índices de Bragg. Observa-se que existe uma grande superposição de picos e uma grande diferença entre os perfis calculado e observado dos difratogramas, característica da baixa simetria do sistema cristalino da fase columbita. O intervalo 2θ utilizado para o refinamento foi de 37° a 120° , devido ao efeito de "Background" para ângulos mais rasantes, o que reduz o ajuste de perfil da curva, e à presença de picos não associados à fase columbita. Os índices R_{wp} e S atingidos indicam que o refinamento pode ser considerado satisfatório (Oliveira, 1998).

Um corte de 10° a 40° (2θ) nos difratogramas de raios X para as amostras MN, L50 e K50 pode ser observado na Figura 30. Alguns picos presentes nos difratogramas das amostras dopadas, sinalizados com os símbolos * e #, são

Capítulo X: Resultados e Discussão

referentes às fases que não puderam ser identificadas. Utilizaram-se os bancos de dados ICSD e ICDD-PDF1 para tentar a identificação dessas fases, sem obter sucesso. Acredita-se que a elevada concentração de dopante provocou a precipitação de outras fases no precursor columbita, pois pode ocorrer uma saturação da solução sólida do óxido do dopante e na columbita. A presença de fases secundárias somente para 5,0%mol de dopante indica que o limite de solubilidade desta solução estaria entre 2,0 e 5,0%mol.



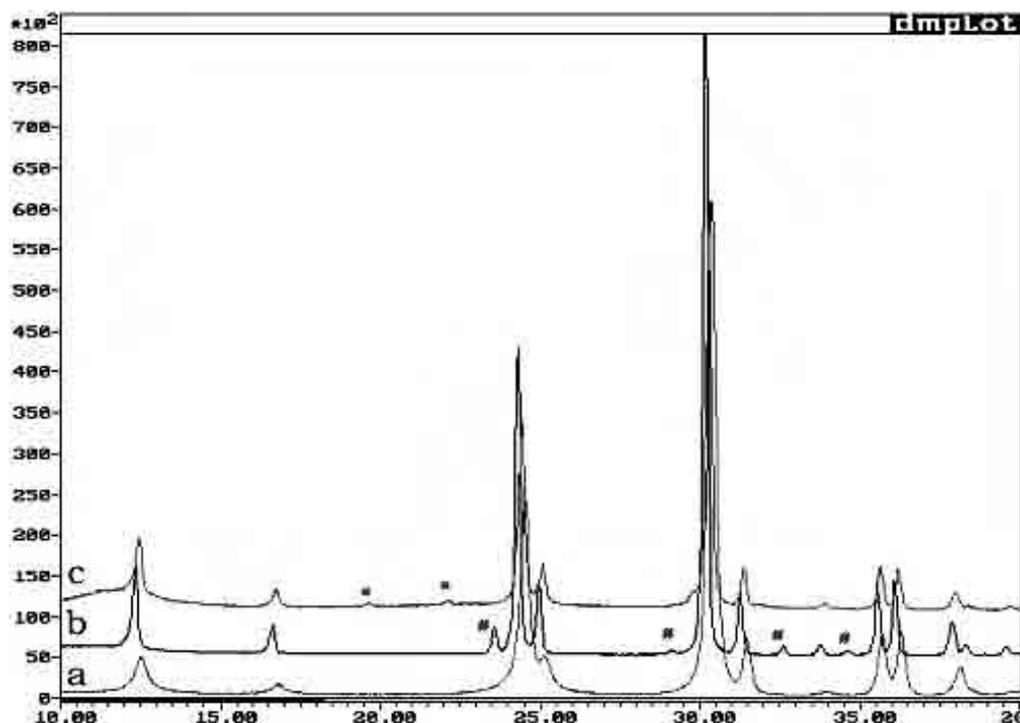


Figura 30: Corte dos difratogramas de raios X para as amostras dos precursores columbita: a)MN, b)L50 e c)K50.

A presença do índice R_{Bragg} na Tabela VII tem o objetivo de mostrar o grau de concordância do refinamento dos dados observados com o modelo de estrutura adotado. Valores em torno de 5 podem ser considerados adequados e significa que o modelo de estrutura refinado pode ser considerado como representativo do modelo real. Os índices R_{wp} e S (Young et al., 1998) por sua vez, fornecem a indicação da qualidade do refinamento e os valores encontrados para as amostras dopadas com potássio indicam que o refinamento foi de boa qualidade, conferindo confiabilidade aos parâmetros refinados para as amostras. No entanto, o índice R_{wp} para a amostra MN é relativamente maior, indicando que algum efeito estrutural intrínseco à fase columbita deva estar presente. O índice S indica a precisão dos desvios padrão dos resultados no final do refinamento, sendo uma razão entre o índice R_{wp} e o índice estatisticamente esperado R_e , o qual se baseia no grau de correlação serial do refinamento. Um valor de S igual a 1,0 indica que o refinamento não pode ser melhorado, já que o índice R_{wp} atingiu o valor esperado.

Capítulo X: Resultados e Discussão

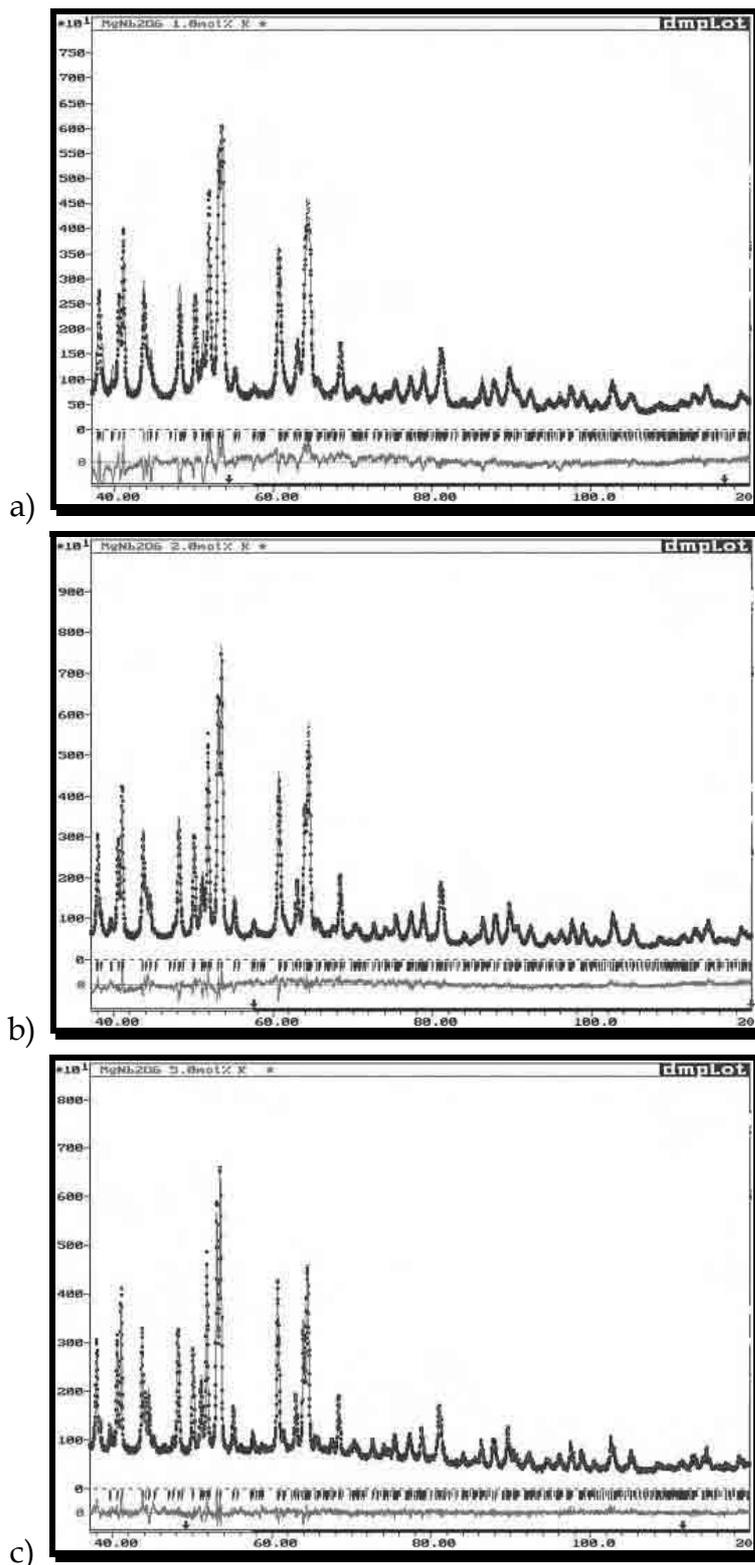


Figura 31: Difratogramas de raios X observado, calculado e residual para as amostras dos precursores columbita dopadas com: a) 1,0mol%, b) 2,0mol% e c) 5,0mol% de potássio.

Tabela VII: Índices de refinamento, parâmetros de rede e valores de tamanho médio de cristalito ϕ_m e microdeformação de rede χ_n obtidos pelo método de Rietveld para as amostras dos precursores columbita dopadas com potássio.

Amostra	R _B	R _{WP} (%)	S	V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ϕ_m (Å)	χ_n (%)
MN	5,46	10,81	3,59	407,13(3)	14,181(5)	5,697(2)	5,039(2)	430	0,18
K01	4,20	6,33	1,89	407,16(2)	14,185(5)	5,698(2)	5,038(2)	530	0,14
K05	5,87	6,80	2,03	407,10(4)	14,178(8)	5,696(3)	5,041(3)	460	0,26
K10	5,60	7,94	2,38	407,20(4)	14,179(8)	5,696(3)	5,042(3)	470	0,25
K20	3,53	5,99	1,75	407,41(2)	14,189(3)	5,700(1)	5,037(1)	660	0,11
K50	4,38	4,68	1,37	407,49(1)	14,193(3)	5,701(1)	5,036(1)	1.270	0,06

O volume da cela unitária para todas as amostras apresentou valores menores do que o padrão utilizado (Tabela VII), bem como os parâmetros de cela a , b e c . No entanto, a adição de potássio causa um aumento do volume da cela unitária, principalmente devido ao aumento do parâmetro a . O parâmetro b aumenta menos acentuadamente, enquanto o parâmetro c diminui com a concentração de potássio.

Alguns valores dos parâmetros de cela, apesar de estar dentro do desvio padrão não seguem a progressão esperada em função da concentração de dopante. Isso se deve à menor qualidade nos refinamentos para estas amostras (K05 e K10), mas de qualquer forma, a análise global destes parâmetros permite afirmar que o aumento no volume da cela unitária se deve ao maior raio iônico do íon potássio, que é quase o dobro dos raios iônicos dos íons magnésio ou nióbio. O aumento do volume da cela pode ser observado também pelo deslocamento das posições dos picos para 2θ menores na amostra K50 (Fig. 30), cujo efeito também se verificou na amostra L50.

Analisando os valores do tamanho médio de cristalito ϕ_m , observa-se um aumento deste parâmetro em função da concentração de potássio, onde a amostra K50 apresenta um tamanho quase três vezes maior do que a amostra MN. Por sua vez, a microdeformação de rede χ_n se reduz, o que é coerente com os tamanhos de cristalitos encontrados, uma vez que o aumento de tensões no cristal está associado à redução dos valores de ϕ_m .

Esse efeito provocado pelo potássio pode ser agora visto com mais amplitude nas amostras dopadas com lítio. Apesar do aspecto dos gráficos de Rietveld para estas amostras (Fig. 32) se apresentarem semelhantes aos obtidos para as amostras dopadas com potássio, na Tabela VIII os resultados do refinamento são mais bem observados.

Capítulo X: Resultados e Discussão

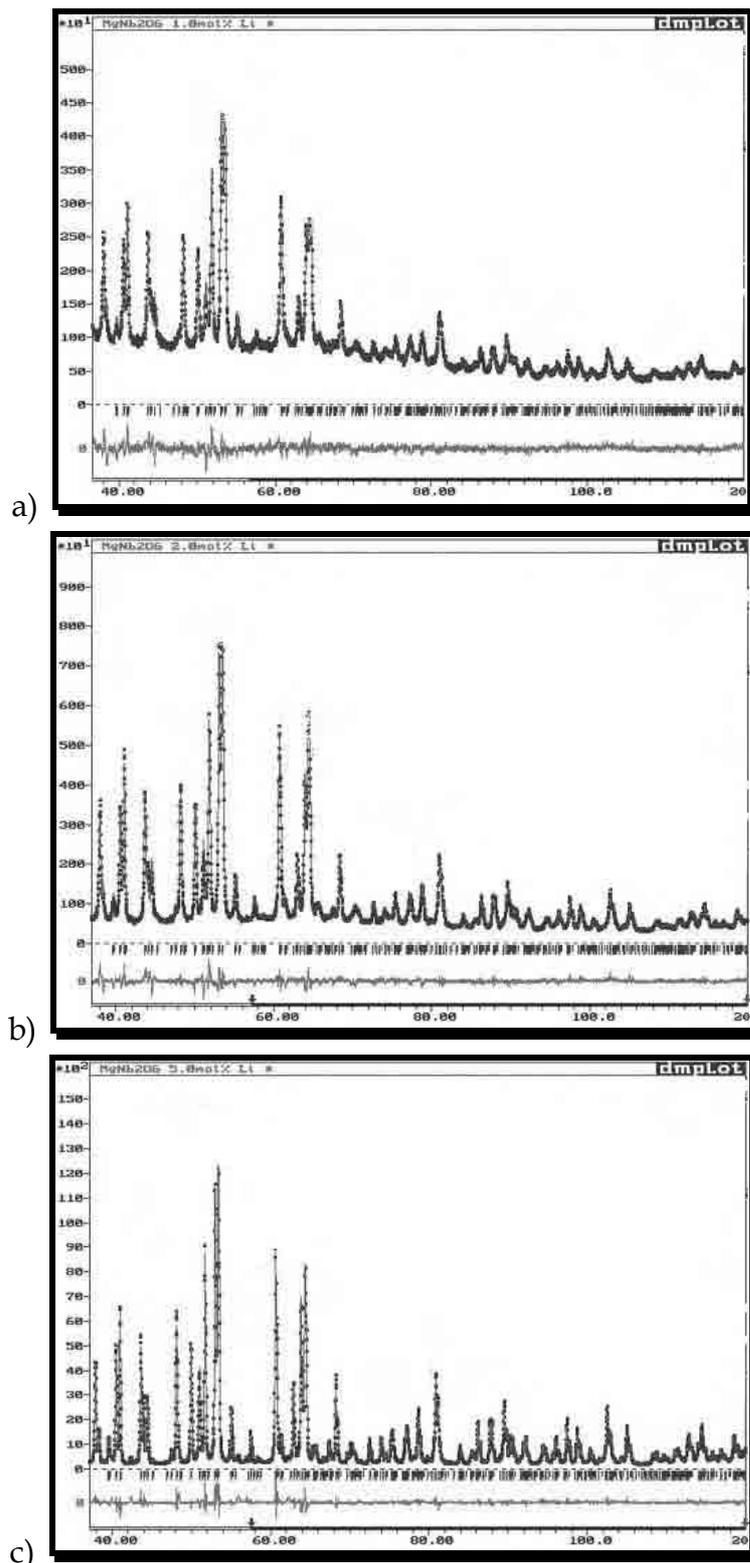


Figura 32: Difratogramas de raios X observado, calculado e residual para as amostras dos precursores columbita dopadas com: a) 1,0mol%, b) 2,0mol% e c) 5,0mol% de lítio.

Os índices R_{Bragg} , R_{WP} e S estão em uma faixa semelhante aos do sistema dopado com potássio, mas a variação nos valores de ϕ_m e χ_n mostram que adição de lítio afeta mais acentuadamente estes parâmetros. A redução da χ_n para a amostra L50 para 1/3 do valor da amostra K50 acarreta a elevação do ϕ_m para quase o dobro. Se comparado à amostra MN, verifica-se que há um aumento de quase seis vezes.

Tabela VIII: Índices de refinamento, parâmetros de rede e valores de tamanho médio de cristalito ϕ_m e microdeformação de rede χ_n obtidos pelo método de Rietveld para as amostras dos precursores columbita dopadas com lítio.

Amostra	R_B	R_{WP} (%)	S	V (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	ϕ_m (Å)	χ_n (%)
MN	5,46	10,81	3,59	407,13(3)	14,181(5)	5,697(2)	5,039(2)	430	0,18
L01	4,83	6,36	1,86	407,05(3)	14,180(4)	5,697(2)	5,039(2)	500	0,18
L05	3,95	5,99	1,79	407,23(3)	14,186(4)	5,699(2)	5,037(2)	570	0,14
L10	6,34	4,96	1,45	407,28(3)	14,187(4)	5,699(2)	5,037(2)	740	0,13
L20	3,43	5,53	1,64	407,45(1)	14,192(3)	5,701(1)	5,036(1)	930	0,06
L50	3,15	7,15	2,09	407,50(1)	14,197(1)	5,702(1)	5,034(1)	2.780	0,02

X. 5. Decomposição térmica dos coprecipitados MN-PbC₂O₄

Neste estágio do processo de síntese a influência dos dopantes estudados neste trabalho pode ser finalmente visualizada durante a decomposição térmica dos precursores. Os pós de MN coprecipitados com oxalato de chumbo (MN-PbC₂O₄) foram analisados por TG/DTA simultânea. As reações envolvidas neste processo são basicamente a combustão do oxalato e a decomposição do carbonato. A reação de combustão do oxalato ocorre com o desprendimento principalmente de CO₂, verificado por uma perda de massa acentuada. Os produtos desta reação são o intermediário MN-PbCO₃ e o gás CO₂ (Eq.4).

Já a decomposição do carbonato de chumbo pode ocorrer em vários estágios consecutivos, podendo formar várias composições de carbonatos de chumbo antes da formação do óxido de chumbo final. São apresentadas aqui algumas seqüências de decomposição a partir do PbCO₃ resultando em PbO. Uma delas está baseada na formação dos intermediários 5PbCO₃.PbO, 2PbCO₃.PbO, 7PbCO₃.5PbO, PbCO₃.PbO e PbO, ocorrendo nesta ordem entre 270 e 370°C.

Outra possibilidade é a decomposição do PbCO₃ em apenas dois estágios, segundo as reações balanceadas. Primeiro, 2PbCO₃ → PbO.PbCO₃ + CO₂ e em seguida, PbO.PbCO₃ → 2PbO + CO₂. Por análise térmica diferencial é possível

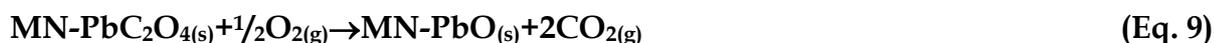
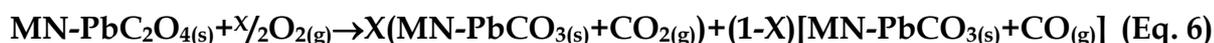
Capítulo X: Resultados e Discussão

verificar que a reação de decomposição do PbCO_3 ocorre geralmente com um primeiro estágio entre 270-340°C, tendo um pico endotérmico bem largo, onde ocorre o início e o término da reação de formação do PbO.PbCO_3 , e um segundo estágio em 370°C, com um pico endotérmico pequeno, onde ocorre a decomposição do PbO.PbCO_3 a PbO (Blazek, 1973; Todor, 1976).

Apesar de alguns fenômenos estarem implícitos nas reações de decomposição total do oxalato, resultando em óxido, eles geralmente não podem ser visualizados. No entanto, quando se executa este tipo de análise com razão de aquecimento suficientemente lenta como 2,5°C/min, há indícios muito fortes de que estes fenômenos estão ocorrendo. Neste caso específico, estamos nos referindo aos fenômenos de incorporação de oxigênio (Eq. 4) e de decomposição térmica de modo direto do oxalato (Eq. 5), cujo não envolve incorporação de oxigênio.

A relação entre as equações 4 e 5 está representada na equação 6, onde $0 \leq X \leq 1$. O valor de $X=1$ significa oferta suficiente de oxigênio, ocorrendo total combustão do oxalato, enquanto que $X=0$ significa ausência de oxigênio, ocorrendo somente a reação de decomposição do oxalato.

Mantendo o suprimento de oxigênio e aumentando a temperatura, podem ocorrer mais duas reações subseqüentes. A pressão parcial de O_2 faz com que o CO seja transformado em CO_2 (Eq. 7), enquanto a elevação da temperatura promove a decomposição do carbonato de chumbo (Eq. 8). A 500°C e em presença de O_2 a reação global passa ser a representada na equação 9.



Analisando as propriedades periódicas dos metais destes sistemas, pode-se compreender algumas das causas para o comportamento diferenciado entre os dopantes. Encontra-se na literatura que o óxido de potássio (K_2O) é muito solúvel em água, ao contrário dos demais. O óxido de lítio (Li_2O) é pouco solúvel e tem cinética lenta de dissolução, o óxido de magnésio (MgO) é muito pouco solúvel em água e óxido de nióbio (Nb_2O_5) é completamente insolúvel. Estas propriedades são devido ao caráter covalente das ligações M-O nos óxidos e quanto mais covalente a ligação menos solúvel em água será o óxido (Lee, 1971; Ohlwieler, 1971, 1974).

No entanto, a forma mais estável é o óxido do tipo M_2O_4 ou superóxido, diferente dos demais óxidos, cujas formas mais estáveis são óxidos do tipo M_2O . Por outro lado, espera-se que o potássio, como dopante, adquira a estrutura de óxido simples por imposição do retículo cristalino da estrutura columbita no qual ele está inserido. Apesar de parecer distante a relação causa e efeito, será possível associar o ganho de massa apresentado para as amostras dopadas com potássio (Fig. 33) com as propriedades químicas do potássio.

Na Figura 33 estão representadas as curvas TG e dTG. As curvas dTG são muito importantes neste caso, pois permitem visualizar as temperaturas inicial e final das reações com mais precisão. A inflexão positiva das curvas dTG é associada ao ganho de massa e a negativa, à perda de massa. Pelas curvas DTA (Fig. 34) pode-se observar a entalpia dos ganhos e perdas de massa verificados na Figura 33. A perda de massa envolve grande liberação de calor, verificada pelo pico exotérmico de grande intensidade, enquanto que ambos os ganhos de massa envolvem a absorção de calor, verificado pelos pequenos picos endotérmicos, adjacentes ao grande pico exotérmico, nas curvas DTA.

Pelas curvas dTG, observa-se que as amostras dopadas apresentam ganho de massa em torno de $400^\circ C$, o que não ocorre para a amostra MN. Apesar disto ser quase imperceptível para as amostras dopadas com lítio, é nítido para as dopadas com potássio. Sendo um dos pontos mais controversos deste trabalho, a ocorrência do ganho de massa para as amostras dopadas, principalmente com potássio, está aliada à redução da amplitude do pico endotérmico das curvas DTA para estas amostras no intervalo de temperatura de $370-390^\circ C$.

Até o presente momento, esse fenômeno está sendo atribuído a presença da reação de oxidação do K_2O à K_2O_4 . Para compreender o mecanismo energético que

Capítulo X: Resultados e Discussão

ocorre nas amostras dopadas com potássio, deve-se levar em consideração as entalpias de formação das reações envolvidas. Para a reação de decomposição do oxalato de chumbo a carbonato de chumbo, a entalpia da reação (ΔH_r), definida como a resultante das entalpias padrão de formação dos produtos menos dos reagentes, tem natureza exotérmica ($\Delta H_r = -236\text{KJ.mol}^{-1}$). Além disso, no mesmo intervalo de temperatura ocorre a decomposição do oxalato de potássio em duas etapas, gerando o óxido simples K_2O (estável até 350°C). Esta reação, por sua vez, tem caráter endotérmico ($\Delta H_r = +493\text{KJ.mol}^{-1}$).

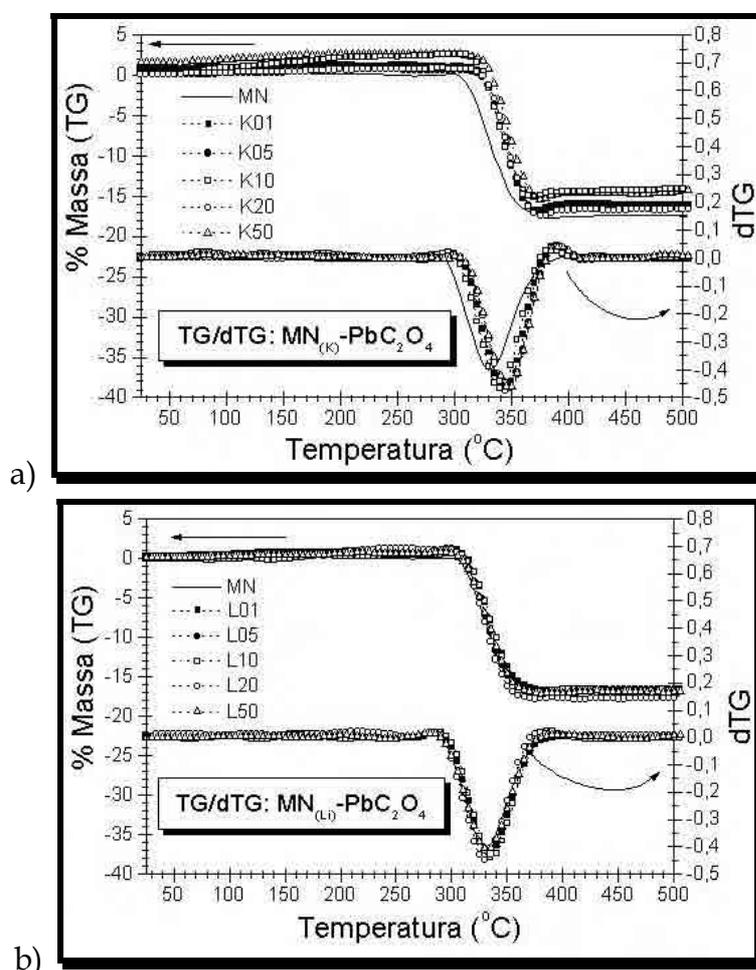


Figura 33: Análise termogravimétrica (TG) e derivada à primeira (dTG) dos coprecipitados $\text{MN-PbC}_2\text{O}_4$ dopados com: a) potássio e b) lítio.

Baseado nisto, e observando a redução da amplitude da transformação exotérmica nas curvas DTA com a adição de potássio, que ocorre aliada à elevação de temperatura de decomposição dos compostos orgânicos no precursor dopado com

potássio, devido à maior estabilidade térmica do carbonato de potássio em relação ao carbonato de chumbo, pôde-se propor o seguinte mecanismo.

O óxido simples K_2O sofre oxidação a K_2O_4 acima de $350^\circ C$, quando da presença de oxigênio, sendo que esta reação é exotérmica ($\Delta H_r = -199 \text{KJ.mol}^{-1}$). Por isso se observa que a transformação endotérmica de decomposição do carbonato de chumbo a óxido de chumbo ($\Delta H_r = +87 \text{KJ.mol}^{-1}$) é alterada com a adição de potássio, paralelo ao ganho de massa nas curvas TG neste intervalo de temperatura. Para o caso do lítio, pode ocorrer também a oxidação do Li_2O a Li_2O_2 neste mesmo intervalo de temperatura ($\Delta H_r = -39 \text{KJ.mol}^{-1}$), entretanto este fenômeno é muito sutil, uma vez que o óxido simples de lítio apresenta menor solubilidade em água para que se dissolva durante a etapa de coprecipitação. Além disso, a reação de oxidação do óxido simples a peróxido é bem menos exotérmica que para a reação de oxidação do óxido de potássio.

Essa ocorrência pode ocorrer, pois duas condições estão sendo satisfeitas: o óxido de potássio é muito solúvel em água e na tem a forma de superóxido como a espécie mais estável. Desta forma, por mais que o retículo cristalino do precursor columbita tenha imposto a forma simples para o óxido de potássio durante a cristalização, no momento em que ocorre a sua dissolução e subsequente coprecipitação na forma de oxalato, durante a decomposição térmica o superóxido pode se formar novamente com oferta de oxigênio.

Sobre a dissolução do óxido de potássio, mais uma observação pode ser ressaltada. Óxidos calcinados em temperaturas muito altas, como $900^\circ C$, tornam-se menos reativos pelo efeito de crescimento de partícula. Baseado nisso, acredita-se que apenas as moléculas da superfície das partículas de MN podem se dissolver durante a etapa de coprecipitação. Portanto, parte do óxido de potássio dissolve-se e é coprecipitado na forma de oxalato de potássio junto com o oxalato de chumbo, quando o oxalato de amônio é adicionado.

Assim, o coprecipitado é uma mistura de oxalatos de chumbo e potássio, com menor quantidade da espécie dopante, apesar da quantidade de oxalato de potássio depender do tipo formado, onde o tipo mais solúvel, $K_2C_2O_4.H_2O$, tem solubilidade 33g/mL . Quando comparados ao oxalato de chumbo, essa solubilidade se torna consideravelmente elevada (Weast, 1981).

Capítulo X: Resultados e Discussão

A dissolução do óxido de lítio, por sua vez, apesar de poder ser considerada ínfima, ocorre, mas é mais suscetível ao tempo decorrido entre a preparação da suspensão e o término da coprecipitação. Por isso não se observam grandes variações nas temperaturas e amplitudes de perda de massa para estas amostras.

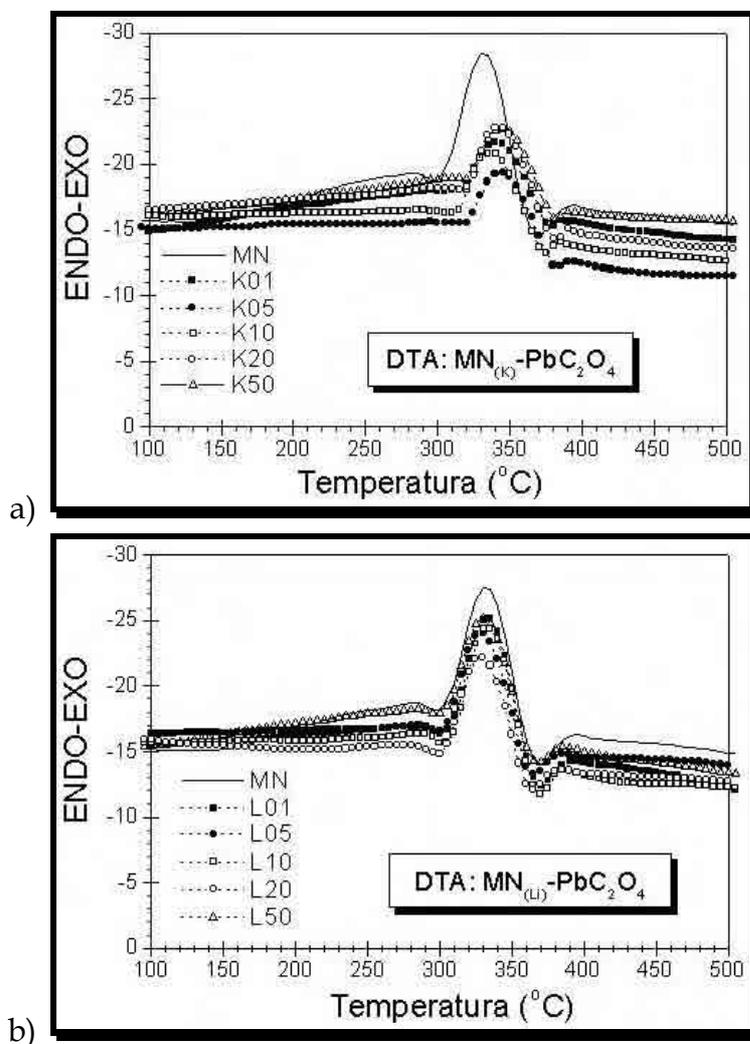


Figura 34: Análise térmica diferencial (DTA) dos coprecipitados MN-PbC₂O₄ dopados com: a) potássio e b) lítio.

Apesar de parecer um complicador a mais, a proposição deste tipo de mecanismo frente à insuficiência de dados para elucidar os fenômenos ocorridos, há fortes indícios de que durante a decomposição dos oxalatos de chumbo e potássio a seus óxidos mais estáveis, o potássio assumira a forma de superóxido até que a imposição do novo retículo cristalino, agora do PMN, imponha novamente ao potássio a forma de óxido simples.

A presença de oxalato de potássio implica em outro fenômeno que vem corroborar esta hipótese. O processo de transformação do oxalato de potássio a seu óxido mais estável não deve produzir automaticamente CO₂ para a formação do carbonato. É possível que ocorra a decomposição do oxalato de potássio, resultando na produção de CO que é queimado na etapa final do processo simultaneamente a reação de redução mencionada.

A queima final de CO é lugar comum para o oxalato de bário e o mecanismo observado para esta decomposição não difere em muito do aqui proposto. Fundamentando, a 400°C e em presença de ar, tem início um processo exotérmico, fruto da combustão do oxalato. O carbonato de bário formado é então decomposto em dois processos simultâneos: a decomposição do carbonato, resultando em BaO e CO₂ (endotérmico) e a queima do CO gerado na decomposição do oxalato de bário (exotérmico). A queima do CO é predominante, resultando em um pico único e exotérmico (Paulik e Paulik, 1981). Além disso, efeitos de metais alcalinos em outros carbonatos também são fartamente encontrados na literatura e podem ajudar a sedimentar a idéia do que está sendo proposto aqui. Por exemplo, a interferência do K₂CO₃ ou Na₂CO₃ no mecanismo de decomposição do carbonato de cálcio marca a ocorrência de um fenômeno muito similar ao da decomposição do carbonato de chumbo.

Desse modo, explica-se porque a influência do potássio nas reações térmicas é mais acentuada. O mecanismo da combustão e o maior grau de decomposição pode ser elucidado pela equação de combustão proposta para o oxalato de potássio, que pode ocorrer na forma mista com o oxalato de chumbo. A equação 10 mostra a formação de carbonato de potássio, o qual possui alta estabilidade térmica e eleva a temperatura de decomposição do MN_(K)-PbC₂O₄ (Wendlant, 1974; Weast, 1981).



X. 6. Análise morfológica durante a decomposição do precursor MN-PbC₂O₄

As partículas de MN e o coprecipitado devem ter um bom contato durante a reação de estado sólido para síntese do PMN. Neste caso, isto parece estar ocorrendo, pois a partícula do precursor columbita apresenta dimensão em torno de 100nm e o coprecipitado MN-PbC₂O₄, 4µm (Fig. 35), mostrando que a relação é íntima, pois as partículas do precursor columbita estão perfeitamente inseridas nos coprecipitados.

Após decomposição a 400°C/2h, o intermediário foi caracterizado por DRX, e MET. A análise por DRX permitiu identificar duas fases presentes, a perovskita Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (ICDD-PDF1: 27-1199) e a pirocloro Pb_{1,38}Nb_{1,71}Mg_{0,29}O_{6,39} (ICDD-PDF1: 37-0071), mas o difratograma apresentou ainda outros picos com intensidades consideráveis e que não puderam ser identificados. No entanto, após análise por microscopia de varredura foram encontradas duas outras morfologias além da cúbica, indicando a coexistência de três morfologias, cúbica, octaédrica e hexagonal. Estas partículas foram associadas aos picos não identificados no difratograma de raios X.

Durante a análise por microscopia de transmissão foi também executada uma análise por emissão de raios X secundária (Fig. 37), referente à imagem da Figura 36.b. Esta análise permitiu estabelecer a relação entre os óxidos do sistema PbO-MgO-Nb₂O₅ para a amostra em geral (Fig. 37.a) e para a partícula selecionada com a forma hexagonal (Fig. 37.b). A razão Pb/Nb no espectro da Figura 37.a é menor do que no espectro da Figura 37.b, o que permitiu verificar que as partículas de forma hexagonal têm uma composição rica em chumbo.

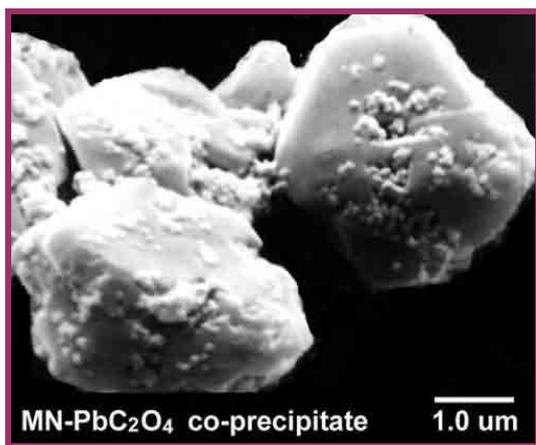
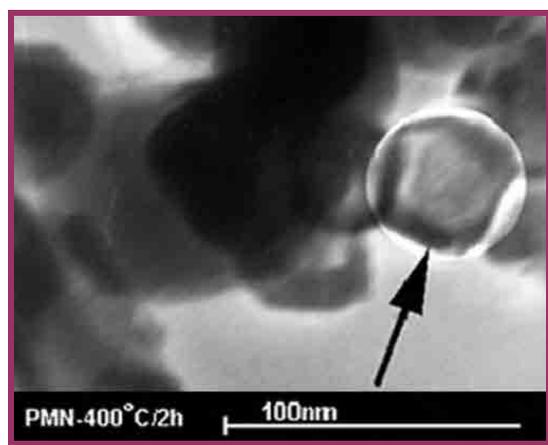
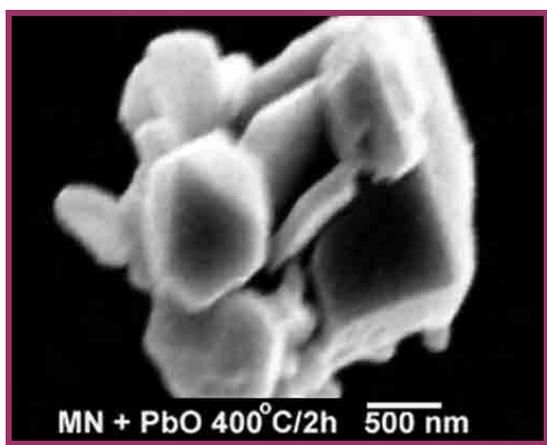


Figura 35: Micrografia eletrônica de varredura para dos coprecipitados MN-PbC₂O₄ para a amostra pura.



a)

b)

Figura 36: Micrografias eletrônicas de: a) varredura e b) transmissão para os coprecipitados MN-PbC₂O₄ da amostra pura, pré-calcinados a 400°C/2h.

