

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**SÍNTESE DE CERÂMICAS
FERROELÉTRICAS DE PMN E
PMN-PT LIVRES DE FASES PIROCLORO**

Reginaldo Naves dos Reis

1210001583



Ilha Solteira - SP

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS DE PMN E PMN-PT LIVRES DE FASES PIROCLORO

Reginaldo Naves dos Reis

1210001583



Proc. 055/05-UMD 065/05

UNESP - "CAMPOS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCN. DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
01.06.05	30.06.05
REGISTRADO POR	TOMBO
Ailza	Te. 1583
AQUISIÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
Doar autor R\$10,00	R375.8

Co sys 295589
sys 58738

Ilha Solteira - SP
2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS DE PMN E PMN-PT LIVRES DE FASES PIROCLORO

Reginaldo Naves dos Reis

Orientador: Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como parte das exigências para a obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira – SP
2005



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira
Departamento de Física e Química
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS DE PMN E
PMN-PT LIVRES DE FASES PIROCLORO

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Reis, Reginaldo Naves dos.
R375s Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PMN e PMN-PT livres de fases
pirocloro / Reginaldo Naves dos Reis . – Ilha Solteira : [s.n.], 2005
x, 81p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade
de Engenharia de Ilha Solteira, 2005

Orientador: Eudes Borges de Araújo
Bibliografia: p. 76-81

1. Cerâmica – Síntese. 2. Raios X – Difração. 3. Microscopia eletrônica de varre-
dura. 4. Dielétricos. ✓

70507000

Ilha Solteira - SP
2005



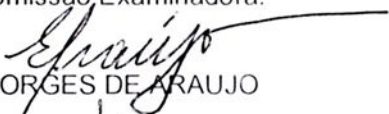
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

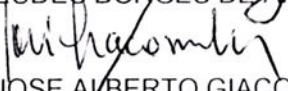
TÍTULO: SÍNTESE DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS DE PMN E PMN-PT LIVRES DE FASES PIROCLORO

AUTOR: REGINALDO NAVES DOS REIS

ORIENTADOR: Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

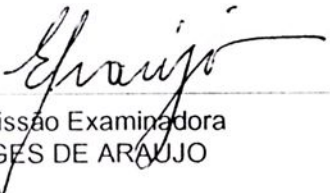
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:


Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO


Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI


Dr. IVAIR APARECIDO DOS SANTOS

Data da realização: 23 de fevereiro de 2005


Presidente da Comissão Examinadora
Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde, pelo pão e paz concedida.

Ao Prof. Dr. Eudes Borges de Araújo pelo voto de confiança, pela perseverança e dedicação a minha formação. E muito mais pelas conversas instrutivas e motivadoras nos meus momentos de fraqueza.

Aos Professores Doutores do Departamento de Física e Química: Carlos Alberto Picon, Cláudio Luiz Carvalho, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Edinilton Moraes Cavalcante, Haroldo Naoyuki Nagashima, Keizo Yukimitu, Hermes Adolfo de Aquino, Jean Richard Dasnoy Marinho, João Carlos Silos Moraes, João Manoel Marques Cordeiro, José Antônio Malmonge, Laércio Caetano, Lizete Maria Orquiza de Carvalho, Luiz Francisco Malmonge, Maria Ângela de Moraes Cordeiro, Mário Sasumo Haga, Newton Luiz Dias Filho, Victor Ciro Solano Reynoso, Walter Katsumi Sakamoto, Washington Luiz Pacheco de Carvalho pelo apoio incondicional e amizade.

Ao Prof. Dr. Cláudio Luiz Carvalho e ao Prof. Dr. Victor Ciro Solano Reynoso pela composição da banca examinadora de qualificação.

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

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

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez e ao técnico “Galo”, do Instituto de Física da USP – São Carlos pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

As secretárias do Departamento de Física e Química, Nancy de Fátima Vilela e Rosimary Gala Gerlin e à servidora Elza Coletti dos Santos, aos técnicos de laboratório Gilberto e Erlon, pela atenção, amizade e serviços prestados.



As secretárias da seção de Pós-Graduação, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino e Onilda de Oliveira Akasaki, pela atenção.

Aos servidores administrativos da biblioteca, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva e Terezinha Alves de Souza, pelo atendimento e atenção.

Aos amigos André, Célio, Cristiano, Élio, Joelson, Luiz Henrique, Moisés, Patrícia e Silvia pelo companheirismo e apoio durante a conclusão das disciplinas e aos demais amigos Alailson, Antonio Rafael, Cleber, Erich, Giovana, Michela, Nilcynéia, Raphael Peruzzi, Renata, Renato, Willian e Vabson pela feliz convivência.

Aos Prof. João Toledo e Nery Gejuiba por indicarem este caminho e acreditarem na minha pessoa. Ao Prof. Nery um agradecimento especial pelo teto cedido de coração voluntário.

Agradeço a empresa Acumuladores Ajax Ltda pela bolsa de estudos que muito ajudou na permanência neste curso.

Aos meus pais Messias e Aparecida pela educação e dedicação voltada para minha pessoa. Pelo apoio emocional e financeiro desde o primeiro dia em que deixei o abrigo do lar paterno para abraçar esta causa.

Ao meu irmão Marcos pelas palavras de apoio, minhas irmãs Izabel e Márcia pelo estímulo e auxílio durante as idas e voltas até o final desta jornada.

A minha esposa Lidiane pelo afeto, pela atenção e companheirismo, pelo zelo e coragem em vir comigo buscar novos horizontes.

Aos demais familiares, amigos e Professores que mesmo a distância contribuiu para o êxito deste trabalho.



RESUMO

O niobato de magnésio e chumbo, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), e o titanato niobato de magnésio e chumbo, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), são ferroelétricos que exibem altos valores de constante dielétrica e coeficientes piezelétricos e, um comportamento relaxor em função da temperatura e frequência. A obtenção das fases PMN e PMN-PT livres de fases pirocloro é de difícil controle durante a síntese. Quando presente, as fases pirocloro afetam consideravelmente as propriedades elétricas e dielétricas destes materiais. Neste trabalho, as condições destinadas à supressão de fases pirocloro em cerâmicas de PMN e PMN-PT, na composição $65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}35\text{PbTiO}_3$, foram estudadas a partir de uma modificação introduzida na tradicional rota da *columbita* por meio do uso de um método químico alternativo, em função do excesso de MgO nas proporções de 2, 15, 20, 25 e 30 mol%. Paralelamente, cerâmicas de PMN e PMN-PT também foram preparadas pelo convencional método de mistura dos óxidos. Em ambos os casos, as cerâmicas foram preparadas considerando um excesso de 10 mol% de PbO na estequiometria final visando compensar perdas por volatilização. As diferentes cerâmicas de PMN e PMN-PT, foram sinterizadas a 1250°C por 4 horas sob atmosfera controlada com vapor de PbO. Estudos da estrutura das cerâmicas por refinamento Rietveld dos difratogramas de raios-X indicaram que a fase pirocloro $\text{Pb}_{1,76}\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{1,76}\text{O}_{6,5}$ foi suprimida nas cerâmicas de PMN-PT, preparadas por ambos os métodos enquanto nas cerâmicas de PMN observou-se a presença da fase PbO segregada na proporção 2,5% nas cerâmicas de PMN preparadas via método químico alternativo e 0,5% nas cerâmicas preparadas pela mistura convencional dos óxidos. Estudos da microestrutura destas cerâmicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), apontaram para uma formação regular de grãos com tamanho entre 5 e 10 μm e não indicaram fase segregada nos contornos de grãos das diferentes cerâmicas. Medidas dielétricas realizadas a temperatura ambiente revelaram valores de constante dielétrica

superiores a 7000 para as cerâmicas de PMN, obtidas via método químico, e 6000 para cerâmicas de PMN, obtidas via mistura convencional de óxidos, para a frequência de 100 kHz. Para as cerâmicas de PMN-PT os valores de constante dielétrica ficaram em torno de 1800-2500 para a mesma frequência e temperatura. A síntese de filmes finos foi centrada experimentalmente no PMN, baseado nos resultados dos pós calcinados com 2 mol% de MgO em excesso. Os resultados aqui obtidos conduzem a um controle efetivo da supressão de fases pirocloro em cerâmicas de PMN e PMN-PT.



ABSTRACT

The lead magnesium niobate, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), and titanate lead magnesium niobate $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT), are ferroelectrics that show high values dielectric constants, excellent coefficients piezoelectric and behavior relaxor as a function of the temperature and frequency. To get PMN and PMN-PT phases free of pyrochlore phase is so difficult control during synthesis. When formed the pyrochlore phase affect considerably the electrics and dielectrics properties of this materials. In this work the conditions purposed to the suppression of pyrochlore phase in ceramics of PMN and PMN-PT, in the composition $65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}35\text{PbTiO}_3$, were studied through a modification introduced in the traditional route of the *columbita* via alternative chemist method, as a function of the excess MgO in proportion 2, 15, 20, 25 and 30 mol%. Paralely ceramics of PMN and PMN-PT were also prepared via conventional mixed oxide. At both cases, the ceramics were prepared considering excess of 10 mol% of PbO to avoid loss by volatilization. The different ceramics of PMN and PMN-PT were sintered at 1250°C for 4 hour under of PbO vapour atmosphere. The structure of ceramics were studied by Rietveld refinement of the diffraction of X-ray and the results indicated that the pyrochlore phase $\text{Pb}_{1,76}\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{1,76}\text{O}_{6,5}$ was suppressed of PMN-PT ceramics, prepared by both methods while in the PMN ceramics it was observed the presence of PbO phase segregated in the proportion 2,5% in the PMN ceramics prepared via alternative chemist method and 0,5% in the ceramics produced by the conventional mixed oxide method. Study of microstructure of this ceramics by scanning electron microscopy (SEM) had been shown a regular of grain with size around 5 and 10 μm and hasn't shown second phases in the grain boundaries of the ceramics. Dielectric measure gotten in room temperature got values of dielectric constant superiors to 7000 to the PMN ceramics, prepared via alternative chemist method, and 6000 to the ceramics prepared via mixed oxide method,

to the frequency of 100 kHz. To the PMN-PT ceramics the values of dielectric constant were around 1800-2500 to the same frequency and temperature. The results got leads to the efficacious control of the suppression of pyrochlore phase in PMN and PMN-PT ceramics.



SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	CRISTAIS FERROELÉTRICOS	2
2.1.	Sobre a ferroeletricidade	3
2.2.	A histerese ferroelétrica.....	3
2.3.	A estrutura perovskita	5
2.4.	Ferroelétricos relaxores	6
2.5.	Polarização do dielétrico	8
2.6.	Fator de perdas ($\tan \delta$).....	9
3.	ESTUDOS RECENTES EM CERÂMICAS FERROELÉTRICAS.....	11
3.1.	Transições de fases estruturais na solução sólida PMN-PT	12
3.2.	Supressão de fases pirocloro no sistema PMN e PMN-PT	15
3.3.	Discussão da literatura.....	17
4.	MÉTODOS PARA A SÍNTESE DOS FERROELÉTRICOS PMN E PMN-PT ..	20
4.1.	Método da columbita.....	20
4.2.	Método dos Precursores Óxidos.....	21
4.3.	Prensagem e sinterização dos pós calcinados.....	22
5.	MODIFICAÇÃO PROPOSTA PARA O CONTROLE DE FASES PIROCLORO DURANTE A SÍNTESE DOS FERROELÉTRICOS PMN E PMN-PT	24
5.1.	Síntese dos pós de columbita.....	26
5.2.	Síntese dos pós de PMN.....	27
5.3.	Síntese dos pós de PMN-PT	28
5.4.	Síntese dos pós de PbTiO_3	29
6.	SÍNTESE DAS CERÂMICAS VIA MPO	30
6.1.	Síntese da fase MgNb_2O_6	30
6.2.	Síntese da fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	31
6.3.	Síntese dos pós de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3	31
7.	CONVENCIONAL MISTURA DOS ÓXIDOS (MO).....	32
7.1.	Síntese da fase MgNb_2O_6	32
7.2.	Síntese da fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	32
7.3.	Síntese da fase PbTiO_3	33
7.4.	Síntese dos pós de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3	33
7.5.	Moldagem das cerâmicas	34
7.6.	Vedação do cadinho	35
7.7.	Sinterização das pastilhas de PMN e PMN-PT	35
7.8.	Polimento das cerâmicas	36
7.9.	Tratamento térmico pós polimento.....	36



8.	PREPARAÇÃO DA RESINA PRECURSORA DOS FILMES FINOS DE COLUMBITA	37
8.1.	Limpeza dos substratos	38
8.2.	Deposição da resina de columbita.....	38
8.3.	Preparação da resina de óxido de chumbo (PbO).....	39
8.4.	Deposição da resina de PbO.....	40
9.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO	42
9.1.	Difração de raios-X	42
9.2.	Método Rietveld.....	43
9.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
10.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
10.1.	Estudo da síntese de filmes finos de PMN.....	47
10.2.	Estudo da síntese da fase columbita (MgNb_2O_6)	50
10.3.	Estudo da síntese de pós calcinados de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	53
10.4.	Estudo da síntese de pós calcinados de PMN-PT.....	55
10.5.	Estudo da estrutura de cerâmicas PMN.....	59
10.6.	Estudo da estrutura de cerâmicas PMN-PT.....	62
10.7.	Caracterização microestrutural das cerâmicas PMN e PMN-PT	65
10.8.	Caracterização dielétrica das cerâmicas PMN e PMN-PT	68
11.	CONCLUSÕES	74
12.	REFERÊNCIAS.....	76



1. INTRODUÇÃO

Descoberto na década de 1950 por Smolenski¹ e colaboradores, o niobato de magnésio e chumbo, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), é um ferroelétrico que exibe estrutura perovskita e um comportamento relaxor em função da temperatura e frequência². Este sistema complexo tem despertado grande interesse devido a vários fatores dentre os quais se destaca sua alta constante dielétrica dependente da frequência com valor máximo constante (K_{max}) da ordem de 19900 (para frequência de 1KHz)³. Essa propriedade é muito atrativa, pois torna esse material útil para aplicações em capacitores de múltiplas camadas e atuadores⁴.

Na década de 1960, Ouchi⁵ e colaboradores verificam que a substituição do íon Ti^{4+} em lugar de íons $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+}$ entre o sistema relaxor $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) e o ferroelétrico titanato de chumbo (PbTiO_3 , ou simplesmente PT), resulta na solução sólida $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ (PMN-PT). O sistema PMN-PT traz consigo uma revolução nos valores de constante dielétrica possibilitando uma nova geração de artifícios eletromecânicos⁶. Quando devidamente orientado com rigoroso controle estequiométrico, o PMN-PT apresenta os maiores coeficientes piezelétricos com deformações eletromecânicas com uma ordem de grandeza a mais que todos os sistemas até então estudados⁷, em especial composições em torno de 35% de PbTiO_3 , ou seja, $65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 35\text{PbTiO}_3$. A adição do titanato de chumbo na composição do PMN pode ainda aumentar a temperatura de transição (temperatura de Curie), fazendo deste material um excelente candidato a aplicações em uma vasta região de temperaturas⁸ em função da composição de PT. Por exemplo, composição com $x=10\%$ (0,9PMN-0,1PT) apresenta constante dielétrica em torno de 30000 com temperatura de transição em torno de 45°C . Por outro lado, soluções sólidas $(1-x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN-xPT), para x variando de 35%, apresenta altos coeficientes

piezelétricos, ideal para aplicações em equipamentos de ultra-sonografia, telecomunicação e sonares⁹.

Nos últimos anos, intensas pesquisas têm sido devotadas no estudo de filmes finos destas cerâmicas ferroelétricas, possibilitando aplicações em componentes eletrônicos na micro e nanotecnologia. Filmes finos são atrativos para aplicações em capacitores, atuadores, transdutores¹⁰ e memória ferroelétrica não volátil¹¹.

2. CRISTAIS FERROELÉTRICOS

O estudo em cristais ferroelétricos teve início em 1921 com o tartarato tetrahidratado de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), conhecido como sal de Rochelle, seguido pelo fosfato de potássio e di-hidrogênio (KH_2PO_4). Em 1945, a descoberta da ferroeletricidade no titanato de bário (BaTiO_3) foi um dos mais importantes avanços, levando esse material a ser um dos ferroelétricos mais estudados de todos os tempos¹². Com o passar dos anos novos materiais foram descobertos, onde se destaca o titanato de chumbo (PbTiO_3), apresentando até então os mais elevados valores de constante dielétrica. Em 1945, um importante avanço no estudo dos ferroelétricos foi alcançado com a descoberta dos efeitos piezelétricos em soluções sólidas titanato zirconato de chumbo (PbZrTiO_3 ou simplesmente PZT)¹³. Na década de 1950 surge o niobato de magnésio e chumbo, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), exibindo propriedades dielétricas mais interessantes. Em meados de 1965, é conhecido que a adição do titanato de chumbo, PbTiO_3 , na composição do PMN, proporciona mais estabilidade ao sistema e eleva ainda mais as propriedades elétricas e dielétricas do mesmo, resultando no ferroelétrico relaxor titanato niobato de magnésio e chumbo, ou PMN-PT.



2.1. Sobre a ferroeletricidade

A terminologia usada na ferroeletricidade foi influenciada por analogia com o ferromagnetismo. A analogia é baseada no fato de que os materiais ferromagnéticos apresentam um efeito de *histerese* entre a magnetização e o campo magnético externo, enquanto um cristal ferroelétrico apresenta um efeito de *histerese* entre a polarização e o campo elétrico externo. Esse fenômeno deve-se ao fato de que seus átomos ou íons apresentam uma polarização espontânea que pode ser revertida por meio da aplicação de um campo elétrico externo. Um cristal ferroelétrico exibe um momento de dipolo elétrico mesmo na ausência de um campo elétrico externo, pois no estado ferroelétrico o centro de cargas positivas do cristal não coincide com o centro de cargas negativas¹⁴.

A ferroeletricidade em um cristal é definida como a reversibilidade da direção do dipolo elétrico por meio da aplicação de um campo elétrico externo. Todavia, em alguns cristais o momento de dipolo elétrico pode não mudar pela aplicação de um campo elétrico. Nestes cristais, normalmente se observa uma variação do momento de dipolo quando eles são aquecidos: mudando-se a temperatura, ocorre uma variação do momento de dipolo. Tais cristais são denominados *piroelétricos*, ao passo que cristais para os quais a direção do momento espontâneo pode ser alterado por um campo elétrico externo, denominam-se *ferroelétricos*. A ferroeletricidade é observada dentro de certos intervalos de temperatura. Acima de uma determinada temperatura, denominada *temperatura de Curie* (T_c), a ordem ferroelétrica é destruída e o material assume uma fase não polarizada a altas temperaturas, denominada fase *paraelétrica*¹⁴.

2.2. A histerese ferroelétrica

Cristais ferroelétricos apresentam uma polarização espontânea e um efeito de histerese na relação entre a polarização e o campo elétrico externo aplicado¹⁴. A Figura



1 ilustra uma curva de polarização de um cristal ferroelétrico em função do campo elétrico externo aplicado. A histerese surge a partir da energia necessária para reverter os dipolos elétricos do material durante cada ciclo de aplicação do campo elétrico externo. A área delimitada pelo ciclo de histerese representa a energia que é dissipada dentro da amostra quando aquecida, energia essa transformada em calor.

Na histerese representada na Figura 1, os pontos *a* e *c* são as configurações estáveis para $E = 0$. Quando o campo elétrico externo é reduzido à zero, alguns dos domínios ferroelétricos irão permanecer alinhados na direção positiva ou negativa e o cristal exibirá uma *polarização remanescente* (P_r), representados pelos segmentos *Oa* e *Oc*. A polarização do cristal será destruída aplicando-se um campo elétrico externo na direção oposta à polarização do cristal. O valor do campo elétrico externo necessário para que a polarização P seja reduzida à zero chama-se *campo coercitivo* (E_c), representado pelos pontos *b* e *d*. Aumentando-se o módulo do campo elétrico acima de E_c ocorrerá uma saturação dos domínios ferroelétricos na direção do campo de tal forma que a polarização tenderá a uma linha paralela ao eixo do campo elétrico. Os valores para os quais a polarização atinge um valor de saturação são denominados de polarização de saturação (P_s)¹⁵.

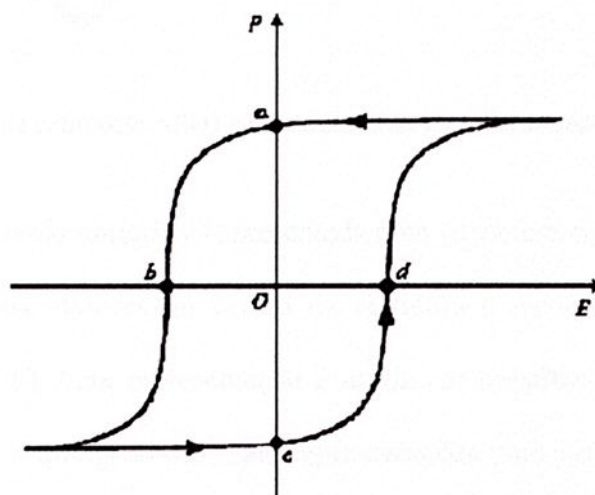


Figura 1: Ciclo de histerese ferroelétrica para um cristal ferroelétrico.

2.3. A estrutura perovskita

O PMN e o PMN-PT pertencem à classe *perovskita*, cuja família pode ser representada genericamente por ABO_3 , sendo A um metal monovalente, divalente ou trivalente (K^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} etc), B é um elemento divalente, trivalente, tetravalente ou pentavalente (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Ta^{5+}), respectivamente¹⁶, como mostra a Figura 2 (a). Esta estrutura pode ser descrita como uma célula unitária cúbica com os cátions maiores (A) nos vértices da estrutura, e o cátion menor no centro da estrutura e os oxigênios (O) no centro das faces. A estrutura é uma rede ligada pelos vértices com os oxigênios formando um octaedro e os átomos maiores formando um dodecaedro. Na Figura 2 (b) a mesma estrutura pode ser visualizada sob o ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6 .

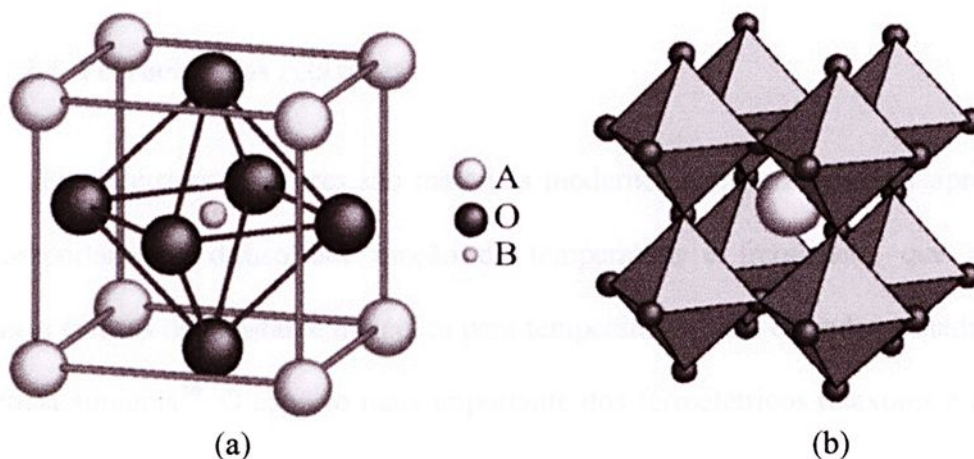


Figura 2: (a) típica estrutura perovskita ABO_3 e (b) do ponto de vista dos octaedros de oxigênio BO_6 .

Usualmente, a célula unitária é representada com os cátions menores nos vértices de um cubo, os cátions maiores no centro da estrutura e os íons de oxigênio nas extremidades (Figura 2b). Esta representação é usada em trabalhos científicos, porém tem a desvantagem de requerer muito mais representações para visualizar as posições relacionadas.

A origem do termo *perovskita* deve-se ao mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) que originalmente possui o nome perovskita. Esse mineral não é cúbico simples, como a representação sugere. De fato, algumas estruturas consistem de vértices ligados formando um octaedro com um pequeno cátion adicionado ao octaedro e um cátion maior adicionado ao dodecaedro, mesmo assim é considerado como perovskita, ainda que os oxigênios do octaedro sejam levemente distorcidos. O ânion não precisa ser necessariamente oxigênio; são conhecidos perovskita fluorídricas, clorídricas, carbonos, nitrídricos, hidrogênios e sulfetos¹⁷.

Após a descoberta da ferroeletricidade no BaTiO_3 , considerável esforço foi empregado na pesquisa de outros ferroelétricos pertencentes à mesma família, a qual foi muito proveitosa, pois se verificou a ação da ferroeletricidade no titanato de chumbo (PbTiO_3), no niobato de potássio (KNbO_3) e no tantalato de potássio (KTaO_3).

2.4. Ferroelétricos relaxores

Ferroelétricos relaxores são materiais modernos caracterizados por apresentar um comportamento difuso em função da temperatura e frequência, que assume diferentes valores de constante dielétrica para temperaturas mais elevadas à medida que frequência aumenta¹⁸. O aspecto mais importante dos ferroelétricos relaxores é o largo pico que aparece na constante dielétrica em função da temperatura e frequência.

Diferentemente dos ferroelétricos normais que possuem uma temperatura de transição ferroelétrico-paraelétrico definida, T_c (temperatura de Curie), os relaxores apresentam temperatura de máxima constante dielétrica, T_m . Possuem como principal característica uma transformação ferroelétrico-paraelétrico ao longo do aquecimento de forma difusa, ocupando um intervalo de temperatura considerável à medida que a frequência aumenta. Já os ferroelétricos normais possuem uma forma aguda para essa

transformação, como é o caso do titanato de chumbo, PbTiO_3 (PT), que exibe temperatura de transição em torno de 490°C ¹⁹.

Nos últimos anos, uma série de novos artigos está sendo publicada visando explicar esse comportamento. Suh³ e colaboradores demonstraram que o PMN é um típico ferroelétrico relaxor com constante dielétrica máxima em torno 19900 para frequência de 1KHz, 18400 para frequência de 10KHz, 16900 e 100KHz e 15100 a frequência de 1MHz, variando em um intervalo de temperatura entre -10°C a -5°C . Não distante, o PMN-PT tem despertado maior interesse tanto por apresentar o fenômeno de transição de fase difusa como os mais elevados coeficientes piezelétricos, dielétricos e valores mais altos na temperatura de Curie. É interessante notar os dados dos referidos autores, onde citam que composições com $0,2 \leq x \leq 0,4$ os valores da constante dielétrica permaneceram próximos, em torno de 30000 para a frequência de 1 kHz. Em contraste com as composições com $x = 0.6$ (0.4PMN-0.6PT), onde as medidas alcançaram valores de 17000 a 18000.

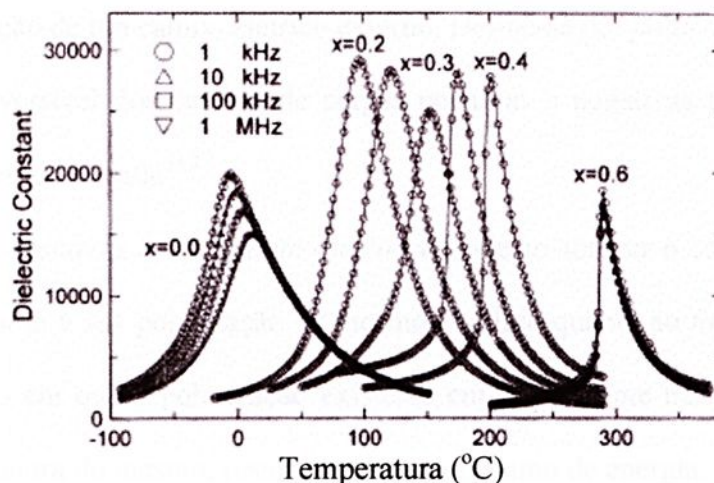


Figura 3: Constante dielétrica em função da temperatura e frequência do sistema $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ (Ref.3)

Como pode ser observado na Figura 3, para composição com $x = 0\%\text{PT}$, ou seja, exclusivamente PMN, à medida que aumenta a frequência os picos de máxima constante dielétrica deslocam-se para temperaturas mais elevadas. Já a composição com $60\%\text{PT}$, há um estreitamento radical no pico de máxima constante, ou seja, o sistema

está tendendo a se comportar como um ferroelétrico normal. O que é esperado, devido à alta quantia de titanato de chumbo.

Cheng²⁰ e colaboradores realizaram medidas de constantes dielétricas em função da temperatura e frequência em amostras de (1-x)PMN-xPT, na composição $x=10$ (0,9PMN-0,1PT), observando que os valores mais elevados dos parâmetros dielétricos estão intimamente ligados às frequências mais baixas (100Hz) e menores valores dielétricos para frequências maiores (100KHz). A máxima constante dielétrica é da ordem de $2,4 \times 10^4$ para 100 Hz.

2.5. Polarização do dielétrico

Os materiais dielétricos se caracterizam por oferecerem resistência à passagem de corrente elétrica, diferentemente dos materiais condutores. Uma propriedade fundamental de todos os dielétricos é a polarização de suas partículas elementares, quando sujeitas à ação de um campo elétrico externo. Define-se por *polarização elétrica* o deslocamento reversível dos centros de cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado^{14,21}.

Baseado na grandeza da *constante dielétrica* pode-se antever o comportamento de um material quanto à sua polarização. O mesmo é válido quanto ao *fator de perdas dielétricas*, no caso em que a polarização existente em um isolante traz consigo uma elevação de temperatura do mesmo, resultante de um consumo de energia.

Os materiais classificados eletricamente como dielétricos não são isolantes perfeitos, ao contrário, pode-se constatar o aparecimento de uma corrente de dada intensidade através da seção transversal do dielétrico, quando este é submetido a uma determinada tensão. Essa condutividade é tão pequena que pode ser desprezada e

quando o material é usado dentro dos limites estabelecidos. A corrente que assim circula através do isolante é conhecida como *corrente transversal*²¹.

Um dielétrico que se localiza entre duas partes condutoras, entre as quais existe uma diferença de potencial, pode ser encarado como um capacitor, com uma capacitância específica. De forma geral, ao cercar um condutor com um dielétrico, aumenta-se a sua capacitância de um fator de $\varepsilon/\varepsilon_0$, onde ε e ε_0 representa a permissividade relativa do dielétrico e do vácuo, respectivamente. O quociente $\varepsilon/\varepsilon_0$ é chamado permissividade relativa e indica quantas vezes aumenta a capacitância quando é adicionado um dielétrico, em relação ao vácuo. Este aumento deve-se ao efeito de blindagem das cargas apostas que se induzem na superfície do dielétrico adjacente ao condutor²².

2.6. Fator de perdas ($\tan \delta$)

Ocorrem perdas de energia num dielétrico, chamadas *perdas dielétricas*, devido ao trabalho realizado por um campo elétrico externo de certa orientação instantânea, sobre a estrutura do material, com orientação provavelmente diferente. Esse consumo de energia aparece sob a forma de calor e aparece tanto em corrente contínua, quanto em alternada, pois em ambos os casos vão circular uma corrente transversal pelo dielétrico.

As perdas dielétricas podem ser medidas pela potência consumida por unidade de volume, ou mais comumente pela tangente do ângulo de perdas, ou seja, $\tan \delta$. Pode-se definir δ da seguinte maneira: entre as duas superfícies externas de um isolante, a corrente que flui através do dielétrico está defasada em relação à tensão aplicada de modo capacitivo. Estabelece assim, um ângulo ϕ , cujo $\cos \phi$ representa o fator de potência desse circuito de corrente. Esse ângulo ϕ será de 90° quando o efeito capacitivo for puro (sem perdas), porém essas perdas existem e vem caracterizada pelo

ângulo δ . Logo, $90^\circ - \varphi = \delta$. Assim, quanto maior as perdas dielétricas, menor será o efeito capacitivo.

Conforme mencionado anteriormente, existe uma estreita relação entre o fator de potência, no caso capacitivo, e o fator de perdas. Como, praticamente, o dielétrico atua como um capacitor real, os valores das perdas são determinados entre duas placas alimentadas, entre as quais é colocado o dielétrico em questão. É, portanto, a própria construção de um capacitor. Seu circuito equivalente deve ser escolhido de tal maneira, que a potência ativa seja igual à potência de perdas de um capacitor, e que o ângulo entre a tensão e corrente seja o mesmo como o do capacitor considerado. Esse problema pode ser solucionado, colocando-se o capacitor real, como um capacitor ideal, em série ou em paralelo com um resistor ôhmico.

A Figura 4 ilustra um circuito equivalente série. A Figura ainda representa o diagrama vetorial tensão-corrente. As impedâncias $Z_1 = Z_2 = Z$ são iguais entre si. Para que se tenham condições equivalentes, o ângulo φ entre a tensão e corrente deve ser o mesmo e, portanto, $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$ e as potências ativas serão iguais. Essas potências ativas da ligação em série, o ângulo φ e o ângulo δ , são expressos através das capacitâncias em séries C_s e baseado na equação:

$$P = UI \cos \varphi \quad (\text{Equação 1}),$$

onde U é a tensão e I a corrente. Fazendo as devidas considerações para a ligação em série, resulta:

$$\operatorname{tg} \delta = \omega C_s r \quad (\text{Equação 2}),$$

onde ω representa a frequência e r o resistor.

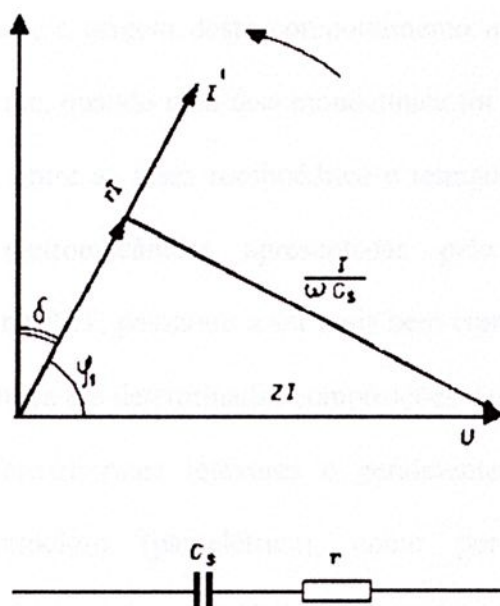


Figura 4: Diagrama vetorial equivalente e circuito equivalente de um capacitor com perdas.

Perdas dielétricas acima das admissíveis levam ao aquecimento do dielétrico, podendo levar à sua destruição, uma vez que as propriedades isolantes são afetadas pela elevação da temperatura. Essas perdas dielétricas variam em função de algumas grandezas como a tensão aplicada, temperatura, frequências elevadas e outras podem influenciar acentuadamente sobre a $\tan \delta$.

3. ESTUDOS RECENTES EM CERÂMICAS FERROELÉTRICAS

Recentemente, intensos estudos estão voltados aos ferroelétricos relaxores devido suas excelentes propriedades dielétricas, piroelétricas e piezelétricas, que os torna promissores candidatos para aplicações como capacitores, sensores e atuadores. Porém, entender os elevados valores dielétricos, às altas respostas piezelétricas destes materiais só foi possível nos últimos, quando uma nova fase monoclinica foi observada na solução sólida $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ ⁷, para composições $31 \leq x \leq 37$, delineando assim uma região no diagrama de fases do PMN-PT denominada Contorno de Fase

Morfotrópica (MPB). Contudo, a origem deste comportamento não usual permaneceu desconhecida até recentemente, quando uma fase monoclinica foi observada na solução sólida $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$ (PZT), entre as fases romboédrica e tetragonal²³. Atualmente, as excelentes propriedades eletromecânicas apresentadas pelo sistema PMN-PT, similarmente ao observado no PZT, passaram a ser mais bem compreendida em termos da presença da fase monoclinica em determinadas composições destes sistemas.

A síntese desses ferroelétricos relaxores é geralmente comprometida pela coexistência de fases pirocloro (paraelétrica), como por exemplo, a fase $\text{Pb}_{1,86}\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{1,76}\text{O}_{6,5}$, de baixa constante dielétrica²⁴, da ordem de 130, com as fases perovskita PMN e PMN-PT tanto na forma de corpos cerâmicos como filmes finos.

A supressão dessa fase tem sido reportada a partir do método da columbita²⁵ entre outras técnicas como, o controle da estequiometria do chumbo^{3,26,27} e pela adição de magnésio^{7,25} visando à eliminação de compostos pirocloro. Na forma de filmes finos, esses materiais têm sido preparados a partir de métodos químicos tais como sol-gel^{28,29}, *rf-sputtering*³⁰, deposição por laser pulsado (PLD)^{8,11,31}.

3.1. Transições de fases estruturais na solução sólida PMN-PT

Em 1996, Noblanc³² e colaboradores propuseram um diagrama de fases delineando o contorno de fase morfotrópica (MPB) do sistema PMN-PT possuindo cinco diferentes regiões com estruturas distintas. A partir dos resultados obtidos, concluíram que as excelentes propriedades destes materiais estariam atribuídas a coexistência das fases tetragonal-romboédrica, como pode ser observada na Figura 5, para composições entre aproximadamente 32% a 43% de titanato de chumbo (PbTiO_3).

Na região R_E do diagrama, é necessário à aplicação de um campo elétrico para ocorrer à transição da fase cúbica para romboédrica, enquanto na região R a transição é

espontânea. Na região T, o material é ferroelétrico e apresenta estrutura tetragonal. Na região T + R foi observada a coexistência entre as fases tetragonal e romboédrica. Para composições com $x = 0,30$ e temperatura de -183°C predomina estrutura romboédrica e composições com $x = 0,40$ apresenta uma pequena quantidade da fase romboédrica à temperatura ambiente. Na região C predomina a fase cúbica.

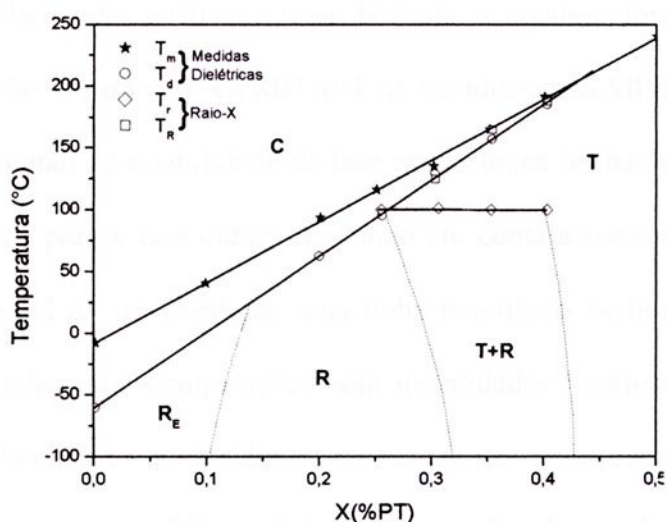


Figura 5: Diagrama de fases do PMN-PT (ref. 31).

Medidas de Raios-X de alta resolução foram feitas por Noheda⁷ e colaboradores em amostras de $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ com $30\% \leq x \leq 39\%$ em função da temperatura em torno da MPB, que é a linha de separação entre a fase romboédrica e tetragonal. Essa característica peculiar está associada com a fase monoclinica, que pode ser interpretada como a coexistência de múltiplas estruturas, sendo a estrutura monoclinica M_c a maior componente. Após um estudo mais detalhado, os referidos autores propõem uma região de estabilidade da fase monoclinica, que se estende de $x = 31\%$ a $x = 39\%$ à temperatura de 20K.

A MPB do sistema piezelétrico PMN- x PT permaneceu desconhecida até que nos últimos 2 anos uma série de novos artigos foi publicada mostrando o comportamento desse material. Estudos mostraram que cristais simples de PMN-33%PT aparentam ser

ortorrômbico, enquanto que a difração de Raios-X tem mostrado que cristais de PMN-35%PT têm simetria monoclinica do tipo M_a ⁷, similar ao PZT. Medidas de difração de nêutrons³³ revelam a existência de uma fase monoclinica M_c em composições PMN-35%PT para baixas temperaturas e a temperatura ambiente para PMN-34%PT. Todos estes resultados indicam que o comportamento do PMN-xPT é muito complicado e requer um estudo mais sistemático para compreendê-lo.

Baseados nos dados das análises acima, Noheda⁷ e colaboradores construíram um novo diagrama de fases para o (1-x)PMN-xPT na vizinhança da MPB, como ilustra a Figura 6, no qual a região de estabilidade da fase monoclinica foi hachurada. A linha sólida indica a transição para a fase cúbica. Levando em conta a coexistência de uma fase secundária tetragonal ou romboédrica, uma linha pontilhada vertical e horizontal (limitada pela seta), indica que composições com quantidades inferiores ou iguais a 32% de PT apresentam fase romboédrica, ou tetragonal para composições com quantidades superiores ou iguais a 32% de PT. Além disso, foi observada a coexistência de três fases no PMN-35%PT a baixas temperaturas⁷. Supõe-se que estas fases são extremamente próximas em energia e podem de fato coexistir num sistema real devido à tensão interna, flutuações térmicas e outros fatores. A existência de uma fase secundária tetragonal ou romboédrica tem sido encontrada em todos os casos para $31\% \leq x \leq 37\%$. Portanto, esta visão complexa de misturas de fases é acreditada ser um comportamento intrínseco do (1-x)PMN-xPT, que requer mais estudos para entender tal comportamento.

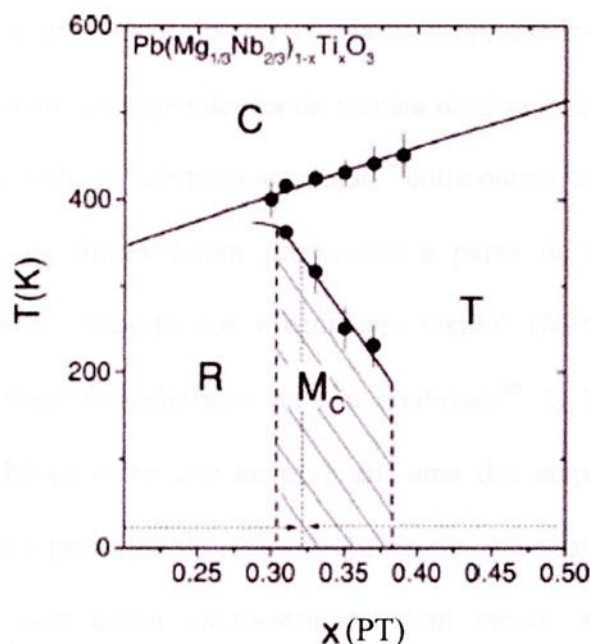


Figura 6: Novo diagrama de fases do PMN-xPT em torno da MPB, proposto por Noheda e colaboradores (ref. 7). A linha sólida indica a transição para a fase cúbica. Os símbolos separando as fases M_c e T representam a temperatura na qual a transição M_c - T inicia.

3.2. Supressão de fases pirocloro no sistema PMN e PMN-PT

Com o avanço da tecnologia novos materiais e métodos precisam ser desenvolvidos ou aprimorados de modo que se obtenham materiais de alta qualidade. O PMN e o PMN-PT são sérios candidatos em uma vasta região de aplicações, como no ramo da microtecnologia e também o crescente avanço da nanotecnologia tem motivado a pesquisa destes ferroelétricos na forma de filmes finos. No entanto, a alta qualidade e a procura por estes materiais esbarram na supressão dessas fases indesejadas que quando presentes afetam as propriedades dielétricas dos mesmos³⁴.