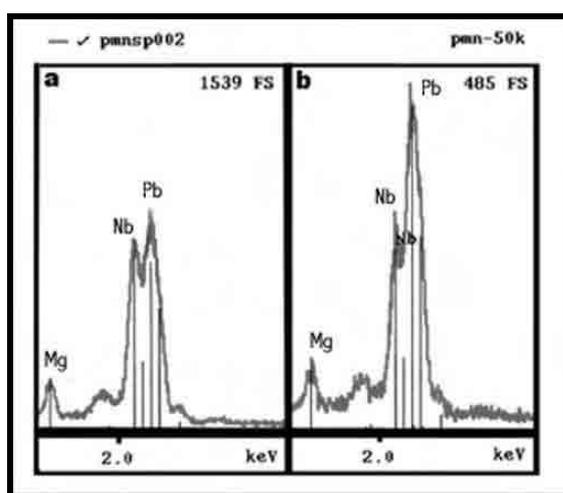


Figura 37: Espectros EDS obtidos para: a) região mostrada na Fig. 36.b, e b) partícula hexagonal selecionada.

Capítulo X: Resultados e Discussão

X. 7. Síntese dos pós de PMN

Dependendo da temperatura ou do tempo de calcinação utilizado, pode-se obter um pó com grande quantidade de fase pirocloro. Esta fase secundária pode surgir de dois modos diferentes no pó cerâmico de PMN preparado pelo método da columbita. Se a condição de calcinação não é a adequada, como tempo muito curto ou temperatura muito baixa, a reação de estado sólido entre o MN e o PbO não se completa e uma certa quantidade de fase pirocloro permanece nos pós. Isto é devido a menor barreira energética para formação desta fase secundária em relação à fase perovskita. Por outro lado, se a condição de calcinação utilizada for muito drástica, como tempo muito longo ou temperatura muito alta, há grande formação de fase pirocloro como fruto da degradação da fase perovskita por perda excessiva de PbO.

Para a síntese de pós a partir de precursores orgânicos, como o método Pechini, a calcinação do pó deve ser feita com uma margem de segurança quanto à perda de PbO, calcinado-os em temperaturas em que a pressão parcial de PbO seja reduzida. Como o sistema não pode ser fechado devido à eliminação dos gases, frutos da decomposição dos precursores, o recurso utilizado para compensar esta perda é a utilização de excesso de chumbo na estequiometria da fase desejada. No entanto, este excesso não deve ser maior do que a quantidade que se espera perder por evaporação, uma vez que a fase PbO na cerâmica final tem um efeito mais deletério para as propriedades dielétricas do que a própria fase pirocloro.

Mesmo utilizando mistura de óxidos ou o método da columbita, os quais permitiram executar a calcinação em sistema fechado, há vários outros problemas a serem considerados. Esses dois métodos têm em comum a presença de fase PbO livre antes do início da calcinação, o qual pode se evaporar em grande intensidade em estágio inicial da calcinação, permanecendo na forma vapor durante todo o processo de calcinação. A reação de estado sólido então se processa com deficiência de chumbo, o que ocasiona a formação de fase pirocloro logo no início da calcinação e, no decorrer do processo, há o crescimento destas partículas de maneira significativa.

Durante o resfriamento, o PbO presente na forma de vapor se condensa sobre as partículas, gerando um pó com três fases presentes: PbO, pirocloro e perovskita. Durante a prensagem dos corpos cerâmicos dificilmente se obtém densidade a verde

adequada, devido ao efeito de aglomeração das partículas provocado pela condensação de PbO e a presença de partículas de pirocloro de elevado tamanho.

Como alternativa, se um excesso de PbO capaz de saturar a câmara vazia do sistema de calcinação fosse adicionado aos pós, a formação da fase pirocloro inicial não ocorreria e o pó estaria livre desta fase parasita. Por outro lado, durante o resfriamento, este mesmo PbO adicional se condensaria sobre as partículas, formando um filme fino sobre elas. Se o excesso de PbO não for eliminado durante a sinterização, tem-se uma cerâmica final com propriedades dielétricas muito pobres.

Logo, a melhor condição é aquela que permite uma alta taxa de difusão no sólido, sem a degradação da fase cujas propriedades são de interesse e para isto, a escolha da condição deve estar bem estabelecida (Chaput et al., 1989). Com base em dados da literatura e análise termogravimétrica é possível se nortear quanto à escolha das temperaturas de calcinação e, principalmente de sinterização das cerâmicas à base de chumbo. A pressão de vapor do PbO a 950°C está em torno de 1mmHg, aumentando para quase 10mmHg a 1050°C e superando os 40mmHg a 1200°C. A partir dessa temperatura, a pressão de vapor aumenta exponencialmente até o PbO se evaporar por completo a 1472°C. Na Figura 38 está representada a variação da pressão de vapor na forma de óxido puro PbO em função da temperatura.

Baseado nas análises termogravimétricas se verificou que não há perda de massa para os pós cerâmicos até temperaturas próximas a 950°C, mas a perda de PbO começa a ocorrer significativamente a partir desta temperatura. Na Figura 39, observa-se estes resultados para os intermediários MN-PbO dopados com potássio (Fig. 39.a) e lítio (Fig. 39.b).

É fácil observar a influência dos dopantes na temperatura de início de perda de massa. Ambos os dopantes atuam favoravelmente na inibição da volatilização de PbO, e mais uma vez, o lítio se apresenta mais efetivo do que o potássio. Para o PMN, o PbO começa a volatilizar a partir de 950°C, mas a adição de potássio eleva gradativamente em função da concentração de dopante até se situar em 1010°C para amostra PK50. Para as amostras dopadas com lítio, o efeito da elevação da temperatura de início de perda de massa é muito mais significativo, atingindo a temperatura de 1050°C para a amostra PL50.

Capítulo X: Resultados e Discussão

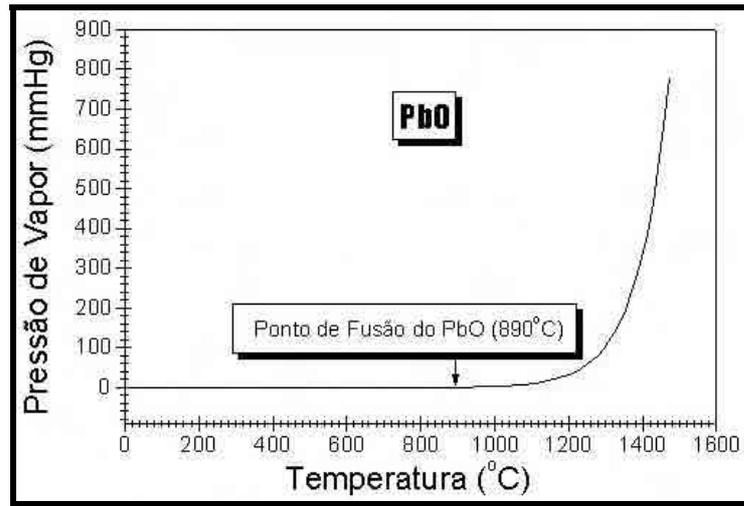


Figura 38: Pressão de vapor do PbO em função da temperatura (Weast, 1981).

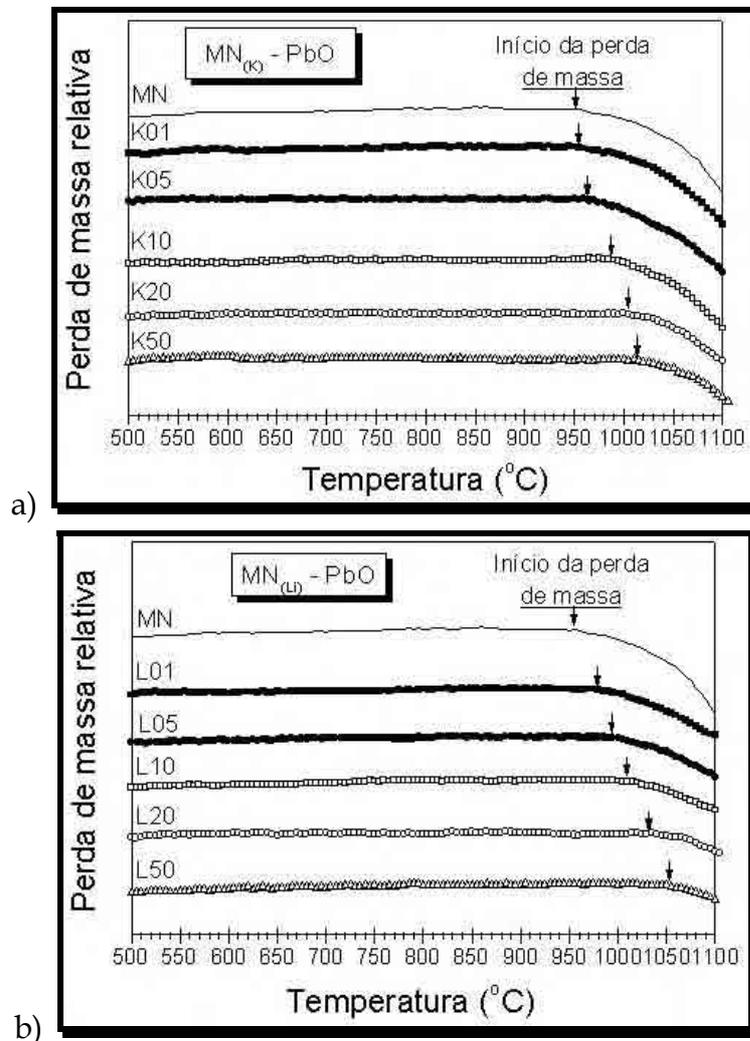


Figura 39: Análise termogravimétrica (TG) para as amostras de precursores MN-PbO : a) dopados com potássio e b) dopados com lítio.

Estes resultados corroboram o efeito verificado para os dopantes na etapa de caracterização dos precursores columbita. O efeito de aglomeração ocorrido nos precursores columbita dopados com lítio parece estar também ocorrendo nos pós de PMN contendo este mesmo dopante, promovendo a sinterização parcial dos pós. Com isso, os poros são prematuramente fechados e impedem a perda excessiva verificada para a amostra PMN.

Baseados nestes resultados escolheu-se a melhor condição de calcinação para os precursores MN-PbO para formação da fase perovskita. A temperatura deve ser inferior a do ponto de fusão da fase PbO (890°C) e permitir que a taxa de difusão no sólido seja a mais elevada possível, uma vez que temperaturas muito baixas como abaixo de 700°C favorecem a formação da fase pirocloro, pois a fase perovskita possui maior energia livre de formação, necessitando temperaturas mais elevadas. Este intervalo pode ser assumido como sendo de 750°C a 850°C, mantendo uma margem de segurança aceitável.

X. 8. Análise morfológica dos pós de PMN

A escolha da temperatura para a calcinação dos precursores levou em conta a diversidade das amostras. A baixas temperaturas, como 750°C, a amostra PMN e as contendo baixas concentrações de potássio não encontrariam energia suficiente para a formação da fase perovskita e, para as amostras dopadas com lítio em alta concentração, o estado de aglomeração dos pós continuaria comprometendo a etapa de conformação e prensagem e posterior densificação da cerâmica. Desse modo, optou-se pela temperatura de 800°C e um tempo de 2 horas. Este tempo de calcinação se ajusta a temperatura escolhida e se fundamenta em estudos prévios e em largo acervo de trabalhos presentes na literatura, constante do levantamento bibliográfico.

Após a calcinação dos precursores, os pós dopados com lítio apresentaram comportamento diferenciado dos pós dopados com potássio, como vem sendo observado nas últimas caracterizações durante o processo de síntese. Durante a análise por TG/DTA, foi verificado um efeito diferenciado para as amostras dopadas com potássio. A causa mais provável é a presença de potássio no coprecipitado de oxalato de chumbo, mesmo em baixas concentrações. Isto acarreta menor taxa de difusão no sólido e promove um estado de aglomeração menos acentuado. Isto pode

Capítulo X: Resultados e Discussão

ser verificado pela redução no valor de área superficial para a amostra PK01 e não para a amostra PL01 (Tabela IX).

As amostras dopadas com potássio apresentam valores menores de área de superfície que a amostra PMN e se verifica uma pequena redução nos valores de A_s em função do dopante. Geralmente, não há crescimento de partículas quando o tratamento térmico é executado abaixo da temperatura de formação de fase líquida PbO e isso pode ser verificado nas micrografias dos pós (Fig. 40).

Tabela IX: Valores de área superficial A_s , eficiência de moagem Ef_m , densidade D e tamanho médio de partícula $\bar{\varnothing}$ calculado por B.E.T. para as amostras de PMN, calcinadas a 800°C por 2 horas.

Amostra	A_s (m ² /g)		Ef_m^\dagger (%)	D^{\ddagger} (g/cm ³)	$\bar{\varnothing}^{\dagger\dagger\dagger}$ (nm)	
	Sem moer A_{s1}	Moído A_{s2}			Sem moer $\bar{\varnothing}_1$	Moído $\bar{\varnothing}_2$
PMN	4	5	25	7,94	190	150
PK01	3	4	30	7,94	250	190
PK05	3	4	30	8,03	250	190
PK10	3	4	30	7,92	250	190
PK20	3	4	30	7,96	250	190
PK50	2	3	50	7,93	380	250
PL01	4	5	25	7,94	190	150
PL05	3	4	30	7,97	250	190
PL10	2	3	50	7,97	380	250
PL20	1	2	100	7,99	750	380
PL50	1	2	100	7,98	750	380

[†]O valor Ef_m é calculado pela equação $Ef_m=100.(A_{s2}-A_{s1})/A_{s1}$.

^{††}A densidade D é calculada pela equação $D=x_{Pe}.d_{Pe}+x_{Py}.d_{Py}$, onde x é a fração molar da fase e d sua densidade calculada pelo método de Rietveld.

^{†††}O valor $\bar{\varnothing}$ é calculado pela equação $\bar{\varnothing}=6.10^3/D.A_s$, considerando a partícula uma esfera perfeita.

Como será visto nos refinamentos das estruturas, o efeito causado pela adição de lítio é função de alterações estruturais da fase perovskita e pirocloro e a redução no valor da área superficial é acompanhado pela redução do valor de microdeformação de rede. O valor de A_{s1} atinge 1 m²/g para a amostra PL50 e é mais acentuado que para a mesma concentração de potássio (PK50), que atinge 2m²/g. Após a moagem, os valores de área de superfície dos pós aumentam, como pode ser observado pelos valores de A_{s2} .

Isso indica que a redução na reatividade superficial dos precursores columbita provocado pela adição de dopantes tem consequência sobre este mesmo parâmetro nos pós de PMN. No entanto, o lítio segue tendo influência mais acentuada que o

potássio. O decréscimo acentuado no valor da área superficial dos pós de PMN dopados com concentrações mais elevadas de dopante também é verificado depois da moagem, indicando que o efeito de redução nos valores da área superficial dos pós não moídos é mais dependente do estado de aglomeração do que do crescimento de partícula.

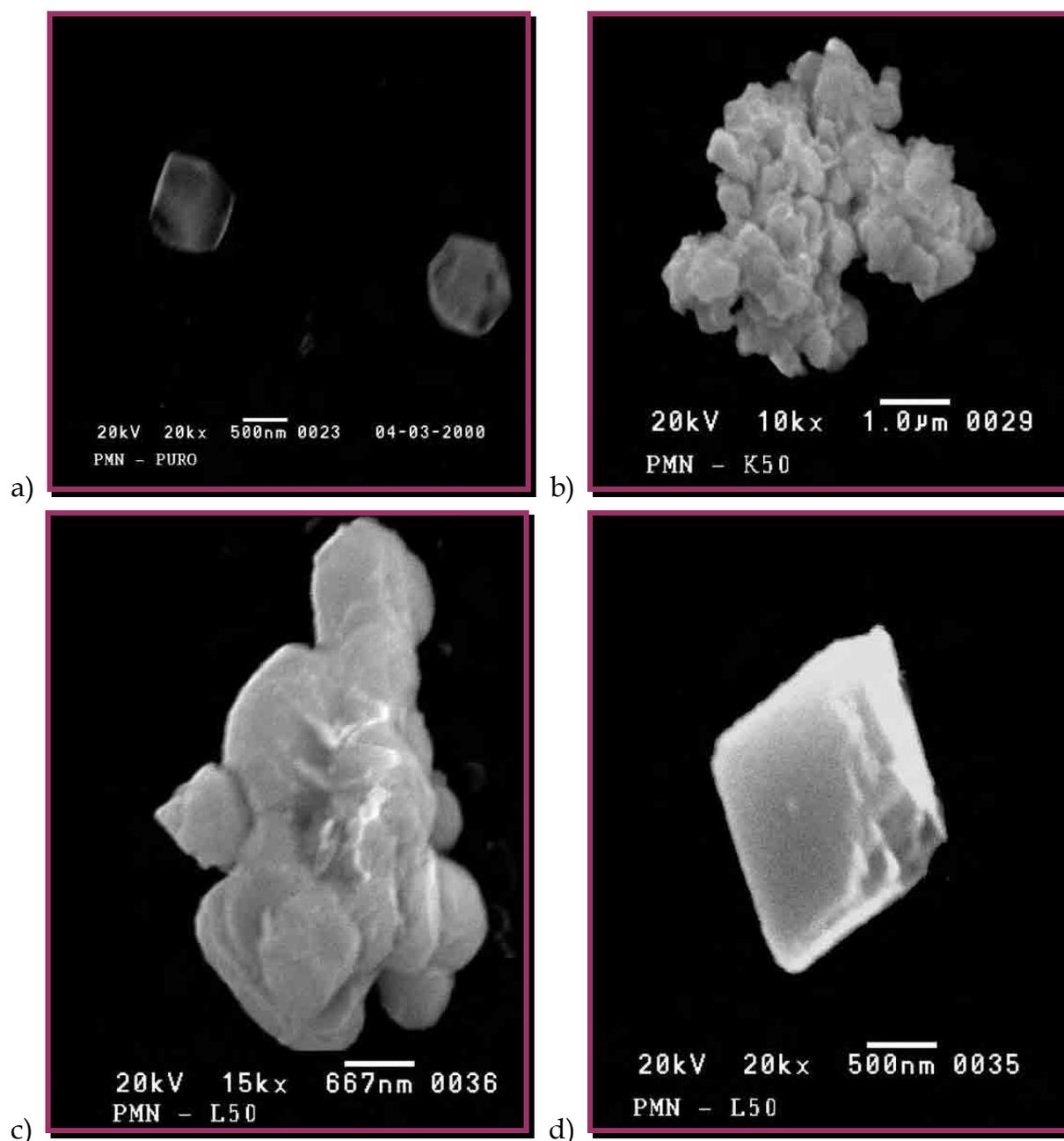


Figura 40: Micrografia eletrônica de varredura para as amostras calcinadas a 800°C por 2 horas: a) PMN, b) PK50, c) PL50 e d) uma partícula romboédrica presente na amostra PL50.

Capítulo X: Resultados e Discussão

O tamanho médio de partícula calculado por B.E.T para cada amostra também pode ser visualizado nesta tabela. Estes valores apresentados, se comparados com os visualizados por MEV (Fig. 40), indicam que o erro provocado pela consideração da partícula esférica está mais acentuado para a amostra pura e dopada com potássio do que para a dopada com lítio, uma vez que as partículas de PMN da amostra PL50 se mostram com formato mais esférico do que as outras. Vale lembrar que as amostras apresentadas nas micrografias são representativas da morfologia dos pós, o que significa que há um intervalo de tamanhos de partícula e aglomerado nos pós.

Para a amostra PMN (Fig. 40.a) se observam partículas com dimensões em torno de $0,5\mu\text{m}$. Com a adição de 5,0% mol de potássio, ocorre a formação de aglomerados de até $4\mu\text{m}$ (Fig. 40.b), indicando que o potássio também provoca a aglomeração das partículas, mas menos acentuadamente do que o lítio (Fig. 40.c), que apresenta um aglomerado de partículas fortemente ligadas (PL50). Observa-se também que as partículas são esféricas, diferente das outras amostras em estudo.

Na micrografia da Figura 40.d observa-se uma partícula romboédrica somente encontrada na amostra PL50. Pelo elevado tamanho desta partícula e seu formato, infere-se que deva se tratar de uma partícula de pirocloro. Apesar de todos os pós estarem expostos a perda de PbO por volatilização, permitindo que a camada superficial de pó dentro do cadinho de calcinação perca mais chumbo que o pó contido na parte mais interna, o crescimento acentuado da partícula de pirocloro deva ser favorecido pelo tamanho de cristalito grande e microdeformação nula.

A característica visual também indica um efeito acentuado para a amostra PL50. Após calcinação, esta amostra apresentou coloração pálida, diferente do tom amarelo intenso dos pós de PMN, apresentando também sinterização parcial durante a calcinação. Além disto, esta amostra também apresentou porcentagem de fase perovskita menor que as outras amostras dopadas com lítio, o que, a despeito do erro experimental, deva ser creditado à presença da fase secundária no precursor columbita desta amostra. Todos estes resultados sobre difração de raios X são mostrados e discutidos no item X. 9., sobre formação de fases dos pós de PMN.

Para o caso das amostras dopadas com potássio, esta morfologia pode ser explicada pela presença de oxalato de potássio no coprecipitado. Primeiro, porque a difusão do potássio na mistura de óxidos tem maior barreira de energia do que para os outros cátions deste sistema devido ao seu elevado raio iônico e o caráter mais

iônico de seu óxido. Depois, pelo tamanho de partícula observado nos precursores columbita com grande concentração de potássio, reduzindo a reatividade desta reação específica, como visto pela elevação das temperaturas de decomposição do precursor $MN-PbC_2O_4$ e $MN-PbO$ durante o estudo térmico. Com isso, observa-se um outro efeito interessante nos pós de PMN dopados com potássio: há um controle do crescimento de partícula e uma homogeneidade de seus tamanhos.

X. 9. Formação de fases nos pós de PMN

Os resultados da análise por difração de raios X permitiram identificar as fases cristalinas presentes nos pós dos sistemas estudados. Foram também calculados os tamanhos médios de cristalito e as microdeformações de rede, causadas pela adição dos dopantes, utilizando-se o método de Rietveld. As condições de coleta e o padrão utilizado foram os mesmos do precursor columbita. Na Tabela X constam os valores iniciais das posições atômicas dos átomos e dos parâmetros de rede da estrutura cristalina das fases perovskita e pirocloro, únicas fases presentes nos pós de PMN.

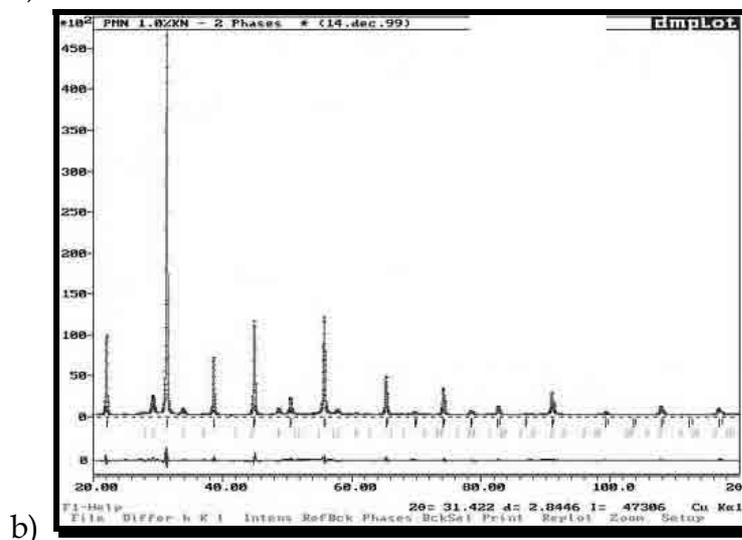
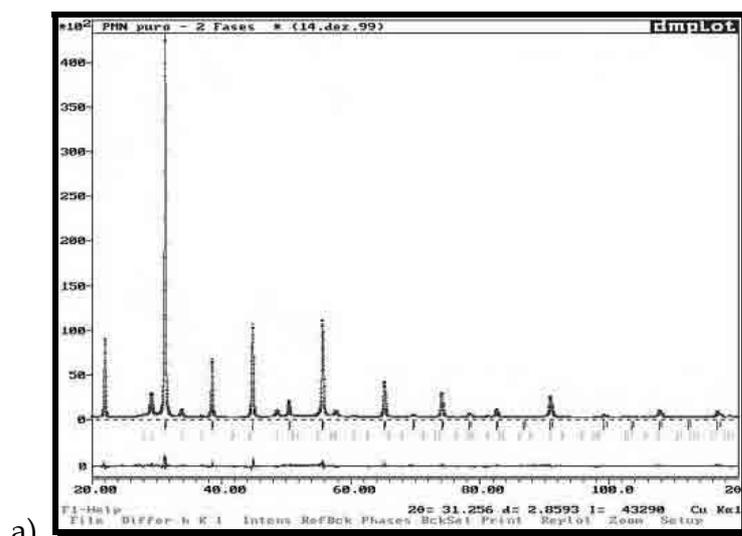
Tabela X: Parâmetros iniciais da estrutura cristalina das fases perovskita (Verbare et al., 1992) e pirocloro (Wakiya et al., 1993) presentes nas amostras de PMN.

Fase	Átomo	Nox	x	y	z	So
PEROVSKITA ICSD: 72226 ($PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$) G. E.: Pm-3m Z = 1 a(Å)=4,044(1); V(Å ³)=66,1	Pb	+II	0,0127(1)	0,0127 (1)	1/4	0,04167
	Mg	+II	0,523(2)	1/2	1/2	0,05556
	Nb	+V	0,523(2)	1/2	1/2	0,11111
	O	-II	0,54(0)	1/2	0	0,25000
PIROCLORO ICSD: 74328 ($Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$) G. E. : Fd-3mZ Z = 8 a(Å)=10,603(0); V(Å ³)=1192,0	Pb	+II	1/2	1/2	1/2	0,93000
	Mg	+II	0	0	0	0,12000
	Nb	+V	0	0	0	0,88000
	O ₁	-II	0,3175(5)	1/8	1/8	1,00000
	O ₂	-II	3/8	3/8	3/8	0,50000

Os gráficos de Rietveld para a amostra PMN e as dopadas com potássio estão na Figura 41. O baixo número de picos é característico de estruturas de alta simetria, como o sistema cúbico, o que também é verificado para as amostras dopadas com lítio (Fig. 42). O perfil do resíduo apresenta pouca diferença para os picos mais intensos e os valores do índice R_p indicam que os modelos de estrutura são

Capítulo X: Resultados e Discussão

satisfatórios (Tabela XI). Observa-se nesta Tabela que não há variação significativa na quantidade de fase perovskita entre as amostras estudadas, mas analisando a Tabela XII pode-se observar o efeito da adição dos dopantes em ambas as fases. Os índices R_p , R_{WP} parecem estar em função da concentração, indicando que a adição do lítio afeta a estrutura das fases e provoca um desvio em relação ao modelo adotado.



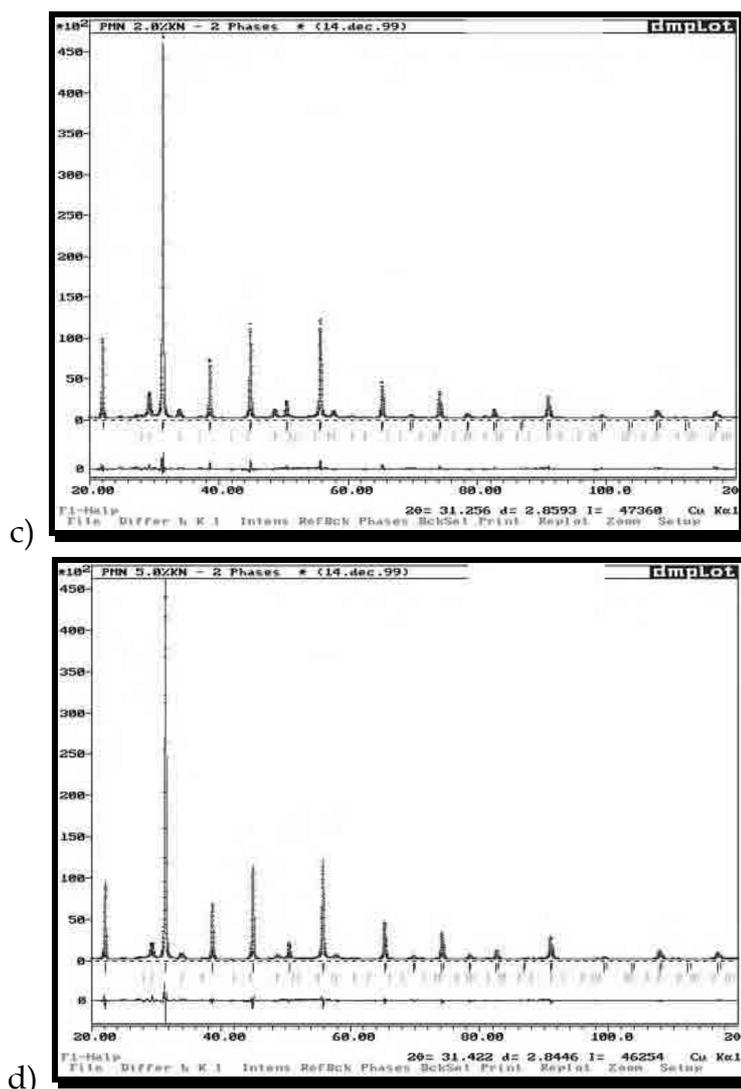


Figura 41: Difratoogramas de raios-X para as amostras calcinadas a 800°C por 2 horas: a) PMN, b) PK10, c) PK20 e d) PK50.

A variação dos parâmetros calculados para a fase perovskita permite observar que o tamanho médio de cristalito ϕ_m aumenta com a concentração de dopante, enquanto que a deformação na rede χ_n diminui. Este comportamento já tinha sido verificado para os precursores columbita e se repete para os pós de PMN. O volume da cela unitária varia dentro do desvio padrão, exceto para a amostra PMN e PK50. Apenas a amostra PK20 tem valores de ϕ_m e χ_n acima do esperado.

A variação no volume da cela para a fase pirocloro parece não seguir um comportamento coerente com a variação da concentração de dopante e os valores de ϕ_m e χ_n também não seguem este tipo de comportamento. Num primeiro momento, esses resultados parecem estar desconexos, mas isto está associado à substituição do

Capítulo X: Resultados e Discussão

chumbo pelo potássio. Para amostras com menor valor de ϕ_m na fase pirocloro, o que também está associado ao menor volume de cela, há também uma correspondência nos parâmetros da fase perovskita. Para estas amostras (PK10 e PK50), o valor de χ_n para a fase perovskita é menor, indicando que o potássio está deslocado para a fase perovskita. Isto parece favorecer a formação desta fase, verificada pelo aumento em sua quantidade na AQF.

Tabela XI: Índices de refinamento e análise quantitativa de fases obtidas pelo método de Rietveld para as amostras de PMN calcinadas a 800°C por 2 horas.

Amostra	R _B	R _{WP} (%)	R _{exp}	S	%Pe (molar)
PMN	6.23	8.80	4.03	2.18	96 ± 1
PK01	6.12	8.62	4.03	2.13	95 ± 1
PK05	6.42	8.93	4.12	2.16	95 ± 1
PK10	6.42	9.05	4.08	2.21	96 ± 1
PK20	6.42	9.06	4.01	2.25	95 ± 1
PK50	6.83	9.47	4.17	2.26	96 ± 1
PL01	6.22	8.71	4.09	2.12	96 ± 1
PL05	6.53	9.07	4.11	2.20	96 ± 1
PL10	6.73	9.14	3.34	2.73	96 ± 1
PL20	7.23	9.70	4.07	2.38	96 ± 1
PL50	7.64	10.26	4.17	2.45	95 ± 1

Tabela XII: Volume de cela unitária V_c, tamanho médio de cristalito ϕ_m e microdeformação de rede χ_n para as amostras de PMN calcinadas a 800°C por 2 horas.

Amostra	Fase Perovskita			Fase Pirocloro		
	V _c (Å ³)	ϕ_m e (Å)	χ_n (%)	V (Å ³)	ϕ_m (Å)	χ_n (%)
PMN	66.179(7)	1450	0.04	1190.4(4)	290	0.25
PK01	66.160(7)	1540	0.03	1190.1(3)	300	0.30
PK05	66.166(7)	1580	0.03	1189.9(4)	310	0.27
PK10	66.163(6)	1770	0.01	1188.9(5)	280	0.29
PK20	66.162(7)	1980	0.03	1189.3(4)	320	0.29
PK50	66.183(7)	1930	0.01	1183.1(7)	200	0.40
PL01	66.183(8)	1350	0.04	1190.4(4)	300	0.24
PL05	66.180(6)	2190	0.02	1187.9(5)	300	0.25
PL10	66.180(7)	2300	0	1188.3(4)	300	0.24
PL20	66.198(5)	3230	0	1187.2(4)	360	0.20
PL50	66.197(5)	5180	0	1190.1(2)	710	0

Esta oscilação é facilmente compreendida se nos reportarmos à etapa de coprecipitação (item IX. 2. d). Durante a preparação dos coprecipitados, a suspensão MN/PbNO₃ permanece um tempo determinado (5 min) sob agitação e aquecimento para que haja homogeneização. Em seguida, inicia-se a etapa de adição da solução diluída de oxalato de amônio para precipitação do oxalato de chumbo, demandando um certo tempo (~10min) até que toda a solução seja adicionada de forma lenta. Como a preparação se deu em grupo de duas amostras (PMN e PK01, PK05 e PK10, PK20 e PK50), enquanto se executava a coprecipitação das amostras PMN, PK05 e PK20, as amostras PK01, PK10 e PK50 permaneceram nestas condições por mais tempo, permitindo a dissolução de maior quantidade de óxido de potássio, que posteriormente foi coprecipitado na forma de oxalato. Mas, de um modo geral a introdução do potássio acarreta aumento nos valores de χ_n para a fase pirocloro, verificado pelo valor de 0,40% para a amostra PK50.

A variação nos valores de ϕ_m e χ_n indica que o lítio possui efeito mais acentuado sobre esses parâmetros do que o potássio. Para as amostras com concentração acima de 1,0mol% de lítio ocorre o desaparecimento de qualquer microdeformação, mas para nenhuma amostra do sistema dopado com potássio observou-se esse efeito. Em conseqüência, os valores de ϕ_m aumentam acentuadamente com a concentração de lítio, culminado num valor muito alto para a amostra PL50 (5181Å). Esse valor é 150% maior do que o maior valor apresentado para as amostras dopadas com potássio. Assume-se que o lítio (0,76Å) substitui o magnésio (0,72Å) devido ao tamanho proporcional e a estequiometria utilizada e isso é verificado pelo aumento do volume da cela unitária com a concentração de dopante para a fase perovskita (Kittel, 1986).

O aumento verificado no valor de ϕ_m é muito menos acentuado do que o observado nos precursores columbita, pois o PMN já possui um valor intrínseco maior que o MN (~3X). Em conseqüência, a redução nos valores de χ_n também é menor, uma vez que o cristal de PMN puro já possui um valor reduzido.

A presença de lítio não parece afetar a fase pirocloro da mesma forma que a presença de potássio. A partir de 2,0mol% de lítio, há uma redução nos valores de χ_n e um aumento para os valores de ϕ_m . A amostra PL50 mostra a tendência desse efeito, apresentando um cristalito com o dobro do tamanho daquele observado para amostras com baixas concentrações e microdeformação nula.