Nos trabalhos relatados na literatura, a supressão da fase pirocloro ocorre levando-se em conta características específicas de cada método como a temperatura de deposição³¹, o controle da estequiometria do chumbo^{4,34} ou ainda a deposição sobre uma fina camada de BaTiO_3 , os chamados *buffers*³⁵. Sabe-se também que a produção de amostras de PMN na forma de pós-calcinados, ou a síntese de cerâmicas de PMN com alto grau de pureza não ocorre diretamente através da mistura dos óxidos, mas sim da

formação de uma fase precursora ao PMN²⁵. Já as propriedades elétricas dos filmes finos de PMN são fortemente dependentes da técnica de síntese empregada, da relação entre os parâmetros de rede do substrato escolhido³¹ entre outros fatores.

Neste estudo, os filmes foram preparados a partir de um método químico alternativo, denominado “Método dos Precursores Óxido” (MPO), responsável pela produção de filmes finos ferroelétricos de alta qualidade³⁶. O MPO trata-se de um método químico de baixo custo que envolve em uma das etapas a modificação do método *Pechini*³⁷ para a produção de resinas poliméricas. A versatilidade do método na produção de filmes com densa microestrutura, com menor stress do que filmes produzidos por *rf-sputtering*, por exemplo, e no controle da estequiometria dos filmes, fato notoriamente comprovado pela produção de filmes de PbTiO_3 , PZT de alta qualidade^{36,38}, motivou o estudo de sistemas mais complexos na forma de filmes finos como o PMN.

A proposta de controlar a síntese de filmes de PMN a partir do método químico citado anteriormente mostrou que algumas modificações deveriam ser adotadas, posto que em um primeiro momento somente uma fase pirocloro foi obtida na tentativa de conseguir os filmes em questão. A partir da dificuldade encontrada na cristalização das fases PMN nos filmes finos, algumas mudanças no método químico MPO foram implementadas resultando em filmes com as fases PMN coexistindo com a fase pirocloro, anteriormente observada. Resultados comparativos podem ser vistos na Figura 7 para difratogramas obtido antes e depois da mudança implementada no método MPO.

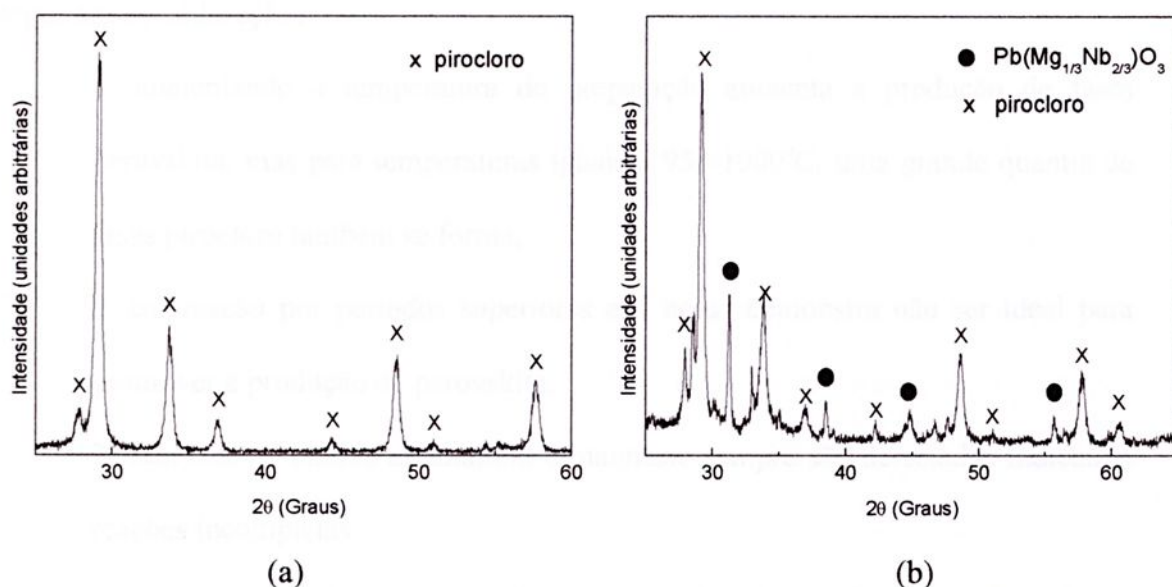


Figura 7: Difratoigramas de Raios-X para filme preparado anteriormente (a) onde se observa apenas a fase pirocloro $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$ (JCPDS 82-0338) e após modificação no método de deposição (b). Note a fase PMN presente em (b).

A evolução deste projeto com a viabilização de uma saída para o problema do controle de fases pirocloro na síntese de filmes finos de PMN e futuramente filmes finos de PMN-PT, justifica fortemente o avanço das pesquisas nesta área. Os resultados preliminares estimularam a continuar o projeto buscando definitivamente o controle de fases pirocloro nesses filmes. Conseqüentemente, contornados os problemas específicos da síntese de filmes finos de PMN e PMN-PT, obtendo-se filmes livres de fases pirocloro, com controle estequiométrico, com parâmetros dielétricos bem estabelecidos aliados à alta qualidade estrutural e microestrutural, estabelece-se uma referência. Essa referência, objetivo maior deste projeto, figura como ponto de partida para a produção de dispositivos baseados em filmes finos destes materiais.

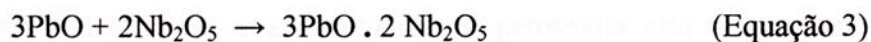
3.3. Discussão da literatura

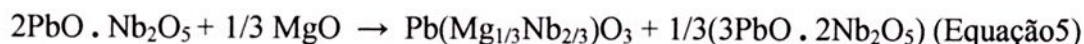
Com relação à produção de pós calcinados de PMN via mistura direta dos óxidos, que aqui indicaremos apenas como “MO”, Swartz²⁵ e colaboradores fazem as

seguintes considerações:

1. aumentando a temperatura de preparação aumenta a produção de fases perovskita, mas para temperaturas iguais a 950-1000°C, uma grande quantia de fases pirocloro também se forma;
2. calcinação por períodos superiores a 4 horas demonstra não ser ideal para promover a produção de perovskita;
3. excessos de óxidos de chumbo e magnésio sempre são detectados indicando reações incompletas.

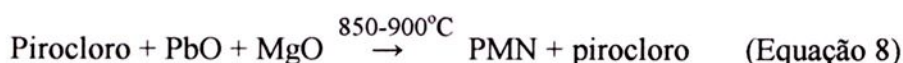
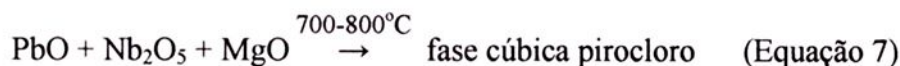
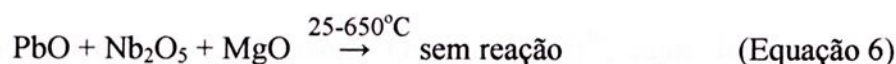
Com base nos dados acima, nenhuma reação foi observada da simples mistura dos óxidos para temperaturas superiores a 650°C, com o aparecimento de fases pirocloro em torno de 700°C. Aumentando a temperatura para 800°C, a quantidade de pirocloro aumentou correspondendo ao decréscimo de óxido de nióbio. A primeira fase PMN apareceu em torno de 850°C, mas com o aumento da temperatura até 950°C houve um aumento na formação de fase PMN, estabilizando logo em seguida. A volatilização do chumbo pode ter causado o fim da reação, consequência da baixa pressão de vapor, em torno de 890°C³⁹. Os resultados dos autores indicam que é duvidoso acreditar que a reação seria completa, isto é, conversão de pirocloro em perovskita, se a volatilização do chumbo não houvesse ocorrido. Então sempre que as reações estavam completas, uma pequena quantia de óxido de magnésio era observada. Assim, Swartz²⁵ e colaboradores concluíram que as fases PMN formadas não ocorreram da mistura direta dos óxidos, mas através da repetição das seguintes reações:





Na Equação 3, a reação inicial de PbO e Nb₂O₅ ocorre entre 530° a 650°C formando a fase cúbica pirocloro Pb₃Nb₄O₁₃, seguida de posterior reação com PbO entre 600° a 700°C, Equação 4, formando a fase romboédrica Pb₂Nb₂O₇. Por fim, a fase pirocloro romboédrica reage com MgO entre 700° a 800°C resultando na fase cúbica perovskita Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ mais pirocloro. Resultados de Raios-X indicam mudanças nos parâmetros de rede da fase pirocloro niobato de chumbo ocasionado por uma possível incorporação do MgO na estrutura²⁵. A quantia exata de MgO que entra na estrutura pirocloro estaria a partir desse ponto em constante investigação.

Desse modo, baseados nos estudos, Swartz²⁵ e colaboradores fizeram as seguintes considerações.



Dos resultados obtidos, Swartz²⁵ e colaboradores concluíram que a natureza do problema perovskita-pirocloro é apenas cinética, envolvendo a reatividade do chumbo e especialmente o MgO, concluindo que a quantidade de perovskita está intimamente ligada ao excesso de MgO.

Na preparação de cerâmicas de PMN, Guha^{40,41} sugere que a fase pirocloro é o maior produto do estágio inicial das reações entre os óxidos constituintes, devido à

reação preferencial entre o Nb_2O_5 , a larga quantia de PbO e uma pequena quantia de MgO . Com o aumento da temperatura de reação e tempo, a fase pirocloro combina com as partes de PbO e MgO que ainda não fizeram parte da reação, promovendo a formação do PMN. A fase perovskita acompanhada da fase pirocloro ainda restante, é consequência da baixa reatividade do MgO e da não homogeneidade dos óxidos constituintes. Além do mais, tratamento térmico acima de 800°C pode levar a formação de fases indesejadas como consequência da perda de PbO por evaporação.

Diante destes fatos, o presente trabalho de pesquisa objetivou entender e solucionar problemas enfrentados inicialmente na preparação dos filmes finos de PMN, estudando a cinética de preparação de pós calcinados e cerâmicas de PMN e PMN-PT, investigando a relação entre os excessos de PbO e MgO e fases perovskita. Para síntese dos pós e cerâmicas o método escolhido foi o processo de duplo estágio via PbO e MgNb_2O_6 (método da columbita)²⁵. Os filmes foram preparados a partir de um método químico denominado Método dos Precursores Óxidos (MPO)³⁶, cujos detalhes serão expostos na próxima seção.

4. MÉTODOS PARA A SÍNTESE DOS FERROELÉTRICOS PMN E PMN-PT

4.1. Método da columbita

Evitar fases pirocloro foi uma das metas estabelecidas neste trabalho, mesmo que esta faça parte da cinética de reação para a fase perovskita PMN (Eq. 7). Em virtude disto, optou-se pelo método da *columbita*²⁵. Tal método consiste na formação prévia da fase ortorrômbica MgNb_2O_6 , também referida no meio científico apenas como MN, precursora ao PMN e PMN-PT.

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

estequiométrica:



Próximo estágio da síntese para se obter a fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ é a reação do óxido de chumbo (PbO) com a fase MgNb_2O_6 na proporção 1:1/3 respectivamente.



Na presente investigação, a solução sólida PMN-PT foi preparada considerando o método citado acima, pela reação direta dos pós calcinados de PMN e PbTiO_3 (PT), na proporção 65:35, respectivamente.

4.2. Método dos Precursores Óxidos

A síntese das amostras neste trabalho foi realizada considerando um método alternativo conhecido como MPO³⁶ (Método dos Precursores Óxidos), derivado do Método Pechini³⁷. A diferença entre o MPO e o método Pechini, consiste no destino final da resina polimérica, pois enquanto neste último a resina se destina ao estudo com as amostras na forma de pós calcinados, no MPO as resinas portadoras dos íons metálicos são depositadas sobre a superfície do substrato devidamente escolhido e por meio de tratamentos térmicos adequados para remoção da parte orgânica, resulta no filme com excelente homogeneidade.

A finalidade da resina polimérica é exclusivamente distribuir os íons precursores sobre a superfície do substrato. Esses íons podem ser provenientes de óxidos, hidróxidos, carbonatos, nitratos, oxalatos, entre outros. Inicialmente prepara-se uma

solução aquosa com esses íons dissociados, para em seguida adicionar o ácido cítrico ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), em constante agitação sob aquecimento de 50°C . Para completar a polimerização, eleva-se a temperatura em torno de 100°C eliminando o excesso de água até que a solução apresente aspecto espumoso, adicionando etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) em seguida. É importante notar que uma vez adicionado o etileno glicol, é necessário deixar o aquecimento ligado durante no mínimo 10 minutos, proporcionando o tempo necessário para completar a polimerização (esta etapa é fundamental, pois garante a estabilidade da resina). No processo de polimerização, ocorre também a formação de água que pode ser muito útil para auxiliar no controle da viscosidade da resina. Quanto ao número de camadas, basta repetir a deposição até alcançar a espessura desejada para o filme.

A Figura 8 apresenta um fluxograma que ilustra o processo descrito acima. No tópico 8 serão descritos em detalhes os procedimentos experimentais para a preparação das resinas utilizadas neste trabalho.

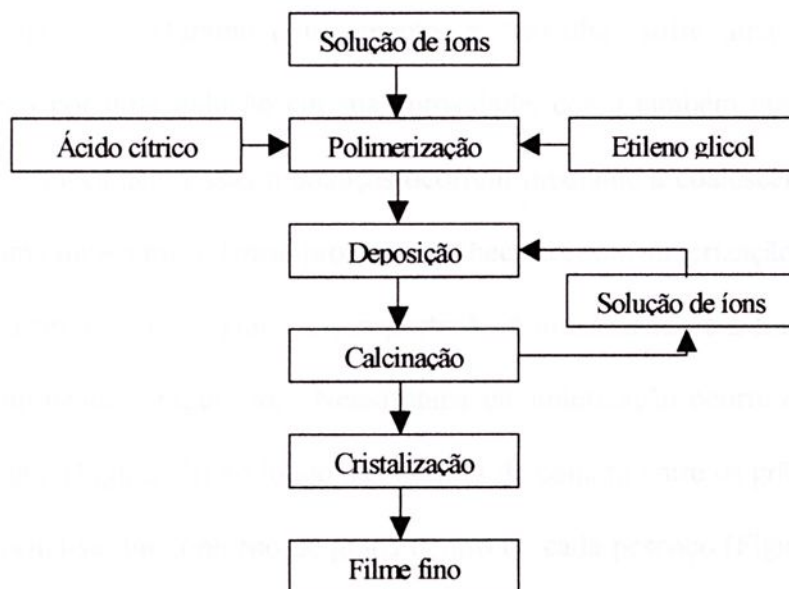


Figura 8: Fluxograma do processo MPO para obtenção de filmes finos.

4.3. Prensagem e sinterização dos pós calcinados

Método importante de baixo custo e comumente utilizado na produção de

cerâmicas é a prensagem dos pós. Os pós-pulverizados, contendo uma pequena quantidade de água ou de outro elemento aglutinante, são compactados na forma desejada mediante pressão. Uma das funções do aglutinante é a de lubrificar as partículas à medida que elas se movem umas contra as outras durante o processo de compactação.

Existem três métodos básicos de prensagem dos pós: uniaxial, isostático (ou hidrostático) e prensagem a quente. Na prensagem uniaxial, o pó é compactado em um molde metálico por meio de pressão que é aplicada ao longo de uma única direção. A massa pulverizada assume a forma do molde e do cursor da prensa através do qual a pressão é aplicada. Esse método é utilizado para formas mais simples, contudo as taxas de produção são altas e o processo é barato.

Na prensagem isostática, o material moldado na etapa anterior fica contido em um envelope de borracha e a pressão é aplicada por um fluido isostaticamente, isto é, a pressão é a mesma em magnitude em todas as direções.

Para ambos os procedimentos são exigidos um tratamento térmico para completar a operação. Durante o tratamento, a “pastilha” sofre uma contração em volume e passa por uma redução em sua porosidade, como também uma melhoria da sua integridade mecânica. Essas mudanças ocorrem mediante a coalescência dos grãos para formar uma massa mais densa, processo conhecido como sinterização⁴².

Após a prensagem, o grau de compactação é maximizado e a fração de espaço vazia são minimizadas (Figura 9a). Nessa etapa da sinterização ocorre a formação de empescoamento (Figura 9b) ao longo das regiões de contato entre os grãos adjacentes; além disso, forma-se um contorno de grãos dentro de cada pescoço (Figura 9b), e cada interstício entre partículas se torna um poro (Figura 9b). À medida que o processo de sinterização progride, os poros se tornam menores e adquirem forma mais esférica (Figura 9c). A sinterização pode ser feita a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão, de modo que normalmente não exista uma fase líquida presente. O transporte de

massa necessário para efetuar as alterações citadas é obtido por meio da difusão atômica, ou seja, transporte de massa através do movimento dos átomos das partículas para as regiões de empescoamento.

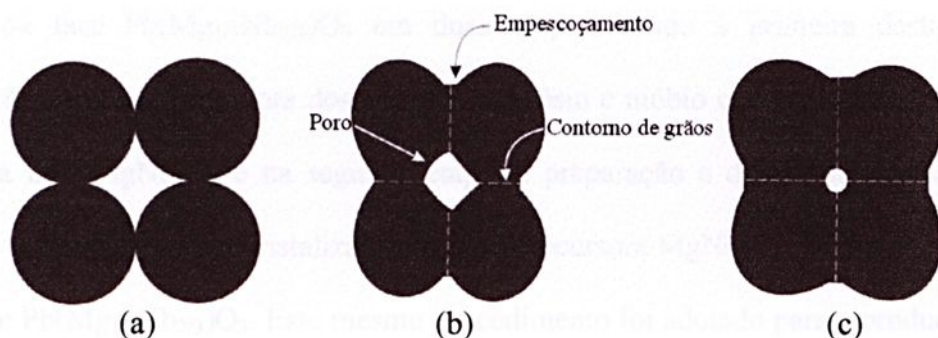


Figura 9: Alterações microestruturais que ocorrem durante o tratamento térmico. (a) Partículas dos pós após a prensagem. (b) Coalescência dos grãos e formação de poros durante a sinterização. (c) Com a progressão do processo de sinterização, os poros mudam de tamanho e forma (Ref. 41).

Na prensagem a quente, a moldagem e o tratamento térmico são realizados simultaneamente e a massa pulverizada é compactada a uma temperatura elevada. É um processo utilizado quando se deseja densidades elevadas sem que haja um crescimento apreciável dos grãos, além de ser uma técnica onerosa.

5. MODIFICAÇÃO PROPOSTA PARA O CONTROLE DE FASES PIROCLORO DURANTE A SÍNTESE DOS FERROELÉTRICOS PMN E PMN-PT

Visto que a mistura direta dos óxidos constituinte via MPO para a síntese de filmes finos não obteve êxito na formação de fase perovskita $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (Seção 3.2) e pela mistura convencional dos óxidos é praticamente impossível à completa eliminação de fases indesejadas, novas diretrizes foram traçadas visando obter materiais com alta qualidade, a saber: i) alteração no processo MPO; ii) investigação da formação

das fases MgNb_2O_6 , $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ em função do excesso de MgO e PbO na composição sob a forma de corpos cerâmicos.

O novo procedimento elaborado para o MPO consistiu em desvincular os íons precursores de chumbo, magnésio e nióbio da mesma resina polimérica, dividindo a síntese da fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ em duas etapas, sendo a primeira destinada à preparação da resina portadora dos íons de magnésio e nióbio que posteriormente dará origem a fase MgNb_2O_6 e na segunda etapa, a preparação e deposição da resina de chumbo sobre os filmes já cristalizados da fase precursora MgNb_2O_6 , dando origem aos filmes de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Este mesmo procedimento foi adotado para a produção das amostras na forma de pós calcinados e cerâmicas, de tal forma que a resina de chumbo pode ser substituída pelo óxido de chumbo durante a síntese do PMN e PMN-PT. Na próxima Seção serão discutidos os procedimentos de preparação dos pós.

Neste trabalho, foram estudadas as condições destinadas à preparação de cerâmicas de PMN e PMN-PT em função do excesso de MgO nas proporções de 2, 15, 20, 25 e 30 mol% e filmes finos de PMN através de modificações introduzidas no MPO. Para o caso das cerâmicas o excesso de PbO permaneceu fixo em 10 mol%, enquanto para síntese dos filmes finos foi proposto fixar o excesso mais eficiente de MgO , estudando os efeitos dos excessos de PbO em quantias mais elevadas.

Embora as propriedades dielétricas do PMN e PMN-PT sejam beneficiadas com pequenas quantias em excesso de PbO ou MgO , intensos estudos estão direcionados sobre essas soluções sólidas visando compreender a influência desses excessos no processo de sinterização, desenvolvimento da microestrutura e propriedades dielétricas desses materiais.

5.1. Síntese dos pós de columbita

A síntese da fase precursora MgNb_2O_6 em função do excesso de MgO foi realizada considerando o procedimento MPO para a produção de amostras na forma de pós calcinados. Todos os cálculos estequiométricos foram baseados em 1 (um) grama do material, sendo que 10% da resina representam a parte metálica e 90% polímero.

A razão ácido cítrico/etileno glicol foi de 20/80 (em número de mol), respectivamente, e o cálculo das massas teve como base a seguinte equação:

$$20 \cdot n \cdot 210,14 + 80 \cdot n \cdot 62,07 = 1 \text{ mol (Polímero)} \cdot 9g \quad (\text{Equação 11}),$$

onde n é o número de mols.

A preparação da resina de *columbita* que foi destinada ao estudo dos pós consiste nos seguintes passos: temperatura de 40°C dissolver o MgO (VETC – 99,5%) em solução aquosa acrescentando gotas de ácido nítrico (HNO_3 – Dinâmica – 65%); adicionar o complexo amoniacal ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbOC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM, com 25,6% de Nb_2O_5 em sua composição), esperando a sua dissociação; acrescentar o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Synth – 99%) e quando este estiver completamente dissolvido corrige-se o pH para valor igual a 7 com hidróxido de amônio (NH_4OH - Synth - PA); elevar a temperatura em torno de 95°C e esperar a redução do volume; adicionar o etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ – Merck – 99,5%); após alguns minutos ocorre a formação de precipitado; terminando os passos acima, no mesmo béquer em que se encontra tal precipitado, remove-se a parte líquida com aquecimento em torno de 100°C para em seguida aplicar um tratamento térmico de 12 horas à 400°C num cadinho de alumina, com a finalidade de remover a parte orgânica. Após esse tratamento, retirar do forno a amostra e macerar durante meia hora, num almofariz de ágata, assegurando a homogeneidade do pó e finalmente calcinar à 900°C por 3 horas em atmosfera livre.

A Tabela 1 faz um resumo das condições aplicadas em cada ensaio para a



preparação das diferentes amostras da fase MgNb_2O_6 :

Tabela 1: Condições e massas utilizadas na preparação dos pós da fase MgNb_2O_6 .

	MgO (Excesso)	MgO (gramas)	Comp. Amon. (gramas)	Ac. Cítrico (gramas)	Et. Glicol (ml)	Condições de calcinação
Amostra A3	2 mol%	0,1343	3,3920	4,1256	4,4	900°C/3h
Amostra A5	15 mol%	0,1515	3,3920	4,1256	4,4	900°C/3h
Amostra A9	20 mol%	0,1580	3,3920	4,1256	4,4	900°C/3h
Amostra A12	25 mol%	0,1646	3,3920	4,1256	4,4	900°C/3h
Amostra A15	30 mol%	0,1711	3,3920	4,1256	4,4	900°C/3h

5.2. Síntese dos pós de PMN

A preparação dos pós de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ foi realizada homogeneizando os pós calcinados das diferentes amostras de *columbita* com o óxido de chumbo (PbO – CAAL – 99%), durante 1 (uma) hora em almofariz de ágata e posteriormente calcinados em cadinho de alumina à 700°C por 3 horas em atmosfera livre. Neste caso a massa destinada ao estudo dos pós de PMN foi de 1g.

A razão PbO/MN foi de 1:1/3 e teve como base para os cálculos das massas a seguinte equação:

$$1 \cdot n \cdot 223,1994 + 1/3 \cdot n \cdot 306,1142 = 1 \text{ mol (PMN)} \cdot 1\text{g} \quad (\text{Equação 12}),$$

onde *n* é o número de mols.

No ato da mistura dos pós foi acrescentado excesso de 10 mol% de óxido de chumbo para compensar as perdas por volatilização durante o tratamento térmico.

Com referência na Equação 12, às massas dos referidos compostos usados na síntese dos pós de PMN foram:

- óxido de chumbo: 0,7550g;
- *columbita* (MgNb_2O_6): 0,3137g.

A **Tabela 2** faz um resumo das condições e massas utilizadas em cada ensaio

para a preparação das diferentes amostras de PMN:

Tabela 2: Condições e massas utilizadas na preparação dos pós calcinados de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

	excesso de MgO (mol%)	excesso de PbO (mol%)	MgNb_2O_6 (gramas)	PbO (gramas)	Condições de calcinação
Amostra A2	2	10	0,3137	0,7550	700°C/3h
Amostra A6	15	10	0,3137	0,7550	700°C/3h
Amostra A10	20	10	0,3137	0,7550	700°C/3h
Amostra A13	25	10	0,3137	0,7550	700°C/3h
Amostra A16	30	10	0,3137	0,7550	700°C/3h

5.3. Síntese dos pós de PMN-PT

A preparação dos pós calcinados de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 foi realizada homogeneizando os pós calcinados das diferentes amostras de PMN com pós calcinados do titanato de chumbo (PbTiO_3) durante 1 (uma) hora em almofariz de ágata, sendo posteriormente calcinados em cadinho de alumina à 700°C por 5 horas em atmosfera livre. Assim como nos demais casos, a massa destinada ao estudo dos pós de PMN-PT foi 1g.

Com relação à solução sólida $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$, a atenção deste trabalho esteve voltada para composição 65/35, ou seja, 35% de PbTiO_3 , por ser esta a responsável por uma das melhores propriedades deste material. Então os cálculos das massas obedeceram a seguinte equação:

$$65 \cdot n \cdot 325,2362 + 35 \cdot n \cdot 303,0782 = 1 \text{ mol (PMN-PT)} \cdot 1\text{g} \quad (\text{Equação 13}),$$

onde n representa o número de mols.

As massas utilizadas para a produção dos pós calcinados de PMN-PT foram:

- PMN: 0,6659g;
- PT: 0,3341g.

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

possíveis perdas.

A Tabela 3 ilustra as diversas condições empregadas na preparação dos pós calcinados das diferentes amostras de PMN-PT.

Tabela 3: Condições e massas utilizadas na preparação dos pós calcinados de PMN-PT.

	excesso de MgO (mol%)	PMN (gramas)	PT (gramas)	Condições de calцинаção
Amostra A1	2	0,6659	0,3341	700°C/5h
Amostra A7	15	0,6659	0,3341	700°C/5h
Amostra A11	20	0,6659	0,3341	700°C/5h
Amostra A14	25	0,6659	0,3341	700°C/5h
Amostra A17	30	0,6659	0,3341	700°C/5h

5.4. Síntese dos pós de PbTiO_3

Para preparar 1 (um) grama de PbTiO_3 considerando a razão ácido cítrico/etileno glicol de 20/80 (em numero de mols), respectivamente, foram utilizadas as seguintes massas⁴³:

- acetato de chumbo [$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2$ – Synth – 63%]: 1,1905g;
- tetra isopropil ortotitanato ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4\text{Ti}$ – Fluka – 100%): 1,0 ml;
- ácido cítrico: 4,1256g ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Synth – 99%);
- etileno glicol: 4,4ml ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ – Merck – 99,5%).

Na síntese da resina de titanato de chumbo o ortotitanato foi dissolvido em álcool isopropílico com aquecimento moderado ($\sim 40^\circ\text{C}$); adicionado o ácido cítrico esperando dissociar completamente; trocou-se o álcool por água e elevou o pH em torno de 11 acrescentando hidróxido de amônio e logo em seguida adicionou o acetato de chumbo; aumentou a temperatura para 95°C esperando a redução do volume com conseqüente formação de espuma; adicionou o etileno glicol e esperou a solução apresentar fervura durante 10 minutos, desligando o aquecimento em seguida. Feita a seqüência acima, foi removida a parte líquida deixando o béquer com a resina agora

pronta em aquecimento de 100°C até a formação de pó. Posteriormente, os pós foram tratados à 400°C por 12 horas com posterior calcinação à 850°C por 3 horas em atmosfera livre.

6. SÍNTESE DAS CERÂMICAS VIA MPO

As sínteses das cerâmicas de PMN e PMN-PT semelhante à dos pós se deu por intermédio do Método dos Precursores Óxidos (MPO), sendo que a cinética de preparação destas cerâmicas foi a mesma adotada para os pós calcinados e com referência nos melhores resultados destes, fixou-se o excesso de MgO em 25 mol% no ato da síntese dos pós da fase MgNb_2O_6 e o excesso de PbO em 10 mol% no momento da síntese dos pós de PMN. Os pós de PMN e PMN-PT foram moldados dando o formato à cerâmica e na sequência sinterizadas a 1250°C por 4 horas em atmosfera controlada.

6.1. Síntese da fase MgNb_2O_6

A síntese da fase MN destinada às cerâmicas teve o mesmo tratamento como referido no Tópico 5.1 diferindo apenas na massa do composto. Nesta etapa os cálculos estequiométricos foram realizados de modo que a massa final obtida da fase MgNb_2O_6 foi igual a 2 gramas. Sendo a razão ácido cítrico/etileno glicol na proporção 20/80 (em mol%), as massas dos precursores utilizadas foram:

- ácido cítrico: 8,2512g;
- etileno glicol: 8,7ml;
- óxido de magnésio: 0,3291g;
- complexo amoniacal: 6,7838g.



6.2. Síntese da fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

Do mesmo modo como tratado no item (5.2), os pós de PMN destinado à preparação das cerâmicas de PMN e posteriormente às cerâmicas de PMN-PT, realizou-se sob as mesmas condições. Assim, recorrendo a Equação 12, para produzir 6 gramas de PMN foram necessárias a quantidades:

- PbO : 4,5293g;
- MgNb_2O_6 : 1,8823g.

6.3. Síntese dos pós de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$

A metodologia de síntese dos pós de PMN-PT destinados à síntese das cerâmicas de PMN-PT é a mesma atribuída no item (5.3). Então, de acordo com a Equação 13, as massas dos precursores usados na preparação de 6 gramas dos pós calcinados de PMN-PT que posteriormente deram origem às cerâmicas foram:

- PMN: 0,6659g;
- PT: 0,3341g.

Ressaltando que em todas as etapas de síntese de corpos cerâmicos de PMN-PT não foram inseridos excessos de óxido de chumbo (PbO), uma vez que os pós precursores já faziam estas considerações.

A Tabela 4 ilustra as condições de preparação e referências das cerâmicas de PMN e PMN-PT sintetizadas pelo método MPO.

Tabela 4: Condições e massas utilizadas na preparação das cerâmicas via MPO.

	MgO (excesso)	PbO (excesso)	Condições de calcinação	Condições de calcinação
Amostra A21 (PMN)	25 mol%	10 mol%	700°C/3h	1250°C/4h
Amostra A23 (PMN-PT)	25 mol%	-	700°C/5h	1250°C/4h

7. CONVENCIONAL MISTURA DOS ÓXIDOS (MO)

Paralelamente ao estudo das diferentes amostras pelo MPO, parte da atenção deste trabalho esteve voltada para a síntese de cerâmicas de PMN e PMN-PT pela convencional mistura dos óxidos, aqui referido apenas como “MO”.

A metodologia de preparação das cerâmicas de PMN e PMN-PT foi baseada nos resultados dos pós calcinados pelo MPO, ou seja, o excesso de óxido de magnésio utilizado fixo em 25 mol% e o excesso de óxido de chumbo em 10 mol%. Neste caso não foi considerado o estudo da formação de fases desejadas em função dos excessos de magnésio e chumbo na forma de pós calcinados pela mistura dos óxidos.

7.1. Síntese da fase MgNb_2O_6

A síntese das cerâmicas pela convencional mistura dos óxidos (MO), foi realizada considerando o método da *columbita*, formação da fase precursora MgNb_2O_6 , pela reação prévia dos óxidos de magnésio e nióbio calcinados à 900°C por 3 horas em cadinho de alumina em atmosfera livre. Do cálculo estequiométrico para a massa da *columbita* igual a 25 gramas baseado na Equação 9 resultou em:

- óxido de magnésio: 4,1160g;
- óxido de nióbio: 21,7082g,

a mistura dos óxidos constituintes se deu por meio de maceração em almofariz de porcelana por aproximadamente uma hora.

7.2. Síntese da fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

De acordo com a Equação 12, as massas dos precursores destinadas à preparação de 20 gramas dos pós calcinados da fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, que futuramente seriam



usados na síntese das cerâmicas de PMN e PMN-PT, foram:

- óxido de chumbo: 15,0978g;
- *columbita* (MgNb_2O_6): 6,2747g,

homogeneizados durante uma hora em almofariz de ágata, com posterior tratamento térmico à 700°C durante 3 horas em atmosfera livre.

7.3. Síntese da fase PbTiO_3

A formação do PbTiO_3 necessário na preparação das cerâmicas de PMN-PT a partir de reações do estado sólido, utilizando como precursores o óxido de chumbo e o óxido de titânio é descrita pela equação:



e de acordo com a equação descrita, os cálculos estequiométricos foram feitos para massa de PbTiO_3 igual a 25 gramas que resultou:

- óxido de chumbo: 20,2521g;
- óxido de titânio: 6,5890g,

as massas foram medidas e homogeneizadas por aproximadamente uma hora em almofariz de ágata e posteriormente calcinados a 850°C por 3 horas em atmosfera livre. Neste instante, adicionou-se excesso de PbO igual a 10 mol% considerando possíveis perdas de chumbo durante a calcinação e sinterização.

7.4. Síntese dos pós de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3

Do mesmo modo que as cerâmicas de PMN-PT preparadas pelo MPO, os cálculos estequiométricos para as cerâmicas de PMN-PT via MO, também foram baseado na Equação 13. Considerando a proporção PMN/PT em 65/35, respectivamente e levando em conta a produção de 20 gramas de PMN-PT, sem adicionar excessos,

resultou nas seguintes quantidades:

- PMN: 13,1127g;
- PT: 6,6824g,

homogeneizados durante uma hora em almofariz de ágata com posterior calcinação em cadinho de alumina à 700°C durante 5 horas em atmosfera livre.

A Tabela 5 ilustra as condições de preparação e referências das cerâmicas de PMN e PMN-PT.

Tabela 5: Condições e massas utilizadas na preparação das cerâmicas via MO.

	MgO (excesso)	PbO (excesso)	Condições de calcinação	Condições de calcinação
Amostra A20 (PMN)	25 mol%	10 mol%	700°C/3h	1250°C/4h
Amostra A22 (PMN-PT)	25 mol%	-	700°C/5h	1250°C/4h

7.5. Moldagem das cerâmicas

As amostras de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, uma vez na forma de pós-calcinados, foram moldadas em forma de discos com 20 mm de diâmetro e aproximadamente 2 mm de espessura sobre pressão uniaxial de 10 MPa com auxílio de um pastilhador, obtendo o formato desejado e posteriormente prensadas isostaticamente a 490MPa.

A massa empregada na preparação de 1 (uma) pastilha foi o equivalente a aproximadamente 3g do material, umedecida e homogeneizada com 3 gotas PVA (álcool polivinílico) em almofariz de ágata, para em seguida ser levada ao pastilhador. Antes da prensagem isostática a massa pulverizada agora no formato desejado, foi isolada em um recipiente plástico de forma que a amostra não entrou em contato com o líquido da prensa.

7.6. Vedação do cadinho

No ato da selagem do cadinho, fez-se a mistura do pó de PMN na mesma composição da amostra com gotas de PVA (estas quantias não estão definidas, sendo apenas o suficiente para a vedação), formando uma liga metálica. Com auxílio de uma espátula distribuiu a mistura em todo o contorno da “boca” do cadinho. A pastilha foi depositada sobre um suporte com furos de modo a permitir o fluxo de vapor de chumbo na parte inferior da amostra (neste caso, pode ser um cadinho de alumina perfurado). Este por sua vez fica sobre a placa de alumina onde é revestido pelo outro cadinho com o PVA. Para compensar as perdas de PbO sofridas pelas cerâmicas durante a sinterização, foram postos no interior do cadinho selado pós de PMN na mesma composição das cerâmicas. Posteriormente, levou-se à estufa por alguns minutos para promover a secagem do PVA e retirando em seguida para quando necessário fazer retoques com a liga de modo que não ficasse nenhum orifício por onde pudesse vazar o vapor de chumbo antes de fazer a sinterização.

7.7. Sinterização das pastilhas de PMN e PMN-PT

Neste trabalho, controlar a atmosfera foi fato decisivo na produção de cerâmicas de PMN e PMN-PT com alto padrão de qualidade, muito embora na literatura podemos encontrar trabalhos onde esta etapa é omitida^{44,45,46}. Para isso as pastilhas foram sinterizadas em atmosfera inerte e saturada com vapor de chumbo para compensar as perdas de PbO por volatilização durante o tratamento térmico. Então, as amostras ficaram isoladas com cadinho e placa de alumina selados com PVA e pós de PMN na mesma composição.

O tratamento térmico dado à sinterização foi: rampa de 10°C por minuto até o patamar de 600°C por 1 hora para remoção do PVA e promover a selagem do cadinho,



em seguida rampa de 10°C por minuto até o patamar de 1250°C durante 4 horas, completando a sinterização. Utilizou-se para esta finalidade um forno para altas temperaturas da Nabertherm H 04/17.

7.8. Polimento das cerâmicas

Após a sinterização as cerâmicas de PMN e PMN-PT foram polidas com a finalidade de fazer estudos de medidas dielétricas e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para realizar as medidas dielétricas as amostras foram polidas de modo que os lados ficaram paralelos.

Para polir as amostras foi utilizado o equipamento da METASERV (GRINDER/POLISHER), velocidade de 50 rotações/min e lixa 1200 (3M) sob refrigeração constante com água.

7.9. Tratamento térmico pós polimento

Técnica bastante eficiente para evidenciar o contorno entre os grãos das cerâmicas é o tratamento térmico rápido abaixo da temperatura de sinterização. Neste caso as amostras foram submetidas à temperatura de 1100°C por 3 minutos em atmosfera saturada com vapor de chumbo, proveniente do pó calcinado de PMN (na mesma composição). Para evitar perdas, as cerâmicas foram tratadas em atmosfera controlada (Tópico 7.6) e quando o sistema atingiu a temperatura de 1100°C , rapidamente as amostras foram introduzidas no forno e, passados 3 minutos foram então retiradas.



8. PREPARAÇÃO DA RESINA PRECURSORA DOS FILMES FINOS DE COLUMBITA

Assim como na forma de corpos cerâmicos, os filmes finos seguem a mesma cinética de reação, ou seja, também consiste na formação da fase precursora MgNb_2O_6 com posterior reação com o PbO formando o PMN. Surgiu então a necessidade de fazer uma alteração no método utilizado no princípio (MPO), onde não mais teremos todos os íons constituintes agrupados em uma única resina, mas disjuntas. Para isso, foi desenvolvida uma nova resina que segue as etapas: na temperatura em torno de 40°C , foi dissolvido o óxido de magnésio (MgO – VETC – 99,5%) em água destilada acrescentando gotas de ácido nítrico (HNO_3 – Dinâmica – 65%); adicionado o complexo amoniacal ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbOC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM, com 25,6% de Nb_2O_5 em sua composição) esperando sua dissociação no meio aquoso; acrescentou o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Synth – 99%) aguardando sua completa dissociação; corrigido do pH para valor de 7 adicionando etileno diamina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ – VETEC – 98%, que evitará possível precipitação da resina); elevou a temperatura em torno de $95\text{--}97^\circ\text{C}$ e esperou a diminuição do volume com conseqüente formação de espuma; adicionado o etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ – Merck – 99,5%) deixando a solução em fervura por no mínimo 10 min; terminado este tempo desligou-se o aquecedor deixando esfriar naturalmente sob agitação constante.

Considerando o resultado mais eficiente na produção de pós calcinados de MN, conseqüentemente os de PMN e sendo a relação ácido cítrico/etileno glicol na razão 20/80 (mol%), as massas utilizadas para a síntese dos filmes de *columbita* foram:

- ácido cítrico: 1,3g;
- etileno glicol: 1,4ml;
- óxido de magnésio: 0,0517g (25 mol% em excesso);
- complexo amoniacal: 1,0640g.

8.1. Limpeza dos substratos

A síntese dos filmes finos é constituída nas etapas: limpeza dos substratos, deposição da resina sobre os mesmos, calcinação da matéria orgânica e tratamento térmico exigido à cristalização. Neste estudo foram utilizados substratos de Silício (100).

A limpeza dos substratos inicialmente foi feita com esponja macia e limpa umedecida com água e detergente. Depois os substratos foram postos em um béquer com água destilada fervente e detergente por 30 minutos. Após este tempo retirou-se o béquer do aquecedor levando-o ao ultrassom (ULTRASONIC CLEANER T-14), por 12 minutos e em seguida enxaguados com água destilada. Para garantir uma limpeza mais efetiva repetiram-se estes procedimentos por três vezes. Ressaltando que a sequência dada, aplica-se apenas para os substratos de silício. Para substratos de platina deve ser omitida a etapa do ultrassom.

8.2. Deposição da resina de columbita

Cumprida a etapa descrita acima, os substratos de silício, Si (100), foram fixados por meio de vácuo no suporte do *spinner* e com auxílio de um conta-gota pingou-se álcool isopropílico (C_3H_8O - Vetc), para remoção de resíduos de água e acionou o *spinner* por alguns segundos promovendo a evaporação do álcool e logo depositando uma pequena quantia de resina sobre o substrato espalhando-a uniformemente em toda a superfície do mesmo. Novamente acionou-se o mecanismo. Neste trabalho foi utilizado patamar de 30 segundos sob rotação de 4000 rpm. Todos os filmes foram submetidos a tratamento térmico em chapa quente por no mínimo uma hora antes de serem levados ao forno para calcinação. A queima da parte orgânica foi feita a $400^{\circ}C$ durante 12 horas. As deposições foram repetidas até que os filmes de *columbita* atingissem o número de 3



camadas. Para cristalização os filmes foram submetidos tratamentos térmicos de 700°C durante 1 hora, isto porque temperaturas superiores podem acarretar a oxidação do substrato e temperatura inferior a 650°C não é ideal para formação da fase MgNb_2O_6 , visto na literatura⁴⁷.

A Figura 10 apresenta um fluxograma que pode facilitar a visualização da cinética de preparação dos filmes finos de *columbita*.