Capítulo X: Resultados e Discussão

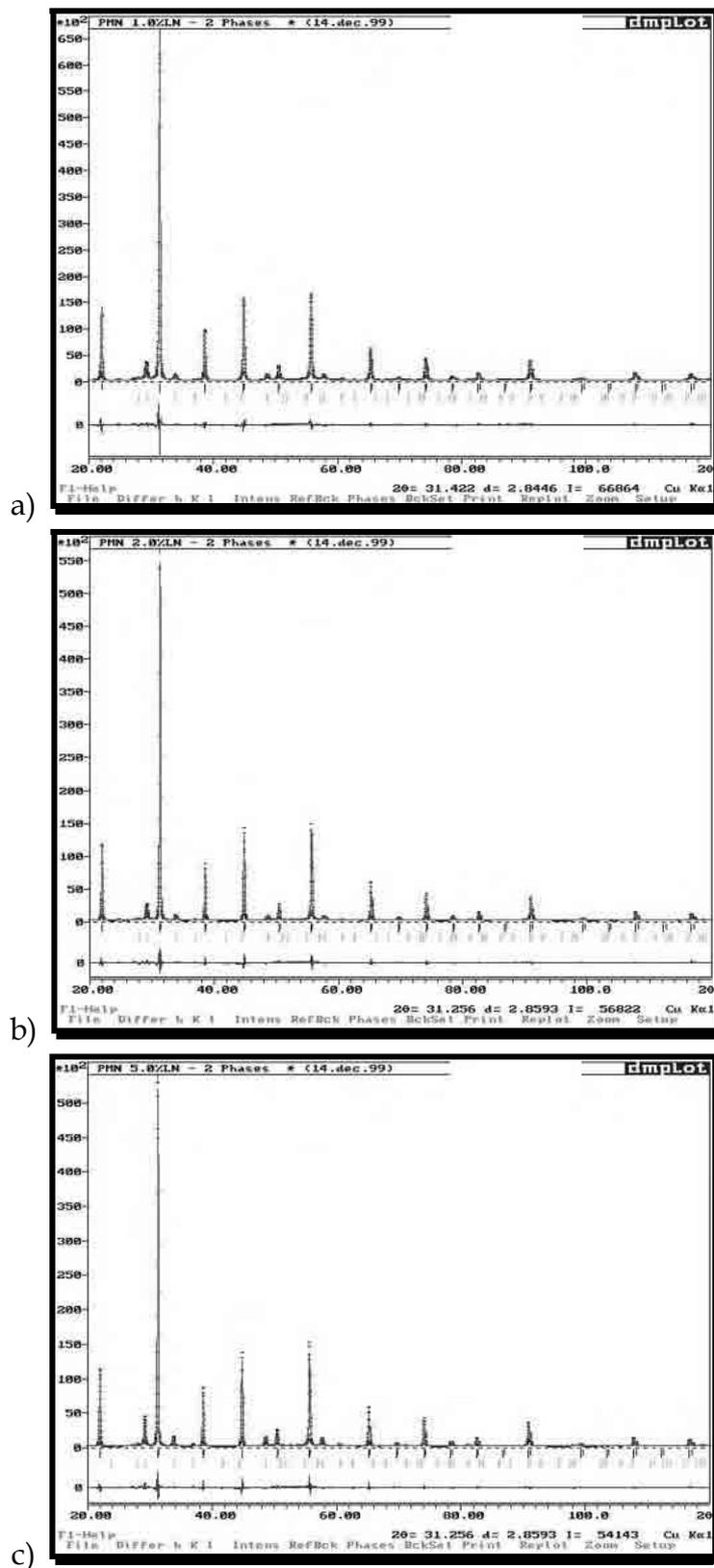


Figura 42: Difratogramas de raios-X para as amostras calcinadas a 800°C por 2 horas: a) PL01, b) PL05, c) PL10, d) PL20 e e) PL50.

A presença de potássio no coprecipitado de oxalato eleva os valores de χ_n para a fase pirocloro e inibe seu crescimento durante a calcinação da cerâmica. Por outro lado, a sua presença no retículo da fase columbita atua de forma inversa, além de outras desvantagens, como crescimento de partícula, oscilação em função da concentração de dopante e acarreta dificuldades durante a etapa de coprecipitação devido à sua dissolução. Estes resultados levaram a alterações no processo de síntese dos pós de PMN, como será visto mais adiante (item X.14).

O aumento nos valores de ϕ_m causado pela adição de lítio pode ter relação direta com a taxa de densificação da cerâmica e, conseqüentemente, com o valor de K em função do aumento da densidade. No entanto, o elevado grau de aglomeração associado a este dopante afeta negativamente durante a preparação dos pós, dificultando a etapa de conformação e prensagem dos pós.

X. 10. Estudo dilatométrico das cerâmicas PMN

Nesta etapa, os pós de PMN foram conformados na forma de pastilhas e levados à prensagem isostática. As amostras foram então analisadas por dilatométrica para verificação do efeito dos dopantes na retração linear e taxa de retração da cerâmica em atmosfera estática de O₂. O processamento executado nesta etapa é denominado P1, uma vez que ao longo deste trabalho outros processamentos foram executados visando melhorar as propriedades da cerâmica.

Observa-se uma ligeira expansão volumétrica para todas as amostras a partir de 200°C até o início da retração, a qual se processa entre 600 e 1000°C (Fig. 43). Esta expansão inicial pode estar associada ao efeito de dilatação térmica que ocorre antes da temperatura de início do transporte de massa. Entre 500°C e 600°C pode ainda ocorrer expansão como função da formação de fase pirocloro, que tem densidade menor ($D_{Py}=7,3\text{g/cm}^3$) do que a fase perovskita ($D_{Pe}=8,2\text{g/cm}^3$). Apesar de sutil, a expansão tem amplitude menor para as amostras PK10-P1 e PK50-P1 (Fig. 43.a) que possuem menor quantidade de fase pirocloro.

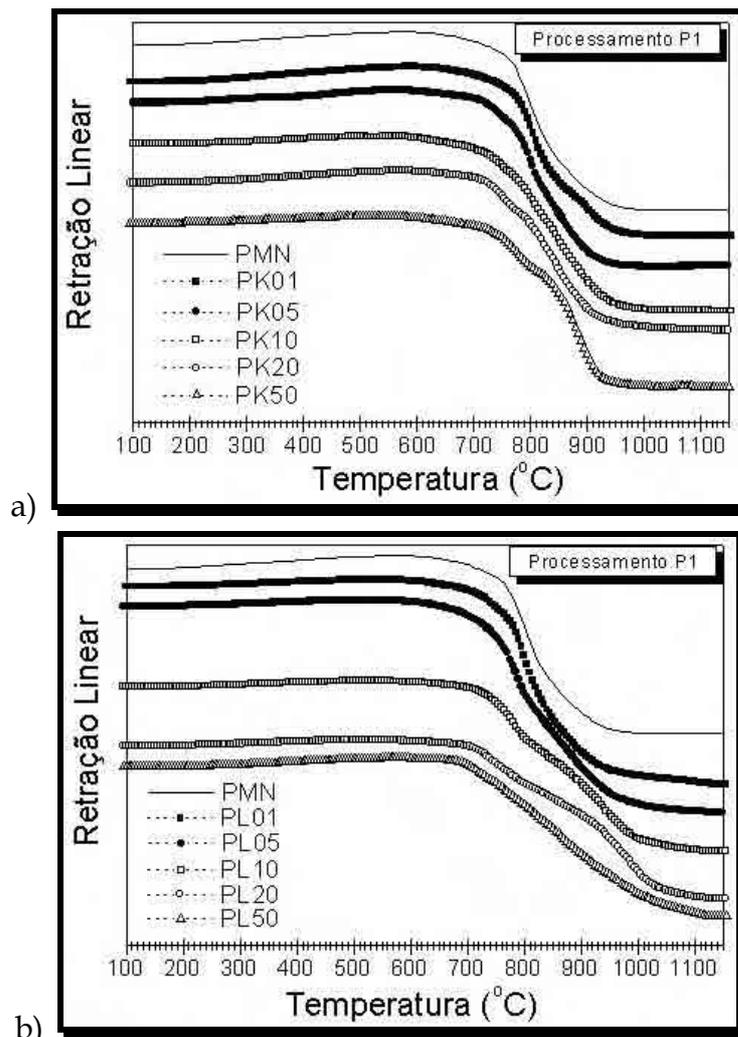


Figura 43: Retração linear das cerâmicas PMN obtidas pelo processamento P1, para as amostras dopadas com: a) potássio e b) lítio.

O aumento da quantidade de aglomerados nos pós em função da quantidade de dopante pode ser verificado pela análise da taxa de retração (Fig. 44). O intervalo de temperatura de retração das amostras dopadas com potássio (Fig. 44.a) não sofre alongamento em função da concentração de dopante, diferindo das amostras dopadas com lítio (Fig. 44.b).

Para as amostras dopadas com potássio há 3 possíveis transformações ocorrendo. A transformação 1 é associada à sinterização entre as partículas nos aglomerados, que ocorre em temperaturas menores que a sinterização dos aglomerados (transformação 2). Nota-se que a temperatura da transformação 1 se eleva muito pouco com o aumento na concentração de potássio, mas a taxa de retração desta transformação aumenta sensivelmente. O maior caráter iônico das

ligações K-O em relação às outras ligações M-O deste sistema pode ser a causa para a elevação da temperatura, pois um sólido de maior caráter iônico tem difusividade menor, devido à maior força de atração entre os íons.

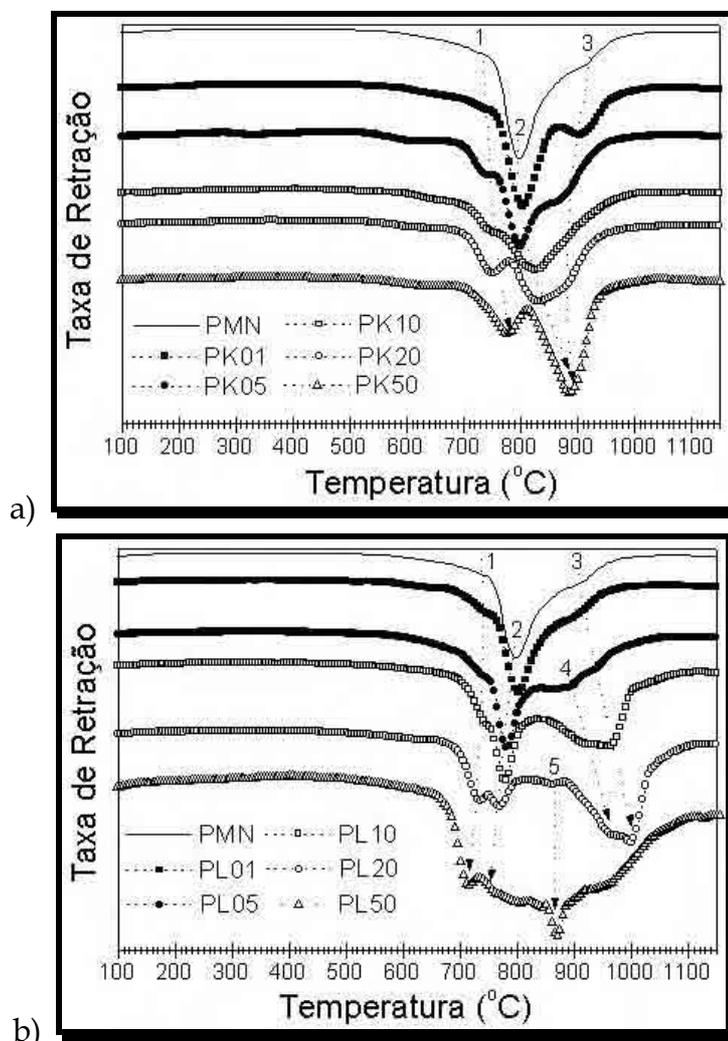


Figura 44: Taxa de retração das cerâmicas PMN obtidas pelo processamento P1, para as amostras dopadas com: a) potássio e b) lítio.

As transformações 2 e 3 devem ser analisadas conjuntamente, uma vez que se sobrepõem para altas concentrações de potássio. A sinterização dos aglomerados acarreta a formação de poros na cerâmica, que são eliminados em temperaturas superiores (transformação 3). Esta transformação pode também ser associada à formação de fase líquida simplesmente, o que acarreta retração da cerâmica. À medida que aumenta a concentração de dopante, a temperatura de sinterização dos aglomerados é muito maior do que a transformação 1, resultando em uma diferença

Capítulo X: Resultados e Discussão

de temperatura de 100°C entre estas duas transformações, sendo que a amostra pura tem uma diferença de temperatura de 50°C.

O entendimento deste fenômeno deve ser feito de maneira global, pois à medida que a taxa de retração provocada pela sinterização dos aglomerados diminui, a taxa de retração provocada pela eliminação de poros ou formação de fase líquida aumenta. A temperatura destas transformações é função da concentração de dopante e culmina em uma única transformação entre 880°C e 890°C.

A explicação para isto é que possivelmente a adição de potássio provoca a saída de chumbo de seu sítio na estrutura perovskita, migrando para o contorno de grão na forma de PbO. Como o ponto de fusão do PbO é 890°C, isto explica a presença de maior quantidade de aglomerados nos pós com o aumento da concentração de dopante e a redução da temperatura de eliminação de poros ou da retração provocada por efeito de fase líquida. Qualquer que seja o fenômeno que esteja ocorrendo para as amostras dopadas com potássio, o efeito provocado pela fase líquida favorece a retração. Assim, para a amostra PK50-P1, a sinterização ocorre em dois estágios: a sinterização das partículas nos aglomerados e a sinterização por fase líquida destes aglomerados.

Para as amostras dopadas com lítio é observada a ocorrência de um fenômeno diferente daquele observado para as amostras dopadas com potássio. As transformações 1, 2 e 3 se referem às mesmas apresentadas anteriormente, mas em direção inversa com relação à temperatura. A causa para este fenômeno está na natureza química das ligações Li-O, que possuem caráter muito mais covalente e permite uma maior mobilidade no sólido. Com isso, a temperatura de sinterização das partículas dentro dos aglomerados diminui e a taxa de retração aumenta, uma vez que a formação de aglomerados nos pós contendo lítio é muito maior do que nos pós contendo potássio. Isto explica porque a taxa de retração na primeira transformação para a amostra PL50-P1 é maior do que para a amostra PK50-P1.

Enquanto que as transformações 1 e 2 têm praticamente a mesma taxa de retração, a temperatura da transformação 3 aumenta em função do dopante a partir de 2,0mol% de lítio. Isto está associado à maior dificuldade de eliminação de poros na cerâmica. Sabe-se que quanto maior o poro, mais difícil será sua eliminação, assim, este fenômeno de elevação de temperatura deve estar ligado à presença de aglomerados grandes que geram poros maiores na cerâmica. Isto acarreta uma maior

dificuldade de sinterização entre os grãos. A maior taxa de retração associada à eliminação de poros reforça esta hipótese, pois maior volume de poros resulta em maior retração à medida que são eliminados.

No entanto, há duas transformações adicionais para as amostras dopadas com lítio, as transformações 4 e 5. A transformação 4 é associada à eliminação de um tipo diferente de poro. Os poros dos aglomerados provenientes dos pós com alta concentração de lítio são eliminados de modo diferente daqueles formados pelas partículas monodispersas. Em temperatura menor, ocorre a eliminação dos poros formados nos aglomerados provenientes do pó e em temperatura maior, os poros formados entre as partículas monodispersas. A taxa de retração relativa à eliminação de poros aumenta à medida que ocorre a elevação de temperatura para esta transformação, aliada ao aumento na taxa de retração da transformação 1. Isto mostra a relação direta entre a quantidade de aglomerados nos pós e o volume de poros na cerâmica. Já a transformação 5 é associada simplesmente à formação de fase líquida (870°C), já que ocorre em temperatura próxima a do ponto de fusão do PbO.

Na Tabela XIII estão os dados obtidos pela integral das curvas de taxa de retração da Figura 44. A temperatura de sinterização dos aglomerados (pico mais intenso) aumenta a partir de 1,0mol% de potássio, enquanto a taxa de retração para esta transformação decresce até 2,0mol%. Para 5,0mol% de potássio, a taxa de retração aumenta, devido à sobreposição das transformações 2 e 3.

Tabela XIII: Dados da integral das curvas de taxa de retração das cerâmicas PMN obtidas pelo processamento P1.

Amostra	Temperatura do pico mais intenso (°C)	Taxa de retração do pico mais intenso	Intervalo de temperatura (°C)
PMN-P1	800	1,6	75
PK01-P1	800	1,5	75
PK05-P1	800	1,4	115
PK10-P1	825	1,0	145
PK20-P1	830	1,0	175
PK50-P1	880	1,4	80
PL01-P1	800	1,7	75
PL05-P1	780	1,5	75
PL10-P1	780	0,9	75
PL20-P1	1000	0,7	300
PL50-P1	870	0,6	305

Capítulo X: Resultados e Discussão

Os valores encontrados indicam que ocorre um aumento com a concentração de dopante somente até 2,0mol% de potássio, devido à maior superposição entre as transformações 2 e 3. Para a amostra PK50-P1, a superposição se dá em maior grau e a primeira transformação está bem delimitada em relação à segunda. Isso ocorre devido a maior diferença de temperatura entre as transformações 1 e 2 nesta amostra.

Para as amostras dopadas com lítio, a temperatura de máxima taxa de retração diminui para as amostras menos concentradas, deslocando-se para 1000°C na concentração em que a transformação 3 suplanta a transformação 2. Em seguida, volta ao patamar de 870°C, movida pelo fenômeno da transformação 5. A taxa de retração da transformação de maior taxa diminui continuamente, indicando que à medida que a concentração de dopante aumenta a densificação da cerâmica se processa em maior número de estágios, com taxas de retração significativas. A superposição das transformações nas amostras PL20-P1 e PL50-P1 resulta em um intervalo de 300°C entre o início da primeira e o final da última.

X. 11. Influência dos dopantes na microestrutura das cerâmicas PMN

A microestrutura da cerâmica PMN é muito dependente do processamento executado para conformação e prensagem das pastilhas, bem como das condições de sinterização. Neste trabalho, buscou-se obter uma cerâmica densa por ser crucial para realização das medidas elétricas e correlação da influência dos dopantes na microestrutura e propriedades dielétricas da cerâmica. Em primeiro momento, será abordado como cada tipo de dopante atua no processo de densificação e perda de massa para que possam ser determinadas mais à frente quais as conseqüências nas propriedades dielétricas finais da cerâmica.

Através do estudo dilatométrico, pode-se determinar que a melhor temperatura para sinterizar as amostras é 1100°C por um tempo que não permita grande perda de PbO por volatilização. O tempo escolhido como adequado é de 1 hora com razão de aquecimento de 5°C/min. Os valores de perda de massa e densidade das pastilhas à verde (antes de sinterizar) e sinterizadas por este processamento (P1) estão contidos na Tabela XIV.

Para as cerâmicas dopadas com potássio, os valores de densidade a verde oscilam em função da concentração, no entanto, os valores de densidade das pastilhas sinterizadas indicam que o dopante auxilia a densificação da cerâmica

PMN. Os valores de perda de massa aumentam até 0,5mol% e depois decrescem. A princípio, o dopante aumenta a perda de massa, possivelmente por causa da substituição do chumbo pelo potássio, provocando a liberação de PbO no contorno de grão e assim, tendo maior liberdade para volatilizar-se. A partir de 1,0mol% de dopante, a redução da perda de massa observada coincide com o aumento da densidade da cerâmica, o qual pode ser a causa desse fenômeno, uma vez que uma cerâmica mais densa dificulta a perda de PbO por volatilização. A amostra PK50-P1 é a mais densa dentre as amostras deste sistema utilizando o processamento P1 e este resultado é imputado ao fenômeno de sinterização por fase líquida, já que a quantidade de PbO segregada no contorno de grão para esta amostra é muito maior em função da substituição do chumbo pelo potássio.

Os valores de densidade à verde para as amostras dopadas com lítio diminuem gradativamente em função do aumento da concentração de dopante, apesar dessa variação ser pequena. No entanto, os valores de densidade das pastilhas sinterizada oscilam em função da concentração e os valores de perda de massa diminuem continuamente, indicando que o dopante diminui a perda de massa.

Tabela XIV: Valores de densidade e perda de massa para amostras de PMN obtidas pelo processamento P1.

Amostra	Densidade a Verde (g/cm ³)	Densidade Sinterizada (g/cm ³)	Perda de Massa (%)
PMN-P1	4,9 (60%)*	7,65 (93%)*	3,11
PK01-P1	4,7	7,65	3,42
PK05-P1	4,7	7,65	3,68
PK10-P1	4,8	7,66	3,39
PK20-P1	4,8	7,69	3,27
PK50-P1	4,7	7,77	3,14
PL01-P1	4,9	7,64	3,09
PL05-P1	4,9	7,62	2,83
PL10-P1	4,8	7,69	2,34
PL20-P1	4,7	7,77	2,13
PL50-P1	4,7	7,58	1,65

* Relativo à densidade teórica do PMN puro (8,187g/cm³).

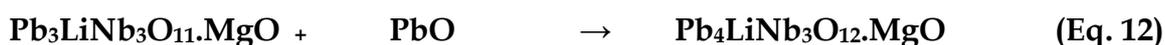
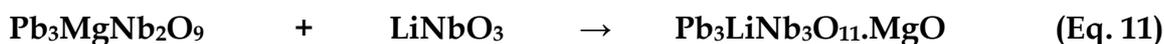
A estrutura perovskita do tipo A (B', B'')O₃ tem dois tipos de subcelas na estrutura, AB'O₃ e AB''O₃. Assume-se que a subcela AB'O₃ contém o cátion ferroelectricamente inativo, resultando em PbMgO₃, com carga residual de -2,

Capítulo X: Resultados e Discussão

enquanto que a subcela $AB''O_3$ contém o cátion ferroelectricamente ativo, $PbNbO_3$, com carga residual de +1, assumindo-se que as valências nominais dos íons envolvidos neste sistema são: $Pb = +2$, $Mg = +2$, $Nb = +5$ e $O = -2$.

Para o balanço de cargas se tem que tomar duas subcelas $PbNbO_3$ para cada subcela $PbMgO_3$, resultando em uma estequiometria dada pela fórmula mínima $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Assumindo que o lítio substitui o magnésio em seu sítio, uma vez que o nióbio está sendo adicionado em excesso molar, equivalente à quantidade de lítio, e que os raios iônicos do lítio (0,76Å) e do magnésio (0,72Å) são mais próximos entre si do que entre o do lítio e do nióbio (0,64Å), ocorreria a formação da subcela $PbLiO_3$, que teria carga residual -3, assumindo $Li = +1$. Logo, a combinação das subcelas $PbNbO_3$ e $PbLiO_3$ resultaria na fórmula mínima $Pb(Li_{1/4}Nb_{3/4})O_3$. Apesar de não haver indícios de que em condições normais esta fase seja estável e estudos ainda em andamento sobre a formação de fases no sistema $Pb-Li-Nb-O$ indicam que há a formação de uma fase com estrutura pirocloro, com razão Pb/Nb entre 1,3 e 1,5. Apesar do fato de que dificilmente esta estrutura perovskita se forme em condições normais, pois a existência de perovskitas tipo $A(B'_{1/4}B''_{3/4})O_3$ são muito raras (ITOH), o raciocínio aqui desenvolvido pode ser ainda válido por se tratar de uma dissolução do tipo $A(B'_{1/4}B''_{3/4})O_3$ em uma matriz do tipo $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$. Além disso, a suposição desta estrutura na matriz PMN auxilia na compreensão do mecanismo de dopagem do PMN com lítio.

Assim, comparando a estequiometria expandida das duas fases pode-se melhor visualizar o raciocínio desenvolvido, uma vez que o PMN é $Pb_3MgNb_2O_9$ e o teórico PLN seria $Pb_4LiNb_3O_{12}$. Segundo a Eq. 11, à medida que se adiciona lítio ao PMN, aumenta a demanda de PbO para a formação da fase PLN (Eq. 12), dificultando a decomposição da fase perovskita por volatilização de PbO .



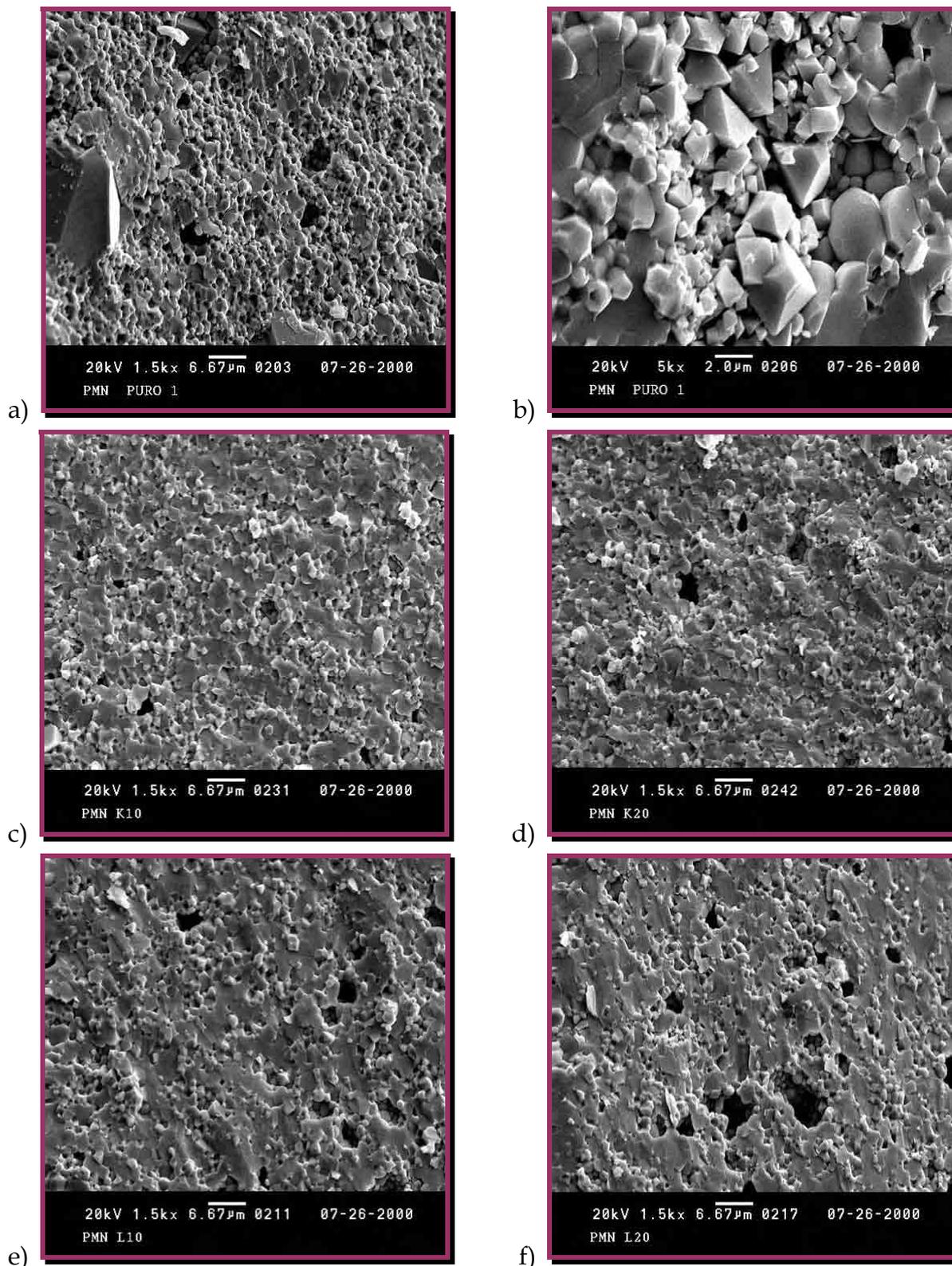


Figura 45: Micrografia eletrônica de varredura das fraturas das amostras: a) e b) PMN-P1, c) PK10-P1, d) PK20-P1, e) PL10-P1 e f) PL20-P1.

Capítulo X: Resultados e Discussão

O aspecto geral da microestrutura para a amostra PMN-P1 e as dopadas com 1 e 2mol% de dopantes pode ser visto na Figura 45, onde se observa que há grande quantidade de poros nas cerâmicas. Na micrografia 45.b se observa um aumento maior focalizando um poro contendo várias partículas de pirocloro. Este tipo de ocorrência não é frequentemente verificado para as amostras dopadas nas concentrações mais altas de nenhum dopante. A presença de grande quantidade de pequenos poros, verificada na amostra pura, e menos acentuada para as amostras dopadas com potássio e ainda mais para as dopadas com lítio, e dentre estas com maior grau de redução para a amostra mais concentrada. Com o aumento da concentração de potássio para 2mol%, pode se observar aumento no tamanho dos poros, efeito verificado a partir de 1mol% de lítio.

Estes resultados parecem corroborar parte dos resultados obtidos pela análise dilatométrica e pelos valores densidade e perda de massa, principalmente o efeito de aumento de poros nas cerâmicas dopadas com lítio em função do aumento nos tamanhos de grãos. As fraturas intragranulares em grãos adjacentes a partículas de pirocloro são verificadas para todas as amostras, indicando que há uma relação entre os grandes poros e as partículas de pirocloro. É provável que as partículas de pirocloro se formem preferencialmente dentro dos poros maiores, que são gerados com frequência por grãos maiores. As partículas de pirocloro estão geralmente permeadas por uma fase de aspecto disforme, indicando que a formação de fase pirocloro está associada ao excesso de fase líquida.

X. 12. Influência dos dopantes nas propriedades elétricas das cerâmicas PMN

Na Tabela XV estão os dados de constante dielétrica (K) e perda dielétrica ($\text{tg}\delta$) para as cerâmicas dos vários sistemas em estudo. As caracterizações feitas à temperatura ambiente (TA) servem para ilustrar de maneira geral as variações das propriedades dielétricas das cerâmicas e traçar um paralelo entre as diferentes amostras em estudo, uma vez que as densidades obtidas utilizando este processamento não permitem que seja visualizado com certa confiabilidade nenhum outro fenômeno, como difusividade da transformação e o valor de T_m devido ao achatamento das curvas. Isto ocorre porque cerâmicas com grande porosidade apresentam dificuldades durante a aplicação e cura do eletrodo, devido à infiltração

da liga metálica nos poros ou descolamento do eletrodo (Fig. 46) como fruto da pressão de PbO ou de ar presente nos poros durante o aquecimento do capacitor. Além disso, a constante dielétrica também é função da fração de volume ocupado pela fase perovskita no material.

Observa-se que os valores de K_{TA} para as amostras dopadas com potássio sofrem redução em função da concentração, mas o mesmo não ocorre com os valores de $(tg\delta)_{TA}$. Os efeitos de relaxação da constante dielétrica e da perda dielétrica em função da frequência aumentam em função da concentração, indicando que a presença de potássio acentua o caráter relaxor da cerâmica PMN, em detrimento da redução nos valores de K_{TA} das amostras. A redução de K_{TA} para as cerâmicas dopadas com potássio pode estar associada à presença de potássio no contorno de grão, afetando a constante dielétrica do corpo cerâmico.

Tabela XV: Valores de constante dielétrica K_{TA} e perda dielétrica $(tg\delta)_{TA}$ a temperatura ambiente TA para amostras de PMN a diferentes frequências, obtidas pelo processamento P1.

Amostra	Constante dielétrica (K_{TA})			Perda dielétrica $(tg\delta)_{TA}$		
	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 kHz	10 kHz	100 kHz
PMN-P1	3.800	3.750	3.710	0.017	0.013	0.010
PK01-P1	3.730	3.680	3.650	0.009	0.008	0.006
PK05-P1	3.670	3.620	3.580	0.012	0.008	0.006
PK10-P1	3.660	3.590	3.540	0.017	0.011	0.008
PK20-P1	3.580	3.500	3.450	0.016	0.012	0.009
PK50-P1	3.200	3.080	2.980	0.029	0.023	0.018
PL01-P1	3.450	3.440	3.430	0.005	0.004	0.003
PL05-P1	3.600	3.570	3.540	0.005	0.004	0.003
PL10-P1	3.900	3.870	3.850	0.001	0.004	0.003
PL20-P1	3.910	3.860	3.830	0.013	0.011	0.009
PL50-P1	3.370	3.330	3.300	0.006	0.007	0.004

Os valores de K_{TA} para as amostras dopadas com lítio sofrem flutuação em função da concentração de modo análogo aos valores de densidade obtidos para amostras dopadas com potássio, e o mesmo ocorre com os valores de $(tg\delta)_{TA}$. Os efeitos de relaxação da constante dielétrica e da perda dielétrica em função da frequência são

Capítulo X: Resultados e Discussão

reduzidos, mas os valores absolutos de $(tg\delta)_{TA}$ são reduzidos, indicando que a presença de lítio provoca a redução de $(tg\delta)_{TA}$ no PMN, afetando a relaxação de K_{TA} e $(tg\delta)_{TA}$ no material. Apesar destas observações parecerem precipitadas, pela baixa qualidade das medidas, amostras mais densas preparadas por outra metodologia (X. 15) confirmam os efeitos aqui observados.

O processo de aplicação e de cura do eletrodo Ag/Pd é muito importante e na micrografia da interface dielétrico/eletrodo da amostra PMN-P1 é mostrado um acúmulo de poros próximos à interface (Fig.46.a). Isto está associado à alta porosidade da cerâmica, como pode ser observado na Figura 46.b.

As microestruturas das cerâmicas pura e dopada com 5,0mol%, polidas e atacadas termicamente foram também estudadas. Na Figura 47.a observa-se o aspecto geral da cerâmica atacada contendo poros e partículas se sobressaindo das demais. Nas Figuras 47.b e 47.d observa-se que há variação no tamanho de grão para a amostra dopada com 5,0mol% de lítio. Na amostra dopada com 5,0mol% de potássio (Fig. 47.c) observa-se também a presença de poros, mas há pouca incidências de partículas de pirocloro.

Na Figura 48 observa-se os espectros EDS para as regiões demarcadas na micrografia 47.a No espectro da Figura 48.a, referente à região EDS1, há uma razão Pb/Nb de 1,5, indicando se tratar de fase perovskita. No espectro da Figura 48.b, referente à região EDS2, a razão Pb/Nb diminui, característica de fase pirocloro. O pico de Mg reafirma esta observação, praticamente desaparecendo para o espectro EDS2. A concentração de magnésio na fase pirocloro é muito reduzida ou nula, dependendo da fase formada. Em função dos refinamentos pelo método de Rietveld executados na etapa anterior, admiti-se que as partículas de pirocloro cúbico sofreram crescimento durante a sinterização, resultando em partículas muito maiores do que os grãos de perovskita.

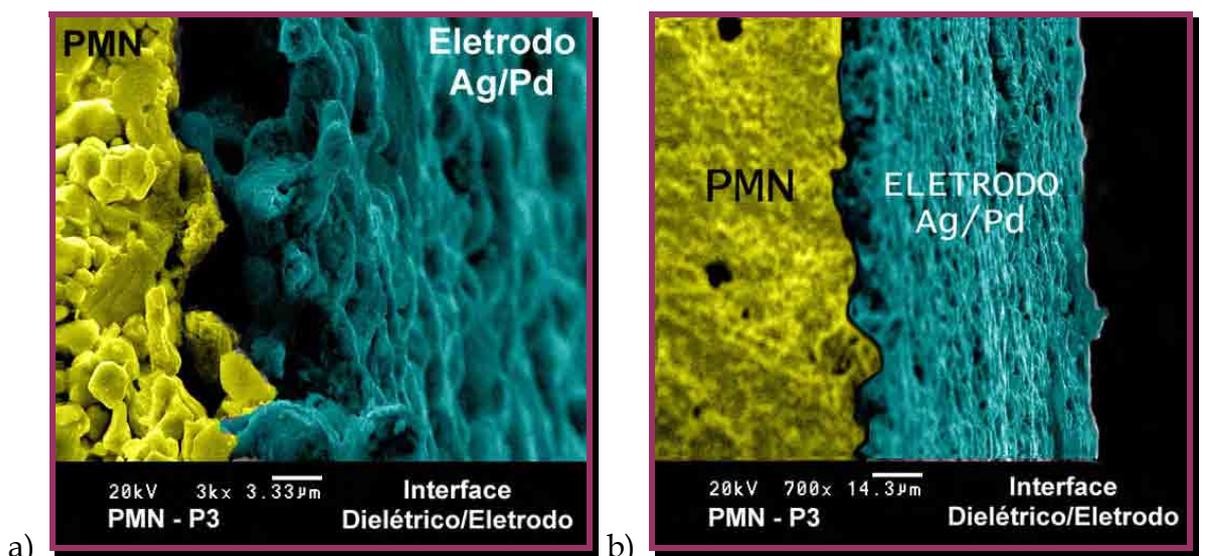


Figura 46: Micrografia eletrônica de varredura da fratura da amostra PMN-P1, colorida por computador, mostrando detalhes da interface dielétrico/eletrodo curado a 800°C por 4 horas.

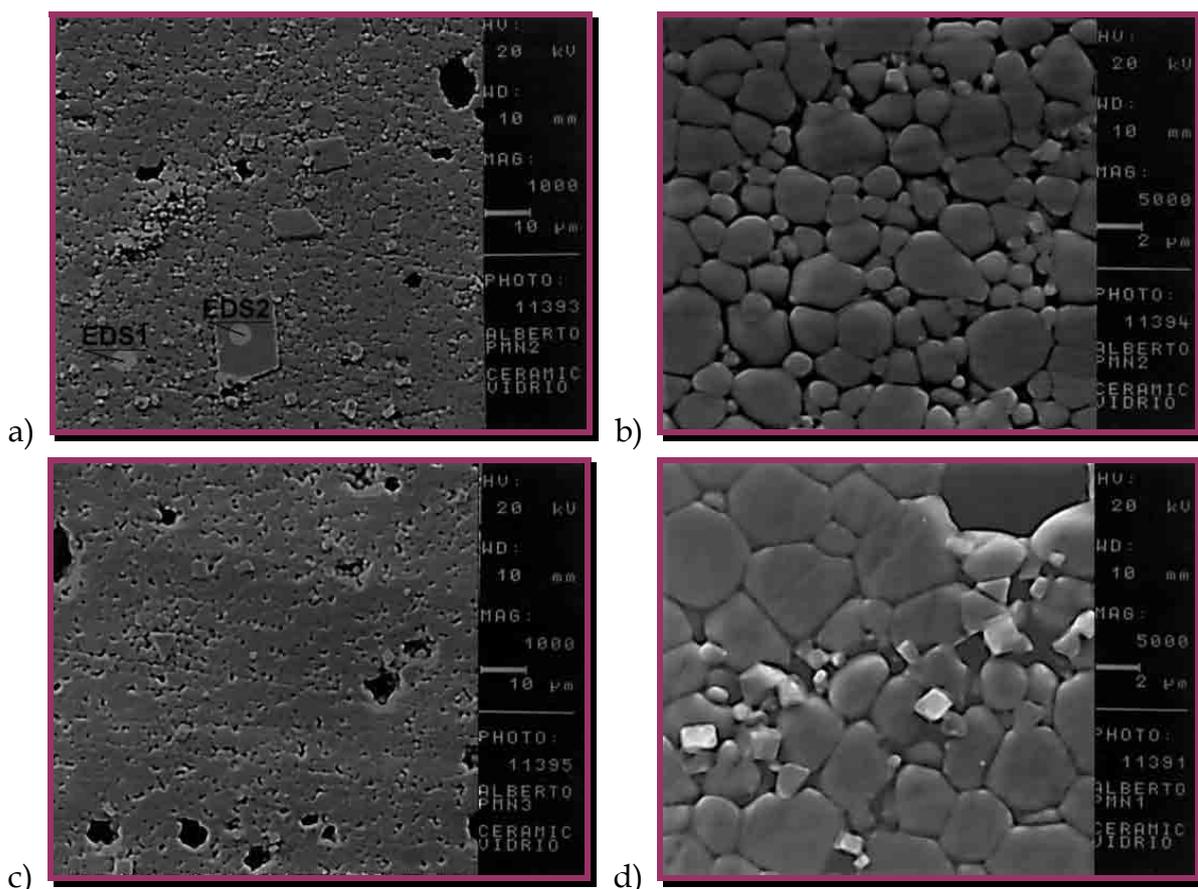


Figura 47: Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas das amostras de PMN polidas e atacadas termicamente: a) e b) PMN-P1, c) PK50-P1 e d) PL50-P1.