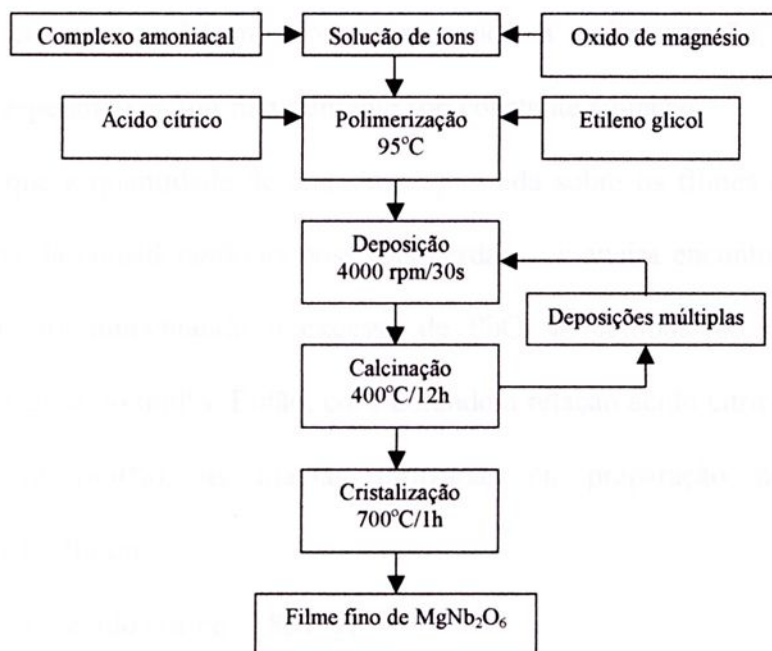


Figura 10: Sequência de preparação dos filmes finos de MgNb_2O_6 .

O equipamento utilizado para aplicar os tratamentos térmicos dados à calcinação dos pós e cristalização dos filmes foi o mesmo em todos os casos, a saber, forno convencional tipo EDGROM 3P (1800 EDG).

8.3. Preparação da resina de óxido de chumbo (PbO)

Com a fase precursora MgNb_2O_6 formada, a próxima etapa foi a preparação da resina de chumbo a ser depositada sobre o filme de *columbita*, dada pela sequência: temperatura em torno de 40°C dissolvido o óxido de chumbo (PbO – CAAL – 99%) em

água destilada acrescentando gotas de ácido nítrico (HNO_3 – Dinâmica – 65%); adicionado o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Synth – 99%), aguardando a dissociação do mesmo; aumentou a temperatura para 95°C e esperou a redução do volume com conseqüente formação de espuma; acrescentou gotas de álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ – VETEC) para facilitar a liberação de gás nitroso (neste instante pode ser que a resina forme precipitado então acrescente gotas de água deixando ferver até que a solução fique transparente); em seguida adicionou etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ – Merck – 99,5%), aguardando fervura por 10 minutos promovendo a polimerização; suspenso o aquecimento esperando esfriar naturalmente sob constante agitação.

Visto que a quantidade de chumbo depositada sobre os filmes de columbita é muito pequena, já considerando as possíveis perdas, a maneira encontrada para atacar este problema foi aumentando o excesso de PbO na composição dos filmes nas proporções 10, 20 e 30 mol%. Então, considerando a relação ácido cítrico/etileno glicol em 20/80 (em mol%), as massas utilizadas na preparação dos filmes de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ foram:

- ácido cítrico: 2,8314g;
- etileno glicol: 3ml;
- óxido de chumbo: 0,7550g (10 mol% de excesso); 0,8235g (20 mol% de excesso) e 1,0706g (30 mol% em excesso).

8.4. Deposição da resina de PbO

Os filmes de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ foram preparados depositando a resina de PbO sobre os filmes de *columbita* já cristalizados, fixando estes por meio de vácuo no *spinner* e gotejando álcool isopropílico para remoção de possíveis impurezas sob rotação durante 30 segundos. Com o equipamento desligado, espalhou uma pequena

quantia de resina de PbO sobre todo o filme e acionou o sistema para rotação de 4000 rpm durante 30 segundos. Como na preparação dos filmes de *columbita*, todos os filmes de PMN foram submetidos a tratamento térmico em chapa quente por no mínimo uma hora antes de serem levados à calcinação. Esta última foi realizada a 400°C durante 12 horas com objetivo de romper o polímero ficando os íons de chumbo depositados sobre a fase MgNb_2O_6 . Repetiram-se as deposições até que o número de camadas de chumbo fosse igual a 3 (três). Posteriormente os filmes foram cristalizados a 700°C por 1 hora em atmosfera livre.

Para efeito didático, a Figura 11 apresenta o fluxograma que ilustra a sequência de preparação dos filmes finos de PMN.

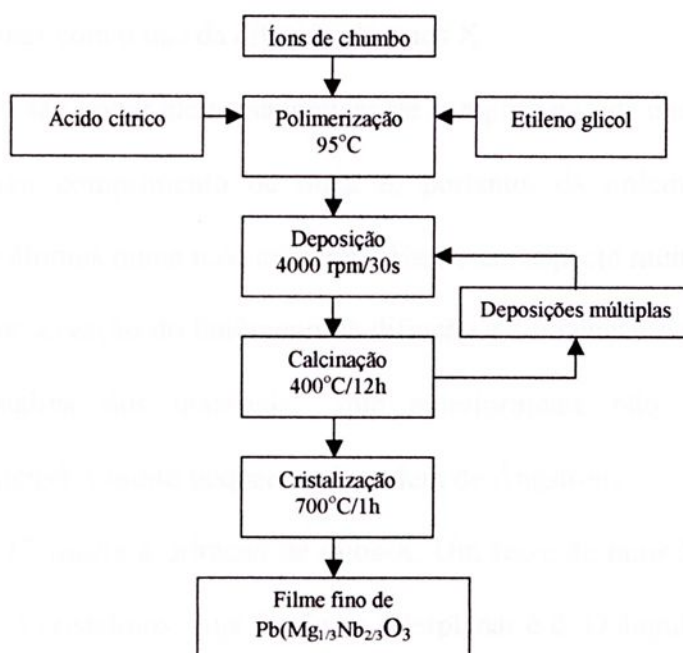


Figura 11: Sequência de preparação dos filmes de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

De antemão vale ressaltar que o trabalho de investigação na forma de pós e cerâmicas em função dos excessos de MgO e PbO, foi crucial na produção dos filmes finos de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Além do mais, o método MPO é um processo eficiente e de baixo custo que permite além dessas vantagens um controle estequiométrico rigoroso e bom controle na espessura dos filmes finos.

9. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE CARACTERIZAÇÃO

9.1. Difração de raios-X

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

Os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de $1\text{\AA}$ (Ângstron). O seu comprimento de onda é, portanto, da ordem de grandeza do espaçamento dos átomos numa rede cristalina. Este é um aspecto muito importante, pois torna possível a observação do fenômeno da difração e a obtenção de informação sobre a estrutura cristalina dos materiais⁴⁸ que anteriormente não era possível por apresentarem dimensões muito pequenas, da ordem de Ângstrons.

A Figura 12 ilustra a difração de raios-X. Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos de átomos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva (um feixe de raios X será observado); caso contrário haverá superposição destrutiva, logo não se observará qualquer sinal de raios X.

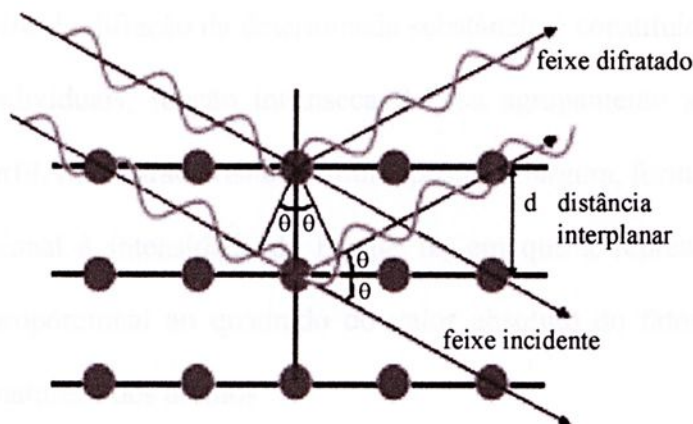


Figura 12: Difração de Raios-X em um cristal.

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

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Equação 15}),$$

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

9.2. Método Rietveld

O método Rietveld é um método de refinamento constituindo uma parte importante no contexto da determinação estrutural dos materiais em estudo. O método Rietveld utiliza os espectros de difração como os de raios-X, nêutrons e tem como característica fundamental a adoção de um modelo adequado ao estudo a realizar, permitindo extrair dos espectros de difração informações detalhadas da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais. A quantificação é feita por comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados. A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados⁴⁹.

O espectro de difração de determinada substância é constituído por um conjunto de reflexões individuais, função intrínseca do seu agrupamento atômico, possuindo determinado perfil, com características: altura, posição, largura, forma e área, sendo esta última proporcional à intensidade de Bragg, I_k , em que k representa os índices de Miller, e I é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura $|F_k|$, dependente da natureza dos átomos.

O modelo estrutural adotado no refinamento Rietveld inclui vários tipos de parâmetros, sendo: Parâmetros da estrutura cristalina: coordenadas (x,y,z) da posição dos átomos na célula unitária, deslocamentos vibratórios dos átomos, densidade ocupacional das posições atômicas, dimensões (a,b,c) da célula unitária e ângulos (α, β, γ) entre os vetores. Parâmetros do perfil das reflexões: largura das reflexões, assimetria e forma; Parâmetros globais: função que engloba o comprimento de onda e o zero da escala 2θ ; e Parâmetros da intensidade: inclui o fator de escala, que ajusta a altura de todas as reflexões do espectro calculado às do espectro observado.

Estes parâmetros permitem calcular através do algoritmo um espectro modelo adequado à fase que pretendemos estudar, o qual é comparado com o espectro observado e a diferença entre ambos minimizada fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando o processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação chama-se refinamento estrutural⁵⁰.

9.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Durante a fase de produção ou análise de materiais, muitas vezes torna-se necessário analisar a microestrutura. A análise microestrutural é muito importante pois permite conhecer a intimidade da matéria, seus defeitos, suas propriedades.

Uma técnica bastante eficaz para esse tipo de análise é a microscopia eletrônica de varredura (MEV), pois permite aumentos de 10 000 vezes, podendo variar para outros valores. No caso da microscopia eletrônica de varredura a área ou o micro volume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a amostra, uma série de radiações é emitida, tais como: elétrons secundários e elétrons retroespalhados. Essas radiações, quando corretamente captadas, irão fornecer dados sobre a amostra como topografia, composição etc.

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

A vantagem do MEV é o seu poder de resolução, da ordem de 2 a 5 nm (20 - 50 Å). Atualmente existem microscópios com resolução de 1 nm (10 Å), superando outros instrumentos de análise microestrutural. Outra grande vantagem é a capacidade de obter imagens tridimensionais da amostra. Essa técnica também trouxe um grande avanço a partir da observação e análise pela fratura da amostra.

O MEV basicamente consiste em uma coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de redução do diâmetro do feixe eletrônico, também conhecido como sistema de desmagnificação), da unidade de varredura, câmara da amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem, conforme ilustra a Figura 13.

O canhão de elétrons tem a finalidade de produzir um feixe de elétrons com energia o bastante para ser captado pelo detector. O feixe emitido é então

desmagnificado por lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado em um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

Na coluna ótico-eletrônica estão localizados o canhão de elétrons cuja finalidade é a produção dos elétrons primários e a sua aceleração para o interior da coluna, as lentes condensadoras, que colimam o feixe de elétrons primários, as bobinas que promovem a deflexão do feixe de elétrons primários na direção vertical e horizontal de certa região da amostra. Todo sistema acima referido deve estar sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons.

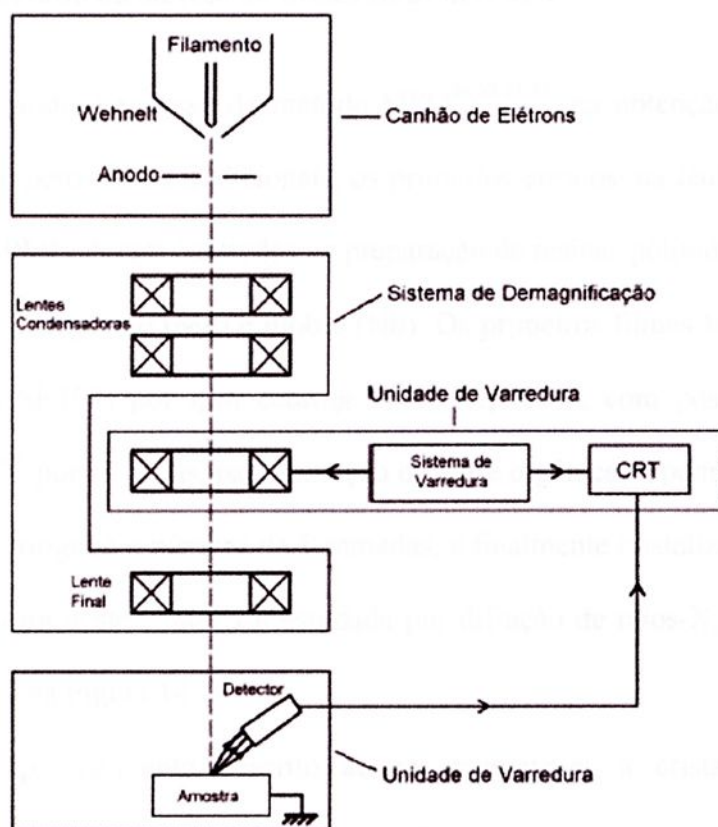


Figura 13: Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.

10. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção é dedicada à apresentação e discussão dos resultados obtidos nesta pesquisa, assim como os resultados alcançados a partir da reformulação do projeto

inicial, onde no princípio, acreditando-se no potencial do MPO para a síntese de filmes finos, vislumbrava-se a obtenção de filmes finos $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), fato que não se verificou em consequência da complexidade do sistema estudado. Este aparente fracasso resultou em um estudo mais detalhado na preparação dos ferroelétricos PMN e PMN-PT na forma de pós calcinados e corpos cerâmicos com posterior atenção sobre a síntese filmes finos a partir do método MPO.

10.1. Estudo da síntese de filmes finos de PMN

Considerando o sucesso do método MPO^{36,38,43,51}, na obtenção de filmes finos ferroelétricos de perovskitas tradicionais, os primeiros ensaios, na tentativa de se obter filmes finos de PMN, foram centrados na preparação de resinas poliméricas com os íons de chumbo (Pb), magnésio (Mg) e nióbio (Nb). Os primeiros filmes foram depositados sobre substrato Si(100) por *spin coating* a 4000 rpm/30s, com posterior tratamento térmico de 400°C por 12 horas, para remoção da parte orgânica, repetindo as deposições até que o filme atingisse o número de 5 camadas, e finalmente cristalizados a 700°C por 1 hora. A estrutura deste filmes foi estudada por difração de raios-X, cujos resultados são apresentados na Figura 14.

Com o procedimento descrito acima, esperava-se a cristalização da fase perovskita $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. No entanto, verificou-se unicamente a formação da fase pirocloro $\text{Pb}_{1,86}\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{1,76}\text{O}_{6,5}$ (JCPDS 82-0338). A Figura 14(a) apresenta o difratograma de raios-X para o primeiro filme preparado visando a cristalização da fase PMN. O procedimento de como preparar essa resina será omitido, uma vez que a síntese da mesma acarreta somente a cristalização desta fase pirocloro, que não é o objetivo deste trabalho.

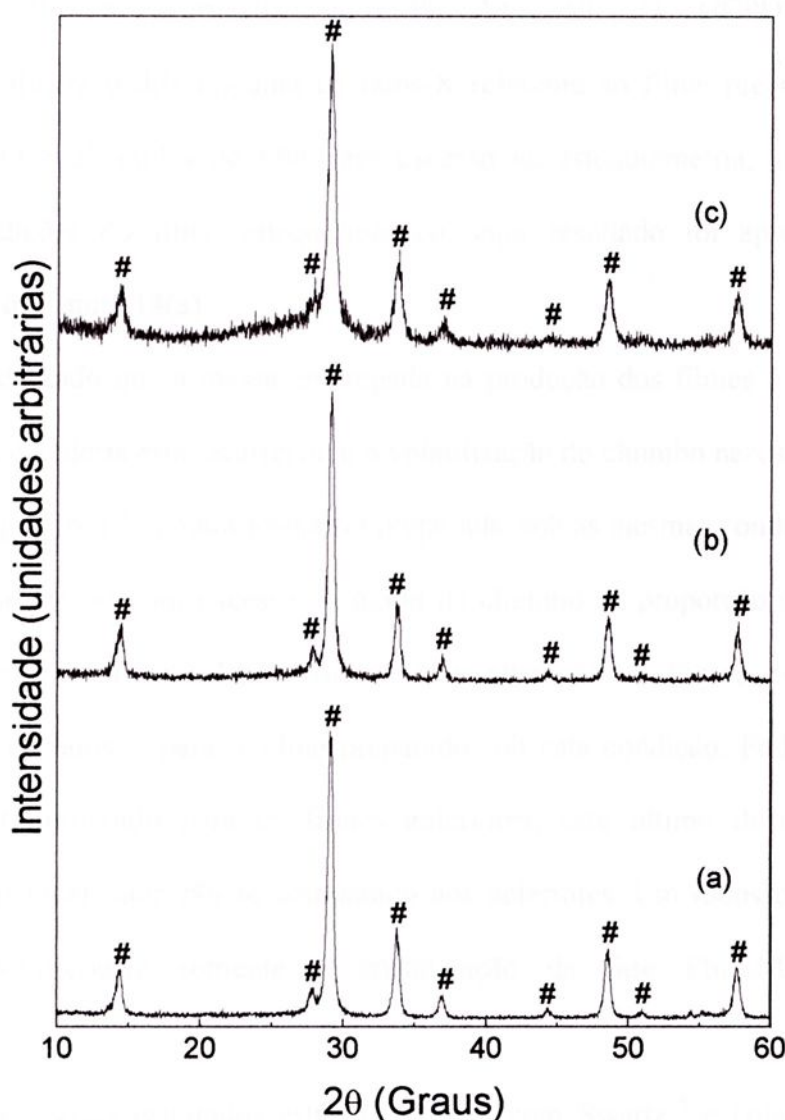


Figura 14: Difrátogramas de raios-X dos filmes finos da fase $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$, representada pelo símbolo (#). Em (a) filme sem excessos na estequiometria, (b) 20 mol% de óxido de chumbo e 20 mol% de óxido de magnésio em excesso e (c) 100 mol% de óxido de chumbo em excesso.

A literatura reporta que o êxito na produção do ferroelétrico PMN, tanto na forma de cerâmicas^{7,25,26} como filmes finos²⁸, está diretamente ligado ao excesso de PbO e/ou MgO na estequiometria, onde a temperatura de preparação desempenha também um papel importante. Considerando estes parâmetros, como um caminho a seguir para impedir a cristalização dessa fase indesejada, foram realizados outros ensaios investigando a influência do excesso de óxido de chumbo e óxido de magnésio nos filmes, nas proporções 20 mol% de MgO e 20 mol% de PbO . No entanto, o resultado não apresentou nenhuma diferença, se comparado ao filme preparado

anteriormente. Novamente cristalizou a fase $\text{Pb}_{1,86}\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{1,76}\text{O}_{6,5}$ (JCPDS 82-0338). A Figura 14(b) ilustra o difratograma de raios-X referente ao filme preparado com 20 mol% de PbO e 20 mol% de MgO em excesso na estequiometria, sintetizado nas mesmas condições do filme estequiométrico, cujo resultado foi apresentado pelo difratograma da Figura 14(a).

Considerando que a massa empregada na produção dos filmes é relativamente pequena, o que poderia estar acarretando a volatilização do chumbo necessário à síntese da fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, outra resina foi preparada, sob as mesmas condições das duas anteriores, adicionando um excesso de óxido de chumbo na proporção de 100 mol%. Notavelmente, o resultado obtido não mostrou alteração. A Figura 14(c) ilustra o difratograma de raios-X para o filme preparado sob esta condição. Pode-se observar que, tal qual observado para os filmes anteriores, este último difratograma não apresentou qualquer alteração se comparado aos anteriores. Em todos os filmes aqui preparados verificou-se somente a cristalização da fase $\text{Pb}_{1,86}\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{1,76}\text{O}_{6,5}$ (paraelétrica).

Contudo, estes resultados estão de acordo com Swartz²⁵ e colaboradores, os quais afirmam que a síntese da fase perovskita PMN com alto grau de pureza não ocorre diretamente através da mistura dos óxidos, mas sim a partir da formação de uma fase pirocloro, precursora do PMN. No presente trabalho, na tentativa de síntese de filmes finos, observa-se somente a formação da fase pirocloro, onde por intermédio do MPO a mistura direta dos íons metálicos constituintes (neste caso íons de magnésio, nióbio e chumbo) não foi obtida a fase perovskita esperada $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

Foram estes resultados preliminares que motivaram novos rumos no desenrolar deste trabalho de pesquisa, visando entender a síntese dos ferroelétricos relaxores PMN e PMN-PT na forma de pós calcinados e cerâmicas sinterizadas, cujos resultados serão apresentados na sequência.

10.2. Estudo da síntese da fase columbita (MgNb_2O_6)

A síntese de materiais com estrutura perovskitas tem sido intensamente estudada por vários métodos, dentre os quais se destaca o método Pechini^{52,53} porém, a síntese da fase MgNb_2O_6 até o momento não tem sido alvo de tantos estudos. Dada às circunstâncias, este trabalho teve a função de verificar a evolução desta fase em função do excesso de MgO e sua contribuição na preparação de fases perovskita PMN e PMN-PT.

A Figura 15(a) apresenta o difratograma de raios-X do pó de *columbita* calcinado a 900°C por 3 horas, referente à amostra **A3**, preparada com 2 mol% de MgO em excesso. O resultado indica que a fase precursora MgNb_2O_6 (JCPDS 33-0875) foi formada coexistindo com a larga quantia de Nb_2O_5 (JCPDS 27-1003) e a fase pirocloro $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (JCPDS 38-1459). Por hipótese, a formação desta fase pirocloro e a fase Nb_2O_5 é consequência da baixa quantidade de óxido de magnésio. Esperava-se com este excesso de apenas 2 mol% de MgO obter pós de alta qualidade, uma vez que a literatura relata que quantias superiores a 4 mol% em excesso de MgO pode acarretar a formação da fase $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ que posteriormente pode degradar as propriedades dielétricas das cerâmicas⁵⁴. O percentual da fase *columbita* presente na estrutura da amostra **A3** é da ordem de 46,66% (determinado pelo método Rietveld).

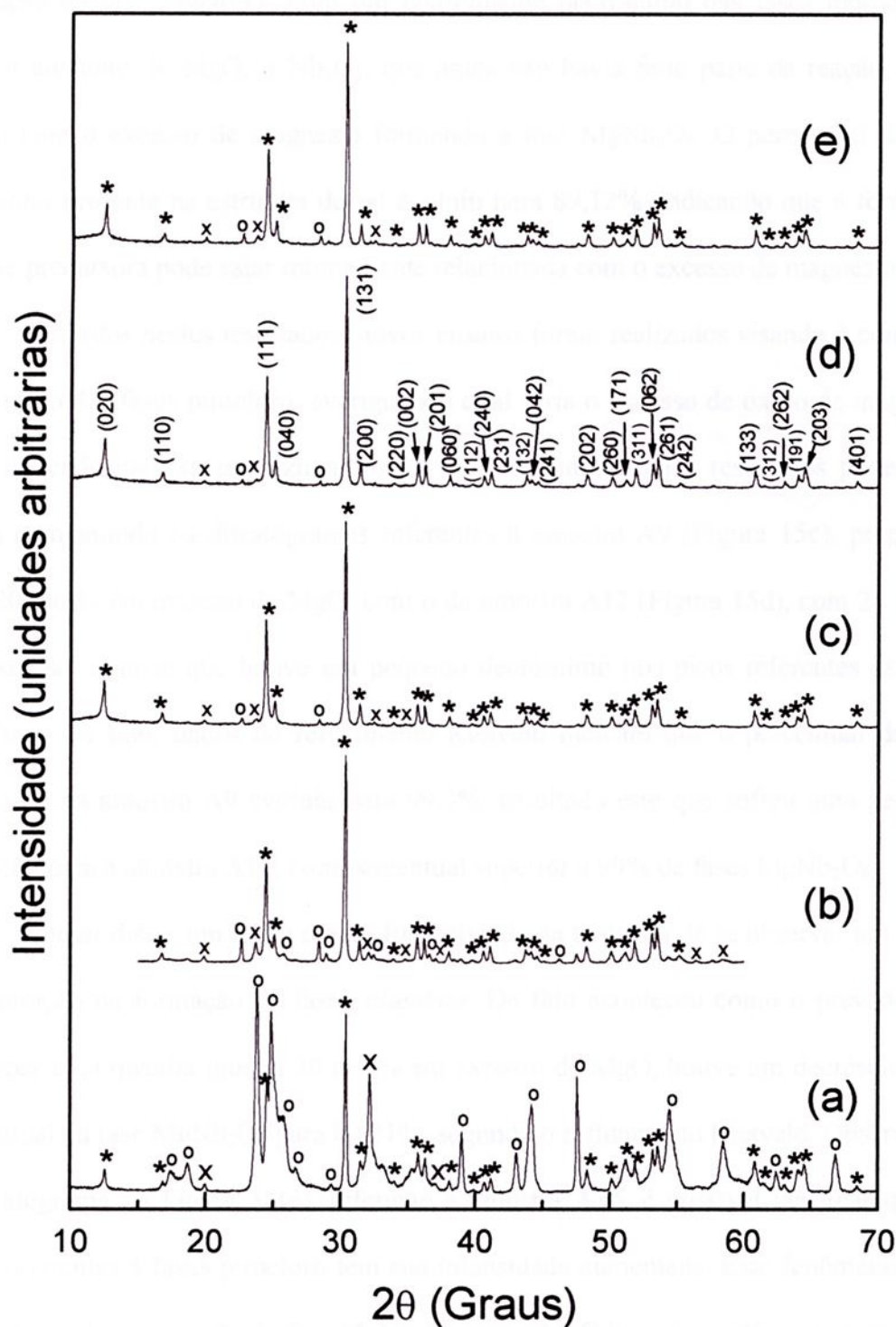


Figura 15: Difratomogramas de raios-X dos pós calcinados mostrando a evolução da fase MgNb_2O_6 em função do excesso de óxido de magnésio. (a) 2 mol%, (b) 15 mol%, (c) 20 mol%, (d) 25 mol% e (e) 30 mol% em excesso. A legenda (*) representa a fase MgNb_2O_6 e (o) Nb_2O_5 . Amostras referidas na Tabela 1.

A Figura 15(b) ilustra o difratograma de raios-X referente à amostra A5, preparada com 15 mol% em excesso de MgO . Observa-se um aumento expressivo na

formação da fase MgNb_2O_6 com um conseqüente decréscimo das fases indesejadas. Com o aumento de MgO , o Nb_2O_5 , que antes não havia feito parte da reação, agora reagiu com o excesso de magnésio formando a fase MgNb_2O_6 . O percentual da fase *columbita* presente na estrutura do pó evoluiu para 89,12%, indicando que a formação da fase precursora pode estar intimamente relacionada com o excesso de magnésio.

Baseados nestes resultados, novos ensaios foram realizados visando à completa eliminação das fases pirocloro, averiguando qual seria o excesso de óxido de magnésio mais indicado para se produzir amostras de alto padrão, cujos resultados podem ser vistos comparando os difratogramas referentes à amostra **A9** (Figura 15c), preparada com 20 mol% em excesso de MgO , com o da amostra **A12** (Figura 15d), com 25 mol% em excesso, nota-se que houve um pequeno decréscimo nos picos referentes as fases pirocloro. De fato, dados do refinamento Rietveld indicam que o percentual da fase MgNb_2O_6 na amostra **A9** evoluiu para 99,3%, resultado este que sofreu uma pequena alteração para a amostra **A12**, com percentual superior a 99% de fases MgNb_2O_6 .

Apesar disso, um outro ensaio foi realizado na tentativa de se observar um ponto de saturação na formação da fase *columbita*. De fato aconteceu como o previsto. Ao adicionar uma quantia igual a 30 mol% em excesso de MgO , houve um decréscimo no percentual da fase MgNb_2O_6 para 80,21%, segundo o refinamento Rietveld. Observando o difratograma da Figura 15(e), referente a amostra **A15**, é possível verificar que os picos referentes à fases pirocloro tem sua intensidade aumentada. Este fenômeno pode estar associado à interação da fase MgNb_2O_6 com o MgO livre presente no material⁵⁴.

Estes resultados mostram que o excesso de MgO tem grande influência na formação e decomposição de fases no processo de síntese da *columbita*. Conseqüentemente, a proposta mais sensata para dar andamento na pesquisa era fixar este excesso em 25 mol% e verificar a influência deste sobre a síntese das fases PMN e PMN-PT.



10.3. Estudo da síntese de pós calcinados de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

A Figura 16 resume os difratogramas de raios-X obtidos dos pós de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, calcinados a 700°C por 3 horas em atmosfera livre. Como relatado anteriormente (Seção 5.2), fixou-se o excesso de PbO em 10 mol% no ato da homogeneização dos compostos precursores ao PMN, realizando uma varredura no excesso de MgO visando estudar a sua influência na formação da fase PMN.

A Figura 16(a) ilustra o difratograma de raios-X da amostra **A2** com 2 mol% em excesso de MgO . Embora esta seja uma quantia pequena, é possível observar os picos referentes ao PMN, indicado pelos índices (hkl). Não obstante, a fase pirocloro $\text{Pb}_{1,86}\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{1,76}\text{O}_{6,5}$ (JCPDS 82-0338) é o maior produto da reação junto ao PbO (JCPDS 05-0570), ocupando um percentual de 55,04% em contrapartida ao PMN (JCPDS 27-1199), com 44,96% de fase perovskita na composição do pó.

Analogamente, novos ensaios foram realizados com as diferentes amostras de *columbita*, onde os resultados podem ser comparados observando os difratogramas da Figura 16(b), adicionado 15 mol% de MgO em excesso, (c) 20 mol%, (d) 25 mol% e (e) 30 mol%.

Comparando os espectros (a) e (b) na Figura 16, nota-se a evolução da fase PMN com conseqüente decréscimo na cristalização da pirocloro. Dados do refinamento Rietveld indicam que o conteúdo relativo à fase PMN alcançou o patamar de 72,2 % de fases perovskita para a amostra **A6** ilustrada em (b), 87,7% para a amostra **A10** em (c), 91,9% para a amostra **A13** (25 mol%) dada pela Figura 16(d), decaindo para 88,43% na amostra **A16**, apresentado na Figura 16(e).

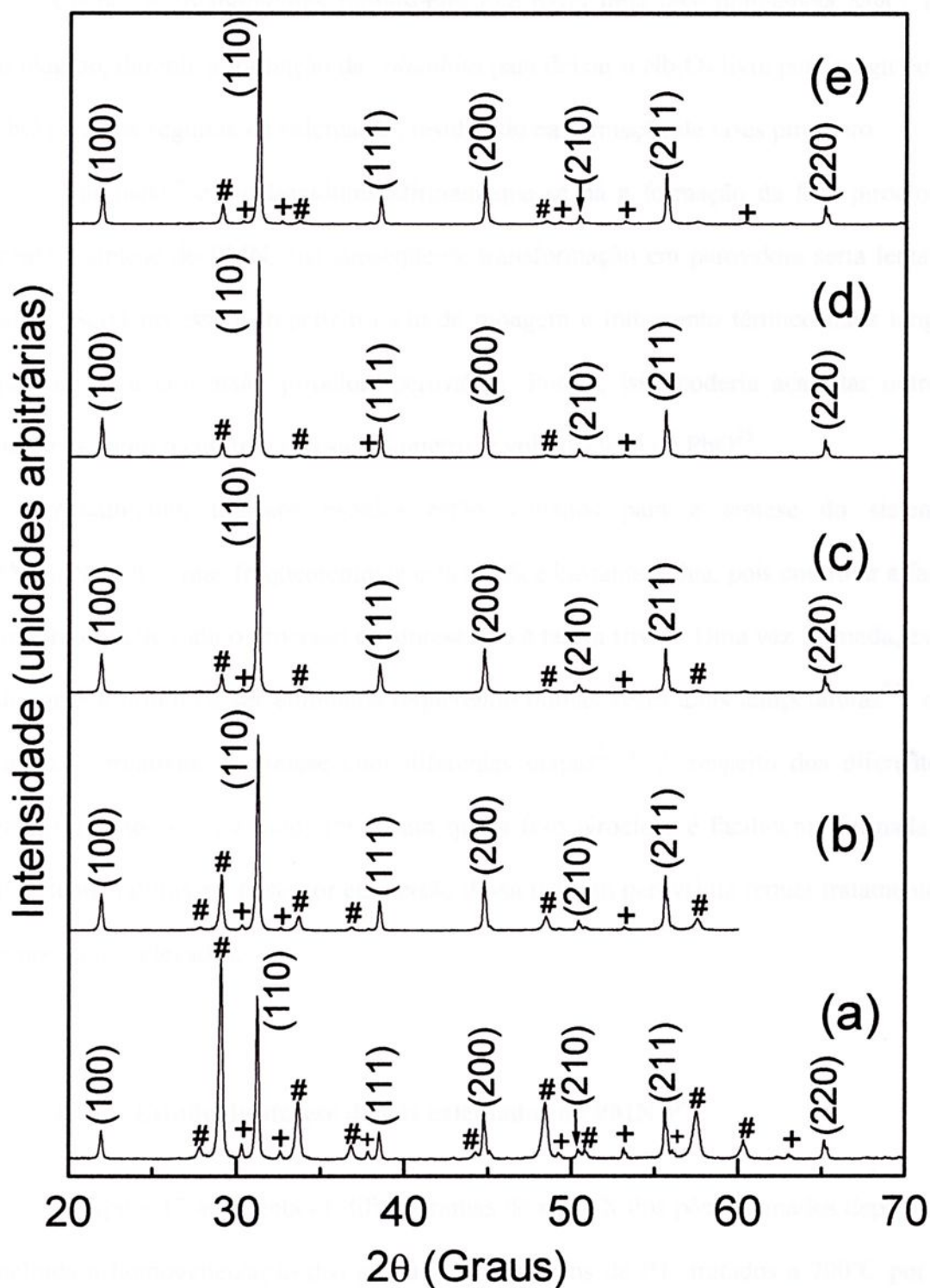


Figura 16: Difrátogramas de raios-X dos pós calcinados mostrando a evolução da fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ em função do excesso de óxido de magnésio. (a) 2 mol%, (b) 15 mol%, (c) 20 mol%, (d) 25 mol% e (e) 30 mol% em excesso. A índices (hkl) representa a fase $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, (+) o óxido de chumbo (PbO) e (#) a fase pirocloro $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$. Amostras calcinadas a $700^\circ\text{C}/3\text{h}$. Os espectros referem-se às amostras da Tabela 2.

Costa⁵⁵ e colaboradores propuseram que basta uma leve deficiência MgO, ou não reagido, durante a formação da *columbita* para deixar o Nb₂O₅ livre para reagir com o PbO na etapa seguinte de calcinação, resultando na formação de fases pirocloro.

Kakihana⁵⁶ e colaboradores afirmam que se há a formação da fase pirocloro durante a síntese do PMN, sua subsequente transformação em perovskita seria lenta e gradual. Seria necessário repetir o ciclo de moagem e tratamento térmico mais longo para realizar a conversão pirocloro-perovskita. Porém, isso poderia acarretar outros problemas como o controle da estequiometria e volatilização do PbO²⁵.

Atualmente, intensos estudos estão voltados para a síntese do sistema Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, mas freqüentemente esta tarefa é bastante árdua, pois controlar a fase pirocloro durante todo o processo de síntese não é tarefa trivial. Uma vez formada, esta fase é muito difícil de ser eliminada requerendo muitas vezes altas temperaturas^{7,57} ou técnicas alternativas de síntese com diferentes etapas^{25,54}. A respeito dos diferentes mecanismos, todos os estudos revelaram que a fase pirocloro é facilmente formada a baixas temperaturas e a posterior conversão dessa fase em perovskita requer tratamentos a temperaturas elevadas.

10.4. Estudo da síntese de pós calcinados de PMN-PT

A Figura 17 apresenta os difratogramas de raios-X dos pós calcinados depois de concluída a homogeneização dos pós de PMN com os de PT, tratados a 700°C por 5 horas em atmosfera livre. Neste estágio da pesquisa, observou-se que por intermédio da calcinação destes pós não foi possível induzir a cristalização na fase PMN-PT, no entanto, foi possível observar uma melhoria nas amostras diminuindo a formação do pirocloro preservando as fases PMN e PT.

O espectro da Figura 17(a) refere-se à amostra **A1** com 2 mol% em excesso de MgO, onde nesta amostra a fase pirocloro teve a cristalização desfavorecida, fato indicado pela redução nas intensidades dos picos. Observam-se também picos referentes ao PbO, provavelmente não reagido em consequência da falta de MgO nas etapas iniciais, ou mesmo em consequência do excesso. Na Figura 17(b) tem-se o difratograma de raios-X da amostra **A7** com 15 mol% em excesso de MgO, seguido pela amostra **A11**, Figura 17(c), com 20 mol%, onde a fração relativa à fase pirocloro neste caso foi reduzida a 4,6%.

A Figura 17(d) refere-se à amostra **A14**, preparada com 25 mol% de MgO em excesso. Nesta, os dados do refinamento Rietveld indicam que a fase pirocloro foi reduzida a apenas 4,3% na composição do pó, ou seja, 0,3% a menos em relação à amostra com 20 mol% de MgO. Finalmente na amostra **A17**, com 30 mol% em excesso, Figura 17(e), houve novamente uma redução no conteúdo de pirocloro, passando a ocupar apenas 3,25% do total.

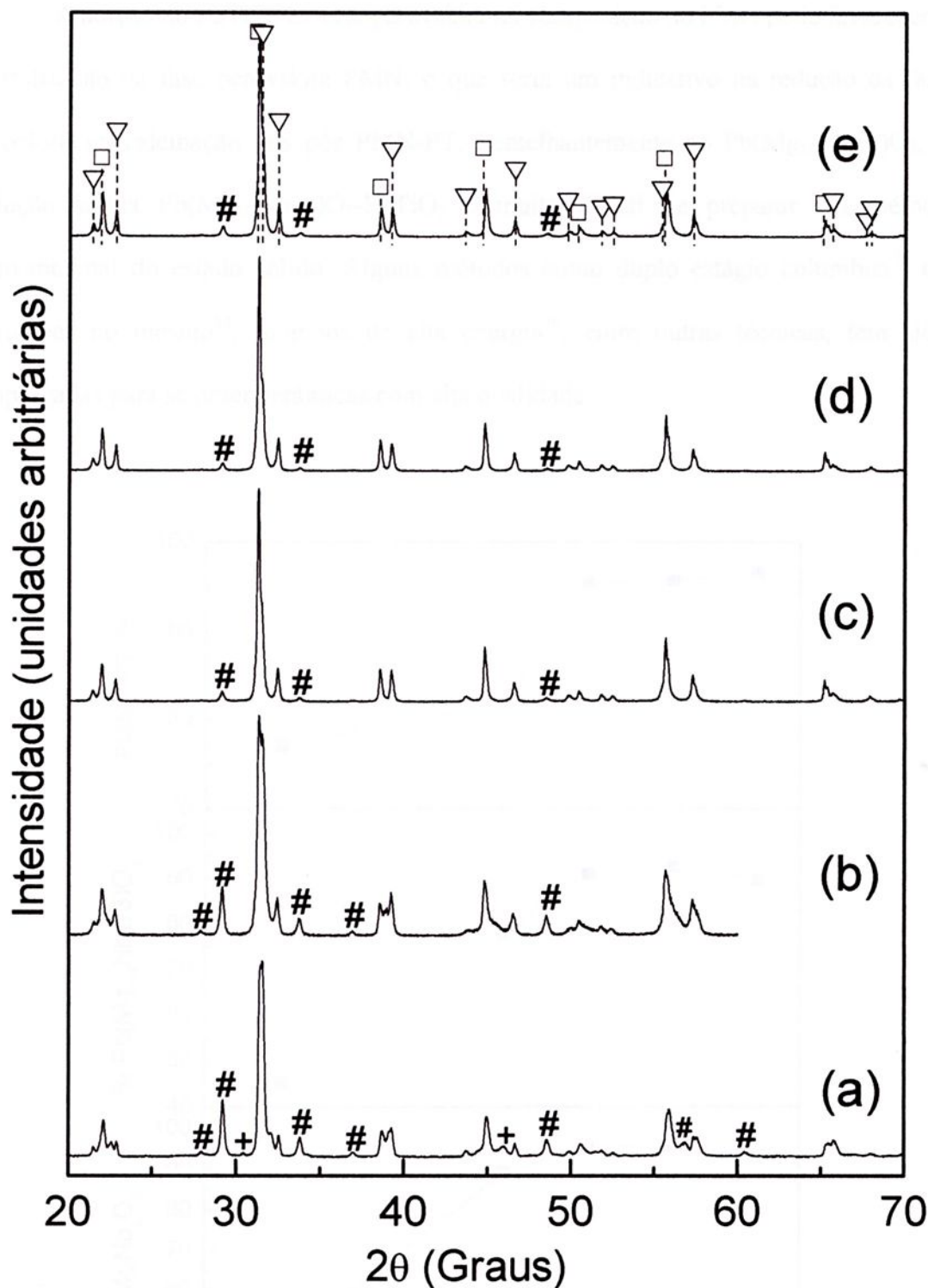


Figura 17: Difrátogramas de raios-X dos pós calcinados das amostras $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ em função do excesso de óxido de magnésio. (a) 2 mol%, (b) 15 mol%, (c) 20 mol%, (d) 25 mol% e (e) 30 mol% em excesso. As linhas pontilhadas verticais e os símbolos (□) e (▽) indicam as fases $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e PbTiO_3 , respectivamente. (+) o óxido de chumbo (PbO) e (#) a fase pirocloro $\text{Pb}_{1.86}\text{Mg}_{0.24}\text{Nb}_{1.76}\text{O}_{6.5}$. Amostras calcinadas a $700^\circ\text{C}/3\text{h}$. Os espectros referem-se às amostras da Tabela 3.

A adição do PbTiO_3 de fase perovskita na composição do PMN pode favorecer a cristalização da fase perovskita PMN, o que seria um indicativo na redução da fase pirocloro na calcinação dos pós PMN-PT. Semelhantemente ao $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, a solução sólida $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ é muito difícil de preparar via método convencional do estado sólido. Alguns métodos como duplo estágio columbita²⁵ ou variações no mesmo⁵⁴, moinhos de alta energia⁴⁶, entre outras técnicas, tem sido empregadas para se obter cerâmicas com alta qualidade.