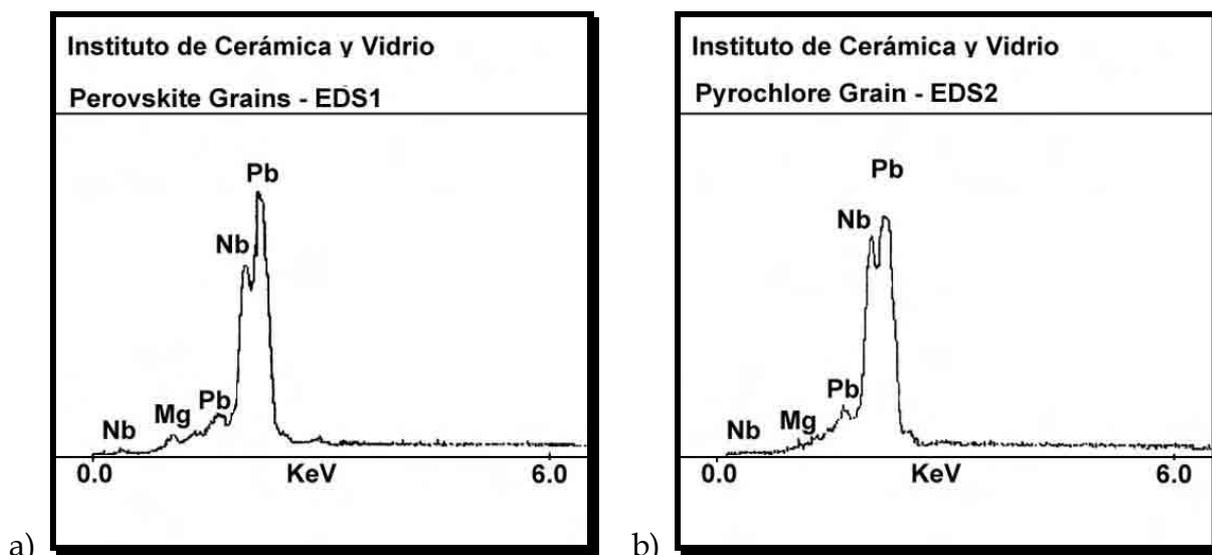


Figura 48: Espectro EDS para as regiões assinaladas na micrografia 47.a: a) grãos de perovskita (EDS1) e b) grão de pirocloro (EDS2).

X. 13. Influência do processamento na sinterização das cerâmicas PMN

O fato de as propriedades estarem, independentemente dos aditivos utilizados, todas muito aquém do esperado, implica no fato de que há um fator comum afetando-as. Fixado neste ponto de vista, buscou-se a otimização do processamento utilizado para a sinterização das cerâmicas. No processamento P2, executou-se uma melhor secagem dos pós, elevando a temperatura de secagem utilizada no processamento P1 de 150°C/4h (estufa) para 500°C /2h (mufla). Esta alteração no processamento resultou em uma diminuição da densidade à verde, apesar da densidade da cerâmica sinterizada não se alterar (Tabela XVI). A perda de massa diminuiu, o que talvez seja a causa da pequena variação nas propriedades dielétricas da cerâmica.

Tendo em vista que a razão de aquecimento muito lenta durante a sinterização possa favorecer o crescimento acentuado dos aglomerados antes da sinterização entre eles, optou-se por elevar a razão de aquecimento para 15°C/min e o tempo de sinterização para 4 horas, para que haja tempo suficiente para a eliminação dos poros na cerâmica, sendo mantida também a utilização do pó seco a 500°C/2h. Este processamento foi denominado P3 e o efeito de relaxação em função da frequência aumentou ligeiramente tanto para a K_{TA} , quanto para a $(tg \delta)_{TA}$, indicando que esta

alteração no processamento não acarreta grandes avanços em direção da densificação da cerâmica, pois apesar do valor da densidade sinterizada sofrer elevação e a perda de massa ser menor, a densidade ainda está muito baixa. Esses resultados indicam que a alteração na condição de sinterização pode permitir a obtenção de uma cerâmica mais densa, mas uma alteração na etapa de conformação e prensagem deve ser executada.

Tabela XVI: Valores de densidade e perda de massa em função do processamento para as amostras de PMN.

Amostra	Densidade a Verde (g/cm ³)	Densidade Sinterizada (g/cm ³)	Perda de Massa (%)
PMN-P1	4,9 (60%)	7,65 (93%)	3,11
PMN-P2	4,8 (59%)	7,65 (93%)	2,18
PMN-P3	4,8 (59%)	7,71 (94%)	1,95

() Densidade relativa à teórica do PMN puro (8,187g/cm³).

Tabela XVII: Valores de constante dielétrica K_{TA} e perda dielétrica $(tg\delta)_{TA}$ a temperatura ambiente TA para amostras de PMN a diferentes frequências, em função do processamento.

Amostra	Constante dielétrica (K_{TA})			Perda dielétrica $(tg\delta)_{TA}$		
	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 kHz	10 kHz	100 kHz
PMN-P1	3.800	3.750	3.710	0.017	0.013	0.010
PMN-P2	3.830	3.740	3.680	0.018	0.010	0.006
PMN-P3	3.960	3.890	3.840	0.011	0.009	0.007

Nas Figuras 49 e 50 se observa a alteração no tipo de fratura ocorrida para as amostras obtidas nos processamentos P2 e P3. No processamento P3, a fratura intragranular é menos acentuada, mas ainda há a presença de poros na cerâmica. A diminuição na faixa de tamanho de grão também ocorre e há uma menor incidência de fratura intragranular.

O fenômeno de fratura intragranular também ocorre para as amostras dopadas, porém em menor grau para a amostra dopada com potássio (Fig. 50). O aumento na concentração de potássio e lítio continua afetando negativamente a microestrutura das amostras. O aumento no tamanho de cristalito causado pela adição de lítio tem relação direta com o aumento da taxa de densificação na cerâmica, mas não melhora a microestrutura por atuar desfavoravelmente, na medida em que eleva o grau de aglomeração dos pós e prejudica a compactação da cerâmica. Isto acaba resultando

Capítulo X: Resultados e Discussão

em uma cerâmica de baixa densidade com baixos valores de K. Em função disto, optou-se por promover alterações na etapa de conformação e prensagem, inserindo a utilização de um aditivo de prensagem (processamento P4).

A adição do polímero IBMA (Isobutyl Metacrilate) a 1,5% em peso permite a obtenção de uma cerâmica pura mais densa (Tabela XVIII). A condição de secagem dos pós utilizada no processamento P3 é então alterada, uma vez que a eliminação do aglomerante executada a 500°C/4 horas, à razão de aquecimento de 1°C/min, permite a eliminação da umidade dos pós. A densidade a verde decresce, tanto em função da presença do polímero na cerâmica, como fruto da perda de massa na forma de matéria orgânica e expansão provocada pela sua eliminação. No entanto, o valor de densidade sinterizada aumenta consideravelmente, atingindo 96% da densidade teórica do PMN e a perda de massa se reduz ainda mais. O comportamento provocado pela utilização do aditivo de prensagem pode ser mais bem visualizado pelo estudo dilatométrico (Fig. 51), comparando as amostras puras obtidas pelo processamento P3 e P4.

Enquanto que pelo processamento P3 a amostra praticamente cessa a retração linear acima de 950°C, a amostra obtida pelo processamento P4, segue retraindo até o final da temperatura de análise, sem indicativo de diminuição na retração (Fig. 51.a). Além disso, a retração total também é maior apenas considerando este intervalo, sendo obviamente ainda maior do que a mostrada. Na Figura 51.b, referente à taxa de retração destas amostras, o fenômeno é mais bem visualizado.

Nas curvas de taxa de retração observa-se que o comportamento da amostra PMN-P3 segue semelhante ao da amostra PMN-P1 (Fig. 43), com a maior transformação ocorrendo a 800°C, com pequena taxa de retração relativa à sinterização das partículas dentro do aglomerado e pequena taxa de retração relativa à eliminação de poros. A amostra PMN-P4, no entanto, tem um comportamento bem diferenciado e, apesar da taxa de retração relativa à sinterização das partículas no aglomerado e entre aglomerados não ser acentuada, a taxa de retração relativa à eliminação de poros é desproporcionalmente maior e ocorre entre 880°C e 1040°C. Os dados obtidos pela integração das curvas de taxa de retração para estas amostras estão contidos na Tabela XIX e somente corroboram os resultados facilmente observados diretamente das curvas de taxa de retração. Este comportamento parece estar vinculado à presença do aglomerante no corpo cerâmico a verde, conferindo maior homogeneidade microestrutural.

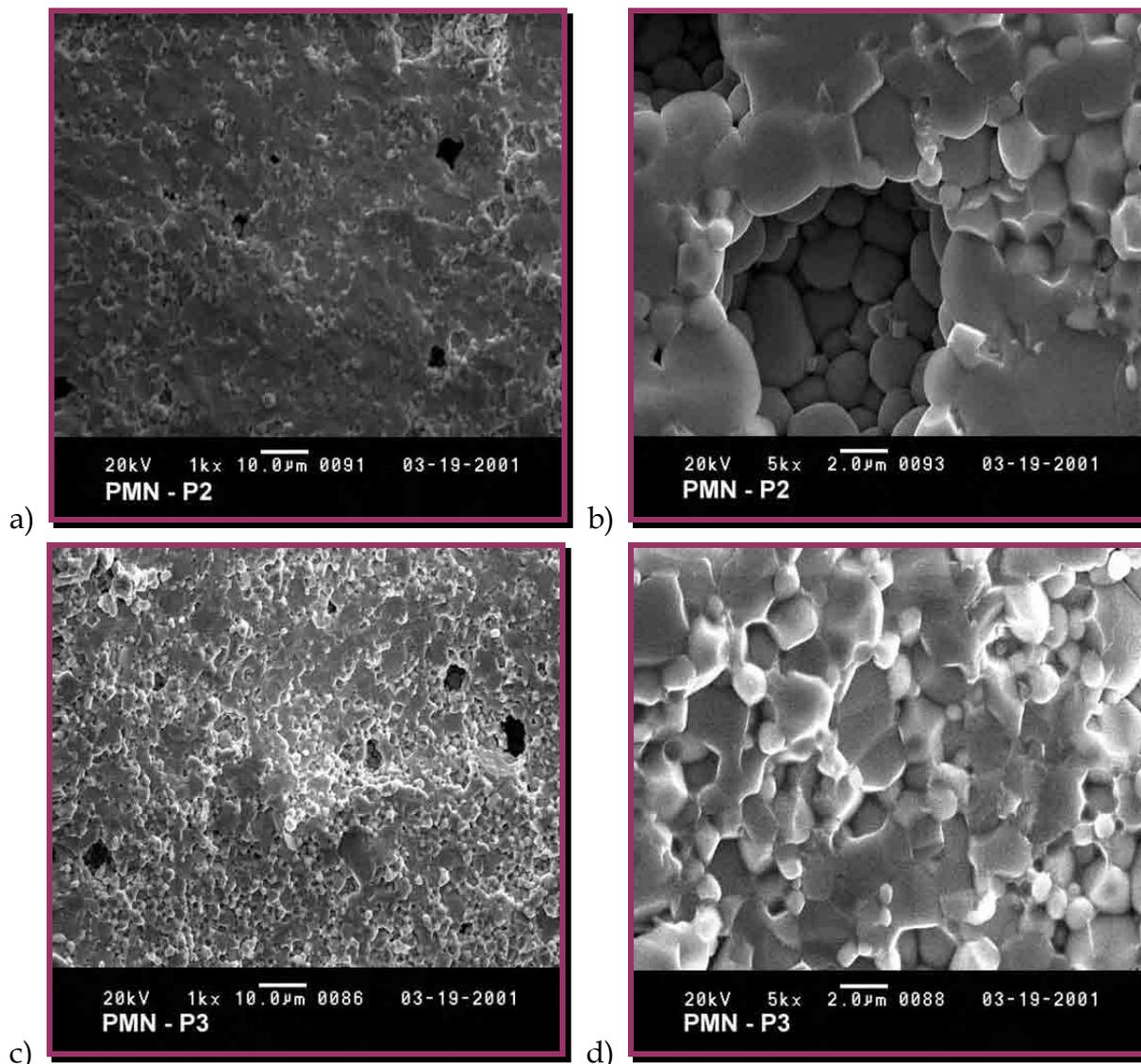


Figura 49: Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas das amostras de PMN: a) e b) PMN-P2, e c) e d) PMN-P3.

Capítulo X: Resultados e Discussão

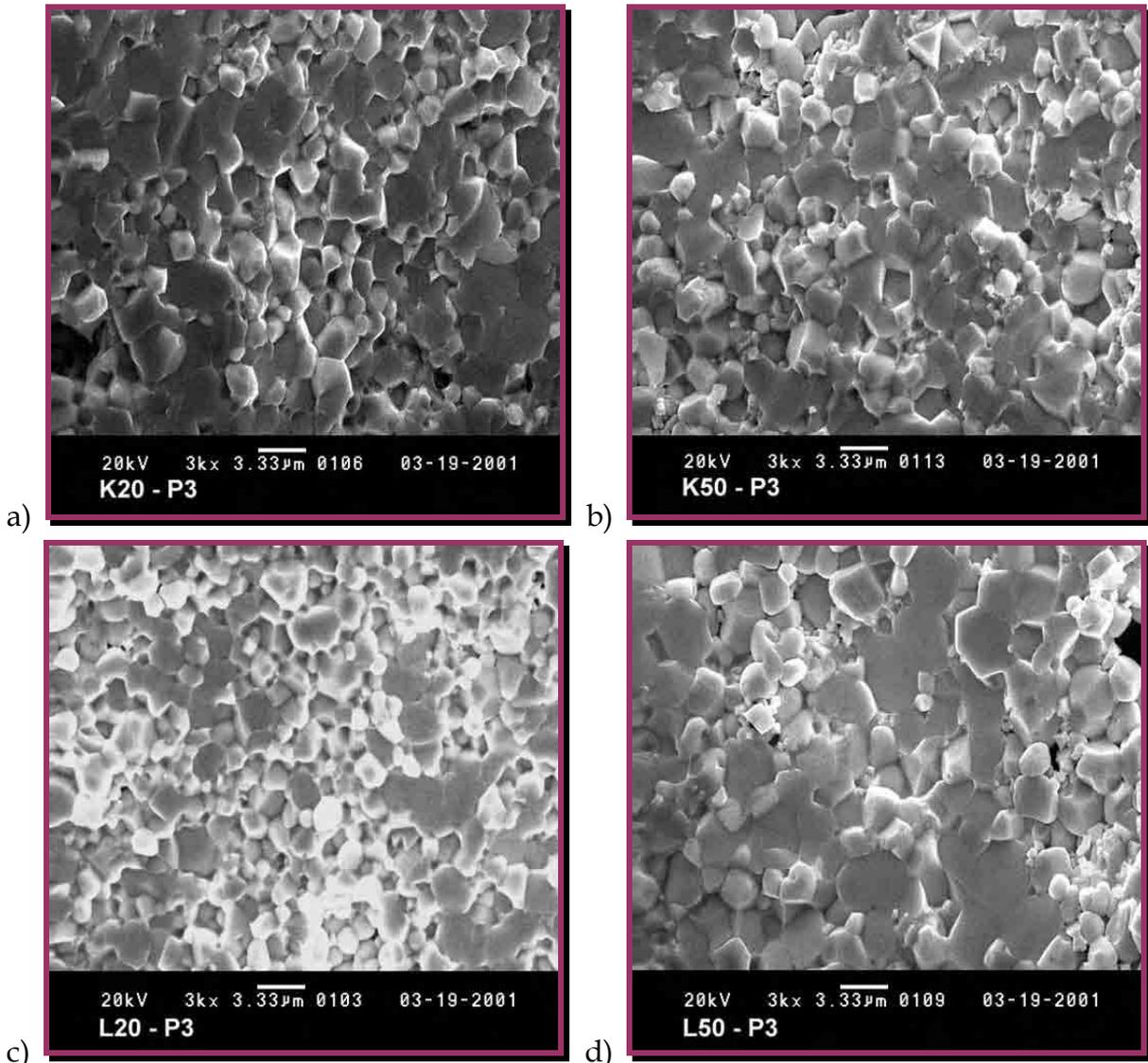


Figura 50: Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas das amostras: a) PK20-P3, b) PK50-P3, c) PL20-P3 e d) PL50-P3.

Tabela XVIII: Valores de densidade e perda de massa em função do processamento para as amostras de PMN.

Amostra	Densidade a Verde (g/cm ³)	Densidade Sinterizada (g/cm ³)	Perda de Massa (%)
PMN-P3	4,8 (59%)	7,71 (94%)	1,95
PMN-P4	4,5 (55%)	7,85 (96%)	1,45

() Densidade relativa à teórica do PMN puro (8,187g/cm³).

Os resultados das medidas elétricas dessas cerâmicas estão ilustrados na Figura 52. O valor de K_m salta de 4.800 (PMN-P3) para 9.800 (PMN-P4) e T_m de -25°C (PMN-P3) para -5°C (PMN-P4). O efeito de relaxação em função da frequência aparece na

fase paraelétrica para a amostra PMN-P4, que não existia na amostra PMN-P3 e a transição de fase difusa não se altera. Esse efeito de relaxação na fase paraelétrica não é característico do PMN e pode ser atribuído a efeitos da interface dielétrico/eletrodo. Os valores de perda dielétrica se alteram muito, apenas se deslocando para temperatura maiores, como função do aumento de T_m e ligeiramente mais altos, como fruto da maior constante dielétrica. No entanto, a perda dielétrica não aumenta exclusivamente em função do valor de K , uma vez que para o dobro de constante, ocorre um aumento de 10% na perda.

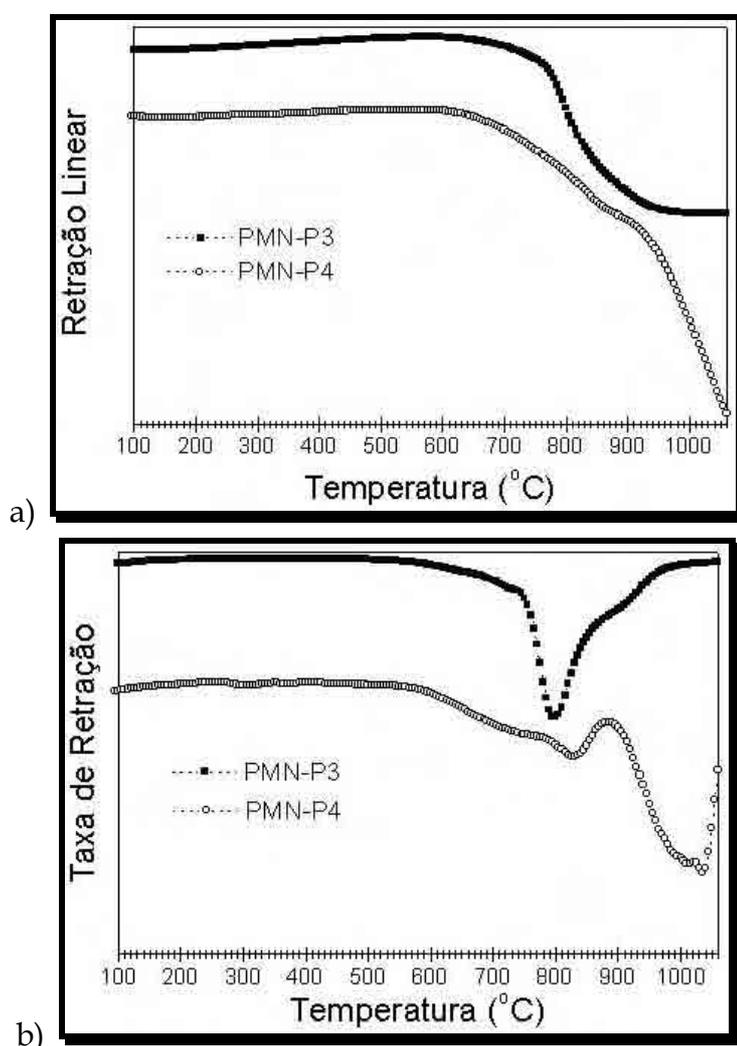


Figura 51: a) Retração linear e b) taxa de retração para as cerâmicas PMN obtidas por diferentes processamentos.

Capítulo X: Resultados e Discussão

Tabela XIX: Dados da integral das curvas de taxa de retração da Figura 38.b.

Amostra	Temperatura do pico mais intenso (°C)	Taxa de retração do pico mais intenso (u. a.)	Intervalo de temperatura (°C)
PMN-P3	800	3,2	75
PMN-P4	1030	3,8	160

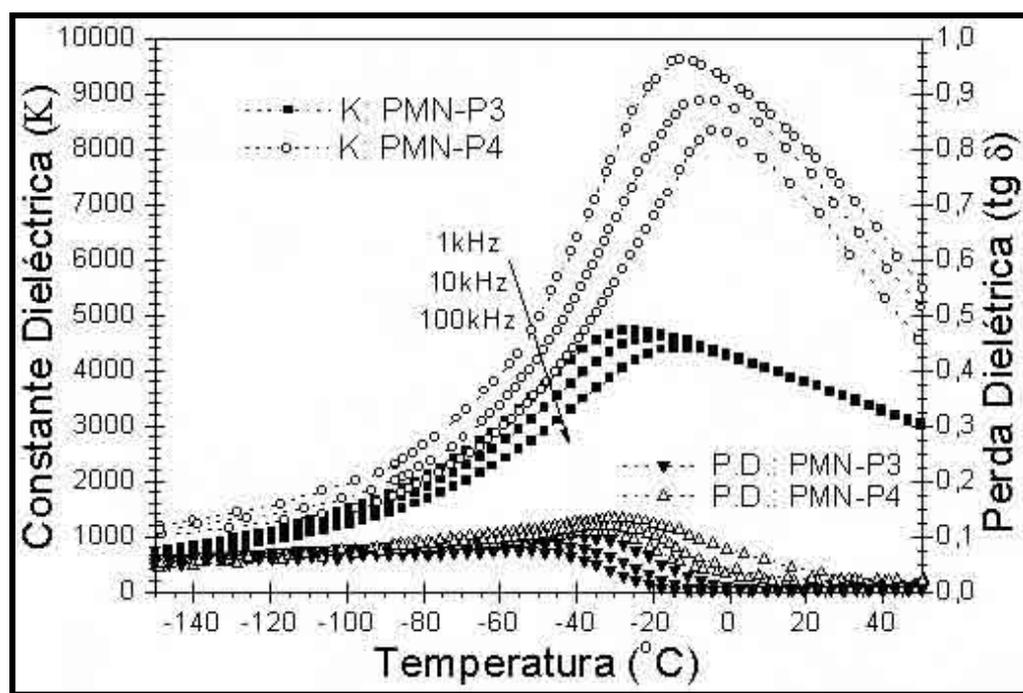


Figura 52: Constante dielétrica K e perda dielétrica ($\text{tg} \delta$) em função da temperatura e da frequência para amostras obtidas para os processamentos P3 e P4.

X. 14. Alterações do processo de síntese e a precipitação de hidróxidos

O oxalato de chumbo tem solubilidade extremamente reduzida em água (0,00016g/mL) (Weast, 1981), mas após lavagem do coprecipitado, a quantidade de chumbo dissolvida em 1 litro de solução atinge 0,48g. Para 50g de PMN preparado, a quantidade de chumbo dissolvida em água é ~1,5% da massa total de chumbo presente no precipitado. Isso seria considerado significativo, mas um excesso de 1% em massa de PMN, o que equivale a 1,5% em relação à massa de PbO foi adicionada ao PMN (item IX.2.5). No entanto, o objetivo deste excesso de chumbo adicionado é estar presente na etapa de calcinação, o qual parece não estar sendo alcançado.

Apesar da metodologia do Oxalato Parcial ser uma forma adequada e barata de se obter um pó de PMN reativo a partir da rota da columbita, uma metodologia que garanta maior controle sobre a estequiometria do material deve ser buscada, tendo em vista todas estas considerações. Para resolver o problema da solubilização do oxalato de chumbo, sem reduzir o grau de contato entre os precursores, propôs-se utilizar um método baseado na precipitação por hidróxido. Neste método, o chumbo é precipitado mediante adição de hidróxido de amônio e o sobrenadante é eliminado por evaporação, sendo o sólido resultante, calcinado no próprio béquer a baixa temperatura (<400°C). Depois da decomposição do hidróxido a óxido, o sólido seria transferido ao cadinho de alumina para etapa de calcinação.

No entanto, algumas alterações foram executadas, tendo como informação vários resultados já conseguidos durante o trabalho. A adição do potássio passa ser então no momento da co-precipitação do chumbo, partindo-se do precursor columbita puro. Isto foi proposto baseado no fato de que o potássio substitui o chumbo em seu sítio e para evitar o comportamento bi-modal na dopagem, que ocorre quando o potássio é adicionado no precursor, já que parte permanece inclusa no precursor e parte sofre lixiviação, estando presente também no precipitado de oxalato de chumbo. Além disso, como pode ser observado na análise de formação de fases dos pós de PMN, o potássio presente no coprecipitado inibe a formação de fase pirocloro.

Outra alteração em relação à dopagem com o íon potássio está baseada no elevado raio iônico do potássio, o que resulta no fato de que o potássio deva substituir o chumbo em seu sítio, provocando a segregação de PbO para o contorno de grão. Diante disto, durante a preparação dos pós de PMN uma quantidade de chumbo relativa a de potássio é suprimida da estequiometria, fazendo com que o potássio seja um substituinte do chumbo e não mais um aditivo. Além disso, suprime-se também a adição de nióbio relativo a quantidade de potássio, coerente com a proposição de substituição feita acima. Assim, estas alterações evitariam a formação de PbO segregado no contorno de grão e a presença de nióbio extra na estequiometria, impedindo a formação de pirocloro de modo extrínseco.

Para o sistema dopado com lítio nenhuma alteração deve ser feita no âmbito da estequiometria. O número de amostras também foi alterado, utilizando-se as concentrações de 1, 2 e 3mol% de dopantes, além da amostra pura. Isto se justifica

Capítulo X: Resultados e Discussão

porque para concentrações menores o efeito dos dopantes parece não ser significativo enquanto que para 5,0mol%, o efeito passa a ser deletério.

Outra propriedade importante para se obter densificação da cerâmica é a reatividade dos pós. Uma calcinação a 850°C por 2 horas foi feita para demonstrar este efeito. Mesmo utilizando o processamento P4, os reduzidos valores de área de superfície dos pós ($< 1,5\text{m}^2/\text{g}$) não permitem que haja compactação dos pós (Fig. 53). Partículas entre 1 e 2 μm e grande porosidade, como fruto da queima do aglomerante acabaram por retardar o processo de retração da cerâmica e o fechamento dos poros na cerâmica, conduzindo a maior perda de PbO no estágio inicial de sinterização.

A utilização de pós de PMN calcinados em temperaturas menores pode ser benéfica neste caso, já que os dopantes aumentam o grau de aglomeração nos pós e há também o crescimento excessivo da fase pirocloro na calcinação. Temperaturas menores de calcinação como 750°C permitem a obtenção de um pó mais reativo para as amostras contendo dopantes, possibilitando uma melhor densificação. Assim, a calcinação é feita em 2 patamares. Após a calcinação em baixa temperatura do coprecipitado de MN-Pb(OH)₂ em torno de 400°C, o pó é moído e peneirado em malha 0,075mm e calcinado a 750°C/1 hora. Este processamento é denominado P5.



Figura 53: Micrografia eletrônica de varredura da fratura da amostra compactada depois da eliminação do aglomerante, obtida pelo processamento P4.

Ao observar os dados de densidade e perda de massa em todo o processo de sinterização se pode tirar algumas conclusões importantes. Na Tabela XX se observam os dados de densidade após prensagem uniaxial (D_u) e seu valor relativo (D_{ur}), após prensagem isostática (D_i) e seu valor relativo (D_{ir}), após queima do aglomerante (D_q) e seu valor relativo (D_{qr}), e após sinterização (D_s) e seu valor relativo (D_{sr}), além dos valores de perda de massa no processo de queima ($\% \Delta m_q$) e de sinterização ($\% \Delta m_s$). Após prensagem uniaxial, os valores de densidades se situam entre 56 e 61%, com valores decrescentes para os pós dopados. Após a prensagem isostática este valor aumenta para entre 60 e 62%. Com isso, observa-se que a prensagem isostática não aumenta significativamente a densidade dos compactos, mas permite que os valores de densidades se ajustem para um menor intervalo de variação, homogeneizando o processo de prensagem entre as amostras.

No processo de queima, a perda de massa é condizente com a quantidade de aglomerante adicionada e a densidade se reduz em torno de 1,6 ponto percentual após a perda do aglomerante. Isso se deve à presença de acetona na cerâmica a verde. A acetona é utilizada como veículo para a inserção do aglomerante. Já no processo de sinterização, as amostras contendo potássio têm redução da perda de massa e menor densificação, pois a substituição do chumbo pelo potássio leva a uma menor taxa de difusão na cerâmica e impede a volatilização do chumbo, observada pelo ganho de massa da amostra PK3-P5. As amostras dopadas com lítio têm efeito inverso quanto à perda de massa, pois o aumento do grau de aglomeração dos pós causa um efeito de porosidade maior na cerâmica. No princípio do processo de sinterização ocorre uma maior perda de PbO, fruto do retardamento no fechamento dos poros.

Tabela XX: Valores de densidade e perda de massa para as amostras de PMN obtidas pelo processamento P5.

Amostra	D_u	D_{ur}	D_i	D_{ir}	$\% \Delta m_q$	D_q	D_{qr}	$\% \Delta m_s$	D_s	D_{sr}
PMN-P5	5,03	61	5,10	62	1,63	5,02	61	1,43	7,70	94
PK1-P5	4,74	58	4,97	61	1,56	4,94	60	1,01	7,29	89
PK2-P5	4,68	57	4,87	60	1,59	4,95	60	0,86	7,11	87
PK3-P5	4,59	56	5,10	62	1,69	4,96	61	-0,04	6,52	80
PL1-P5	4,86	59	5,03	61	1,59	4,90	60	2,16	7,53	92
PL2-P5	4,83	59	5,05	62	1,62	4,97	61	3,53	7,29	89
PL3-P5	4,76	58	5,07	62	1,60	4,99	61	4,98	7,20	88
PKL-P5	4,59	56	5,10	62	1,69	4,96	61	1,79	7,53	92

* Densidade teórica do PMN puro (8,187g/cm³).

Capítulo X: Resultados e Discussão

Para verificar quais os efeitos dos dopantes que prevalecem na cerâmica foi preparada uma amostra diferenciada contendo 1% de potássio e 2% de lítio, denominada PKL-P5. O que se observou foi que a densidade foi similar a da amostra PL1-P5, mas com perda de massa inferior. Isto parece estar associado ao efeito de diminuição de perda de massa causado pelo potássio e efeito de aumento do transporte de massa causado pelo lítio.

Como é possível observar, a utilização de pós mais reativos simplesmente não auxilia o processo de densificação da cerâmica. Se o processamento da cerâmica a verde não for adequado para permitir uma boa densidade a verde e o fechamento inicial dos poros durante o processo de sinterização, a densidade da cerâmica final fica comprometida. Desse modo, nova alteração na metodologia foi executada e os resultados obtidos foram melhores, permitindo densidades maiores e uma análise da influência dos dopantes na cerâmica. Além disso, muitos comportamentos já verificados puderam ser corroborados e explicações para os fenômenos observados puderam ser propostas. É disto que trata o próximo item.

X. 15. Metodologia da mescla de pós e sementação com LiNbO_3

Segundo o processamento anterior, mesmos os pós calcinados a 750°C por 1 hora com valores de área superficial maior que $6\text{m}^2/\text{g}$ resultaram em cerâmicas com densidade final de no máximo 94%, o que é insuficiente. Deste modo, foram preparados pós contendo quantidades de dopantes menores e testada uma metodologia de mescla de dois pós com diferentes tamanhos de partículas. Foram preparadas 3 mesclas, 1C:3S, 1C:1S e 3C:1S, sendo respectivamente, razão em massa dos pós calcinados a $750^\circ\text{C}/1\text{h}$ (C) e pré-sinterizado a $1100^\circ\text{C}/4\text{h}$ (S). A mescla dos pós foi feita mediante moagem, adição de aglomerante e peneiração. Em seguida, foram feitas a prensagem, a queima do aglomerante e a sinterização.

As concentrações de dopantes utilizadas foram 0,5, 1,0 e 1,5mol%, uma vez que a partir de 2% de adição de lítio causava diminuição acentuada da área superficial e a adição de potássio causava diminuição da densidade da cerâmica, situando-se em torno de 80% da densidade teórica para 3%mol de potássio.

As pastilhas da mescla 1C:3S não puderam ser prensadas devido a baixa área superficial e os compactos apresentavam baixa resistência mecânica. A mescla 1C:1S

resultou em densidade e perda de massa não apropriadas, pois algumas amostras apresentaram densidade sinterizada menor que 75%, ou seja, quase não houve processo de densificação, uma vez que os valores de densidades a verde utilizando este processamento são em torno de 65%. A mescla 3C:1S foi a que apresentou melhores resultados com densidade à verde e sinterizada na faixa adequada.

Na Figura 54 é mostrada a disposição das partículas na mescla 1C:1S, antes e depois do processo de queima do aglomerante. Pode-se observar que no compacto 1C:1S prensado, antes da queima do aglomerante (Fig. 54.a), as partículas menores (calcinadas) estão distribuídas entre as partículas maiores (pré-sinterizadas). Após a queima do aglomerante (Fig. 54.b) ocorre a aglomeração das partículas reativas, resultando em uma cerâmica com diferente morfologia, a qual se mostrou dependente da proporção das partículas utilizada na mescla de pós. Na Figura 55.a, observa-se a morfologia do compacto feito da mescla 3C:1S, o qual apresenta uma boa dispersão das partículas maiores entre as partículas reativas, proporcionando um bom preenchimento de poros. Após a queima do aglomerante (Fig. 55.b), observa-se um compacto com maior preenchimento dos poros. Nesta amostra não se observa a presença das partículas maiores, as quais estão permeadas pelas partículas reativas aglomeradas.

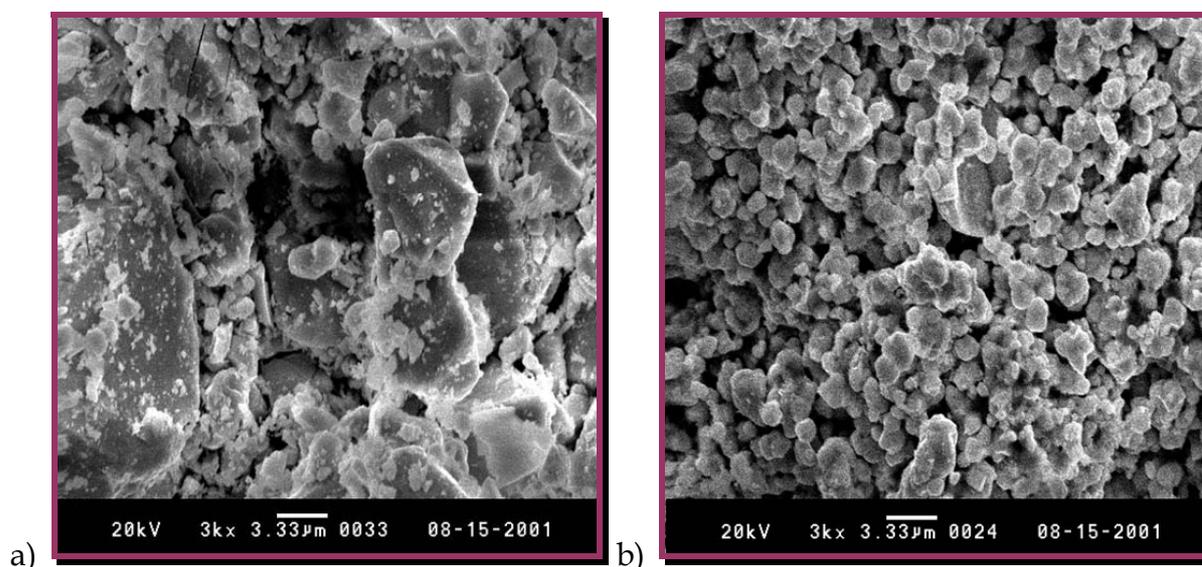


Figura 54: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura do compacto, obtido pelo processamento P6: a) antes da eliminação do aglomerante e b) depois da eliminação do aglomerante, mostrando o aspecto geral quando utilizada a mescla 1C:1S.

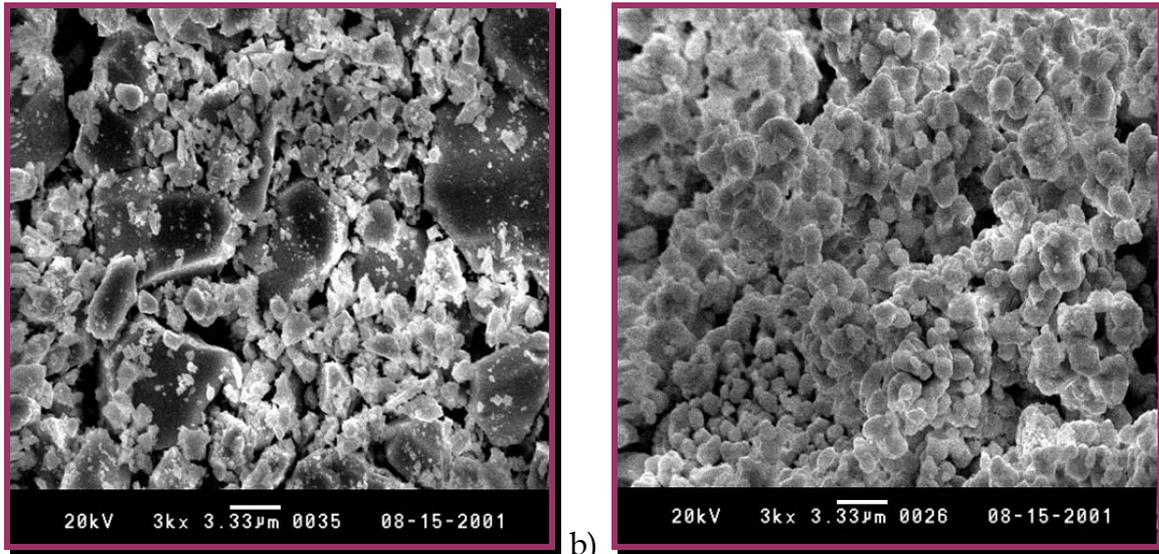


Figura 55: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura do compacto obtido pelo processamento P6: a) antes da eliminação do aglomerante e b) depois da eliminação do aglomerante, mostrando o aspecto geral quando utilizada a mescla 3C:1S.

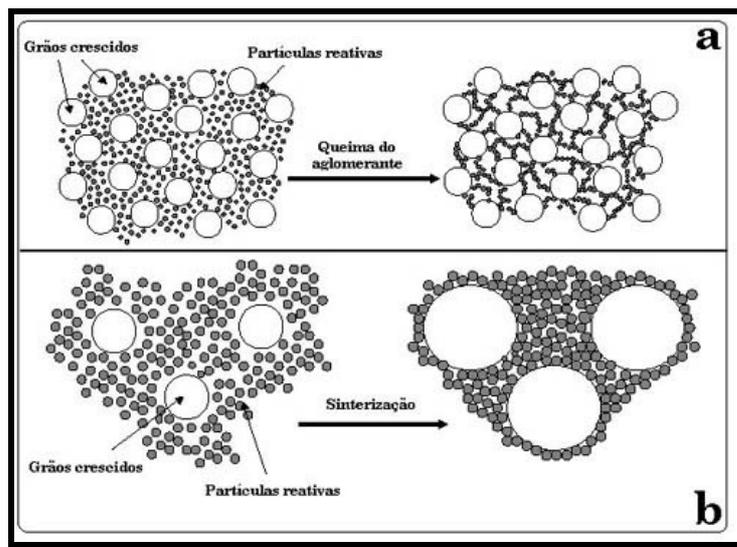


Figura 56: Ilustração mostrando a disposição das partículas do pó utilizando o processamento P6: a) no processo de queima e b) no processo de sinterização da cerâmica.

Na Figura 56 pode-se observar a ilustração proposta para este processo de mescla. Na ilustração da Figura 56.a está representado o processo de queima do aglomerante e na ilustração da Figura 56.b, o processo de sinterização. No primeiro processo ocorre a aglomeração das partículas em torno dos grãos crescidos, formando uma conformação tipo esponja. Esta uniformidade na distribuição acarreta

um processo mais homogêneo de difusão no processo de sinterização. Os grãos já crescidos incorporam grande parte das partículas e proporcionam um bom preenchimento dos poros e pontos triplos (Fig. 57). Isto permite obter uma cerâmica mais densa e com grãos alcançando tamanhos de até $10\mu\text{m}$, a despeito de uma maior variação em seus tamanhos.

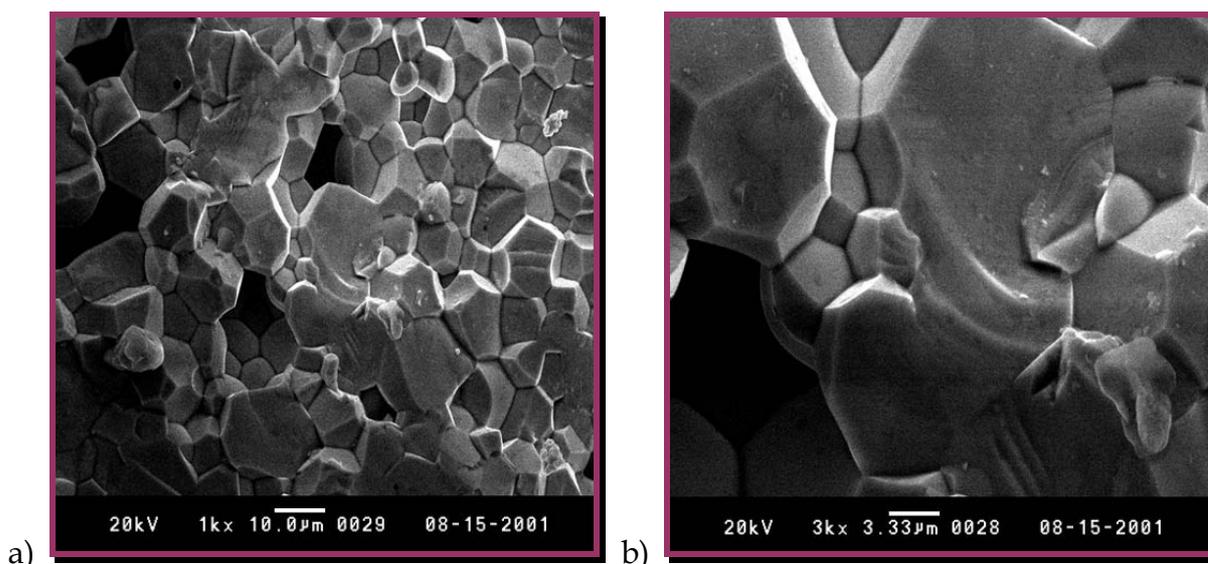


Figura 57: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura da amostra de PMN obtidas pelo processamento P6, com aumento de: a) 1.000X e b) 3.000X.

Este tipo de estudo permitiu a densificação da cerâmica e, conseqüentemente, o estudo do efeito dos dopantes na microestrutura e propriedades dielétricas da cerâmica PMN. Baseado nos resultados obtidos até agora foi possível observar que o potássio é positivo em baixas concentrações, não impedindo a densificação e diminuindo a perda de massa. O lítio auxilia no transporte de massa, mas não leva a uma cerâmica mais densa que a pura porque a densidade após sinterização para todas as amostras é afetada pela reatividade do pó e do processamento utilizado.

Utilizando a mescla 3C:1S, processamento P6, pôde-se observar que o valor da densidade a verde se altera significativamente, pois permite uma melhor compactação dos pós. Esses resultados indicam que as alterações promoveram real avanço no sentido de compreender muitos dos processos que regem a etapa de sinterização da cerâmica PMN, como se observa na Tabela XXI que traz os resultados de perda de massa e densidade para o processo de sinterização.

Capítulo X: Resultados e Discussão

Tabela XXI: Valores de densidade e perda de massa para as amostras de PMN obtidas pelo processamento P6.

Amostra	D_I	D_{Ir}	$\% \Delta m$	D_S	D_{Sr}
PMN-P6	5,65	69	3,48	7,74	95
PK05-P6	5,65	69	2,34	7,84	96
PK10-P6	5,59	68	1,98	7,78	95
PK15-P6	5,56	68	1,85	7,72	94
PL05-P6	5,80	71	2,27	7,79	95
PL10-P6	5,88	72	2,03	7,76	95
PL15-P6	5,97	73	1,13	7,66	94
PKL-P6	6,04	74	1,20	7,78	95
PK5L5-P6	5,76	70	0,69	7,89	96
PL55-P6	5,80	71	0,74	7,86	96

* Densidade teórica do PMN puro (8,187g/cm³).

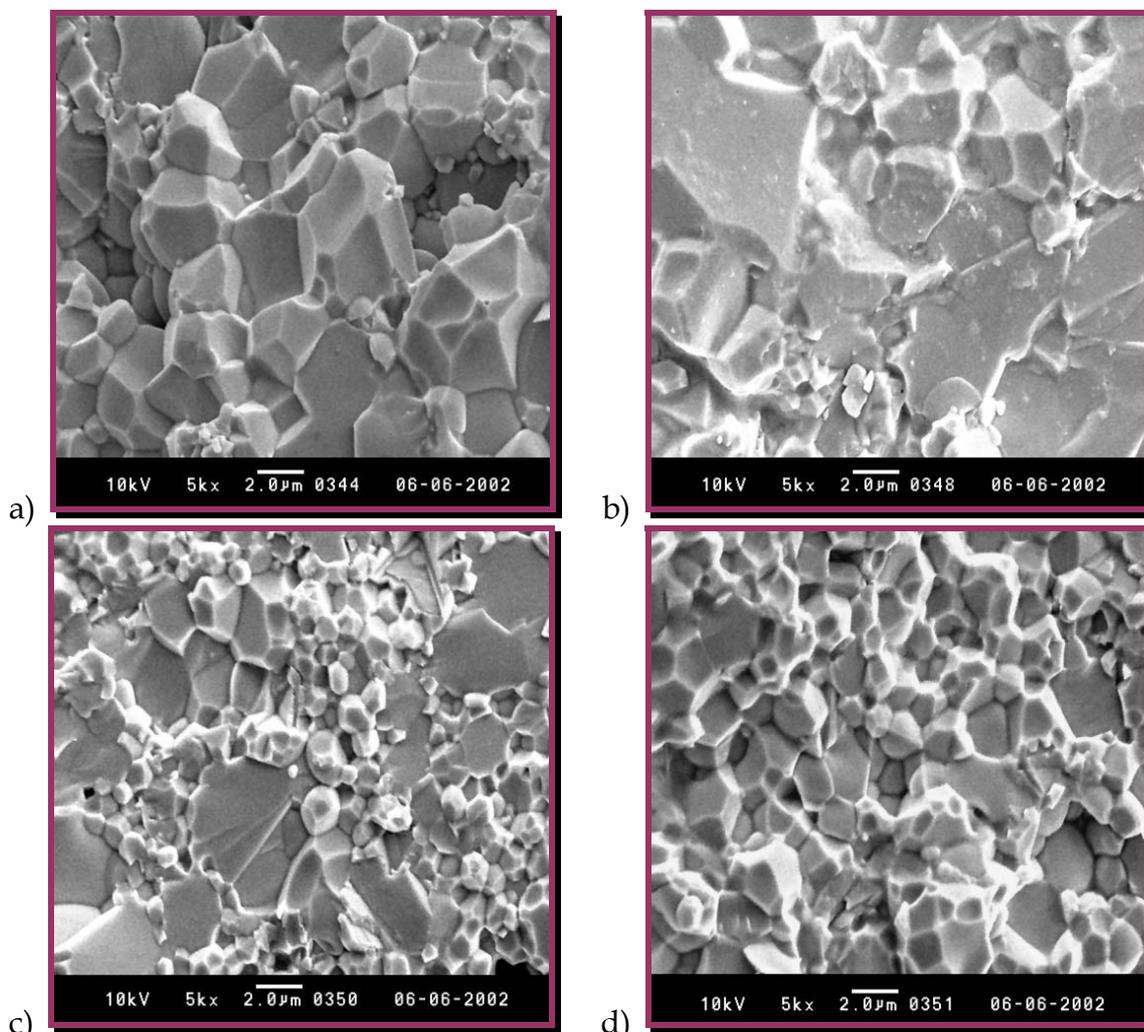


Figura 58: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura das amostras sinterizadas: a) PMN-P6, b) PK05-P6, c) PK10-P6 e d) PK15-P6.

Além das amostras já discriminadas, houve a preparação de mais duas amostras: PL55-P6, amostra dopada com 0,5% de lítio e sementada com 0,5% de LiNbO_3 e amostra PK5L5-P6, amostra dopada com 0,5% de potássio e sementada com 0,5% de LiNbO_3 . O uso da semente de LiNbO_3 está fundamentado em estudo realizado sobre a influência das sementes de KNbO_3 e de LiNbO_3 nas propriedades do PMN e está presente no apêndice A deste trabalho.

A sementação foi executada durante o processo de mescla dos pós para verificação do efeito de fechamento de poros promovido pelas sementes. Na amostra PKL-P6 foi mantida a mesma proporção dos dopantes anterior, no entanto, o conteúdo final foi reduzido à metade, proporcional ao novo intervalo de concentração de dopantes agora utilizado.

Para todas as amostras observa-se que a densidade a verde é superior às obtidas anteriormente, entre 68 e 74%. A perda de massa se reduz com a concentração de dopante, como ocorre para os valores de densidade da cerâmica sinterizada. Resultados diferenciados foram obtidos para as amostras PK5L5-P6 e PK05-P6, onde a quantidade de potássio reduziu a perda de massa sem impedir a densificação.

Nas micrografias das Figuras 58.a e 58.b se observa que a microestrutura da amostra PK05-P6 apresenta maior preenchimento do que a amostra PMN-P6, com grãos maiores e distribuição de tamanhos mais larga. No entanto, o aumento da concentração de potássio (Figs. 58.c e 58.d) reduz o tamanho de grão e provoca uma maior homogeneidade destes tamanhos.

A menor densidade para a amostra PK15-P6 se deve ao tamanho reduzido de grãos e ao baixo peso molecular do dopante. A quantidade de 1,5mol% diminui os valores de perda de massa e é independente do tipo de dopante. Para as amostras sementadas com LiNbO_3 , observa-se densidades maiores, a despeito do baixo peso molecular das sementes, o que é associado ao decréscimo na porosidade da cerâmica.

Na Figura 59 estão representadas as curvas de constante dielétrica K e perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) em função da temperatura para as amostras dopadas. Na Figura 59.a observa-se as curvas para as amostras dopadas com potássio. A adição deste dopante afeta tanto os valores de K_m como de T_m (Tabela XXII), mas para as amostras dopadas com lítio (Fig. 59.b) este efeito é inverso. Com apenas 0,5mol% de lítio, tanto K_m como de T_m se elevam significativamente, no entanto, o efeito diminui para

Capítulo X: Resultados e Discussão

concentrações maiores. Isto pode ser atribuído ao efeito microestrutural, pois a amostra PL15-P6 (Tabela XXI) possui menor valor de densidade.

Nas micrografias das amostras dopadas com lítio (Fig. 60) pode-se observar o efeito do dopante na microestrutura. Na amostra PL05-P6 (Fig. 60.a), onde o valor de K_m aumenta em relação a amostra pura PMN, observa-se um maior tamanho de grão e os pontos triplos preenchidos por pequenos grãos. Este aumento de K_m se deve muito mais ao caráter intrínseco do que extrínseco, uma vez que não ocorre elevação da densidade e sim de T_m . Para as amostras PL10-P6 (Fig. 60.b) e PL15-P6 (Fig. 60.c) observa-se que a presença de pequenos grãos nos pontos triplos se torna cada vez mais evidente à medida que a concentração de lítio aumenta.

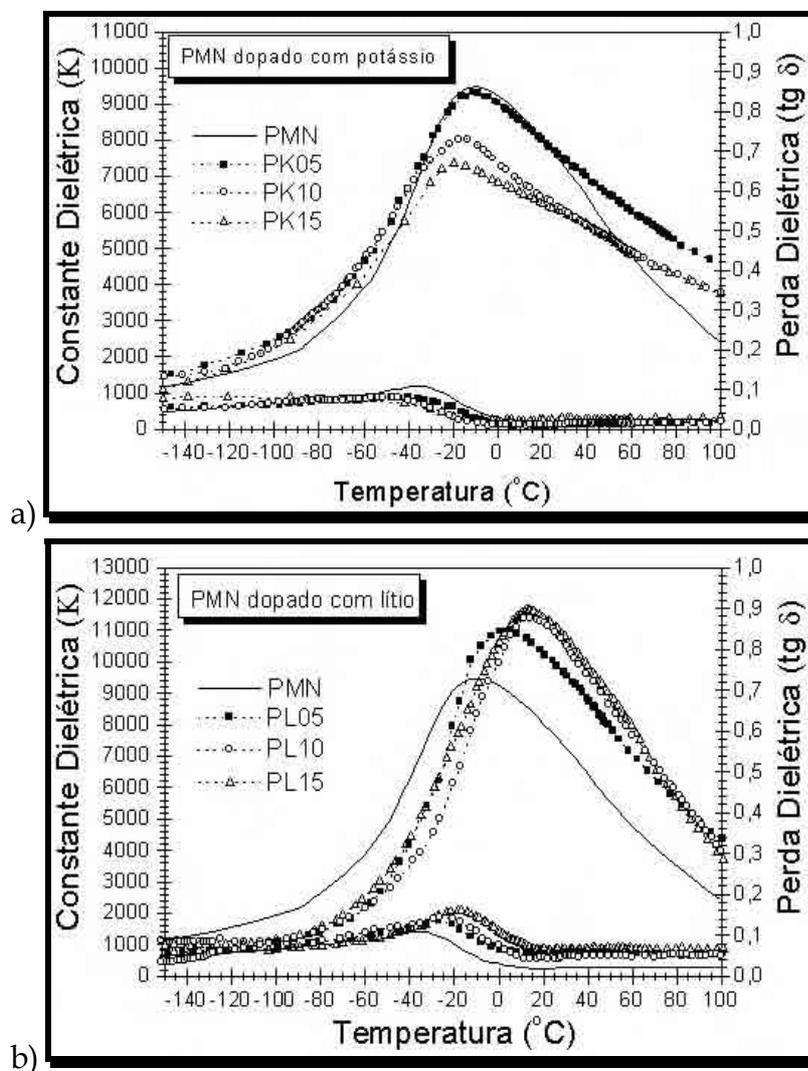


Figura 59: Curvas $K \times T$ e $(tg \delta) \times T$ a 1kHz para as amostras dopadas com: a) potássio e b) lítio, obtidas pelo processamento P6.

Diferente das amostras dopadas com potássio, a redução da densidade da cerâmica sinterizada se deve mais ao baixo peso molecular do lítio do que ao tamanho de grão. No entanto, deve-se ter claro que este tipo de comportamento só é verificado quando aliado à metodologia da mescla de pós. Vale ressaltar ainda que para a dopagem com potássio, utilizando a mesma metodologia de mescla de pós, a tendência de comportamento é inverso, com grãos menores e mais homogêneo.

Esses resultados mostram dois fenômenos ocorrendo nestas amostras: um de caráter puramente intrínseco, relativo à alteração de T_m e outro, podendo também ser extrínseco, com K_m sendo função da porosidade da cerâmica. A substituição do chumbo pelo potássio, em seu sítio, provoca a redução da perda dielétrica na cerâmica. Esta redução pode estar associada a fatores microestruturais, uma vez que para a presença de potássio, os grãos da fase perovskita exibem um menor intervalo de distribuição de tamanhos. Essa influência na microestrutura da cerâmica pode estar relacionada a um gradiente de concentração de potássio nos grãos da fase perovskita, com maior quantidade na borda de grão, inibindo o crescimento de grão.

Uma vacância, também conhecida como defeito de Schottky, é um tipo muito simples de imperfeição na rede. Este defeito ocorre quando há transferência de um íon de um sítio interno da rede para outro localizado na superfície. Um certo número de vacâncias sempre ocorre num cristal devido ao equilíbrio térmico relacionado ao aumento da entropia. No entanto, em um cristal iônico, é energeticamente favorável que haja o mesmo número de vacâncias de cátion e ânions, pois a existência dos pares de vacâncias mantém o cristal eletrostaticamente neutro em escala local.

A associação de vacâncias de sinais opostos exhibe um momento dipolar elétrico, com contribuições na constante dielétrica e na perda dielétrica, devido ao movimento do par de vacâncias. O tempo de relaxação dielétrica é função do tempo requerido para um par de vacâncias saltar de uma posição a outra na rede e o momento dipolar pode mudar para baixas frequências, mas não para altas.

A condutividade elétrica em um sólido iônico se dá pelo movimento de íons e não de elétrons e isto tem sido demonstrado comparando o transporte de carga com o transporte de massa (Kittel, 1986). Logo, o aumento na concentração de vacâncias eleva o transporte de massa e, conseqüentemente o transporte de carga, fazendo com que o sólido apresente elevação da perda dielétrica. De fato, este efeito ocorre quando o lítio substitui o magnésio em seu sítio (Fig. 59).

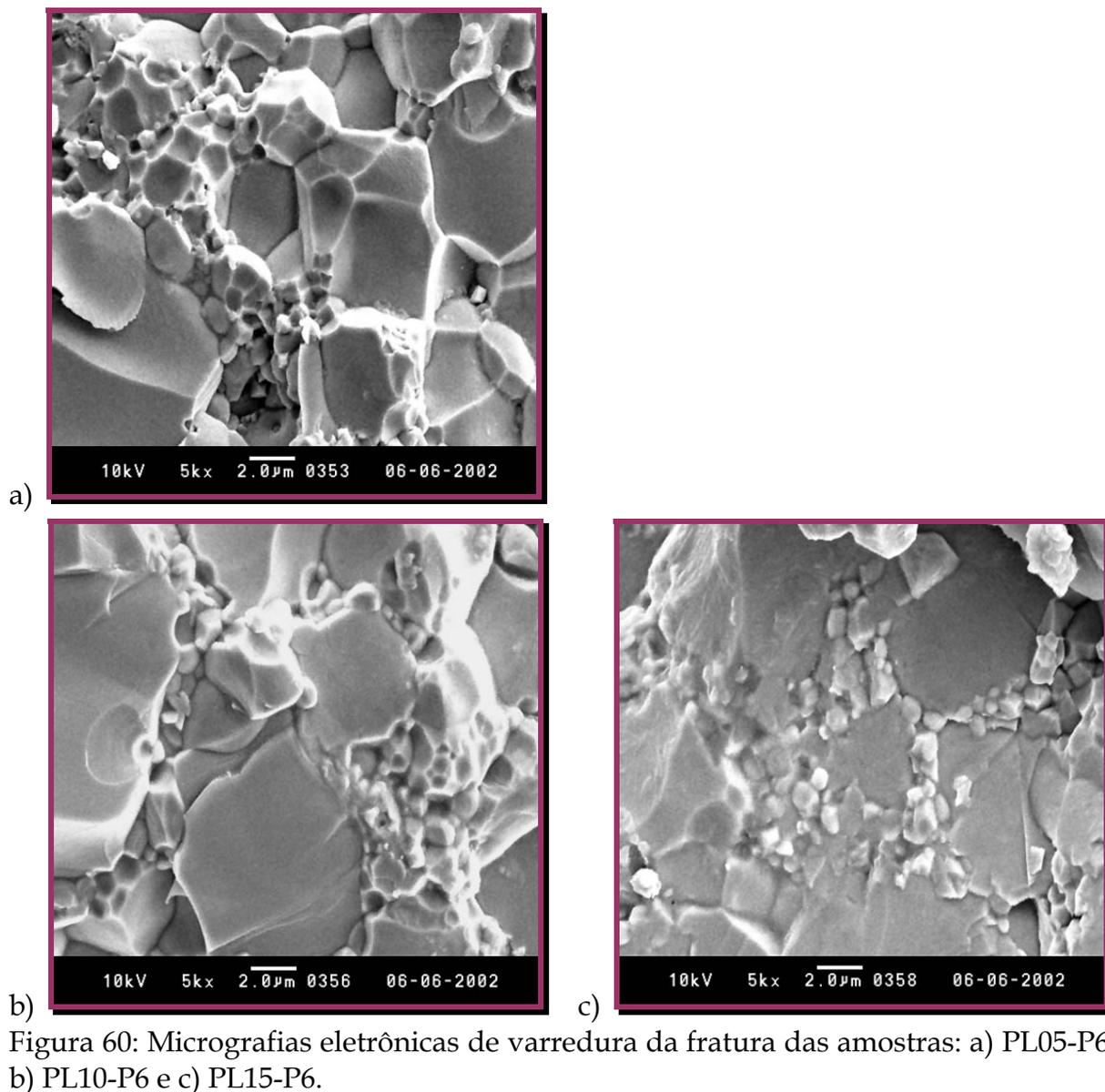


Figura 60: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura das amostras: a) PL05-P6, b) PL10-P6 e c) PL15-P6.

O comportamento relaxor para ambos os dopantes pode ser visualizado na Tabela XXII pelos valores de ΔT_m para todas as amostras estudadas e na Figura 61 para as amostras PMN-P6, PK10-P6 e PL10-P6. Na Figura 61 observa-se que a amostra PL10-P6 tem um comportamento relaxor mais acentuado do que as amostras PMN-P6 e PK10-P6. A comparação dos valores de ΔT_m mostra que os dopantes têm efeitos inversos, com o lítio promovendo o aumento destes valores e o potássio reduzindo-os. Estes resultados para o lítio são coerentes e se fundamentam na elevação das diferenças nos tamanhos dos cátions do sítio B (item III.6), uma vez além da heterovalência das espécies, há também variação na diferença entre os raios iônicos dos pares $\text{Li}^+/\text{Nb}^{5+}$ e $\text{Mg}^{2+}/\text{Nb}^{5+}$, que são respectivamente, 0,10 e 0,06Å.

Outro efeito advindo desta maior diferença de raio iônico quando da presença de lítio no sítio B da estrutura perovskita é o aumento de T_m . Cátions do sítio B' com raios iônicos grandes aumentam o acoplamento antiferroelétrico devido a maior diferença de raio iônico dos cátions do sítio B, enquanto que o acoplamento ferroelétrico se eleva como função do aumento do volume molar. Estes dois fenômenos estão associados à agitação térmica e quanto maior este parâmetro, maior o valor de T_m .

Tabela XXII: Valores de K_m e T_m para as amostras de PMN a 1kHz, compilados das curvas de constante dielétrica em função da temperatura.

Amostra	K_m	T_m	ΔT_m^*
PMN-P6	9.460	-11	5
PK05-P6	9.320	-11	5
PK10-P6	8.030	-14	4
PK15-P6	7.360	-20	3
PL05-P6	10.970	0	7
PL10-P6	11.390	12	9
PL15-P6	11.660	14	7
PKL-P6	7.270	-3	6
PK5L5-P6	6.310 / 6920	-25 / 17	7 / 7
PL55-P6	9.880 / 9660	16 / 37	7 / 8

* $\Delta T_m = T_m$ a 10kHz - T_m a 1kHz.

Para a amostra dopada com potássio, a redução do comportamento relaxor parece não ter correlação com os átomos do sítio B. No entanto, algumas propostas para este efeito e também para a redução da perda dielétrica nestas amostras podem ser colocadas. O contorno de grão na cerâmica é responsável direto pela condutividade do material policristalino e um aditivo que atue predominantemente no contorno de grão tem um efeito muito pronunciado nas propriedades dielétricas do material.

Como a perda dielétrica se relaciona com a concentração de vacâncias, verifica-se que a substituição do chumbo pelo potássio não resulta em aumento da concentração de vacâncias, pelo contrário, parece estar reduzindo a concentração destas vacâncias intrínsecas do material. No entanto, não é necessário que este efeito ocorra homogêaneamente no material para que a condutividade seja reduzida. A presença do potássio no contorno de grão parece suprimir vacâncias na superfície do

Capítulo X: Resultados e Discussão

grão, o que resulta em menor constante dielétrica e menor perda dielétrica, além do efeito na microestrutura da cerâmica, verificado pela redução na distribuição de tamanhos de grãos e dos tamanhos efetivos.

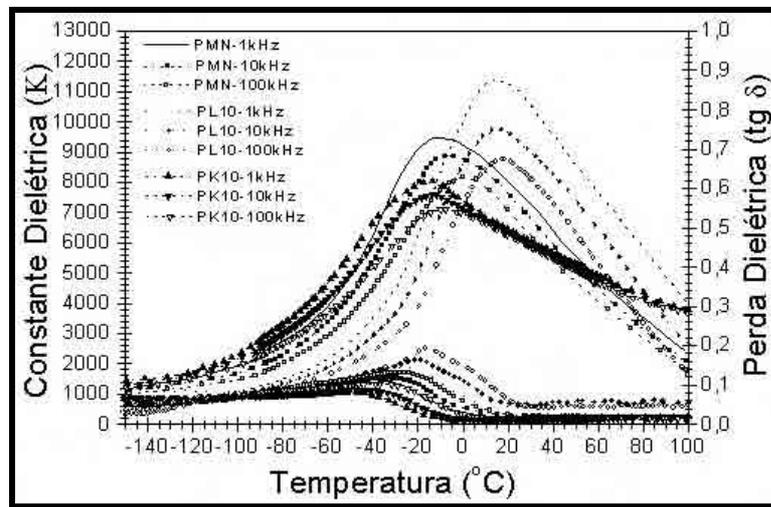


Figura 61: Curvas de K e (tg δ) em função da temperatura e da frequência para as amostras PMN-P6, PK10-P6 e PL10-P6.

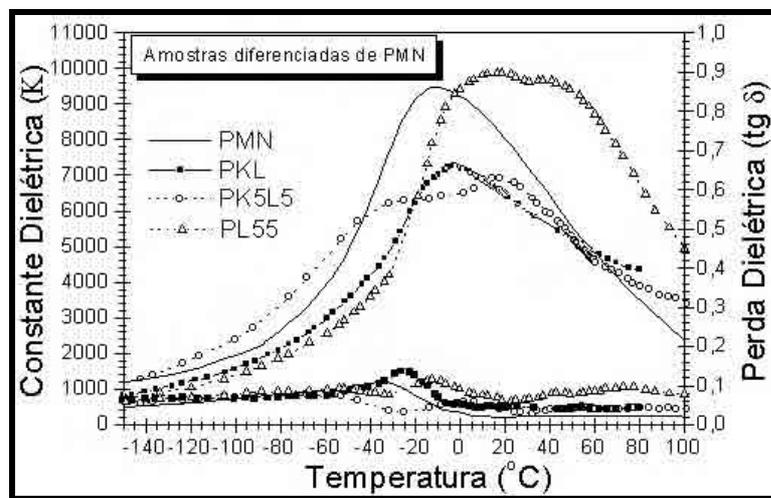


Figura 62: Curvas K e (tg δ) em função da temperatura a 1kHz para as amostras: PMN-P6, PKL-P6, PK5L5-P6 e PL55-P6.

Outra observação a respeito do comportamento relaxor está na natureza do dopante adicionado ao material. Se um dopante receptor de elétron é adicionado no sitio A pode ocorrer uma redução da dispersão da constante dielétrica com a frequência. O modelo SG (Spin Glass) auxilia nesta explicação, uma vez que descreve o acoplamento AFE/FE em um relaxor como função da razão J_0/Δ (Chen, 2000).

Todos os relaxores apresentam o acoplamento AFE ($\sim\Delta$) maior que o acoplamento FE ($\sim J_0$). Em um material não relaxor, como o PZT, a adição de um dopante receptor de elétrons, como o La^{+3} , causa um aumento do acoplamento AFE, o que reduz a razão J_0/Δ e confere um comportamento relaxor parcial para a transição de fase. Apesar de não haver obrigatoriamente uma relação inversa, a princípio, se um dopante doador de elétrons, como o K^+ , for adicionado a um relaxor, como o PMN, provavelmente irá causar um aumento do acoplamento FE, elevando a razão J_0/Δ , e conseqüentemente, reduzindo o comportamento relaxor do material. Para os resultados apresentados neste trabalho, este raciocínio parece estar sendo válido.

Na Figura 62 observa-se o perfil das curvas K e $\text{tg } \delta$ em função da temperatura para as amostras diferenciadas de PMN. A amostra PKL-P6 tem T_m elevado em relação à amostra PMN-P6 devido à maior proporção do dopante lítio em relação ao potássio nesta amostra. Isso ainda é aliado ao fato de que o lítio tem um efeito acentuado em T_m a baixas concentrações, enquanto o potássio, afeta as amostras mais concentradas. Já as amostras sementadas PK5L5-P6 e L55-P6 apresentam um comportamento atípico para uma transição FE/PE, com o perfil da curva se assemelhando a uma sobreposição de duas curvas. Isto indica que há a presença de diferentes materiais, o que é verificado pela presença de dois máximos para a constante dielétrica. Já os valores $\text{tg } \delta$ oscilam a partir do menor valor T_m .

Nas micrografias para estas amostras diferenciadas pode-se observar como a microestrutura reflete as propriedades dielétricas destas amostras. Na amostra sem sementes PKL-P6 (Fig. 63.a), observa-se a presença dos poros contendo pequenos grãos de fase pirocloro (pequenos grãos octaédricos) e menor quantidade de grãos nos pontos triplos.

Na amostra PL55-P6, apesar de isto ocorrer, é muito menos acentuado do que na amostra PK5L5-P6. Isso se deve à diferença na composição das fases das diferentes partículas que compõem a mistura de pós. Enquanto que as sementes de LiNbO_3 nos pós dopados com lítio são incorporadas mais facilmente, para os pós dopados com potássio, isso é dificultado. Isso pode ser observado pelas diferenças dos valores de T_m dos dois máximos apresentados pelas amostras sementadas (Tabela XV). A diferença entre os valores de T_m para a amostra PK5L5-P6 é 42°C , enquanto que para a amostra PL55-P6, a diferença é de 21°C . Isto reflete que a diferença nas composições presentes nas duas amostras é muito mais acentuada para a amostra PK5L5-P6 do que para a amostra PL55-P6.

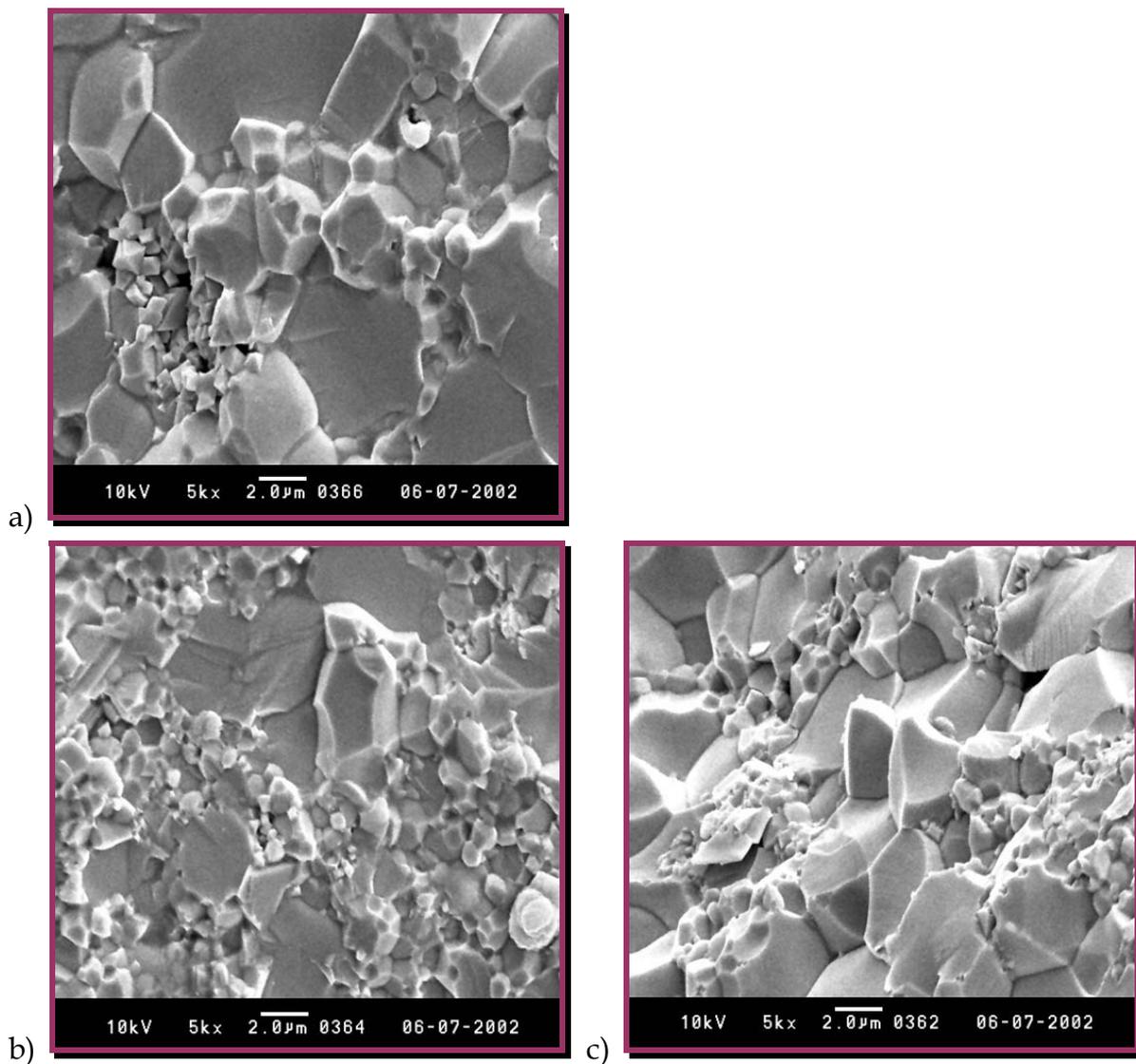


Figura 63: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura das amostras: a) PKL-P6, b) PK5L5-P6 e c) PL55-P6.