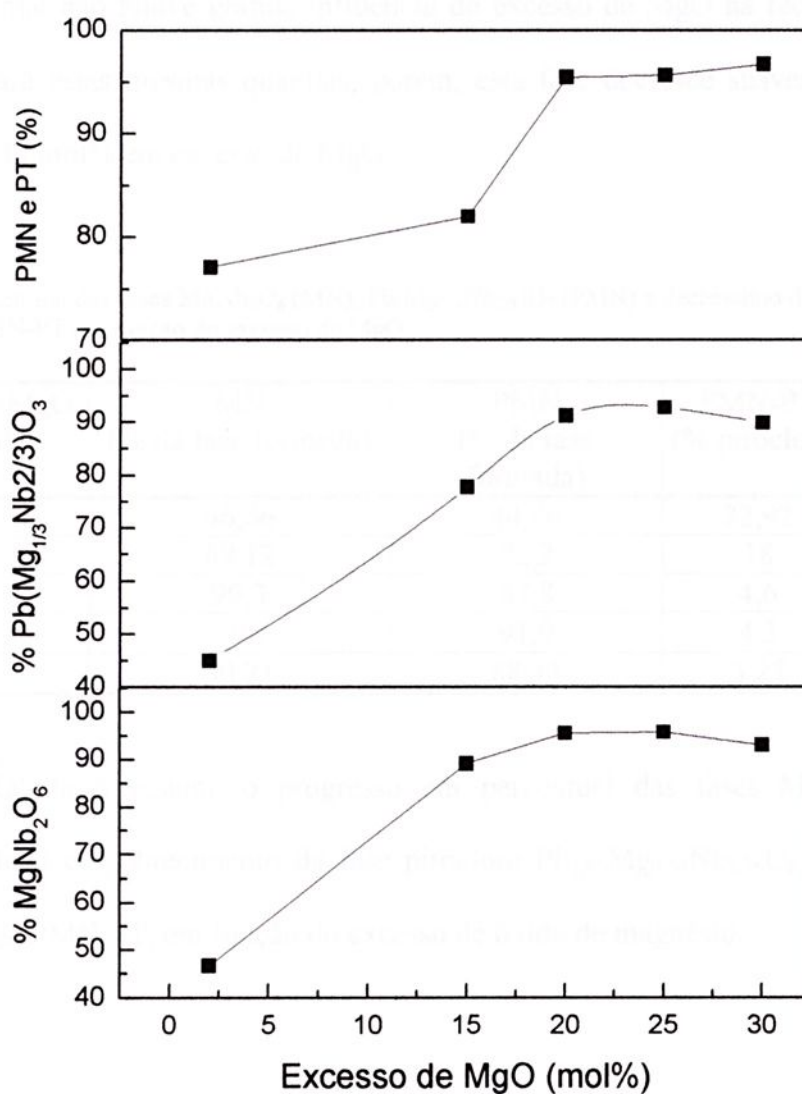


Figura 18: Evolução das MN, PMN e “PMN-PT” em função do excesso de MgO.

A Figura 18 faz um retrospecto dos percentuais obtidos das amostras de MN, PMN e PMN-PT em forma de pós calcinados em função do excesso de óxido de magnésio. É possível observar que para as amostras com 20 e 25 mol% de excesso praticamente não houve variação no percentual da fase MgNb_2O_6 , indicando um ponto de saturação. A experiência mostra que quantias superiores a estas não haverá influência do excesso de MgO na cristalização da fase MgNb_2O_6 . Com relação ao PMN houve uma variação no percentual de 87,8% (20 mol%) para 91,9% (25 mol%), decrescendo novamente para 88,43% (30 mol%). Logo, nos pós calcinados de PMN-PT, nota-se novamente que não houve grande influência do excesso de MgO na redução de fases pirocloro para estas mesmas quantias, porém, esta fase decresce suavemente quando adicionado 30 mol% em excesso de MgO .

Tabela 6: Percentual das fases MgNb_2O_6 (MN), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) e decréscimo da fase pirocloro nos pós de PMN-PT em função do excesso de MgO .

Excesso de MgO (mol%)	MN (% da fase formada)	PMN (% da fase formada)	PMN-PT (% pirocloro)
2	46,66	44,96	22,92
15	89,12	72,2	18
20	99,3	87,8	4,6
25	>99	91,9	4,3
30	80,21	88,43	3,25

A Tabela 6 resume o progresso em percentual das fases MN e PMN e considerando o empobrecimento da fase pirocloro $\text{Pb}_{1,86}\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{1,76}\text{O}_{6,5}$ para os pós calcinados de PMN-PT, em função do excesso de óxido de magnésio.

10.5. Estudo da estrutura de cerâmicas PMN

Após o processo de prensagem e sinterização, as cerâmicas de PMN foram submetidas às análises por difração de raios-X e refinamento Rietveld. A Figura 19(a)

ilustra o difratograma de raios-X da amostra **A20**, preparada via mistura convencional de óxidos, enquanto o difratograma apresentado na Figura 19(b) refere-se à amostra **A21**, preparada a partir das modificações introduzidas no método MPO. Nestas cerâmicas, as fases pirocloro foram extintas restando apenas um pico referente ao PbO (JCPDF 05-0570), possivelmente ocasionado pelo excesso de chumbo acrescentado para compensar perdas durante a sinterização. Segundo o refinamento Rietveld, o percentual de fases perovskita na amostra **A20** é da ordem de 99,5% enquanto a amostra **A21** este conteúdo representa 97,8% do total.

Guha⁵⁴ reporta que pequenas quantias em excesso de MgO e/ou PbO permitem que particularmente o MgO em excesso dissolve-se na estrutura do PMN, enquanto maiores proporções permanecem como uma fase secundária nas fronteiras dos grãos. Em outro caso, tem-se observado que a sinterização do PMN é favorecida por meio do excesso de MgO e PbO, aumentando o processo de densificação⁵⁸.

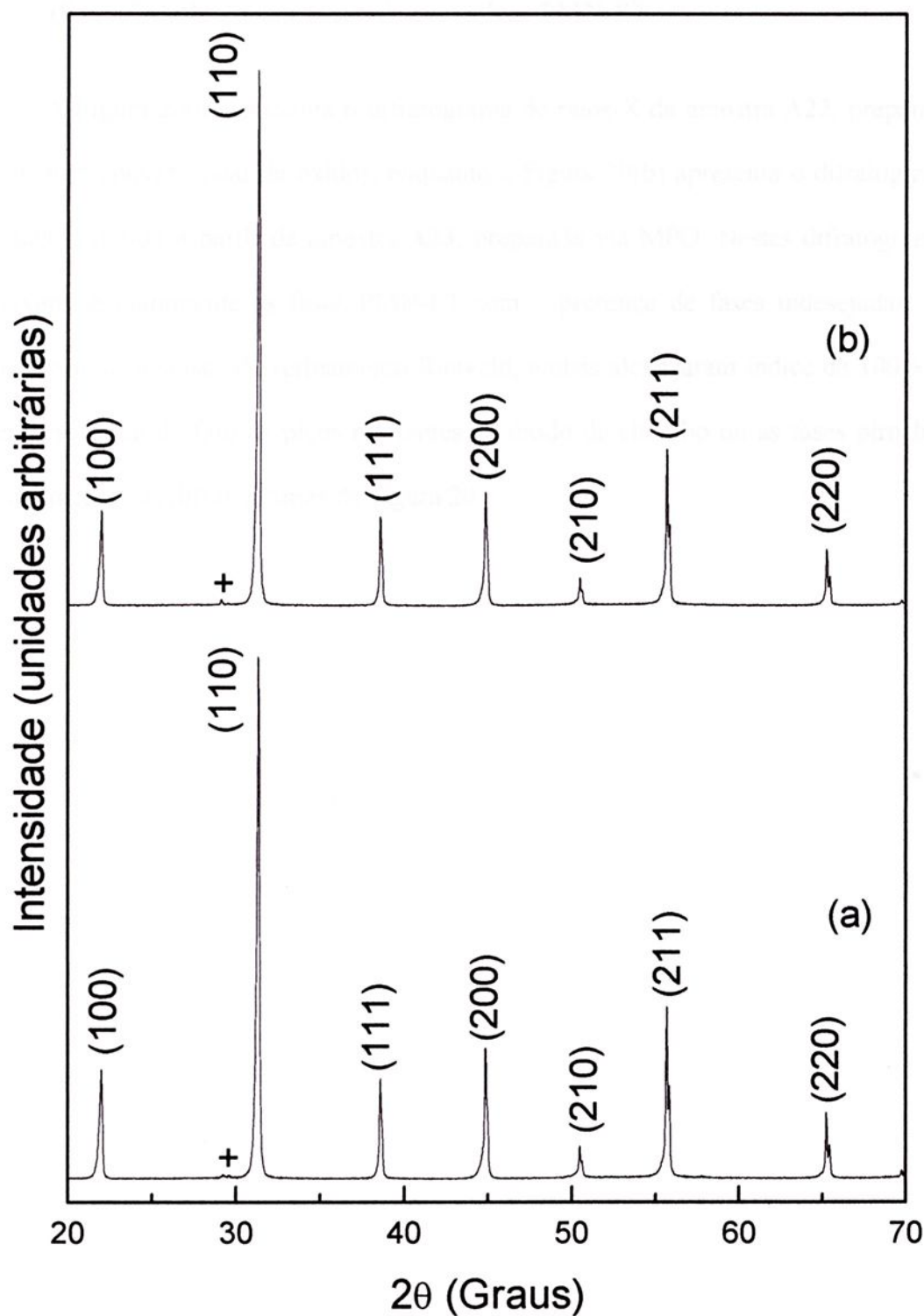


Figura 19: Difratoograma das cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ sinterizadas a 1250°C por 4 horas. O espectro (a) refere à amostra A20 preparada via MO, (b) amostra A21 preparada pelo MPO e (+) óxido de chumbo.

10.6. Estudo da estrutura de cerâmicas PMN-PT

A Figura 20(a) apresenta o difratograma de raios-X da amostra **A22**, preparada via mistura convencional de óxidos, enquanto a Figura 20(b) apresenta o difratograma de raios-X obtido a partir da amostra **A23**, preparada via MPO. Nestes difratogramas observam-se claramente as fases PMN-PT sem a presença de fases indesejadas. De acordo com as análises do refinamento Rietveld, ambas alcançaram índice de 100% de fases perovskita de fato os picos referentes ao óxido de chumbo ou as fases pirocloro não aparecem nos difratogramas da Figura 20.



Fig. 20. Difratogramas de raios-X das cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{Ti}$ obtidas via mistura convencional (A22) e via MPO (A23). As amostras foram analisadas a 120°C por 1 hora. [Fonte: adaptado de [10] e [11].] (a) amostra A22; (b) amostra A23. (cerâmicas de PMN-PT)

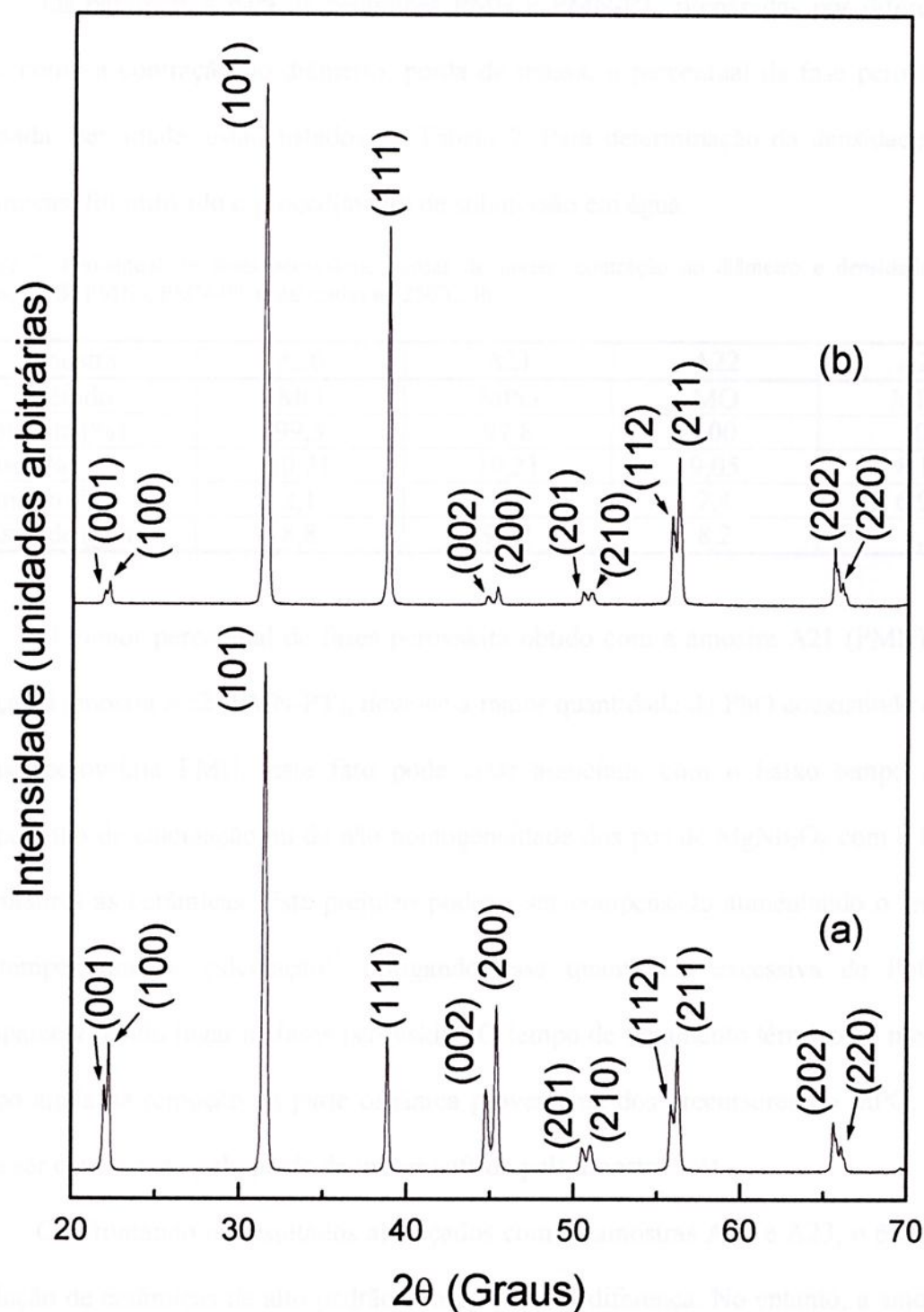


Figura 20: Difrátogramas das cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ sinterizadas a 1250°C por 4 horas. O espectro (a) refere à amostra A22 preparada via "MO" e (b) amostra A23 preparada via MPO.

Os parâmetros para as cerâmicas PMN e PMN-PT, preparadas por diferentes vias, como a contração no diâmetro, perda de massa, o percentual da fase perovskita formada, densidade, estão listados na Tabela 7. Para determinação da densidade das cerâmicas, foi utilizado o procedimento de submersão em água.

Tabela 7: Percentual de fases perovskita, perdas de massa, contração no diâmetro e densidade das cerâmicas de PMN e PMN-PT sinterizadas a 1250°C/4h.

Amostra	A20	A21	A22	A23
Método	MO	MPO	MO	MPO
Perovskita (%)	99,5	97,8	100	100
Massa (%)	10,21	19,21	9,05	8,16
Diâmetro (%)	2,1	3,1	2,4	6,95
Densidade (g/cm ³)	8,8	9,12	8,2	9,5

O menor percentual de fases perovskita obtido com a amostra A21 (PMN) em relação à amostra A22 (PMN-PT), deve-se a maior quantidade de PbO coexistindo com a fase perovskita PMN. Este fato pode estar associado com o baixo tempo e/ou temperatura de calcinação ou da não homogeneidade dos pós de MgNb_2O_6 com o PbO precursores às cerâmicas. Este prejuízo poderia ser compensado aumentando o tempo ou temperatura de calcinação²⁵ obrigando essa quantidade excessiva de PbO a desaparecer dando lugar as fases perovskita. O tempo de tratamento térmico ao mesmo tempo ajuda na remoção da parte orgânica proveniente dos precursores do MPO, que pode ser confirmado pela perda de massa sofrida pela amostra A21.

Confrontando os resultados alcançados com as amostras A22 e A23, o êxito na produção de cerâmicas de alto padrão não apresentou diferença. No entanto, a amostra A23 experimentou uma redução maior em seu diâmetro, o que indicou um bom resultado, pois com a conseqüente redução de volume pode determinar um aumento na densidade da amostra.

10.7. Caracterização microestrutural das cerâmicas PMN e PMN-PT

As imagens ópticas das cerâmicas sinterizadas de PMN e PMN-PT a 1250°C, durante 4 horas, preparadas via MPO e MO, estão apresentadas a seguir. Para melhor definição da região de contorno de grão das amostras, são apresentadas as Figuras com maior resolução.

A Figura 21 ilustra as imagens de MEV da cerâmica de PMN-PT preparada via MPO.

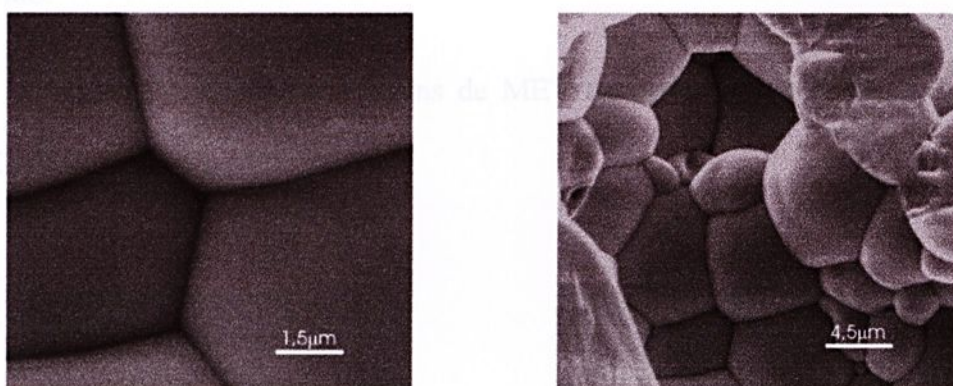


Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PMN-PT sinterizada a 1250°C/4h via MPO.

A Figura 22 ilustra as imagens de MEV da cerâmica de PMN também preparada via MPO.

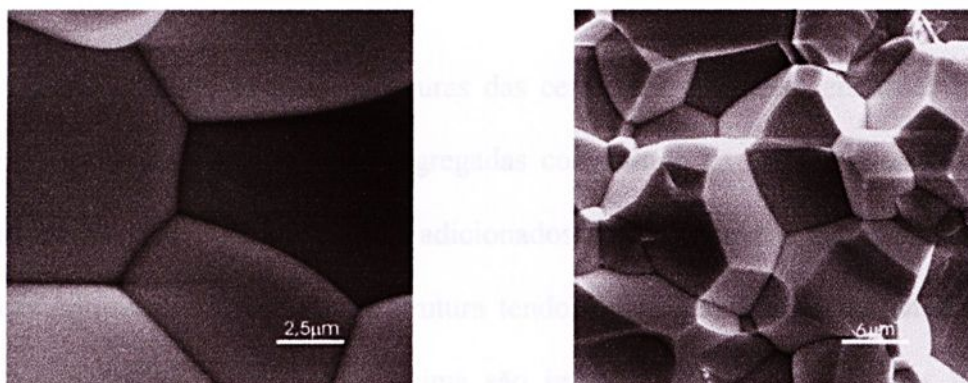


Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura da amostra de PMN sinterizada a 1250°C/4h via MPO.

A Figura 23 apresenta as imagens de MEV da cerâmica de PMN-PT preparada pelo MO.

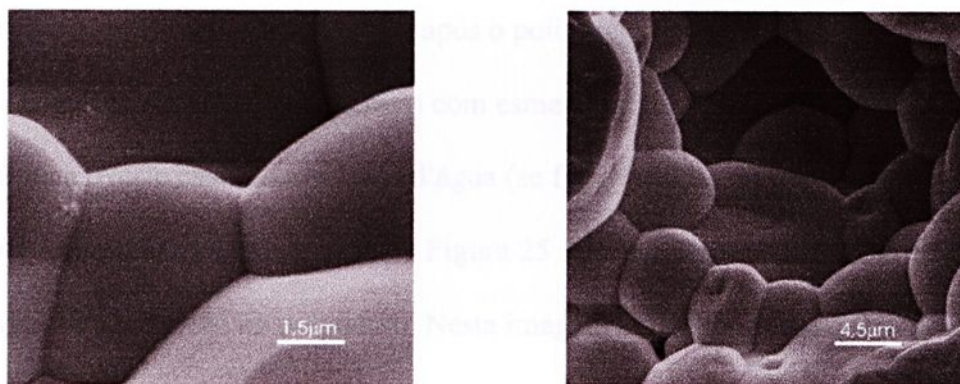


Figura 23: Microscopia eletrônica de varredura da cerâmica de PMN-PT sinterizada a 1250°C/4h pelo método MO.

A Figura 24 mostra as imagens de MEV da cerâmica de PMN sinterizada a 1250°C, preparada pelo MO.

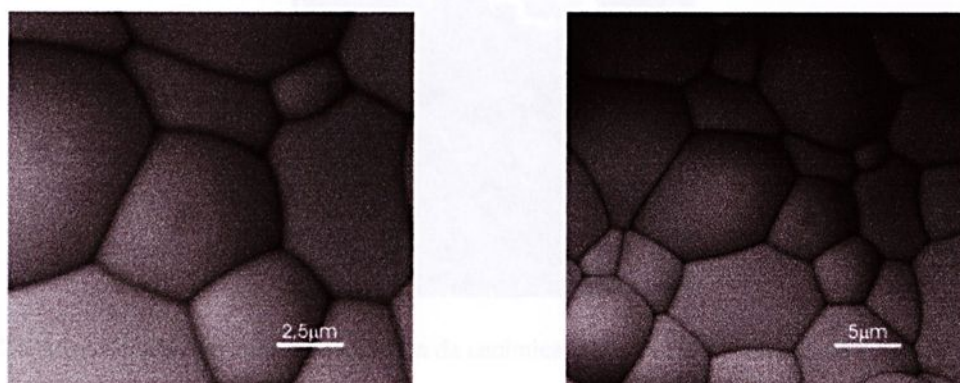


Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura da cerâmica de PMN sinterizada a 1250°C/4h pelo método MO.

Essencialmente, as microestruturas das cerâmicas consistem em fases PMN e PMN-PT sem a presença de fases segregadas coexistindo na estrutura, oriundas dos excessos de MgO e PbO que foram adicionados para eliminar a fase pirocloro. As cerâmicas apresentam densa microestrutura tendo ampla distribuição no tamanho dos grãos. As ilustrações apresentadas acima são imagens obtidas a partir das fraturas provocadas nas cerâmicas.