Esses resultados são frutos da grande flutuação composicional que ocorre na cerâmica, pois as sementes não são completamente incorporadas aos grãos da fase perovskita durante a sinterização. Isso acarreta um gradiente na concentração de lítio nos grãos e na presença de grãos de PMN contendo diferentes concentrações de lítio. Isto ocorre porque a presença de partículas de tamanhos diferentes permite diferentes graus de incorporação da semente. A simples presença dos dois dopantes na cerâmica não acarreta o mesmo efeito, como observado para a amostra PKL-P6.

CAPÍTULO XI

“Não existe nada além de átomos e espaços vazios. O resto não passa de opinião”.

Demócrito de Abdera.

Conclusões

Síntese do precursor columbita

1. A presença de potássio ou lítio durante a esterificação e decomposição dos poliésteres não afeta a formação da fase columbita. Diferente do lítio, o potássio provoca a elevação da temperatura de formação de fase.
2. Ambos os dopantes atenuam a microdeformação de rede e provocam o aumento do tamanho de cristalito. Em adição, estes efeitos são mais pronunciados quando da presença de lítio. Para ambos os dopantes, somente há formação de fase secundária no precursor para a concentração de 5,0% mol.
3. A morfologia dos pós do precursor columbita é diferenciada para cada dopante. A adição de potássio acarreta a formação de partículas secundárias menores e mais definidas, enquanto que a adição de lítio acarreta a formação de partículas secundárias maiores, mas menos definidas.

Síntese dos pós de PMN

4. A presença de potássio no precursor columbita eleva a temperatura de decomposição do coprecipitado MN-PbC₂O₄, sendo que este efeito não ocorre para a presença de lítio.
5. Os valores de tamanho de cristalito e microdeformação de rede para a fase perovskita são afetados de modo semelhante por ambos os dopantes, mas de modo mais acentuado para o lítio. Para a fase pirocloro, a adição de potássio causa uma maior variação nesses parâmetros, enquanto a adição de lítio afeta de modo semelhante à fase perovskita.
6. A morfologia dos pós de PMN é diferenciada para cada dopante. Os pós de PMN dopados com potássio não sofrem crescimento de partículas e são fracamente

Capítulo XI: Conclusões

aglomerados, enquanto que os pós dopados com lítio apresentam crescimento de partícula e forte grau de aglomeração das partículas.

Processo de sinterização

7. A utilização de mescla de pós e do aditivo de prensagem permitiu obter maiores valores de densidade a verde e sinterizada, reduzindo a perda de massa no processo de sinterização.
8. Acima de 1,5mol% de dopante a densidade final da cerâmica é afetada, no entanto o potássio permite um maior controle nos tamanhos de grãos. Ambos os dopantes reduzem a perda de massa na cerâmica.
9. A sementação com LiNbO_3 permite a obtenção de cerâmicas com maior densidade e menor perda de massa.

Propriedades elétricas

10. A adição de potássio reduz os valores de K_m , desloca T_m para patamares de temperatura inferiores e aumenta o efeito de relaxação dielétrica tanto para a constante dielétrica como para a perda dielétrica. A principal vantagem da adição de potássio é a redução nos valores de perda dielétrica da cerâmica.
11. A adição de lítio provoca a elevação dos valores de K e desloca T_m para patamares de temperaturas superiores, no entanto, eleva os valores de perda dielétrica e reduz o efeito de relaxação dielétrica tanto para a constante dielétrica como para a perda dielétrica.
12. A sementação com LiNbO_3 da amostra dopada com potássio, associada à mescla de pós, permitiu obter PMN com máximo da constante dielétrica entre -25 e 17°C . Para a amostra dopada com lítio e sementada com LiNbO_3 há o intervalo de temperatura em que a constante dielétrica está em seu máximo compreende a temperatura ambiente (16 e 37°C).

Sugestões Para Trabalhos Futuros

“Quem abre um novo caminho sempre sai ferido. A recompensa vem com o pioneirismo da descoberta”.
Alberto A. Cavalheiro.

A utilização da mescla de pós se mostrou uma ferramenta importante para se obter uma cerâmica mais densa. No entanto, é necessária a otimização da proporção entre as partículas e a seleção do melhor intervalo de tamanhos, visando promover o melhor empacotamento a verde.

A utilização das sementes LiNbO_3 se mostrou muito eficiente na redução da perda de massa e conseqüente densificação da cerâmica PMN. No entanto, são necessários a otimização da concentração de sementes e um estudo mais aprofundado destas sementes no mecanismo de sinterização.

A atuação do potássio no controle do tamanho de grão foi observado neste trabalho. No entanto, a proposição da migração deste dopante para o contorno de grão deve ser comprovada a fim de se tentar propor um mecanismo de atuação nas propriedades dielétricas da cerâmica PMN.

A caracterização de outras propriedades, como por impedância, das cerâmicas PMN dopada ou sementada, pode ajudar a fornecer outras informações a respeito da atuação destes aditivos na microestrutura da cerâmica PMN.

A utilização da metodologia por coprecipitação por hidróxidos se configurou um passo importante para aumentar a reatividade dos pós de PMN. A utilização desta metodologia para a síntese de outras cerâmicas a base de chumbo pode vir a ser de grande importância, uma vez que a redução da temperatura de calcinação verificada atua favoravelmente no aumento da reatividade superficial para este tipo de pós cerâmicos.

Referências Bibliográficas

ABRAHAM, S. C.; HAMILTON, W. C.; REDDY, J. M.; Ferroelectric lithium niobate: 4.single crystal neutron diffraction study at 24 degrees C. *J. Phys. Chem. Solids*, v.27, n.6-7, p.1013, 1966a.

ABRAHAM, S. C.; LEVINSTE, H. J.; REDDY, J. M. Ferroelectric lithium niobate: 5.polycrystal X-ray diffraction study between 24 degrees and 1200 degrees C. *J. Phys. Chem. Solids*, v.27, n.6-7, p.1019, 1966b.

ABRAHAMS, S. C.; REDDY, J. M.; BERNSTEI, J. L. Ferroelectric lithium niobate: 3.single crystal X-ray diffraction study at 24 degree C. *J. Phys. Chem. Solids*, v.27, n.6-7, p.997, 1966c.

AKBAS, M. A.; DANIES, P. K. Domains growth in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ perovskite relaxor ferroelectric oxides. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.11, p.2933-2936, 1997.

ANANTA, S.; BRYDSON, R. THOMAS, N. W. Synthesis, formation and characterization of $MgNb_2O_6$ Powder in a Columbite-like Phase. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.19, n.3, p.355-362, 1999.

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

ARIMA, M.; KAKIHAMA, M.; NAKAMURA, Y.; YASHIMA, M.; YOSHIMURA, M. Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.11, p.2847-2856, 1996.

ARLT, G.; HENNINGS, D.; DEWITH, G. Dielectric-properties of fine-grained barium-titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, v.58, n.4, p.1619-1625, 1985.

ATKIN, R. B.; HOLMAN, R. L.; FULARTH, R. M. Substitution of Bi and Nb ions in lead zirconate-titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.54, n.2, p.113-116, 1971.

BACK J. -G.; ISOBE, T.; SENNA, M. Synthesis of pyrochlore-free $0,9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0,1PbTiO_3$ ceramics via soft-mechanochemical route. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.4, p.973-981, 1997.

BACON, G. E.; PEASE, R. S. A neutron diffraction study of potassium dihydrogen phosphate by fourier synthesis. *Proc. R. Soc. Lon.*, Ser-A220, n.1142, p.397-421, 1953.

BAI, Y.; CHENG, Z.-Y.; BHARTI, V.; XU, H. S.; ZHANG, Q. M. Dielectric properties of irradiated PMN-PT/P(VDF-TrFE) O_3 composites. *Proc. IEEE-ISAF*, n.2, p.797-800, 2001.

BALLMAN, A. A.; BROWN, H. The growth and properties of strontium barium metaniobates, $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$, a tungsten bronze ferroelectric. *J. Crystal Growth.*, n.1, p.311-314, 1967.

Referências Bibliográficas

- BANNO, H.; TSUNOOKA, T. Piezoelectric properties and temperature dependences of resonant frequency of $\text{WO}_3\text{-MnO}_2$ -modified ceramics of $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.6, n.8, p.954-957, 1967.
- BELL, A. J. Grain size effects in barium titanate - revisited *Proc. IEEE-ISAF*, v.9, p.14-17, 1994.
- BELLAICHE, L.; PADILLA, J.; VANDERBILT, D. Hetrovalent and A-atom effects in $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ perovskite alloys. *Phys. Review B*, v.59, n.3, p.1834-1839, 1999.
- BELLAICHE, L.; VANDERBILT, D. Intrinsic piezoelectric response in perovskite alloys: PMN-PT versus PZT. *Phys. Rev. Lett.*, v.83, n.7, p.1347-1350, 1999.
- BHARTI V.; XU H.; CHENG Z. Y.; MAI T.; ZHANG Q. M. Quantitative analysis of structural, relaxational and electrostrictive properties of PVDF-TRFE/PMMA films irradiated with high-energy electrons. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v.8, n.4, p.718-724, 2001.
- BHARTI V.; ZHAO X. Z.; ZHANG Q. M.; ROMOTOWSKI T.; TITO F.; TING R. Ultrahigh field induced strain and polarization response in electron irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer. *Mater. Res. Innov.*, v.2, n.2, p.57-63, 1998.
- BIKYASHEV, E. A.; LUPEIKO, T. G.; TSIRKUNOV, A. G. Phase formation during the synthesis of lead magnoniobate $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Russian J. Inorg. Chem.*, v.36, n.11, p.1556-1562, 1991.
- BLAZEK, A. *Thermal analysis*. London: Van Nostrand, 1973. p.198-199.
- BLÜCHER, H. *Enciclopédia de química industrial*. Madrid: 1ª ed. Madrid:Editorial Tecnos, S.A. 1958, p.432,1153.
- BOKOV, A. A. Recent advances in diffuse ferroelectric phase transition. *Ferroelectrics*, n.131, p.49-53, 1992.
- BONDURANT, D.; GNADINGER, F. Ferroelectrics for nonvolatile RAMs. *IEEE Spectrum*, p.30-33, 1989.
- BOUQUIN, O.; LEJEUNE, M.; BOILOT, J. P. Formation of the perovskite phase in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ system. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.74, n.5, p.1152-1156, 1991.
- BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T.; MCKINNEY, J. E.; COLLINS, R. E. Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride – model. *J. Appl. Phys.*, v.49 n.10, p.4992-4997, 1978.
- BROWN, S. A.; HOM, C. L.; MASSUDA, M.; PRODEY, J. D.; BRIDGER, K.; SHANKAR, N.; WINZER, S. R. Electromechanical testing and modeling of a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-BaTiO}_3$ relaxor ferroelectric. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.9, p.2271-2282, 1996.
- BUCHANAN, R. C. *Ceramic materials for electronics: processing, properties and applications*. New York: Marcel Dekker, 1986.

Referências Bibliográficas

BUESSEM, W. R.; CROSS, L. E.; GOSWAMI, A. K. Phenomenological theory of high permittivity in fine-grained barium titanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.49, n.1, p.33-35, 1966.

BURFOOT, J. C. *Ferroelectrics*. New York: Van Nostrand, 1967.

BURTON, B. P. Why $\text{Pb}(\text{B}_{1/3}\text{B}'_{2/3})\text{O}_3$ perovskites disorder more easily than $\text{Ba}(\text{B}_{1/3}\text{B}'_{2/3})\text{O}_3$ perovskites and thermodynamics of 1:1 type-range order in PMN. *J. Phys. Chem. Solids*. n.61, p.327-333, 2000.

BUTCHER, S. J.; THOMAS, N. M. Ferroelectricity in the system $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *J. Phys. Chem. Solids*, v.52, n.7, p.595-601, 1991.

CADY, W. G. *Piezoelectricity*. New York: Dover Publications, 1962.

CAMARGO, E. R.; KAKIHAMA, M.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Pyrochlore-free $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ prepared by a combination of the partial oxalate and polymerized complex methods. *J. Alloys Comp.*, v.314, p.140-146, 2001.

CAMARGO, E. R.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Synthesis of ultra-fine columbite powder MgNb_2O_6 by the polymerized complex method. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, v.17, n. 2, p.111-121, 2000.

CARVALHO, J. C. *Efeito de dopantes e sementes com estrutura perovskita na formação de fases, microestrutura e propriedades dielétricas da cerâmica PMN*. 1994. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

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

CAVA, R. J.; PECK, W. F.; KRAJEWSKI, J. J. Pyrochlore based oxides with high dielectric constant and low-temperature coefficient. *J. Appl. Phys.*, v.78, n.12, p.7231-7233, 1995.

CAVACO, M. C. S.; SANTOS, M. A. P.; LEITE, E. R.; CARVALHO, L. C.; LONGO, E. VARELA, J. A. Influência dos parâmetros de processo na síntese de PZT dopado com Nb e Sr via oxalato parcial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 37, 1993, Curitiba, Brasil. *Anais 37° C.B.C.*, p.717-724.

CAVALHEIRO, A. A.; ZAGHETE, M. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Influence of synthesis and processing parameters of the amount of perovskite PMN. *Mat. Res.*, v.2, n.4, p.255-260, 1999a.

CAVALHEIRO, A. A.; BERTOCHI, M. A. Z.; VARELA, J. A. Efeito da adição de dopantes durante a síntese do precursor columbita para a preparação da cerâmica ferroelétrica relaxora PMN. *Cerâmica*, v.45, n.296, p.188-192, 1999a.

CAVALHEIRO, A. A.; BERTOCHI, M. A. Z.; VARELA, J. A. Influência do oxalato de amônio na formação do precursor columbita obtido pelo método Pechini. *Cerâmica*, v.45, n.292-293, p.56-60, 1999b.

Referências Bibliográficas

- CERQUEIRA, M.; NASAR, R. S.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Synthesis and characterization of PLZT (9/65/35) by the Pechini method and partial oxalate. *Mater. Lett.*, v.35, p.166-171, 1998.
- CERQUEIRA, M.; NASAR, R. S.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Sintering and characterization of PLZT (9/65/35). *Ceram. Int.*, v.26, p.231-236, 2000.
- CHANG, Z.-Y.; KATIYAR, R. S.; YAO, X.; BHALLA, A. S. Temperature dependence of the dielectric constant of relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev.*, v.57, n.14, p.8166-8177, 1998.
- CHAPUT, F.; BOILOT, J. P.; LEJEUNE, M.; PAPERNIK, R.; PFALZGRAF, L. G. H. Low temperature route to lead magnesium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.72, n.8, p.1355-1375, 1989.
- CHEN, I. W. Structural origin of relaxor ferroelectrics - revisited. *J. Phys. Chem. Solids*, n.61, p.197-208, 2000.
- CHEN, J. C.; HARMER, M. P. Microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate pyrochlore diphasic mixtures. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n.1, p.68-73, 1990.
- CHEN, J.; GORTON, A.; CHAN, H. M.; HARMER, M. P. Effect of powder purity and second phases on the dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.69, n.12, p.303-305, 1986.
- CHENG, Z. -Y.; ZHANG, L. -Y.; YAO, X. Investigation of glassy behavior of lead magnesium relaxors. *J. Appl. Phys.*, v.79, n.11, p.8615-8619, 1996.
- CHO, Y. S.; PILGRIN, M. S.; GIESCHE, H. Dielectric and electromechanical properties of chemically modified PMN-PT-BT ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.10, n.83, p.2473-80, 2000.
- CHOI, S. W.; JUNG, J. M. Morphotropic phase boundary in relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics. *Ceram. Ferroelectrics*, n.189, p.27-38, 1996.
- COHEN, R. E. Theory of ferroelectrics: a vision for the next decade and beyond. *J. Phys. Chem. Solids*, n.61 p.139-146, 2000.
- COLLA, E. V.; YUSHIN, W. K.; VIEHLAND, D. Dielectric properties of $(\text{PMN})_{1-x}(\text{PT})_x$ single crystals for various electrical and thermal histories. *J. Appl. Phys.*, v.83, n.6, p.3298-3204, 1998.
- CROSS, L. E. *Ferroelectric ceramics*. Cap. Tutorial reviews, theory, processing and applications. SETTER, N.; COLLA, E. L. 1st ed. Basel: Birkhauser Verlag, 1993.
- CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v.76, n.3-4, p.241-267, 1987.
- DAMBEKALME, M.; BRATE, I.; ANTONOVA, M.; STERNBERG, A. Production and properties of ceramics of lead containing niobates. *Ferroelectrics*, n.131, p.67-73, 1992.

Referências Bibliográficas

DAS, R. N.; PRAMANIK, P. Single step chemical synthesis of lead based relaxor ferroelectric niobate fine powders. *Nanostruct. Mater.*, v.11, n.3, p.325-330, 1999.

DAVIES, P. K.; AKBAS, M. A. Chemical order in PMN-related relaxors: structure, stability, modification, and impact on properties. *J. Phys. Chem. Solids*, n.61, p.159-166, 2000.

DAVIES, P. K.; AKBAS, M. A. Growth of the chemically ordered domains in PMN-type relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v.221, n.1-4, p.27-36, 1999.

DAVIES, P. K.; ROTH, R. S. Defect intergrowths in barium polytitanates. *J. Solid Stat. Chem.*, n.71, p.490-502, 1987.

DERI, M. *Ferroelectric ceramics*. New York: Gordon and Breach Science Publisher, 1969.

DESHPANDE, S. B.; POTDAR, H. S.; GODBOLE, P. D.; DATE, S. K. Preparation and ferroelectric properties of SBN:50 ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.75, n.9, p.2581-2585, 1992.

DMONWSKI, W.; AKBAS, M.; DAVIES, P. K.; EGAMI, T. Local structure of $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ and related compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, n.61, p.229-237, 2000.

EO, K.; CHOO, W. K. Effects of V_2O_5 doping on sintering and dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. *Ferroelectrics*, n.138, p.79-86, 1993.

ERCIT, T. S.; WISE, M. A.; CERNY, P. Compositional and structural systematics columbite group. *Am. Mineralog.*, n.80, p.613-619, 1995.

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

FANG, T. -T.; WU, N. -T.; SHIAU, F. -S. Formation mechanism of strontium barium niobate ceramic powders. *J. Mater. Sci. Lett.*, n.13, p.1746-1748, 1994.

FANNING, D. M.; ROBINSON, I. K.; JUNG, S. T.; COLLA, E. V.; VIEHLAND, D. D.; PAYNE, D. A. Superstructure ordering in lanthanum-doped lead magnesium niobate. *J. Appl. Phys.*, v.87, n.2, p.840-848, 2000.

FANNING, D. M.; ROBINSON, I. K.; LU, X.; PAYNE, D. A. Superstructure ordering in lanthanum doped lead zinc niobate. *J. Phys. Chem. Solids*, n.61, p.209-214, 2000.

FRANCIS, L. F.; PAYNE, D. A. Thin layer dielectrics in the $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ system. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.74, n.12, p.3000-3010, 1991.

FRANCOMBE, M. H. The relation between structure and ferroelectricity in lead barium and barium strontium niobates. *Acta Cryst.*, n.13, p.131-140, 1960.

FRANCOMBE, M. H.; LEWIS, B. Structural and electrical properties of silver niobate and silver tantalate. *Acta Cryst.*, v.11, n.3, p.175-178, 1958.

Referências Bibliográficas

- FRAZER, B. C.; PEPINSKY, R. X-ray analysis of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 . *Acta Cryst.*, v.6, n.3, p.273-285, 1953.
- GALASSO, F. S. *Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds*. Oxford: Pergamon Press, 1969. p.207.
- GLINCHUK, M. D.; LAGUTA, V. U.; BYKOV, I. P.; NOKHRIN, S.; BOVTUN, V. P.; LESCHENKO, M. A.; ROSA, J.; JASTRABIK, L. Nuclear magnetic resonance study of ion ordering and ion shifts in relaxor ferroelectrics. *J. Appl. Phys.*, v.81, n.8, p.3561-3569, 1997.
- GOODMAN, G. Ferroelectric properties of lead metaniobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.36, n.11, p.368-372, 1953.
- GOSULA, V.; KACHUK, A. T.; CHUNG, K.; CHEN, H. X-ray scattering study of the transition dynamics in relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *J. Phys. Chem. Solid*, n.61, p.221-227, 2000.
- GULGUN, M. A.; OLUDELE, O. O.; KRIVEN, W. M. Chemical synthesis and characterization of calcium aluminate powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, n.2, p.531-539, 1994.
- GUPTA, S. M.; KULKARNI, A. R. Role of excess PbO on the microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate. *J. Mater. Res.*, v.10, p.953-961, 1995.
- GUPTA, S. M.; KULKARNI, A. R.; VEDPATHAK, M.; KULKARNI, S.K. Surface study of lead magnesium niobate ceramic using x-ray photoelectron spectroscopy. *Mater. Sci. Eng.*, n.B39, p.34-40, 1996.
- GUPTA, S. M.; VIELHAND, D. Role of charge compensation mechanism in La-modified $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics: enhanced ordering and pyrochlore formation. *J. Appl. Phys.*, v.80, n.10, p.5874-5883, 1996.
- HAERTLING, G. H. Ferroelectrics ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, n.4, p.797-818, 1999.
- HAERTLING, G. H. PLZT electrooptic materials and applications - a review. *Ferroelectrics*, v.75, n.1-2, p.25-55, 1987.
- HAERTLING, G. H.; LAND, C. E. Hot-pressed $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics for electrooptic applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.54, n.1, p.1-4, 1971.
- HAERTLING, G. H.; LAND, C. E. Recent improvements in optical and electrooptic properties of PLZT ceramics. *Ferroelectrics*, v.3, n.2-3, p.269-272, 1972.
- HAN, K. R.; SKIM, S.; KOO, H. J. New preparation method of low-temperature-sinterable perovskite $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.1PbTiO_3 powders and its dielectric properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, n.11, p.2998-3000, 1998.
- HENNINGS, D. Control of microstructure with seed grains. *Ceram. Int.*, n.17, p.283-286, 1991.

Referências Bibliográficas

HENNINGS, D.; ROSENSTEIN, G. Temperature-stable dielectrics based on chemically inhomogeneous BaTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.67,n.4, p.249-254, 1984.

HERBERT, J. M. *Ferroelectric transducers and sensors*: London: Gordon and Breach Science Publisher, 1982.

HO, J. -C.; LIU, K. -S.; LIN, I. -N. Synthesis of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ perovskite by an alkoxide method. *J. Mater. Sci.*, n.30, p.3936-3943, 1995.

HONG, Y. S.; PARK, H. B.; KIM, S. J. Preparation of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ powder using a citrate-gel derived columbite MgNb₂O₆ precursor and its dielectric properties *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.18, n.6, p.613-619, 1998.

HORNEBECQ, V.; ELISSALDE, C.; REAU, J. M.; RAVEZ, J. Wide frequency range dispersion and relaxations in ceramics of the K₆Li₄Ta₁₀O₃₀ - Pb₅Ta₁₀O₃₀ system. *Phys. Stat. Sol. A*, v.169, n.311, p.311-319, 1998.

HOROWITZ, H. Low-temperature synthesis route to MgNb₂O₆. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.71, n.5, p.250-251, 1988.

HOSHINO, S.; OKAYA, Y.; PEPINSKY, R. Crystal structure of the ferroelectric phase of (glycine)₃H₂SO₄. *Phys. Rev.*, v.115, n.2, p.323-330, 1959.

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

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

HWANG, H. J.; TORIYAMA, M.; SANDO, M.; NIIHARA, K. Low temperature sintering and reability PZT-based nanocomposite. *Key Eng. Mater.*, n.132-136, p.1974-1976, 1997.

IJIMA, K.; TOMITA Y.; TAKAYAMA, R.; UEDA, I. Preparation of c-axis oriented PbTiO₃ thin-films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties. *J. Appl. Phys.*, v.60, n.1, p.361-367, 1986.

ITOH, M. Effect of ordering on the properties in perovskites-related bulk crystal. In: SYMPOSIUM ON ATOMIC-SCALE SURFACE AND INTERFACE DYNAMICS, 1st, 1997, Tokyo. *Proceedings* 1st SASSID, p.13-14.

JACKSON, W.; REDDISH, W. High-permittivity crystalline aggregates. *Nature*, v.156, n.3972, p.717, 1945.

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

JAMIESON, P. B.; ABRAHAMS, S. C.; BERNSTEIN, J. L. Ferroelectric tungsten bronze type crystal structures. I. barium strontium niobate Ba_{0,27}Sr_{0,75}Nb₂O_{5,78}. *J. Chem. Phys.*, v.11, n.48, p.5048-5057, 1968.

Referências Bibliográficas

- JANAS, V. F.; SAFARI, A. Overview of fine-scale piezoelectric ceramic/polymer composite processing. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, n.11, p.2945-2955, 1995.
- JANG, H. M.; CHO, S. R.; LEE, K. -M. Mechanism of formation of perovskite and dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn},\text{Mg})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics prepared by columbite precursor routes. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, n.2, p.297-304, 1995.
- JANG, H. M.; LEE, K. -M. Stabilization of perovskite phase and dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Mg})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics prepared by excess constituent oxides. *J. Mater. Res.*, n.9, p.2634-2644, 1994.
- JOY, P. A.; SREEDHAR, K. Formation of lead magnesium niobate perovskite from niobate precursors having varying magnesium content. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.3, p.770-772, 1997.
- KAY, M. I.; KLEINBERG, R. Crystal structure of triglycine sulfate. *Ferroelectrics*, v.5, n.1-2, p.45-52, 1973.
- KELLY, J.; LEONARD, M.; TANTIGATE, C.; SAFARI, A. Effect of composition on the electromechanical properties of $(1-X)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{XPbTiO}_3$ ceramics *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.4, p.957-964, 1997.
- KIM, B. K.; CHA, S. B.; PARK, J. H.; PARK, S. J. Cationic ordering structures of lead magnesium niobates with isovalent dopants having different ionic radii. *J. Appl. Phys.*, Part 1, v.37 n.9B, p.5249-5252, 1998.
- KIM, N. -K. Synthesis chemistry of MgNb_2O_6 and $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *Mater. Lett.*, n.32, p.127-130, 1997.
- KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 6th ed. New York: Malloy Littographing, 1986.
- KULCSAR, F. Electromechanical properties of lead titanate zirconate ceramics modified with certain 3-valent or 5-valent additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.42, n.7, p.343-349, 1959.
- KULCSAR, F. Electromechanical properties of lead titanate zirconate ceramics modified with tungsten and thorium. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.48, n.1, p.54-57, 1965.
- KUMAGAI, M.; MESSING, G. L. Controlled transformation and sintering of a bohemite sol-gel by a alumina seeding. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.68, n.5, p.500-505, 1985.
- KUMAGAI, M.; MESSING, G. L. Seeding with for transformation and microstructure control in bohemite derived alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.69, n.5, p.98-101, 1986.
- KUTNJAK, Z.; FILIPIC, C.; LEVSTIK, A. Linear and nonlinear dielectric constant as function of bias electric field in relaxor materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.21 n.10-11, p.1313-1317, 2001.
- LAGRANGE, A. Conception of electronic ceramics in relation to their functional reliability: applications to multilayer ceramic capacitors and semiconductor ceramics. *Mat. Sci. Eng.*, n.A109, p.113-119, 1989.

Referências Bibliográficas

LANDIN, S. M.; SCHULZE, W. A. Rapid thermal processing of $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,7}\text{Zn}_{0,3})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ multilayer ceramic capacitors. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n.4, p.909-912, 1990.

LANDOLT-BORNSTEIN, *Numerical data and functional relationships in science and technology*. New York: Springer-Verlag, New Series, Grube III, 24, 1990.

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

LEDZION, R.; BONDARCZUK, K.; GÓRSKI, P.; KUCHARCZYK, W. Effect of deuteration on the quadratic electrooptic properties of KDP. *Cryst. Res. Technol.*, v.34, n.5-6, p.745-749, 1999.

LEE J. D. *Fundamentos da química inorgânica*. São Paulo: Edusp: Editora Edgar Blücher Ltda, 1971. p.60-72.

LEE, K. M.; JANG, H. M. A new mechanism of nonstoichiometric 1 : 1 short-range ordering in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ based relaxor ferroelectrics. *J. Korean Phys. Soc.*, v.32 n.3, p.1006-1009, 1998.

LEE, K. M.; JANG, H. M. A new mechanism of nonstoichiometric 1 : 1 short-range ordering in NiO-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, n.10, p.2586-2596, 1998.

LEE, K. -M.; JANG, H. M. Enhanced diffuse phase transition and defect mechanism of a Na-doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics. *J. Mater. Res.*, v.12, n.6, p.1614-1624, 1997.

LEITE, E. R.; CERQUEIRA, M.; PERAZOLI, L. A.; NASAR, R. S.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Mechanism of phase formation in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ synthesized by a partial oxalate method. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n. 6, p.1563-1568, 1996.

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

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

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

LEVINSON, L. M. *Electronic ceramics: properties, devices and applications*. New York: Marcel Dekker, 1987.

LI, J. -F.; VIELHAND, D. The nonlinear, complex, induced-piezoelectric response of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 relaxors. *J. Appl. Phys.*, v.80, n.6, p.3451-3456, 1996.

LI, T.; SCOTH, A. M.; CHAN, H. M.; HARMER, M. P. Single crystals of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -35mol% PbTiO_3 from polycrystalline precursors. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, n.1, p.244-248, 1997.

Referências Bibliográficas

- LI, X. Y.; FENG, C. D.; LI, C. E.; ZHUANG, Z. C. Effect of heat treatment on B-site ordering of lead magnesium niobate ferroelectric ceramics. *J. Inorg. Mater.*, v.14, n.4, p.699-704, 1999.
- LIN, L. J.; WU, T. B. Ordering behavior of lead ,agnesium niobate ceramics with A-site substitution. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n.5, p.1253-1256, 1990.
- LINES, M. E.; GLASS, A. M. *Principles and applications of ferroelectric and related materials*. Oxford: Clarendon Press, 1977.
- LING, H. C.; YAN, M. F. Ceramic dielectrics. *Ceram. Trans.*, v.8, n.3-19, 1990.
- LIU, Y. -C.; WU, L. Effect of heating rate on the dielectric properties of the PMN - PT relaxor ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, n.12, p.3255-3258, 1994.
- LIU, W.; FARRINGTON, G. C.; CHAPUT, F.; DUNN, B. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMnO_4 cathode materials prepared by the Pechini process. *J. Electrochem. Soc.*, v.143, n.3, p.879-884, 1996a.
- LIU, W.; KOWAL, K.; FARRINGTON, G. C. Electrochemical and characteristics of spinel phase LiMnO_4 based cathode materials prepared by the Pechini process. *J. Electrochem. Soc.*, v.143, n.11, p.3590-3596, 1996b.
- LU, C. -H.; LEE, J. -T. Influence of columbite MgNb_2O_6 on the perovskite formation and microstructure of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics *Jpn. J. Ceram. Soc.*, v.103, n.11, p.1122-1228, 1995.
- LU, C. -H.; HWANG, W. -S. Role of the addition of $\text{Pb}(\text{Li}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ in the low-temperature sintering and dielectric characteristic of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. *Jpn. J. Ceram. Soc.*, v.104, n.7, p.587-593, 1996.
- LU, C.-H.; FU, S.-C. Preparation of pyrochlore-free lead magnesium niobate via adding excess constituent compounds. *Mater. Lett.*, n.27, p.71-75, 1996.
- MATTHIAS, B. T.; von HIPPEL, A. Domain structure and dielectric response of barium titanate single crystals. *Phys. Rev.*, v.73, n.11, p.1378-1384, 1948.
- MAZON, T. *Obtenção de niobato de chumbo e zinco (PZN) com fase e microestruturas controladas*. 1997. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- MEGAW, H. D. *Ferroelectricity in crystals*. London: Methuen, 1957.
- MERZ, W. The electric and optical behavior of BaTiO_3 single-domain crystals. *Phys. Rev.*, v.76, n.8, p.1221-1225, 1949.
- MITSUI, T.; WESTPHAL, W. B. Dielectric and X-ray studies of $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ and $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. *Phys. Rev.*, v.124, n.5, p.1354, 1961.
- MITSUI, T.; TATSUZAKI, I.; NAKAMURA, E. *An introduction to the physics of ferroelectrics*. London: Gordon and Breach Science Publisher, 1976.

Referências Bibliográficas

MOULSON, A. J.; HERBERT, J. M. *Electroceramics, materials, properties, and applications*. London: Chapman and Hall, 1990.

NAKAMURA, Y.; AOI T. ARUDA, A; WATANABE Y.; HIRAYAMA, S.; FUJIMOTO, S. Synthesis and properties of dielectrics ceramics from metallo-organic precursors through the solid-state reaction of mixed gels. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, n.6, p.1457-1462, 1995.

NARENDAR, Y.; MESSING, G. L. Kinetic analysis of niobate from metal carboxylate gels. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.4, p.919-924, 1997.

NASSAU, K.; LEVINSTEIN, H. J.; LOIACONA, G. M. Ferroelectric lithium niobate: 1.growth domain structure dislocations and etching. *J. Phys. Chem. Solids*, v.27, n.6-7, p.983-986, 1966.

NETTLETON, R. E. Ferroelectric phase transitions: a review of theories and experiments. *Ferroelectrics*, n.1, p.3, 87, 93, 111, 121,127, 207, 221, 1970.

NOBLANC, O.; GAUCHER, P.; CALVARIN, G. Structural and dielectric studies of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ferroelectric solid solution around the morphotropic boundary. *J. Appl. Phys.*, v.79, n.8, p.4291-4297, 1996.

NOHEDA, B.; GONZALO, J. A.; CABALLERO, A. C.; Moure C., Cox DE; Shirane G. New features of the morphotropic phase boundary in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ system. *Ferroelectrics*, v.237, n.1-4, p.541-548, 2000.

NOMURA, S.; JANG, S. J.; CROSS, L. E.; NEWNHAM, R. E. Structure and dielectric properties of materials in the solid solution system $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: $\text{Pb}(\text{W}_{1/2}\text{Mg}_{1/2})\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.62, n.9-10, p.485-488, 1979.

OHLWIELER, O. A. *Química inorgânica*. São Paulo: Edusp, 1971. v.2, p.429-475.

OHLWIELER, O. A. *Química analítica quantitativa*. 4ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1974, v.2.

OHWA, H.; IWATA, M.; YASUDA, N.; ISHIBASHI, Y. The raman scattering in relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v.229, n.1-4, p.147-152, 1999.

OLIVEIRA, C. F. *Caracterização estrutural e microestrutural de cerâmicas PZT dopadas com nióbio*. 1998. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.

OUCHI, H.; NISHIDA, M.; HAYAKAWA, S. Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ceramics modified with certain additives. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.49, n.11, p.577-582, 1966.

OUCHI, H. Piezoelectric properties and phase relation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ceramics with modified with barium or strontium substitution. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.51, n.3, p.169-176, 1968.

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

Referências Bibliográficas

- PAIK, D.-S.; PARK, S.-E.; SHROUT, T. R.; HACKENBERGER, W. Dielectric and piezoelectric properties of perovskite materials at cryogenic temperatures. *J. Mater. Sci.*, n.34, p.469-473, 1999.
- PAIVA-SANTOS, C. O. *Estudos de cerâmicas piezoelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X*. 1990. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- PAIVA-SANTOS, C. O.; ZAGHETE, M. A.; CARVALHO, J. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Determinação de tamanho de cristalito e microdeformação usando o método de Rietveld. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 39, 1995, Aguas de Lindóia, Brasil. *Anais 39° C.B.C.*, p.938-928.
- PAIVA-SANTOS, C. O.; GOUVEIA, H.; LAS, W. C.; VARELA, J. A. Gauss-lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of Mn doped SnO₂ prepared by organic route. *Mater. Struct.*, v.6, n.2, p.1-4, 1999.
- PARK, J. -H.; KIM, B. -K.; SONG, K. -H.; PARK, S. -J. Temperature dependence of the electric field induced strains in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ based relaxor ferroelectrics. *J. Ceram. Soc. Jpn.* v.103, n.1, p.16-19, 1995.
- PARK, J. H.; KIM, B. -K.; PARK, S. J. Electrostrictive coefficient of 0,9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0,1PbTiO₃ relaxor ferroelectric ceramics in the ferroelectricity - denominated temperature range. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.2, p.430-434, 1996.
- PARMIGIANI, F.; ROLLANDI, L.; SAMOGGIA, G.; DEPERO, L. E. X-ray photoelectron study of the relaxor lead magnesium niobate. *Solid State Commun.*, v.100, n.11, p.801-805, 1996.
- PATTNAIK, R. K.; TOULOUSE, J. Influence of orientacional relaxation on the electrostrictive coupling in K_{1-x}LixTaO₃. *J. Phys. Chem. Solids*, n.61, p.251-259, 2000.
- PAULIK, J.; PAULIK, F. *Comprehensive analytical chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1981, v.12, Part A, p.112, 113, 119.
- PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor**. *U.S. Patent 3.330.697*, 1967.
- PEPINSKY, R.; OKAYA, Y.; UNTERLEITNER, F. X-ray studies of absolute configurations of ferroelectric crystals. *Acta Cryst.*, v.13, n.12, p.1071-1072, 1960.
- PILGRIN, S. M.; MASSUDA, M.; SUTHERLAND, A. E. Electromechanical determination of the high-field phase transition of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-(Ba,Sr)TiO₃ relaxor ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.75, n.7, p.1970-1974, 1992.
- PINCELOUP, P.; COURTIS, C.; LERICHE, A.; THIERRY, B. Sintering behavior and electrical properties of pure and doped barium titanate powders produced by hydrothermal synthesis. *Key Eng. Mater.*, n.132-136, p.1321-1324, 1997.

Referências Bibliográficas

PIQUETE, J. C.; FORSYTHE, S. E. A non-linear material model of lead niobate (PMN). *J. Acoust. Soc. Am.*, v.101, n.1, p.289-296, 1997.

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

RAVINDRANATHAN, P.; KOMARNENI, S.; ROY, R. Solid state epitaxial effects in structurally diphasic xerogel of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.7, n.4, p.1024-1025, 1990.

RAYEVSKY, L. P.; NOVIKOV, M. S.; PETRUKHINA, L. A.; GUBAIDULINA, O. A.; KUIMOV, A. Y.; MALITSKAYA, M. A. Relaxor perovskite multilayer actuators and capacitors with internal ceramic electrodes. *Ferroelectrics*, n.131, p.327-329, 1992.

RESTA, R. Dynamical charges in oxides: recent advances. *J. Phys. Chem. Solids*, v.61, p.153-157, 2000.

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

RITTENMYER, K. M.; TING, R. Y. Piezoelectric and dielectric properties of calcium and samarium modified lead titanate ceramics for hydroacoustic application. *Ferroelectrics*, n.110, Part B, p.171-182, 1990.

SAFARI, A. Development of piezoelectric composites for transducers. *J. Phys. III France*, n.4, p.1129-1149, 1994.

SAHA, D.; SEN, A.; MAITI, H. S. Fast firing of lead magnesium at low-temperature. *J. Mater. Res.*, v.11, n.4, p.932-938, 1996.

SAKAMOTO, W.; YOGO, T.; KAWASE, A.; HIRANO, S. -I. Chemical processing of potassium-substituted strontium barium niobate thin films through metallo-organics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, n.10, p.2692-2698, 1998.

SATO, Y.; KANAI, H.; YASHAMITA, Y. Effects of silver and palladium doping on the dielectric properties of $0,9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,1\text{PbTiO}_3$ ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.1, p.261-265, 1996.

SCOTT, J. F.; KAMMERDINER, L.; PARRIS, M.; TRAYNOR, S.; OTTENBACHER, V.; SHAWABKEH, A.; OLIVER, W. F. Switching kinetics of lead zirconate titanate sub-micron thin-film memories. *J. Appl. Phys.*, v.64, n.2, p.787-792, 1988.

SCOTT, J. F.; ARAUJO, C. A. Cap. Ferroelectric memories. *Science*, v.246, n.4936, p.1400-1405, 1989.

SCOTT, J. F.; ARAUJO, C. A.; MEADOWS, H. B.; MCMILLAN, L. D.; SHAWABKEH, A. Radiation Effects of Ferroelectric Thin-Film Memories: Retention Failure Mechanisms. *J. Appl. Phys.*, n.66, p.1444-1453, 1989.

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

Referências Bibliográficas

- SEKAR, M. M. A.; HALLIYAL, A. Low-temperature synthesis, characterization, and properties of lead-based ferroelectric niobates. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.81, n.2, p.380-388, 1998.
- SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, n.A32, p.751-767, 1976.
- SHIHUA, D.; XI, Y.; XIAOLI, W. Structure stabilization and dielectric properties of PZN ferroelectric ceramics. *Ferroelectric Lett.*, n.13, p.37-45, 1991.
- SHROUT, T. R.; HALLIYAL, A. Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v.66, n.4, p.704-711, 1987.
- SHROUT, T. R.; FIELDING JR, J. Relaxor ferroelectric materials. *IEEE Ultrasonics Symp. Proc.*, v.2, p.711-720, 1990, Honolulu.
- SHYU, M.; HONG, T. -J.; WU, T. -B. Properties of highly (100)-oriented thin films of sol-gel derived $\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{XTi}_{1-x}]\text{O}_3$ on (100)- textured LaNiO_3 electrode. *Mater. Lett.*, n.23, p.221-226, 1995.
- SINY, I. G.; LUSHNIKOV, S. G.; KATIYAR, R. S. Light scattering spectroscopy of relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*, v.231, n.1-4, p.703-708, 1999.
- SMITH, J. M.; CROSS, L. E. A macroscopic theory for the dielectric properties of lead magnesium niobate. *Ferroelectrics*, n.1, p.137-140, 1970.
- SMOLENSKI, G. A.; AGRANOVSKAYA, A. I. Dielectric polarization and losses of some complex compounds. *Sov. Phys. Tech. Phys. Transl.*, v.3, n.7, p.1380-1382, 1958.
- SPAGNOL, P. D. *Controle de fases e microestruturas em cerâmicas PMN*. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. Mestrado. PPG-CEM / UFSCar - São Carlos, 1998.
- SREEDHAR, K.; MITRA, A. Formation of lead magnesium niobate perovskite from MgNb_2O_6 and $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ precursors. *Mater. Res. Bull.*, v.32, n.12, p.1643-1649, 1997.
- SUBBARAO, E. C. Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.45, n.4, p.166-169, 1962.
- SUNDAR, V.; GACHIGI, K. Wa.; McCAULEY, D.; MARKOWSKI, K. A.; NEWNHAM, R. E. Electrostriction measurements in diffuse phase transition materials and perovskite glass ceramics. *Proc. IEEE-ISAF*, p.353-356, 1994.
- SWARTZ, S.; SCHULZE, W. A.; BIGGERS, J. V. Fabrication and electrical-properties of grain oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics. *Ferroelectrics*, v.38, n.1-4, p.765-768, 1981.
- SWARTZ, S. L.; SHROUT, T. R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. *Mat. Res. Bull.*, n.17, p.1245-1250, 1982.
- SWARTZ, S. L. Topics in electronic ceramics *IEEE Trans. Electr. Insul.*, v.25, n.5, p.935-987, 1990.

Referências Bibliográficas

TAKAHASHI, N.; ODAJAMA, A. Ferroelectric reorientation of crystallites in polyvinylidene fluoride. *Ferroelectrics*, v.32, n.1-4, p.49-59, 1981.

TAKAYAMA, R.; TOMITA, Y.; IJIMA, K.; UEDA, I. Preparation and characteristics of pyroelectric infrared-sensors made of c-axis oriented La-modified PbTiO₃ thin-films. *J. Appl. Phys.*, v.61, n.1, p.411-416, 1987.

TAKAYAMA, R.; TOMITA, Y. Preparation of epitaxial Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin-films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties. *J. Appl. Phys.*, v.65, n.4, p.1666-1670, 1989.

TAKENAKA, T.; SAKATA, K. Grain-orientation and electrical-properties of hot-forged Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.19, n.1, p.31-39, 1980.

TAKENAKA, T.; SATOU, M.; NAKATA, K.; SAKATA, K. Piezoelectric properties of Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-KNbO₃ - PZT solid solution. *Ferroelectrics*, n.128, p.67-72, 1992.

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

TAKEUCHI, K.; DAMJANOVIC, D.; GURURAJA, R.; JIANG, S.; CROSS, L. E. Electromechanical properties of calcium modified lead titanate ceramics. *Proc. IEEE- ISAF*, p.402-405, 1986.

TAKEUCHI, I.; CHANG, H.; GAO, C.; SCHULTZ, P. G.; XIANG, X. -D.; SHAMA, R. P.; DOWNES, M. J.; VENKATESAN, T. Combinatorial synthesis and evaluation of epitaxial ferroelectrics libraries. *Appl. Phys. Lett.*, v.73, n.7, p.894-896, 1998.

TAVERNOR, A. W.; LI, H. P. S.; STEVENS, R. Production and characterization of composite relaxor ferroelectric multi-layer structures *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.19, n.10, p.1859-1863, 1999.

THOMAS, N. W.; IVANOV, S. A.; ANANTA, S.; TELLGREN, R.; RUNDLOF, H. New evidence for rhombohedral symmetry in the relaxor ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃. *J. Eur. Ceram. Soc.*, n.19, p.2667-2675, 1999.

TODOR, D. N. *Thermal analysis of minerals*. Romania: Abacus Press, 1976, p.169.

TRIBOTTÉ, B.; DESGARDIN, G. Reaction between the tetragonal tungsten bronze niobate K₂Sr₄Nb₁₀O₃₀ and the perovskite Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃. *Mat. Sci. Eng.*, n.B40, p.127-139, 1996.

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

UCHIDA, N.; IKEDA, T. Studies on Pb(Zr-Ti)O₃ ceramics with addition of Cr₂O₃. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.6, n.11, p.1292-1295, 1967.

UCHINO, K.; CROSS, L. E. Electrostriction and its interrelation with other anharmonic properties of materials. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.19, n.4, p.L171-L173, 1980.

Referências Bibliográficas

- VAKHRUSHEV, S.; NABEREZHNOV, A. A.; SINHA, S. K.; FENG, Y.P.; EGAMI, T. Synchrotron X-ray scattering study of lead magnoniobate relaxor ferroelectric crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, v.10, n.57, p.1517-1523, 1996.
- VAKHRUSHEV, S. B.; NABEREZHNOV, A. A.; OKUNEVA, N. M.; SAVENKO, B. N. Effect of electric field on neutron scattering in lead magnoniobate. *Phys. Solid State*, v.40, n.10, p.1728-1733, 1998.
- VALENT, M.; DAVIES, P. K. Crystal chemistry and dielectric properties of chemically-substituted $(\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_7$ and $\text{Bi}_2(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{3/4})\text{O}_7$ pyrochlores. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.1, n.83, p.147-153, 2000.
- VALLAR, S.; EL FALLAH, J.; HAUSSONNE, J. M. Microstructural and dielectric properties of ceramics based on tetragonal tungsten bronze. *Ferroelectrics*, v.224, n.1-4, p.783-792, 1999.
- VAN VLACK, L. H. *Princípios de ciência dos materiais*: São Paulo: Edgard Blücher, 1970. p.247.
- VANDAMME, N. S.; SUTHERLAND, A. E.; JONES, L.; BRIDGER, K.; WINZER, S. R. Fabrication of optically transparent and electrooptic strontium barium niobates ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.74, n.8, p.1785-1792, 1991.
- VERBARE, A.; PIFFARD, Y.; TÉ, Z. G.; HUSSON, E. Lead magnoniobate crystal structure determination. *Mat. Res. Bull.*, n.27, p.1227-1234, 1992.
- VILLEGAS, M. Materiales cerámicos feroelectricos relaxores basados em PbO. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, v.31, n.6, p.473-483, 1992.
- VILLEGAS, M.; FERNÁNDEZ, J. F.; MOURE, C.; JURADO, J. R.; DURÁN, P. Preparation and properties of PMN capacitors by tape-casting. *Ferroelectrics*, n.127, p.185-190, 1992.
- VILLEGAS, M.; FERNANDEZ, J. F.; MOURE, C.; DURAN, P. Preparation, microstructural development and dielectrics properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ multilayer ceramic capacitors. *J. Mater. Sci.*, n.29, p.4999-5004, 1994a.
- VILLEGAS, M.; FERNANDEZ, J. F.; MOURE, C.; DURAN, P. Processing and properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 ceramic relaxors. *J. Mater. Sci.*, n.29, p.1090-1096, 1994b.
- VILLEGAS, M.; JURADO, J. R.; MOURE, C.; DURAN, P. Perovskite phase formation in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 system by the columbite route. *J. Mater. Sci.*, n.30, p.1391-1396, 1995.
- VILLEGAS, M.; CABALLERO, A. C.; MOURE, C.; DURAN, P.; FERNANDEZ, J. F. Effects of PbO excess in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics: Part I - Synthesis and dielectric properties. *J. Mater. Res.*, v.14, n.3, p.891-897, 1999a.

Referências Bibliográficas

VILLEGAS, M.; CABALLERO, A. C.; MOURE, C.; DURAN, P.; FERNANDEZ, J. F. Effects of PbO excess in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics: Part II - Microstructure development. *J. Mater. Res.*, v.14, n.3, p.898-805, 1999b.

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

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

WAKIYA, N.; SAIKI, A.; ISHIZAWA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Crystal growth, crystal structure and chemical composition of a pirochlore type compound in lead-magnesium-niobium oxygen system. *Mat. Res. Bull.*, v.28, p.137-143, 1993.

WAKIYA, N.; ISHIZAWA, N.; SAIKI, A.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Crystal structural studies of thermal decomposition process of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ single crystal into pyrochlore type compound. *J. Ceram. Soc. Jpn.* v.102, n.1, p.8-12, 1994a.

WAKIYA, N.; KIM, B. -H.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Composition range of cubic pyrochlore type compound in lead-magnesium-niobium-oxygen system. *J. Ceram. Soc., Jpn.* v.102, n.6, p.612-615, 1994b.

WAKIYA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Estimation of phase stability in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ using the bond valence approach. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.80, n.12, p.3217-2320, 1997.

WANG, H. C.; SCHULZE, W. A. The role of excess magnesium oxide or lead oxide in determining the microstructure and properties of lead magnesium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, n.73, n.4, p.825-832, 1990.

WANG, Y.; GUI, Z.; CHAN, Y. C.; LI, L.; ZHANG, X. Effects of dopants on ageing properties for the PMN-0,1PT relaxor ferroelectric ceramics. *J. Mater. Sci.*, n.7, p.133-158, 1996.

WANG, J.; XUE, J. M.; WAN, D. M.; Ng, W. B. Mechanochemically Synthesized Lead Magnesium Niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.82, n.5, p.1358-1360, 1999.

WEAST, R. C. (Ed.) *Handbook of chemistry and physics*. 62nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1981.

WENDLANT, W. W. *Thermal methods of analysis-chemical analysis*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1974.

WENSELL, M.; KRAUER, H. Comparison of [111] and [001] B-site stacking order in PZN-type relaxor ferroelectrics. *J. Phys. Chem. Solids*, n.61, p.309-313, 2000.

WESTON, T. B.; WEBSTER, A. H.; MCNAMARA, V. M. Lead zirconate-lead titanate piezoelectric ceramics with iron oxide additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.52, n.5, p.253-256, 1969.

Referências Bibliográficas

- WU, L.; LIOU, Y. C. The effect of heating rate on the properties of PMN relaxor ceramics. *Ceram. Int.*, n.21, p.335-338, 1995.
- XU, Y. *Ferroelectric materials and their applications*. Amsterdam: North Holland, 1991.
- XUE, D.; BETZLER, K.; HESSER, H. Chemical bond analysis of the second order nonlinear optical behavior of Zn-doped lithium niobate. *Opt. Commun.* n.6797, p.1-6, 2000.
- YAMADA, H. Pressureless sintering of PMN-PT ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.19, n.6-7, p.1053-1056, 1999.
- YAMAMOTO, T.; SAHO, M.; OKAZAKI, K.; GOO, E. Electrical properties and microstructure of Ca modified PbTiO₃ ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.26, n.2, p.57-60, 1987.
- YAMASHITA, Y.; YOKOYAMA, K.; HONDA, H.; TAKAHASHI, T. (Pb,Ca)((Co_{1/2}W_{1/2}),Ti)O₃ piezoelectric ceramics and their applications *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.20, n.4, p.183-187, 1981.
- YAMAZAKI T.; ONODERA A.; FUJISHITA H.; ISHIKAWA Y.; TANAKA M. Thermal Behavior and phase transition in PZT near the morphotropic phase boundary. *Ferroelectrics*, v.266, p.139-151, 2002.
- YAN, Y.; PENNYCOOK, S. J.; XU, Z.; VIEHLAND, D. Determination of the ordered structural Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ by atomic resolution on z-constant aging. *Appl. Phys. Lett.*, v.72, n.24, p.3145-3147, 1998.
- YANAGISAWA, K. Stability of lead magnesium niobate under hydrothermal conditions. *J. Mater. Sci.*, n.30, p.1361-1366, 1995.
- YOON, K. H.; PARK, J. H.; KANG, D. H. Characteristics of magnesium niobate thin film prepared by sol-gel processing using a complexing agent. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.78, n.8, p.2267-2270, 1995a.
- YOON, K. H., AHN, K.; CHO, Y. S.; KANG, D. H. Microstructural effect on dielectric properties of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ with ZnO additive. *J. Mater. Sci. Lett.*, v.14, p.823-827, 1995b.
- YOON, K. H.; CHO, Y. S.; KANG, D. H. The formation and phase stability of lead magnesium niobate in the presence of a molten flux. *J. Mater. Sci.*, n.30, p.4244-4248, 1995c.
- YOON, K. H.; LEE, H. R. Effects of Ba⁺² substitution on dielectric and electric-field-induced strain of PMN-PZ-PT ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.11, n.11, p.2693-2698, 2000.
- YOSHIKAWA, Y.; UCHINO, K. Chemical preparation of lead-containing niobates powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.79, n.9, p.2417-2421, 1996.
- YOU, Y. C.; PARK, H. L.; SONG, Y. G.; MOON, H. S.; KIM, G. C. Stable phases in the MgO-Nb₂O₅ system at 1250°C. *J. Mater. Sci. Lett.*, n.13, p.1487-1489, 1994.

Referências Bibliográficas

YOU, K. -H.; KIM, S. -Y.; KANG, D. H. Dielectric and electrostrictive properties of (1-X)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ - XPb(Mn_{2/3}W_{1/3})O₃ ceramics. *Mater. Res. Soc.*, v.4, n.10, p.939-944, 1995.

YOU, H.; ZHANG, Q. M. Diffuse X-ray scattering of lead magnesium niobate single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, v.79, n.20, p.3950-3953, 1997.

YOUNG, R. A.; DESAI, P. Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement. *Archiwum Nauki o Materialach (Archives of Materials Sci.)*, n.10, p.71-90, 1989.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. *User's guide to program DBWS-9807 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns*. Atlanta: School of Physics - Georgia Institute of Technology. v.GA 30332, 1998.

ZAGHETE, M. A. *Cerâmica PZT com microestrutura controlada através do uso de sementes durante o processo de polimerização em meio orgânico*. 1993. Dissertação (Doutorado em Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. Tese de Doutorado. PPG-CEM / UFSCar - São Carlos, 1993.

ZAJC, I.; DROFENIK, M. Preparation of BaTiO₃ PTCR ceramics by low temperature liquid phase sintering. *Key Eng. Mater.*, n.132-136, p.1329-1332, 1997.

ZHANG, Q. M.; ZHAO, J.; CROSS, L. E. Aging of the dielectric and piezoelectric properties of relaxor ferroelectric lead magnesium niobate-lead titanate in the electric field biased state. *J. Appl. Phys.*, vol.79, n.6, p.3181-3187, 1996a.

ZHANG, Q. M.; YOU, H.; MUIVIHILL, M. L.; JANG, S. J. An X-ray diffraction study of superlattice ordering in lead magnesium niobate. *Solid State Commun.*, v.97, n.8, p.693-698, 1996b.

ZHANG, X. W.; FANG, F. Study of the structure and dielectric relaxation behavior of Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ferroelectric ceramics. *J. Mater. Res.*, v.14, n.12, p.4581-4586, 1999.

ZHAO, J.; GLAZOUNOV, A. E.; ZHANG, Q. M.; TOBY, B. Neutron diffraction study of phase of electrostrictive coefficient of prototype cubic relaxor ferroelectric Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃. *Appl. Phys. Lett.*, v.72, n.9, p.1048-1050, 1998.

APÊNDICE A

Influência das Sementes KNbO₃ e LiNbO₃ no PMN

Uma dúvida que poderia suscitar durante a leitura desta tese de doutoramento se situa em qual a diferença das sementes KNbO₃ e LiNbO₃ em comparação com a dopagem com potássio e lítio. Dentro deste contexto, é apresentado aqui um trabalho desenvolvido com a proposta de averiguar algumas características durante o processo de síntese dos pós cerâmicos e nas propriedades finais da cerâmica PMN sementada com KNbO₃ e LiNbO₃. O resultado deste trabalho foi apresentado no 10th IMF (International Meeting on Ferroelectricity) realizado em Madrid e publicado no periódico internacional *Ferroelectrics*.

Faremos aqui alguns comentários visando traçar um paralelo entre os resultados obtidos neste trabalho e o desenvolvido durante a Tese de Doutoramento. O lítio é responsável pela elevação de T_m , K_m e da perda dielétrica, e isto independe se é adicionado como dopante ou semente. No entanto, ele pode auxiliar na densificação da cerâmica se a inserção se der na forma de semente na etapa de sinterização.

O processo de densificação na presença de sementes de LiNbO₃ engloba duas vertentes: A primeira está ligada a densidade da cerâmica, uma vez que a presença intergranular das sementes na cerâmica a verde promove o fechamento inicial dos poros, eliminando a porosidade com maior eficiência. A segunda está ligada à perda de massa, o que se interpõe ao fechamento inicial dos poros, mas mantém a possibilidade da formação da fase PLN nos pós de PMN. Sobre esta possibilidade, iniciaram-se estudos sobre formação da fase PLN nos pós de PMN.

De qualquer forma, a presença de lítio acarreta importantes propriedades para cerâmica PMN, mas a forma como este aditivo é inserido tem papel fundamental na obtenção destas propriedades. A seguir, é apresentado o trabalho na íntegra.

Influence of the LiNbO₃ and KNbO₃ seeds on the sintering and electrical properties of PMN ceramic

Ferroelectrics, V.268, p. 315–20, 2002.

ALBERTO A. CAVALHEIRO ^a, MARIA A. ZAGHETE ^a, JOSÉ A. VARELA ^a,
MARINA VILLEGAS ^b, JOSÉ F. FERNÁNDEZ ^b.

^a LIEC, Inst. de Química - UNESP, POBox 355, 14801-970 Araraquara, SP, BRAZIL;

^b Dept. de Electrocerámica, ICV/CSIC. 28500 Arganda del Rey, Madrid, SPAIN.

E-mail: albecava@iq.unesp.br

ABSTRACT

The effect of LiNbO₃ and KNbO₃ seeds on the microstructure and dielectric characteristics of PMN ceramic prepared by columbite route have been investigated with the addition of 0, 1, and 2-wt% of seeds. X-ray diffraction, Scanning Electron Microscopy and an impedance analyzer were used to characterize the influence of seeds on physical characteristics and dielectric properties of PMN. LiNbO₃-seeded PMN samples present a significant increase in the amount of perovskite phase. The addition of LiNbO₃ seeds in sintered PMN ceramics at 1100°C during 4 h causes a decrease in the porosity and the amount of pyrochlore phase. Weight losses during sintering of PMN ceramics are suppressed more significantly for LiNbO₃-seeded PMN. T_m of PMN ceramics changes with seeds concentration. KNbO₃ seeds displace T_m to lower temperature whereas LiNbO₃ causes its elevation. Dielectric constants of approximately 13,000 at 1 kHz was measured at -5°C in PMN ceramics with 1-wt% of LiNbO₃ seeds.

Keywords: PMN; Columbite; Ferroelectric; Seeds; Rietveld Method.

INTRODUCTION

Relaxor ferroelectrics are a class of ferroelectrics that have a diffuse, frequency-dependent permittivity maximum, with a broader relaxation spectrum. This frequency dispersion occurs in the audio frequency range, and the maximum permittivity temperature T_m can be as high as 150°C. In the last ten years significant advances have been made in computing properties and understanding the origins of that behavior, but it is still controversial. Relaxor behavior of diffuse transition and large frequency dispersion is found among Pb-containing complex perovskites. The size mismatch of B' and B'' cations (r_{B'} > r_{B''}) is the key structural element crucial to all relaxors. The effect of the B' size on FE and AFE transitions is attributed to different mechanisms {1-2}.

Apêndice A: Influência das Sementes KNbO_3 e LiNbO_3 no PMN

Lead Magnesium Niobate (PMN) is an excellent relaxor ferroelectric that exhibits strong electrostrictive behavior. Many studies have been conducted to enhance these properties, and most of the improvements have been achieved by doping. In the A-site, a lower-valent substitution, such as K^+ in PZT, produces charge compensation predominantly through the creation of oxygen vacancies. That substitution is known to result in reduced dielectric properties, lower dielectric losses, and coercitive fields. On the other hand, B-site substitution by an acceptor-type will produce positively charged mobile defects such as oxygen vacancies or holes for the compensation of negatively charged sites. Depending of modifier type, an enhanced in Diffuse Phase Transition characteristics, increase in dielectric constant, changes in T_m , decrease in dissipation factor, or other effect can be observed {3-4}.

PMNs modified with BaTiO_3 or PbTiO_3 have been extensively studied for applications as electrostrictive actuators and multilayer capacitors {5-6}. In addition, the role of BT and PT seeds added to PMN powder was also studied and it was observed that the seeds stabilize the perovskite phase along the calcination time {7-8}. Based on these characteristics, it was proposed the utilization of LiNbO_3 and KNbO_3 seeds to modify the PMN ceramic. The important point that can indicate these additives as very promising is the similarity of the properties with PbTiO_3 and BaTiO_3 , respectively {9}. These new modifiers proposed for the PMN have high value for T_c , high spontaneous polarization, perovskite structure and ferroelectric properties. Recently, a study of these modifiers as dopants in columbite precursor (MN) has been conducted focused on lattice parameters and presence of secondary phases, carried out by using the Rietveld method {10-11}.

The purpose of this investigation was to understand the changes, which occur in the properties of PMN modified by LiNbO_3 and KNbO_3 seeds, as perovskite phase amount, density, weight losses, dielectric properties, and lattice parameters. Investigations have also focused on developing an understanding of the different effects of seed-type in sintering process.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The columbite precursor route was used in the preparation of PMN ceramics. The first stage was the synthesis of the MN, as described elsewhere {12}. The second stage was the formation of the perovskite phase PMN modified by addition of LiNbO_3 (LN) and KNbO_3 (KN) seeds. Adequate amounts of PbO (Merck) were mixed with the prepared MN powder and ball-milled in isopropanol, ZrO_2 media, for 2h. The dried powder was pre-activated at $600^\circ\text{C}/1\text{h}$. {13} The pre-activated PMN powder was then mixed with the chemically made LN and KN seeds, and then the mixture was ball-milled again in ethanol, ZrO_2 media, for 1h, homogenized in high shear speed turbine, and dried.

From PMN basic composition, six different powders batches having different concentrations of LN and KN seeds were prepared and air calcined at $800^\circ\text{C}/2\text{h}$. Hereafter, the six different powder batches will be referred as PMN (no seeded), LN1 (1wt% LiNbO_3 seeds), LN2 (2wt% LiNbO_3 seeds), KN1 (1wt% KNbO_3 seeds), KN2 (2wt% KNbO_3 seeds),

Apêndice A: Influência das Sementes KNbO_3 e LiNbO_3 no PMN

and KLN (1wt% LiNbO_3 + 1wt% KNbO_3 seeds). The calcined powders of the six batches were mixed with 1wt% IBMA polymer and uniaxially pressed into disks of 1.0cm in diameter and ~3mm in thickness at 20MPa. All the samples were treated at 500°C/4h for binder burnout. All compositions were sintered together in sealed alumina crucible without PbO atmosphere powder.

All pressed samples were characterized by Dilatometry (Netzsch - Thermische Analyse, rates of 5,0°C/min and Argon static atmosphere). The bulk densities of the sintered specimens were determined by Archimedes water displacement method. Weight losses during sintering were measured by weighing the samples before and after sintering. The relative amounts of perovskite and pyrochlore phases and lattice parameters variation were determined by using of Rietveld Method [14]. XRD data were collected using Siemens D5000 equipment, with $\text{CuK}\alpha$ radiation and Ni filter. The external major surfaces were removed by grinding the fired samples before characterizing. The sintered samples were also characterized by scanning electron microscopy (SEM) (Carl Zeiss DSM 950) equipped with EDS facilities.

Measurements of the dielectric constant and dissipation factor were carried out on sintered and polished disks electroded with 70/30 Ag-Pd paste (Dupont). The dielectric data were collected both as a function of temperature, from -60 to 60°C, and frequency from, 1 to 100KHz, in a N_2 cryostate furnace (Oxford Instruments) using an impedance analyzer (HP 4192A LF) controlled by a computer.

RESULTS AND DISCUSSION

Sintering Process

Fig. 1.a shows dilatometric curves for PMN, LN2 and KN2 pressed samples. As observed in this figure, LN2 sample sintered at lower temperature compared to the other samples. KN seeds did not cause significantly changes in densification processes in relation to the pure PMN. LN seeds provoke the decreasing in the starter densification temperature. The peak of the maximum densification is at lower temperature for LN sample compared to the other samples, but the curve is broader. These results show that LN seeds have a reduction effect in activation energy for mass transport. The variation of density and weight losses as function of seed type and concentration are shown in Fig. 1.b. These results are in agreement with those verified by dilatometry. The LN seeded PMN samples are denser and present less weight loss than KN seeded PMN or pure PMN. The KN2 samples are the unique to present a density lesser than the pure PMN, indicating that the better concentration of KN seeds for that condition and in this investigation is 1wt%. LN seeds mainly drive the KLN sample behavior for both parameters.

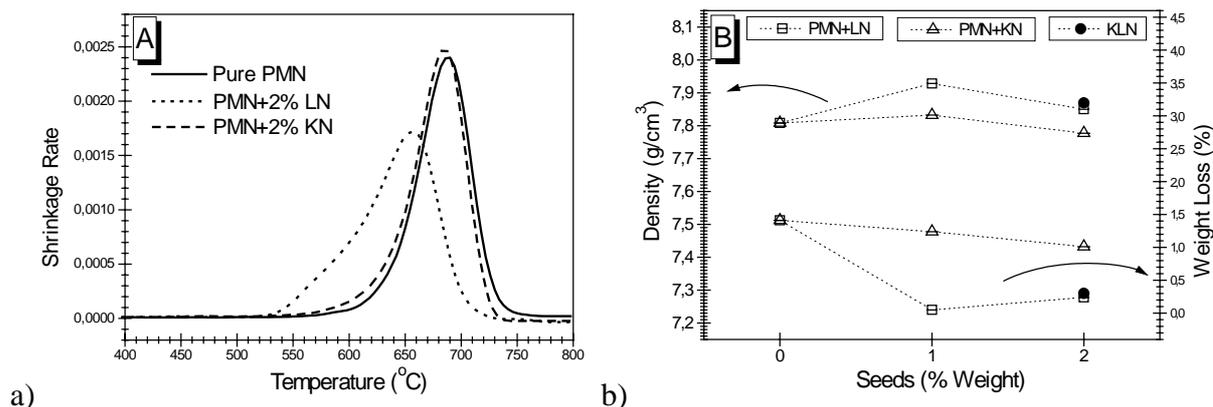


FIGURE 1: Sintering Behavior of the PMN samples by: a) dilatometry analysis, and b) density and weight losses in isothermal sintering processes.

Lattice Parameters and Perovskite Phase Amount

Fig. 2 gives some information about the effect of seed type and concentration on the amount of perovskite phase and on lattice parameter variation in both perovskite and pyrochlore phases. The first observation in that figure is that LN seeds cause an increase in the amount of perovskite phase differently of KN seeds (Fig. 2.a). LN2 sample is almost pyrochlore-free PMN and this phenomenon can be explained as function of perovskite and pyrochlore lattice parameter, shown in Figure 2.b and 2.c, respectively. The unit cell of perovskite phase decrease linearly for LN seeded PMN. Considering that Li^+ ion (0.76\AA) {15} substitute the Mg^{+2} (0.72\AA) there are formation of oxygen vacancy to compensate the overall charge. Then the perovskite lattice will relax and the unit cell will decrease with amount of LN. As consequence, the seed particle will gain Mg^{+2} forming MgNb_2O_6 . In this situation, the perovskite phase will be more stable and the sample will loose less lead during sintering. The decreasing in pyrochlore lattice for LN seeds can be associated to generation of lead holes.

In contrast, for KN seeded PMN samples, K^+ (1.64\AA) will substitute Pb^{+2} (1.49\AA) in the perovskite and pyrochlore lattices. This lead will replace the potassium in KN seed favoring the pyrochlore formation. A higher weight loss and the niobium added together with potassium retain a part of lead to form pyrochlore phase. Consequently, the content of perovskite phase in KN-seeded PMN inclines to level lesser than LN-seeded PMN, while the inverse occur for density values. Is possible to observe that a non-linear behavior occurs in unit cell of perovskite phase, but increase for pyrochlore one. This behavior can be occurring due randomly potassium inclusion in both perovskite and pyrochlore phases.

Apêndice A: Influência das Sementes KNbO_3 e LiNbO_3 no PMN

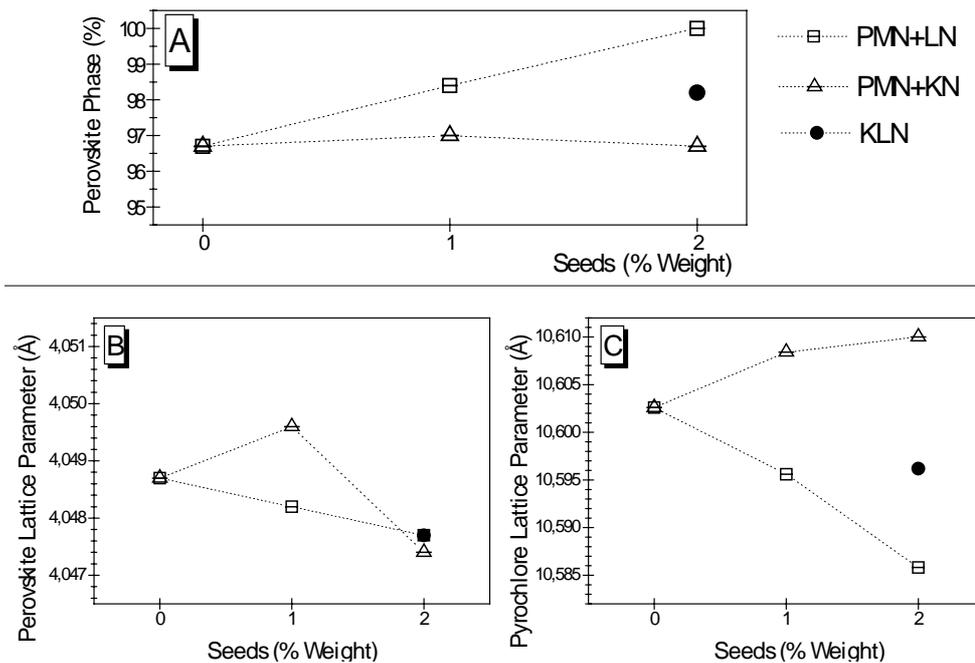


FIGURE 2: Data obtained by Rietveld method: a) Perovskite phase amount, b) Perovskite lattice, and c) Pyrochlore lattice parameter variation, as a function of seeds concentration in PMN samples.

Microstructure Characterization

Table I shows the semi-quantitative EDS studies of perovskite grains and triple point focusing mainly ratio Nb/Mg. For LN-seeded PMN the ratio Nb/Mg varies uniformly, which indicates that Li^+ ion is in both perovskite grains and triple point, simultaneously. This study is based on EDS spectrum for triple point in LN2 sample (Fig. 3.a), which presented equivalent results for perovskite grains. For KN-seeded PMN the ratio Nb/Mg is lower in the perovskite grains. This fact is in agreement with perovskite phase amount for these samples, which presented a slight decrease. A hypothesis is that lead is going out from perovskite phase and captures niobium for the formation of pyrochlore phase. By SEM (Fig. 3.b) photo was also possible to find a small grains percolated with perovskite grains, which present high content of K and Mg, but at present moment it is not possible to elucidate its structure or composition.

Table I. EDS results for seeded PMN sintered and fractured samples.

Sample	Molar ratio Nb/Mg	
	Perovskite Grain	Triple Point
PMN	2.07	2.13
LN1	2.85	2.80
LN2	3.59	3.59
KN1	1.76	2.38
KN2	1.76	2.37
KLN	2.23	2.52

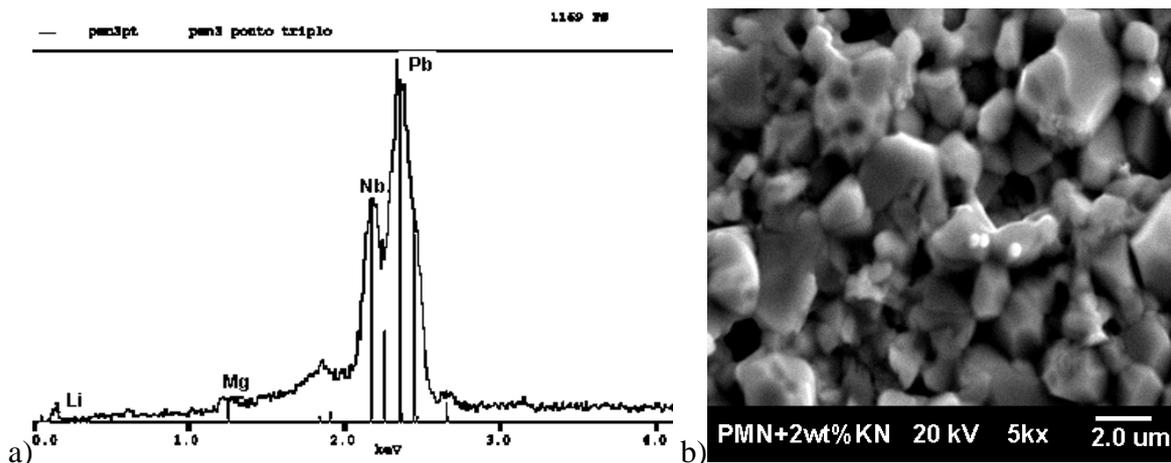


FIGURE 3: Sintered and fractured PMN samples analyzed by: a) EDS analysis for LN2 sample, and b) SEM micrograph for KN2 sample.

Dielectric Properties

The relative dielectric permittivity and dielectric losses versus temperature curves for the samples 1wt% seeded-PMN and KLN samples at 1KHz are shown in Figure 4. By seeding with KN, the dielectric constant peak becomes broader and its maximum value decreases dramatically compared to pure PMN. KN seeds cause the peak in the dielectric constant to move to lower temperatures. In addition, the relaxor behavior was verified to be lesser characteristic than pure PMN. For LN-seeded PMN, T_m and K_m values both increase compared to pure PMN. The increase in dissipation factor verified at high temperature for LN1 sample can be possibly attributed to thermally stimulated conductivity effects, what the charges transport rather than local charge displacements.

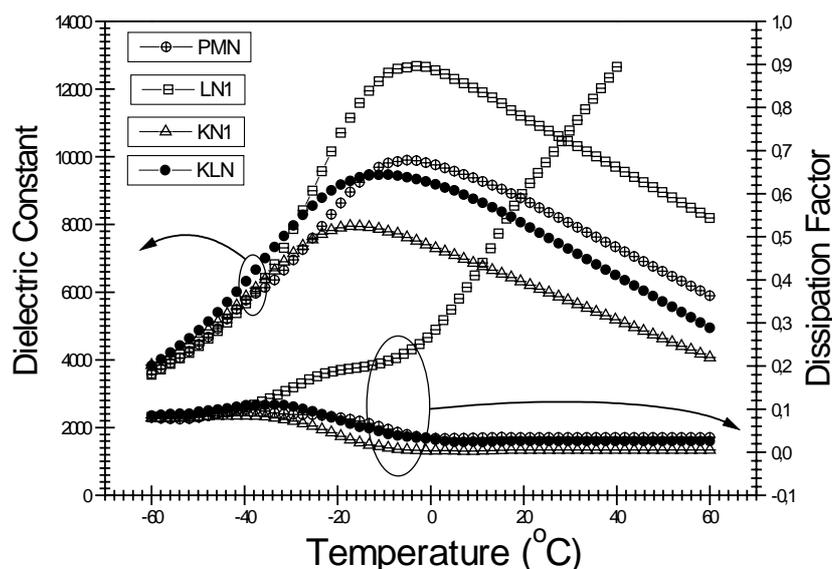


FIGURE 4: Dielectric constant and dielectric losses versus temperature curves at 1 KHz for seeded PMN samples.

CONCLUSIONS

From results of this study it is concluded that LiNbO₃ seeds favor the formation of perovskite phase. Weight loss during sintering of PMN ceramics is suppressed more significantly for LiNbO₃-seeded PMN. LiNbO₃ seeds displace T_m to higher temperature whereas KNbO₃ causes its decrease. Dielectric Constant of approximately 13,000 at 1KHz was measured at -5°C in PMN ceramics with 1-wt% of LiNbO₃ seeds.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported by the spanish organization Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) and brazilian agency CEPID-FAPESP.

REFERENCES

- {1} I.W. Chen. J. Phys. and Chem. of Solids 61 p.197 (2000).
- {2} R.E. Cohen. J. Phys. and Chem. of Solids 61 p.139 (2000).
- {3} K.H. Yoon, H.R. Lee. J. Am. Ceram. Soc. 83[11] p.2693 (2000).
- {4} K.-M. Lee, H.M. Jang. J. Am. Ceram. Soc. 81[10] p.2586 (1998).
- {5} Y.S. Cho, S.M. Pilgrin, H. Giesche. J. Am. Ceram. Soc. 83[10] p.2473 (2000).
- {6} Q.M. Zhang, J. Zhao, L.E. Cross. J. Appl. Phys. 79[6] p.3181 (1996).
- {7} A.A. Cavalheiro, M.A. Zaghete, C.O. Paiva-Santos, J.A. Varela, E. Longo. Mat. Res. 2[4] p.255 (1999).
- {8} J.C. Carvalho, C.O. Paiva-Santos, M.A. Zaghete, C.F. Oliveira, J.A. Varela. J. Mater. Res. 11[7] p.1795 (1996).
- {9} C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons, Inc. New York, 6th ed. (1986).
- {10} A.A. Cavalheiro, M.A. Zaghete, C.O. Paiva-Santos, M.T.S. Giotto, M. Cilense, J.A. Varela, Y.P. Mascarenhas. Key Eng. Mat. 189-191, p.27, (2001).
- {11} A.A. Cavalheiro, M.A. Zaghete, C.O. Paiva-Santos, J.A. Varela. Mater. Res. 4[3] p.1 (2001).
- {12} S.L. Swartz, T.R. Shrout. Mater. Res. Bull. 25 p.739 (1982).
- {13} M. Villegas, A.C. Caballero, M. Kosec, C. Moure, P. Durán, J.F. Fernández. J. Mater. Res 14[3] p.891 (1999).
- {14} R.A. Young, A.C. Larson, C.O. Paiva-Santos, User's Guide to Program DBWS-9807 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. School of Physics - Georgia Inst. of Tech. Atlanta, GA30332 (1998).
- {15} R.D. Shannon. Acta Crystallogr. Sect A: Cryst. Phys. Diffr, Theor. Gen. Crystallogr. 32 p.751 (1976).

APÊNDICE B

O MÉTODO DE RIETVELD

Fundamentos

O método de Rietveld [243, 247-250] consiste em ajustar um difratograma calculado a um observado. Para isso, tanto os parâmetros de estrutura cristalina quanto outros relacionados ao alargamento dos picos são refinados até que a diferença entre os difratogramas seja mínima. Essa diferença entre os difratogramas é dada pelo método dos mínimos quadrados, que propõe o melhor conjunto de parâmetros àquele que minimiza a função S_y dada pela soma do quadrado das diferenças entre todos os pontos do difratograma, ou seja,

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

onde $w_i = 1/y_i$, sendo y_i , a intensidade observada no i ésimo ponto e, y_{ci} , a intensidade calculada neste i ésimo ponto. O cálculo é feito para todos os pontos do difratograma dentro do intervalo útil selecionado. No programa utilizado neste trabalho, a minimização é realizada através do algoritmo Newton-Raphson.

Intensidades calculadas

As contagens Y_{ci} calculadas são determinadas pela somatória das contribuições das reflexões de Bragg vizinhas (k) para todas as fases (P) mais o background b_i .

$$y_{ci} = S_R \sum_P S_P \underline{Ab} \left\{ \sum_k \left[|F_k|^2 \Phi(2\theta_r - 2\theta_k) \underline{AsL_k P_k} \right] \right\} + y_{bi}$$

Os parâmetros envolvidos na equação de intensidade calculada têm amplos significados, a saber:

Apêndice B: Método de Rietveld

- **S_P é o fator de escala da fase P.** A análise quantitativa de fases AQF depende desse fator.
- **S_R é uma função para modelar os efeitos de rugosidade superficial.** Os parâmetros refináveis p , q , r , t e o ângulo θ (em radianos) compõem os 4 modelos para calcular S_R :

Modelo de **Sparks** (linear)

$$S_R = 1 - t \left(\theta - \frac{\pi}{2} \right)$$

Modelo de **Suortti** (exponencial)

$$S_R = 1 - p [\exp(-q)] + p \left[\exp\left(\frac{-q}{\text{sen } \theta}\right) \right]$$

Modelo de **Pitschke**

$$S_R = 1 - [pq(1-q)] - \left(\frac{pq}{\text{sen } \theta}\right) \left(1 - \frac{q}{\text{sen } \theta}\right)$$

Combinação dos modelos de **Sparks** e **Suortti**

$$S_R = r \left\{ 1 - p [\exp(-q)] + p \left[\exp\left(\frac{-q}{\text{sen } \theta}\right) \right] \right\} + (1-r) \left[1 - t \left(\theta - \frac{\pi}{2} \right) \right]$$

- **A_b é o fator de absorvância.** Se mantido igual a 1,00 ele não é considerado e isto acontece para a maioria dos casos nos quais a amostra é infinitamente espessa e o difratômetro ajustado com fenda fixa e geometria Bragg-Brentano para raios X. Também no caso de qualquer formato de amostra com absorção negligenciável e completamente banhada por feixes de nêutrons.
- **F_k é o fator de estrutura.** Incorpora a razão das intensidades $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ (quando usada). Isso é que torna possível adotar apenas um fator de escala para cada fase.

- **Φ é o perfil de reflexão.** Aproxima o perfil da reflexão aos efeitos de característica instrumental e possivelmente da amostra. É possível escolher entre 8 funções analíticas. (Ver em **Modelos de Função para o Ajuste do Perfil (Função Φ)**, na página seguinte).
- **As é o perfil de assimetria.** Duas escolhas são possíveis. Nas funções abaixo, C_M é um parâmetro refinável, $2\theta_k$ é a posição do pico no caézimo perfil de reflexão, $(2\theta - 2\theta_k)$ é o deslocamento do pico observado daquele calculado e w_k é o valor refinado de FWHM da caézima reflexão. FWHM (Full Weight at Half Maximum) é a largura máxima de um pico na metade de sua altura.

Modelo de **Rietveld**

$$\underline{As} = 1 - \frac{P^* \text{sign}(2\theta_r - 2\theta_k) * (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{\tan \theta_k}$$

Modelo de **Riello, Canton e Fagherazzi**

$$\underline{As}(2\theta_i - 2\theta_k) = 1 + \left[\frac{C_M (2\theta_r - 2\theta_k)}{w_k \tan \theta_k} \right] \exp \frac{-|2\theta_i - 2\theta_k|}{2w_k}$$

- **L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade.**
- **P_k é a função de orientação preferencial.** Na equação abaixo, G_1 é refinável e, valores iguais a 1 significam a não existência de orientação preferencial.

Modelo de **March-Dollase**

$$P_k = \left[G_1^2 \cos^2 \alpha + \frac{1}{G_1} \text{sen}^2 \alpha \right]^{\frac{3}{2}}$$

Apêndice B: Método de Rietveld

- **b_i é a contribuição do background.** Quatro escolhas são possíveis:
 1. Um operador contendo uma tabela fornecendo as intensidades do background.
 2. Uma interpolação linear entre um operador com pontos selecionados no difratograma, sendo necessário o fornecimento do número de pontos.
 3. Background obtido através de um polinômio.
 4. Representação alternativa de Riello:

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{B_{pos}} \right) - 1 \right]^m$$

Pode-se escolher a correção de absorção para geometria Bragg-Brentano, a contribuição de espalhamento difuso desordenado ou a de Compton para cada fase.

Modelos de Função para o Ajuste do Perfil (Função Φ)

Para o delineamento do perfil do pico podem ser usadas 8 funções:

Gaussiana

$$\frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[-\frac{C_0 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]$$

Lorentzianas

$$\frac{\sqrt{C_1}}{\pi \cdot H_k} 1 / \left[1 + \frac{C_1 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]$$

$$\text{(modo 1): } \frac{2 \cdot \sqrt{C_2}}{\pi \cdot H_k} 1 / \left[1 + \frac{C_2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^2$$

$$\text{(modo 2): } \frac{\sqrt{C_3}}{2 \cdot H_k} 1 / \left[1 + \frac{C_3 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{3/2}$$

Split Pearson VII

$$\text{(baixo \u00e2ngulo): SPVII-L} = C_4 \left[1 + \left(1 + \frac{1}{A} \right)^2 \left(2^{\frac{1}{m_L}} - 1 \right) (2\theta_i - 2\theta_K)^2 \right]^{m_L}$$

$$\text{(alto \u00e2ngulo): SPVII-H} = C_4 \left[1 + (1 + A)^2 \left(2^{\frac{1}{m_H}} - 1 \right) (2\theta_i - 2\theta_K)^2 \right]^{m_H}$$

* onde o par\u00e2metro A \u00e9 refin\u00e1vel.

pseudo-Voight

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G$$

* onde L e G s\u00e3o as fun\u00e7\u00f5es de Gauss (Fun\u00e7\u00e3o 0) e Lorentz (Fun\u00e7\u00e3o 1), respectivamente, e \u03b7 \u00e9 fun\u00e7\u00e3o das vari\u00e1veis NA e NB na equa\u00e7\u00e3o:

$$\eta = NA + NB(2\theta)$$

Pearson VII

$$PVII = \frac{C_5}{H_k} \left[1 + \frac{4 \left(2^{\frac{1}{m}} - 1 \right) (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]^{-m}$$

* onde m \u00e9 fun\u00e7\u00e3o das vari\u00e1veis NA, NB e NC na equa\u00e7\u00e3o:

$$m = NA + \frac{NB}{(2\theta)} + NC(2\theta)^2$$

Apêndice B: Método de Rietveld

pseudo-Voight Modificada por Tompson-Cox-Hastings

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G$$

O parâmetro η desta equação é expresso como função de q , na equação:

$$\eta = 1,36603q - 0,477q^2 - 0,1116q^3$$

onde o valor de q é dado pela razão Γ_L/Γ , sendo que Γ é extraído da expressão:

$$\Gamma = \left(\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5 \right)^{0,2} = H_k$$

* onde $A = 2,69269$, $B = 2,42843$, $C = 4,47163$, $D = 0,07842$ e, Γ_G e Γ_L são, respectivamente:

$$\Gamma_G = \left(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \right)^{\frac{1}{2}}$$

e

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}$$

A modificação consiste na introdução do parâmetro Z para permitir uma componente FWHM Gaussiana, na qual está contida em d^* , análogo ao componente Y da FWHM Lorentziana. Nas funções 5, 6 e 7, são parâmetros refináveis: η , m e H_k (FWHM). Na caézima reflexão de Bragg, o parâmetro H_k é modelado segundo a função abaixo, onde U , V , W e CT são parâmetros refináveis.

$$H_k = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + CT \cot^2 \theta$$

Análise Quantitativa de Fases (AQF)

O programa calcula a fração em peso para cada fase refinada. O valor de %molar pode ser representado por inserção do parâmetro Z de cada fase. A relação seguinte de Hill e Howard permite a AQF.

$$W_p = \frac{[Sp(ZMV)_p]}{\sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i}$$

onde P é o valor de i para uma dada fase particular entre N fases presentes, S_i é o fator de escala refinado, ZM é o peso da cela unitária em unidade de peso atômico (número da unidade fórmula Z por cela vezes o peso atômico M da fórmula unitária) e V é o volume da cela unitária.

Para este cálculo são utilizados pesos atômicos tabelados e parâmetros de rede refinados, fatores de escala e de ocupação de cada átomo. Pesos atômicos não incorporados na tabela podem ser inseridos manualmente. Fração molar, bem como fração em peso, serão fornecidos no arquivo de saída de dados se for fornecido o número de unidades de fórmula por cela unitária Z.

Um cuidado adicional deve ser tomado devido ao cálculo de AQF não relacionado a efeitos de qualquer microabsorção. Eles serão muito importantes a menos que todas as fases analisadas tenham os mesmos coeficientes de absorção linear. De qualquer modo, a difração de raios X pode inserir um erro muito maior que a difração com nêutrons, se isso for negligenciado.

Apêndice B: Método de Rietveld

Microabsorção

Este cálculo envolve um fator de absorção da partícula de cada fase. Necessariamente, este cálculo envolve também formas e tamanhos das partículas e a distribuição destas. Uma aproximação necessária para este fator de absorção de partículas pode ser obtida na literatura ou através de cálculo pela equação:

$$\tau = \frac{1}{V_a} \int \exp[-\mu_a - (\bar{\mu})] x dV_a$$

onde a integral é dada de 0 à V, V_a é o volume da partícula a, μ_a é seu coeficiente de absorção linear quando difratado pelo elemento de volume dV_a e $\bar{\mu}$ é o coeficiente de absorção linear do feixe no material sólido do pó (exclui-se o espaço interno entre os átomos).

A equação para quantidade de fase, considerando a microabsorção, fica:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV) / \tau_p}{\sum_{j=1}^N S_j(ZMV)_j / \tau_j}$$

O PROGRAMA DBWS-9807

Histórico

O programa DBWS-9807 é um dos programas disponíveis para executar o refinamento de Rietveld com difratogramas de raios X e com nêutrons. Ele utiliza dados digitalizados coletados geralmente nas condições instrumentais mais comuns. Comprimentos de onda fixos e incrementos regulares no ângulo 2θ de espalhamento são as condições requeridas.

Este é o mais recente de uma longa cadeia de versões, cada qual atualizada e adaptada de seu predecessor e distribuída em um pacote contendo seus códigos

fontes, guia do usuário e dados do arquivos de dados de entrada para casos de testes. Para a versão de 1990 (data da 1ª versão para PCs) e as posteriores, todas são executáveis em modo MS-DOS de PC.

A versão dos programas DBWS começou com versão DBW-2.9 (Young & Wiles, 1981) escrita em FORTRAN IV e incorporada algumas partes do código original de Rietveld (1969). No entanto, vários erros de programação contidos no programa original levaram à escrita, em FORTRAN V, da versão DBW-3.2, sendo superado pela versão DBW-3.2S, fruto de uma revisão feita por Sakthivel em 1987. As versões seguintes, DBWS-8711 (Novembro de 1987), DBWS-8804 (Abril de 1988) e sua versão de correção DBWS-8804a, vieram para atualizar e corrigir pequenos erros.

Em 1990, a versão DBWS-9006PC foi adaptada para rodar em PC e em 1994, o arquivo de entrada de dados foi tornado mais simples e amigável, além da introdução de várias modificações, entre elas, a correção de rugosidade superficial, análise quantitativa de fases (AQF) e geração do arquivo PLOTINFO.BIN, que permite a geração do gráfico de Rietveld. Outras modificações não menos importantes, como alguns diagnósticos adicionais, também foram adicionados. O programa pode ainda calcular e gerar um difratograma. A corrente versão também permite rodar o programa em uma janela do DOS sobre a plataforma WINDOWS 95, 98 e NT, a qual é chamada quando o programa começa a executar.

O cálculo da análise quantitativa de fases, introduzida por PAIVA-SANTOS, usa a formulação de Hill e Howard (1987) para produzir a fração de fase por peso, no qual cada fase modelada constitui o peso total de fases modeladas. O Setup do programa está preparado para operar até 15 fases simultaneamente. No entanto, por experiências anteriores, apenas 8 fases são aconselháveis, uma vez que a maioria dos difratogramas por difração de pós não têm informação suficiente para suportar o refinamento de detalhes estruturais de mais de 8 fases de uma só vez. A análise quantitativa de fases pelo método de Rietveld é um método muito bom se as estruturas das fases forem muito bem conhecidas, o suficiente para serem refinadas. Há casos em que a estrutura das fases é tão bem conhecida que somente o fator de escala foi refinado destas fases.

Apêndice B: Método de Rietveld

Estratégia

Uma das estratégias comumente utilizadas para agilizar o refinamento e alcançar êxito é liberar gradativamente os parâmetros a serem refinados, de modo que parâmetros globais, como função de background e deslocamento da amostra, e os fatores escala de cada fase sejam liberados primeiro. A seguir, é comum liberar os parâmetros de rede das fases (em geral, os que apresentarem maiores fatores de escala), as funções de perfil do pico e as posições atômicas. Em última instância, refina-se fator de ocupação dos átomos e parâmetros térmicos. Dependendo da função de perfil adotada, pode-se refinar outros parâmetros, os quais permitam melhor os índices Rs. No entanto, em circunstâncias especiais, o usuário com alguma experiência pode estabelecer outras estratégias que julgar mais eficientes.

O Arquivo de saída de dados

Todas as variáveis de controle e os parâmetros de estrutura são impressos em um arquivo de extensão “nome da amostra”.out de um modo que uma dada rotina possa ser reconstruída sem ambigüidade. No final de cada ciclo, os parâmetros (com suas variações), resultados da análise quantitativa de fases (em peso e %molar), uma série de critérios numéricos e os índices Rs também são impressos. Opcionalmente podem ser impressos também as intensidades calculadas e observadas de cada ponto, índices das reflexões de Bragg, a matriz de correlação entre os parâmetros refinados, a lista de reflexões de cada fase e o operador de simetria usado.

Os índices Rs

Os índices Rs, os quais também são impressos na tela do PC à medida que cada ciclo se processa, são R_p , R_{WP} , R_{exp} e S , onde:

$$R_p = 100 \frac{\sum |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum |y_{oi}|}$$

$$R_{WP} = 100 \frac{\left[\sum w_i (y_{oi} - y_{ci})^2 \right]}{\left[\sum w_i (y_{oi})^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

$$R_{exp} = 100 \frac{(N - P + C)}{\left[\sum w_i (y_{oi})^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

$$S = \frac{R_{WP}}{R_{Exp}}$$

onde N , a quantidade de pontos, P , os parâmetros ajustados e C , as imposições aplicadas.

Alteração da Rotina do Programa DBWS-9807

Paiva-Santos introduziu uma rotina no programa DBWS-9807, denominada SIZE, para determinar a microdeformação e o tamanho de cristalito. Esta rotina utiliza os parâmetros do alargamento instrumental U_i , X_i e Y_i e calcula os valores:

$$\Delta U = U_s - U_i$$

$$\Delta X = X_s - X_i$$

$$\Delta Y = Y_s - Y_i$$

onde os índices s e i são, respectivamente, da amostra e padrão.

Apêndice B: Método de Rietveld

Os valores ΔU , ΔX e ΔY são então utilizados nas funções abaixo:

$$H^2 dG = (\Delta U) \tan^2 \theta \quad \text{e} \quad H^2 pG = \frac{Z}{\tan^2 \theta}$$

$$HdL = (\Delta X) \tan \theta \quad \text{e} \quad HpL = \frac{(\Delta Y)}{\cos \theta}$$

Então, os valores de H^2dG , H^2pG , HdL , HpL são ponderados pelas equações abaixo, onde os valores A, B, C e D são dados na Função Φ 7 (p. iv).

$$H^2 p = H^5_{pG} + AH^4_{pG} H_{pL} + BH^3_{pG} H^2_{pL} + CH^2_{pG} H^3_{pL} + DH_{pG} H^4_{pL} + H^5_{pL}$$

$$H^2 d = H^5_{dG} + AH^4_{dG} H_{dL} + BH^3_{dG} H^2_{dL} + CH^2_{dG} H^3_{dL} + DH_{dG} H^4_{dL} + H^5_{dL}$$

Finalmente, os valores de tamanho de cristalito ponderado $p(\text{Å})$ e microdeformação são calculados (convertendo 2θ em radianos), pelas equações abaixo:

$$Hp(2\theta) = \frac{k\lambda}{p \cos \theta} \quad \text{e} \quad Hd(2\theta) = kd \langle \varepsilon \rangle \tan \theta$$

Referências

PAIVA-SANTOS, C. O.; ZAGHETE, M. A.; CARVALHO, J. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Determinação de tamanho de cristalito e microdeformação usando o método de Rietveld. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 39, 1995, Aguas de Lindóia, Brasil. *Anais 39° C.B.C.*, p.938-928.

PAIVA-SANTOS, C. O.; GOUVEIA, H.; LAS, W. C.; VARELA, J. A. Gauss-lorentz size-strain broadening and cell parameters analysis of Mn doped SnO₂ prepared by organic route. *Mater. Struct.*, v.6, n.2, p.1-4, 1999.

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

YOUNG, R. A.; DESAI, P. Crystallite size and microstrain indicators in Rietveld refinement. *Archiwum Nauki o Materialach (Archives of Materials Sci.)*, n.10, p.71-90, 1989.

YOUNG, R. A.; LARSON, A. C.; PAIVA-SANTOS, C. O. *User's guide to program DBWS-9807 for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns*. Atlanta: School of Physics - Georgia Institute of Technology. v.GA 30332, 1998.

APÊNDICE C

Simbologia e notações utilizadas neste trabalho

Tabela C.1. Parâmetros da matéria.

Notação	Parâmetro
AFE	Antiferroelétrico
A_s	Área superficial
C	Capacitância
C_0	Constante de Curie
E	Campo elétrico aplicado
E_c	Campo coercitivo
FE	Ferroelétrico normal
J_0	Momento angular do spin
K	Constante dielétrica
KPs	Produto de solubilidade
LMP	Limite morfotrópico de fases
\emptyset	Tamanho médio de partícula
PE	Paraelétrico
P	Polarização elétrica
P_r	Polarização remanescente
P_s	Polarização espontânea
Q_h	Fator de acoplamento eletrostritivo
$r_{B'}$	Raio iônico do cátion B' (ferroelectricamente inativo)
$r_{B''}$	Raio iônico do cátion B'' (ferroelectricamente ativo)
RE	Relaxor
S	Constante elástica
S/K. ϵ_0	Constante elástica relativa à permissividade elétrica do material
TA	Temperatura ambiente
T_c	Temperatura de Curie
T_d	Temperatura de quebra da simetria
TFD	Transição de fase difusa
T_g	Temperatura de transição vítrea
tg δ	Perda dielétrica
T_m	Temperatura de máxima constante dielétrica
w	Densidade da água
α	Coefficiente de expansão térmica
ΔH_r	Entalpia da reação
ΔJ	Varição do momento angular do spin
Δm	Varição de massa
ϵ	Permissividade
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
K_m	Constante dielétrica máxima
ϵ_{33}	Coefficiente piezoelétrico
$\epsilon_{33, d}$	Componente de ϵ_{33} para a deformação interna
$\epsilon_{33, f}$	Componente de ϵ_{33} para o íon fixo

Apêndice C: Simbologia e notações utilizadas neste trabalho

Tabela C.2. Parâmetros correlacionados

Notação	Parâmetro
A_d	Área do disco cerâmico
D_A	Densidade do disco cerâmico, obtida pelo método de Arquimedes
d_d	Diâmetro do disco cerâmico
D_d	Densidade do disco cerâmico
D_g	Densidade do disco cerâmico, obtida pelo método geométrico
D_i	Densidade do disco cerâmico à verde após prensagem isostática
D_{ir}	Densidade relativa do disco cerâmico à verde após prensagem isostática
D_q	Densidade do disco cerâmico após queima do aglomerante
D_{qr}	Densidade relativa do disco cerâmico após queima do aglomerante
D_s	Densidade do disco cerâmico seco
D_{sr}	Densidade relativa do disco cerâmico seco
D_u	Densidade do disco cerâmico à verde após prensagem uniaxial
D_{ur}	Densidade relativa do disco cerâmico à verde após prensagem uniaxial
Ef_m	Eficiência de moagem
l_d	Espessura do disco cerâmico
m_d	Massa do disco cerâmico
m_i	Massa do disco cerâmico imersa
m_s	Massa do disco cerâmico seco
m_u	Massa do disco cerâmico úmido
V_d	Volume do disco cerâmico
Δm_q	Variação de massa no processo de queima
Δm_s	Variação de massa no processo de sinterização

Tabela C.3. Notação relacionada ao método de Rietveld.

Notação	Descrição	Significado
%Pe	Porcentagem de fase perovskita	Fração percentual da fase perovskita na amostra
%Py	Porcentagem de fase pirocloro	Fração percentual da fase pirocloro na amostra
FWMH	Largura total a meia altura	Parâmetro do perfil de um pico de difração
ICDD	Int. Centre for Diff. Data	Arquivo sobre dados cristalográficos
PDF1	Powder Diffraction File 1	Arquivo sobre dados cristalográficos
ICSD	Inorg. Crystal Struct. Database	Arquivo de dados sobre estruturas cristalinas
I_c	Difratograma calculado	Dados de intensidade gerados após refinamento
I_o	Difratograma observado	Dados de intensidade coletados por difração de raios-X
I_r	Difratograma residual	Dados de intensidade resultante da diferença ($I_o - I_c$)
R_B	Índice de Bragg	Valores para as intensidades de Bragg
R_e	Índice esperado	Valor estatisticamente esperado para R_{wp}
R_p	Índice padrão	Correlação entre a intensidade observada e calculada
R_{wp}	Índice padrão ponderado	Índice padrão ponderado pelas intensidades absolutas
S	Índice de refinamento	Razão entre R_{wp} e R_e
η	Fração função Lorentziana	Parâmetro utilizado na função pseudo-Voigt
L	Função de Lorentz	Função utilizada para ajuste do perfil do pico
G	Função de Gauss	Função utilizada para ajuste do perfil do pico

Apêndice C: Simbologia e notações utilizadas neste trabalho

Tabela C.4. Técnicas de caracterização

Notação	Técnica
BET	Isoterma de absorção: Brunauer, Emmett & Teller
DRX	Difratometria de raios X
DTA	Análise térmica diferencial
dTG	Primeira derivada da TG
EDS	Espectrometria de energia dispersiva
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TG	Análise termogravimétrica
TMA	Análise termomecânica

Tabela C.5. Materiais, substâncias e compostos.

Símbolo	Descrição	Composição
BMT	Tantalato de chumbo e bário	$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$
BST	Titanato de estrôncio e bário	$(Ba,Sr)TiO_3$
BT	Titanato de bário	$BaTiO_3$
BZN	Niobato de bário e zinco	$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
IBMA	Copolímero metacrilato de isobutila	$\{-CH_2C(CH_3)[COOCH_2CH(CH_3)CH_3]-\}_n$
KDP	Di-hidrogênio fosfato de potássio	KH_2PO_4
KSN	Niobato de estrôncio e potássio	$K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$
MN	Magnocolumbita ou columbita	$MgNb_2O_6$
MN-PbC ₂ O ₄	Coprecipitado oxalato de chumbo e columbita	$MgNb_2O_6 - PbC_2O_4$
MN-PbO	Mistura entre columbita e óxido de chumbo	$MgNb_2O_6 - PbO$
Pe	Perovskita - PMN	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
PFN	Niobato de chumbo e ferro	$PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$
PIN	Niobato de chumbo e índio	$PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$
PLFW	Tungstato ferroso de chumbo e lítio	$Pb(Li_{1/4}Fe_{1/4}W_{1/2})O_3$
PLZT	Titanato zirconato de chumbo e lantânio	$Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)_{1-x/4}O_3$
PMMA	Poli-metacrilato de metila	$[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$
PMN	Niobato de chumbo e magnésio	$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
PMT	Tantalato de chumbo e magnésio	$Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$
PSN	Niobato de chumbo e escândio	$(PbSc_{1/2}Nb_{1/2})_3$
PST	Tantalato de chumbo e escândio	$Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$
PSW	Tungstato de chumbo e escândio	$Pb(Sc_{1/3}W_{2/3})O_3$
PT	Titanato de chumbo	$PbTiO_3$
PVA	Álcool polivinílico	$[-CH_2CH(OH)-]_n$
PVDF	Fluoreto de polivinilideno	$[-CH_2-CF_2-]_n$
Py	Pirocloro - PMN	$Pb_{1,86}Mg_{0,24}Nb_{1,76}O_{6,5}$ ou $Pb_{1,38}Nb_{1,71}Mg_{0,29}O_{6,39}$
PZ	Zirconato de chumbo	$PbZrO_3$
PZN	Niobato de chumbo e zinco	$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$
PZT	Titanato zirconato de chumbo	$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$
Sal de Rochelle	Tartarato de sódio e potássio tetra-hidratado	$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$
SAN	Niobato de estrôncio e alumínio	$Sr(Al_{1/2}Nb_{1/2})O_3$
SAT	Tantalato de estrôncio e alumínio	$Sr(Al_{1/2}Ta_{1/2})O_3$
TGS	Sulfato de triglicina	$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$
TrFE	Co-polímero Trifluoretileno	$[-CHF-CF_2-]_n$

Apêndice C: Simbologia e notações utilizadas neste trabalho

Tabela C.6. Processamentos executados neste trabalho.

Notação	Descrição
P1	Concentração de dopantes: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0mol%.
	a) Utilização de nióbio equivalente à fração molar de dopante,
	b) Síntese de PMN por Oxalato Parcial e calcinação a 800°C por 2h,
	c) Secagem dos pós em estufa a 150°C por 4h,
	d) Prensagem isostática a 220MPa por 5min,
P2	e) Sinterização 1100°C por 1h a taxa de aquecimento de 5°C/min.
	Procedimento P1, com alteração do item c:
P3	c) Secagem dos pós em mufla a 500°C por 2h.
	Procedimento P2, com alteração do item e:
P4	e) Sinterização 1100°C por 4h a taxa de 15°C/min.
	Procedimento P3, com alteração dos itens c e d:
	c) Adição do 1,2% em massa do aglomerante IBMA,
	d) Prensagem uniaxial a 20MPa por 1min,
P5	e) Queima a 500°C por 4h a taxa de aquecimento de 1°C/min.
	Concentração de dopantes: 1,0; 2,0 e 3,0mol%.
	a) Utilização de nióbio equivalente à fração molar somente para o lítio e adição do potássio na etapa de coprecipitação do chumbo,
	b) Síntese de PMN por precipitação de hidróxidos e calcinação a 750°C por 1h,
	c) Adição do 1,2% em massa do aglomerante IBMA,
	d) Prensagem uniaxial a 20MPa por 1min,
P6	e) Eliminação do aglomerante a 500°C por 4h a taxa de aquecimento de 1°C/min,
	f) Sinterização 1100°C por 4h a taxa de 15°C/min.
	Concentração de dopantes: 0,5; 1,0 e 1,5mol%.
	a) Utilização da mescla de pós,
	b) Utilização sementes de LiNbO ₃ ,
	c) Adição do 1,2% em massa do aglomerante IBMA,
	d) Prensagem uniaxial a 20MPa por 1min,
	e) Eliminação do aglomerante a 500°C por 4h a taxa de aquecimento de 1°C/min,
	f) Sinterização 1100°C por 4h a taxa de 15°C/min.

Tabela C.7. Amostras de precursor columbita preparadas neste trabalho.

	Notação	Descrição
Precursores Columbita calcinados a 900°C por 2h	MN	Precursor columbita puro
	K01	Precursor columbita dopado com 0,1mol% de potássio
	K05	Precursor columbita dopado com 0,5mol% de potássio
	K10	Precursor columbita dopado com 1,0mol% de potássio
	K20	Precursor columbita dopado com 2,0mol% de potássio
	K50	Precursor columbita dopado com 5,0mol% de potássio
	L01	Precursor columbita dopado com 0,1mol% de lítio
	L05	Precursor columbita dopado com 0,5mol% de lítio
	L10	Precursor columbita dopado com 1,0mol% de lítio
	L20	Precursor columbita dopado com 2,0mol% de lítio
	L50	Precursor columbita dopado com 5,0mol% de lítio

Apêndice C: **Simbologia e notações utilizadas neste trabalho**

Tabela C.8. Amostras de pós de PMN preparadas neste trabalho.

	Notação	Descrição
PMN calcinado a 800°C por 2h	PMN	Amostra de PMN pura
	PK01	Amostra de PMN dopada com 0,1mol% de potássio
	PK05	Amostra de PMN dopada com 0,5mol% de potássio
	PK10	Amostra de PMN dopada com 1,0mol% de potássio
	PK20	Amostra de PMN dopada com 2,0mol% de potássio
	PK50	Amostra de PMN dopada com 5,0mol% de potássio
	PL01	Amostra de PMN dopada com 0,1mol% de lítio
	PL05	Amostra de PMN dopada com 0,5mol% de lítio
	PL10	Amostra de PMN dopada com 1,0mol% de lítio
	PL20	Amostra de PMN dopada com 2,0mol% de lítio
	PL50	Amostra de PMN dopada com 5,0mol% de lítio
PMN calcinado a 750°C por 1h	PMN	Amostra de PMN pura
	PK1	Amostra de PMN dopada com 1,0mol% de potássio
	PK2	Amostra de PMN dopada com 2,0mol% de potássio
	PK3	Amostra de PMN dopada com 3,0mol% de potássio
	PL1	Amostra de PMN dopada com 1,0mol% de lítio
	PL2	Amostra de PMN dopada com 2,0mol% de lítio
	PL3	Amostra de PMN dopada com 3,0mol% de lítio
	PKL	Amostra de PMN dopada com 1,0mol% de potássio e 2,0mol% de lítio
Mesccla de pós	PMN	Amostra de PMN pura
	PK05	Amostra de PMN dopada com 0,5mol% de potássio
	PK10	Amostra de PMN dopada com 1,0mol% de potássio
	PK15	Amostra de PMN dopada com 2,0mol% de potássio
	PL05	Amostra de PMN dopada com 0,5mol% de lítio
	PL10	Amostra de PMN dopada com 1,0mol% de lítio
	PK15	Amostra de PMN dopada com 2,0mol% de lítio
	PKL	Amostra de PMN dopada com 0,5mol% de potássio e 1,0mol% de lítio

Tabela C.9. Amostras de corpos cerâmicos preparados neste trabalho.

Processamento P1	Notação	PMN puro	Notação	Processamento P6	Notação
	PMN-P1		PMN-P2		PMN-P6
PK01-P1	PMN-P3	PK05-P6			
PK05-P1	PMN-P4	PK10-P6			
PK10-P1	PMN-P5	PK15-P6			
PK20-P1	PK1-P5	PL05-P6			
PK50-P1	PK2-P5	PL10-P6			
PL01-P1	PK3-P5	PL15-P6			
PL05-P1	PL1-P5	PKL-P6 [§]			
PL10-P1	PL2-P5	Adição de Sementes de LiNbO ₃			
PL20-P1	PL3-P5		PK5L5-P6 ^{§§§}		
PL50-P1	PKL-P5 [§]		PL55-P6 ^{§§§§}		

[§] PMN dopado simultaneamente com 1,0mol% de potássio e 2,0mol% de lítio.

^{§§} PMN dopado simultaneamente com 0,5mol% de potássio e 1,0mol% de lítio.

^{§§§}: PMN dopado com 0,5mol% de potássio e sementado com 0,5mol% LiNbO₃.

^{§§§§}: PMN dopado com 0,5mol% de lítio e sementado com 0,5mol% LiNbO₃.