Somente para efeito educativo, faz-se nesta seção um parêntese para discutir dois fatos importantes observados neste trabalho, a saber: i) sobre o polimento das cerâmicas; ii) e do tratamento térmico após o polimento.

O polimento deve ser realizado com esmero de modo que não agrida a superfície da cerâmica. Neste caso, usa-se lixas d'água (se for o caso), com granulação o mais fina possível e com movimentos suaves. A Figura 25 ilustra a superfície de uma cerâmica de PMN danificada devido ao polimento. Nesta imagem em algumas regiões não é possível observar contorno ou grãos da cerâmica, salvo em alguns lugares onde parte da amostra foi removida provocando fraturas. Todavia este erro pode ser corrigido dando um tratamento térmico para revelar os demais grãos.

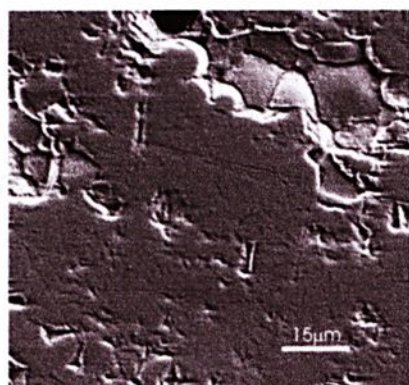


Figura 25: Microscopia eletrônica de varredura da cerâmica de PMN (MO) sinterizada a 1250°C/4h.

A Figura 26 apresenta micrografia da cerâmica de PMN-PT preparada pelo MPO, obtida a partir da superfície polida e tratada termicamente com o intuito de revelar o contorno de grão (como tratado na Seção 7.9). Porém, a grande dificuldade nesta etapa é controlar o excesso de PbO na atmosfera, uma vez que este é fundamental para compensar possíveis perdas sofridas pela amostra⁴. Contudo, se esta quantia for além do necessário, parte do PbO volatilizado se deposita sobre a superfície prejudicando a síntese e propriedades das cerâmicas.

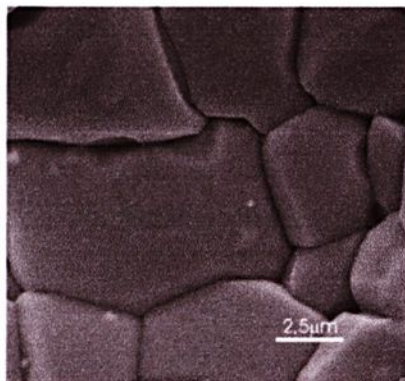


Figura 26: Microscopia eletrônica de varredura da cerâmica de PMN-PT (MPO) tratada a 1100°C/3min.

Nesta altura do projeto não foram realizados outros ensaios visando esclarecer as condições ideais de tratamento térmico para revelação dos grãos.

Alguns estudos reportam que a adição do excesso de PbO resulta na formação de fase líquida rica em PbO no contorno de grãos. A fase líquida formada difunde-se entre os grãos promovendo um aumento no processo de sinterização com rápido crescimento dos mesmos. Portanto, com a formação dessa fase líquida, o PbO começa a volatilizar e provoca mudanças na composição do material, afetando as propriedades dielétricas do PMN e PMN-PT^{34,54}.

10.8. Caracterização dielétrica das cerâmicas PMN e PMN-PT

As medidas de capacitância das diferentes cerâmicas de PMN e PMN-PT foram obtidas em função da frequência e, sua posterior conversão em valores de constante dielétrica foi realizada considerando o seguinte raciocínio: um capacitor de placas paralelas que tem o vácuo substituído por um dielétrico, sua capacitância aumenta um fator;

$$k = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} \quad (\text{Equação 16}),$$

onde ε_o é a permissividade do vácuo e ε a permissividade do dielétrico.

Desta forma, pode-se escrever a capacitância como:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \tag{Equação 17},$$

onde A é a área do capacitor e d a distância entre as placas do mesmo. Substituindo a Equação 16 em 17, resulta:

$$k = \frac{Cd}{\epsilon_o A} \tag{Equação 18}$$

Curvas da constante dielétrica e fator de dissipação em função da frequência das cerâmicas de PMN e PMN-PT sinterizadas a 1250°C/ 4h, são apresentados nas figuras que seguem. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

A Figura 27 ilustra a variação da constante e perda dielétrica em função da frequência da amostra A20.

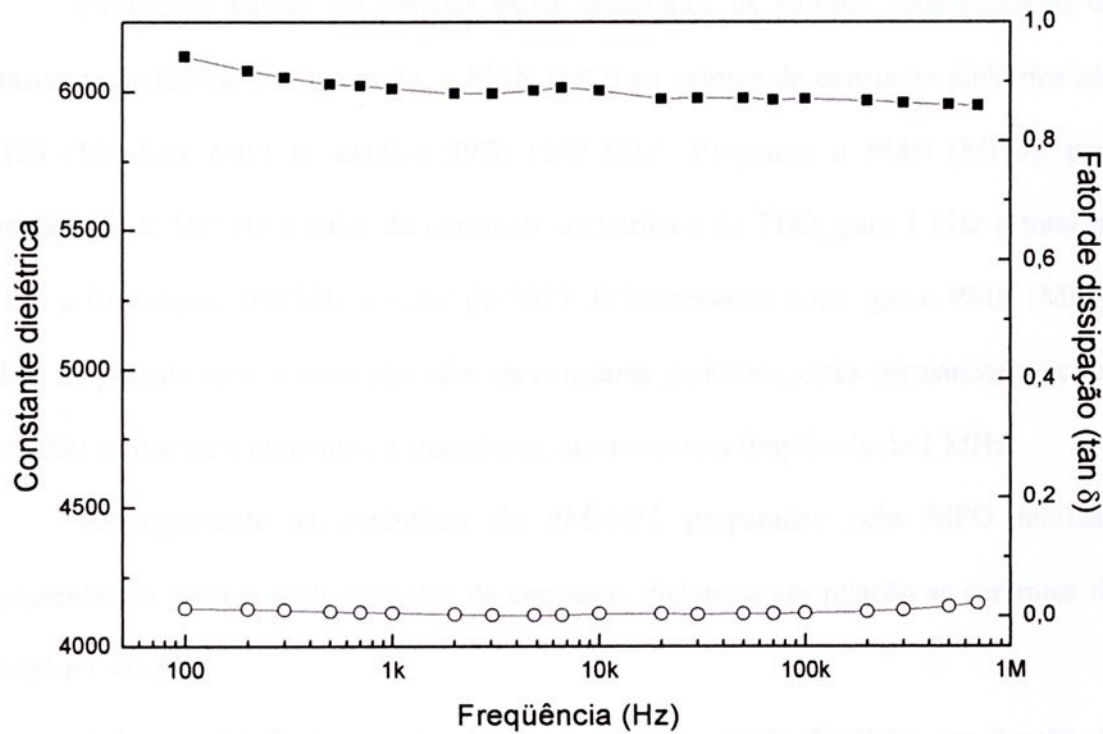


Figura 27: Constante dielétrica e fator de dissipação da cerâmica de PMN pelo processo MO (A20).

A Figura 28 ilustra a variação da constante e perda dielétrica em função da frequência da amostra A21.

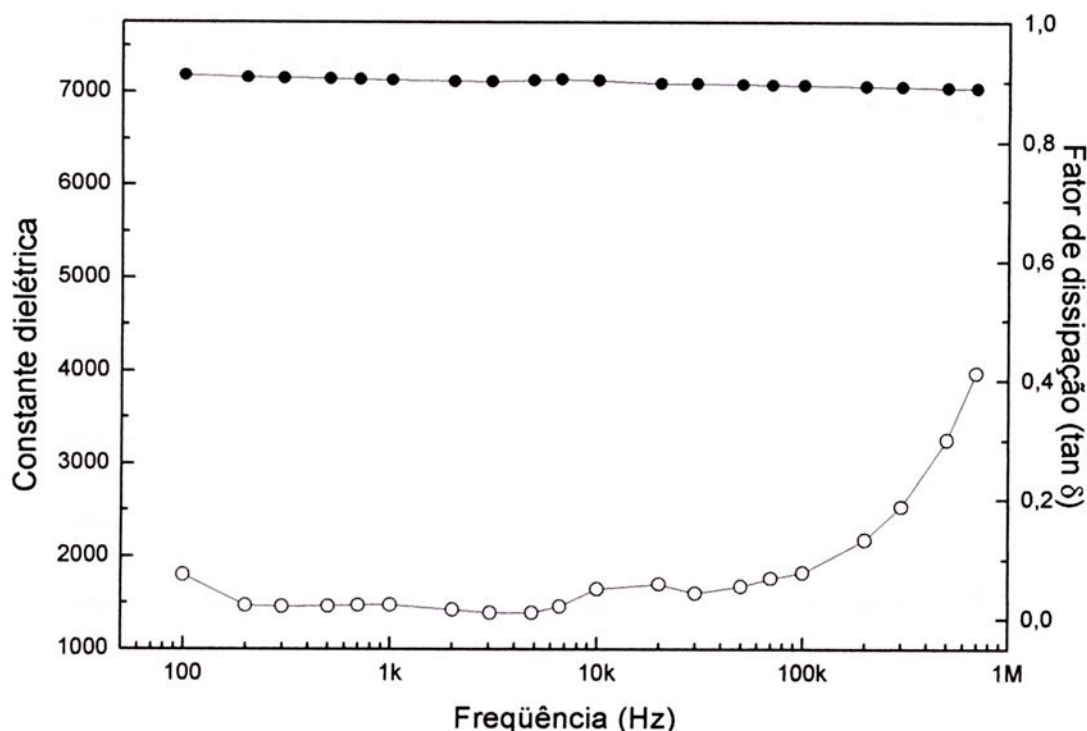


Figura 28: Constante dielétrica e fator de dissipação da cerâmica de PMN pelo processo MPO (A21).

Para mais baixas frequências estão associados os valores mais elevados de constante dielétrica. Por exemplo, o PMN (MO) os valores de constante dielétrica são 6128 (100 Hz), 6011 (1 kHz) e 5970 (100 kHz). Enquanto o PMN (MPO), para frequência de 100 Hz o valor da constante dielétrica é de 7183, para 1 kHz o total de 7130 e finalmente 100 kHz o valor de 7073. É interessante notar que o PMN (MPO) além de possuir valores mais elevados de constante dielétrica, estes permanecem acima de 7000 conforme o aumento da frequência, até a máxima frequência de 1 MHz.

Analogamente as cerâmicas de PMN-PT preparadas pelo MPO também apresentaram valores mais elevados de constante dielétrica em relação as cerâmica de PMN-PT via MO.

A Figura 29 ilustra a variação da constante e perda dielétrica em função da frequência da amostra A22.

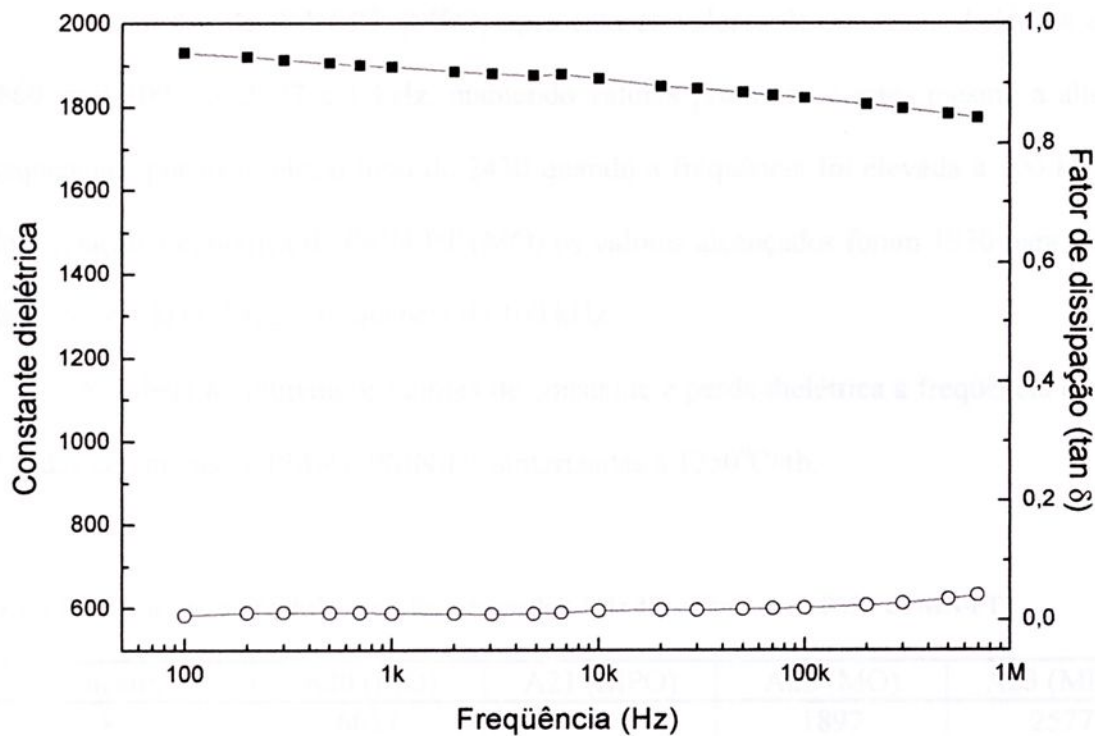


Figura 29: Constante dielétrica e fator de dissipação da cerâmica de PMN-PT pelo processo MO (A22).

A Figura 30 ilustra a variação da constante e perda dielétrica em função da frequência da amostra A23.

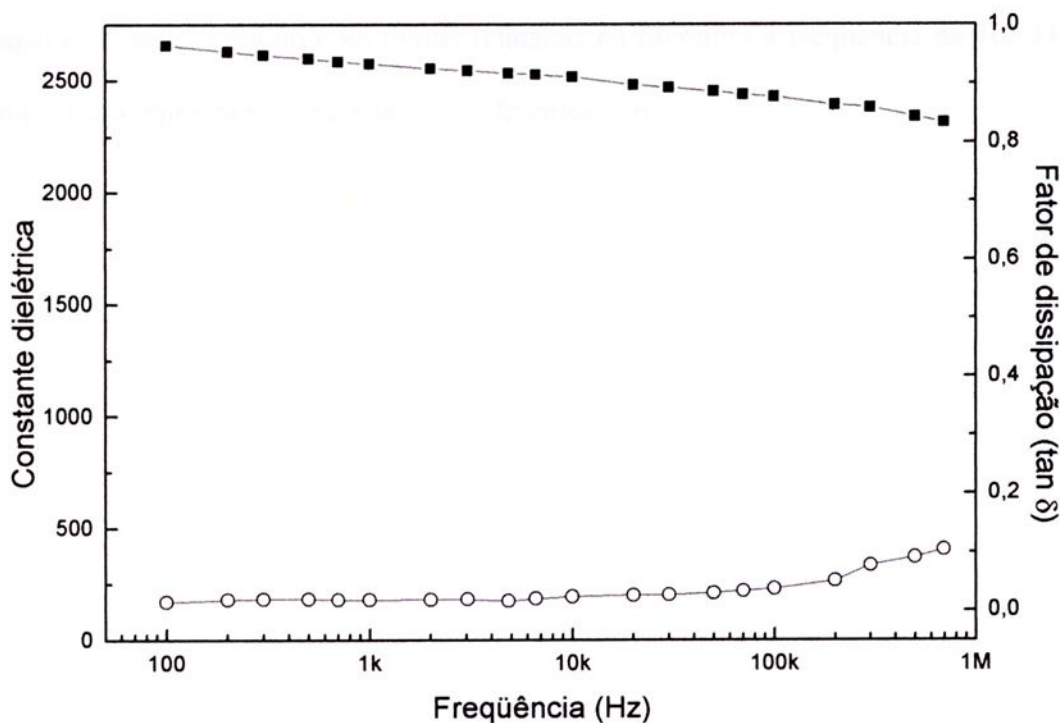


Figura 30: Constante dielétrica e fator de dissipação da cerâmica de PMN-PT pelo processo MPO (A23).

A amostra de PMN-PT (MPO) apresenta os valores de constante dielétrica de 2660 para 100 Hz, 2577 e 1 kHz, mantendo valores próximos a estes mesmo a altas frequências, por exemplo, o total de 2430 quando a frequência foi elevada a 100 kHz. Com relação a cerâmica de PMN-PT (MO) os valores alcançados foram 1930 para 100 Hz, 1897 e 1 kHz, 1822 a frequência de 100 kHz.

A Tabela 8 compara os valores de constante e perda dielétrica à frequência de 1 kHz das cerâmicas de PMN e PMN-PT sinterizadas a 1250°C/4h.

Tabela 8: Constante e perda dielétrica à frequência de 1 kHz das cerâmicas de PMN e PMN-PT

Amostra	A20 (MO)	A21 (MPO)	A22 (MO)	A23 (MPO)
k	6011	7130	1897	2577
tg δ	0,0057	0,0238	0,0113	0,0183

As melhores propriedades dielétricas atingidas com as amostras de PMN-PT preparadas pelo MPO, provavelmente seja devida ao maior grau de compactação dos grãos, obtendo assim cerâmicas mais densas.

A Tabela 9 compara os valores de constante dielétrica das cerâmicas de PMN preparadas neste trabalho com outras relatadas na literatura a frequência de 100 kHz e temperatura ambiente, preparadas por diferentes vias.

Tabela 9: Comparação da constante dielétrica das cerâmicas de PMN, preparadas neste trabalho com a literatura por diferentes vias de preparação.

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

A Tabela 10 compara os valores de constante dielétrica das cerâmicas de PMN-PT sintetizadas neste trabalho com outras relatadas na literatura a frequência de 100 kHz e temperatura ambiente, preparadas por diferentes vias.

Tabela 10: Comparação das propriedades das cerâmicas de PMN, preparadas neste trabalho com a literatura por diferentes vias de preparação.

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

Como observado, as cerâmicas de PMN-PT apresentam valores que ajustam muito bem com a literatura. Em contrapartida as cerâmicas de PMN sofrem uma variação considerável se comparadas com alguns trabalhos.

11. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo suprimir fases pirocloro em cerâmicas de PMN e PMN-PT. Estas cerâmicas foram preparadas a partir do método convencional de mistura de óxidos e a partir do uso de pós precursores preparados a partir de um método químico denominado “Método dos Precursores Óxidos” (MPO).

Para contornar o problema da presença de fases pirocloro nas cerâmicas de PMN e PMN-PT, foi utilizado o método da *columbita*, que consistiu na preparação prévia da fase MgNb_2O_6 , que posteriormente foi utilizada na preparação das cerâmicas em questão utilizando-se as diferentes rotas. Embora alguns resultados da literatura apontem temperaturas e tempos mais elevados para a síntese^{3,7} da fase MgNb_2O_6 , os parâmetros de 900°C e 3 horas aqui adotados renderam excelentes resultados na síntese desta fase.

A fase perovskita PMN foi formada por meio da reação do PbO com a fase precursora MgNb_2O_6 nas condições 700°C por 3 horas, coexistindo com a fase pirocloro $\text{Pb}_{1,86}\text{Mg}_{0,24}\text{Nb}_{1,76}\text{O}_{6,5}$, fato que pode estar associado ao baixo tempo e/ou a baixa temperatura de calcinação. Com o aumento do tempo de calcinação e o excesso de MgO nas composições cerâmicas, o quantidade relativa da fase pirocloro e PbO não reagido, diminuíram consideravelmente nos pós precursores. As cerâmicas de PMN e PMN-PT preparadas a partir destes pós precursores apresentaram um elevado grau de pureza, sendo da ordem de 100% de fases perovskita para as cerâmicas de PMN-PT.

De acordo com os estudos realizados na forma de pós calcinados (Seção 10.4), a calcinação não se mostrou eficiente para promover a solução sólida PMN-PT, por outro lado, análises por difração de raios-X confirmam que a sinterização foi suficiente para promover a substituição do íon titânio em lugar dos íons magnésio ou nióbio, dando origem à solução sólida PMN-PT.



As cerâmicas de PMN e PMN-PT preparadas pelo MPO apresentam valores mais elevados de constante dielétrica. A justificativa para estes valores em relação às cerâmicas de PMN e PMN-PT (MO) pode estar atribuída ao processo de densificação das cerâmicas.

Finalizando, com o trabalho aqui realizado foi possível estabelecer com sucesso parâmetros que permitem a supressão de fases pirocloro em cerâmicas PMN e PMN-PT. A correta compreensão destes parâmetros permitirá avançar na preparação de filmes finos destes importantes ferroelétricos, que constitui a continuidade deste trabalho.



12. REFERÊNCIAS

- 1 SMOLENSKI, G. A.; AGRANOVUSKAYA, A. I. Dielectric polarizations of a number of complex compounds. *Sovietic Physics-Solid State*, v.1, p.1429, 1959.
- 2 LU, Z. G.; CALVARIN, G. Frequency dependence of the complex dielectric permittivity of ferroelectric relaxors. *Physical Review B*, v.51, p.2694, 1995.
- 3 SUH, D.-H.; LEE, D.-H.; KIM, N.-K. Phase developments and dielectric/ferroelectric responses in the PMN-PT system. *Journal of the European Ceramic Society*, v.22, p.219, 2002.
- 4 KONG, L. B.; MA, J.; ZHU, W.; TAN, O. K. Translucent PMN and PMN-PT ceramics from high-energy ball milling derived powders. *Materials Research Bulletin*, v.37, p.23, 2002.
- 5 OUCHI H; NAGANO K, HAYAKAWA S. Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 solid solution ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v.48, p.630, 1965.
- 6 YE, Z.-G.; BING, Y.; GAO, J.; BOKOV, A. A.; STEPHENS, P.; NOHEDA, B.; SHIRANE, G. Development of ferroelectric order in relaxor $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ($0 \leq x \leq 15$). *Physical Review B*, v.67, p.104104, 2003.
- 7 NOHEDA, B.; COX, B. E.; SHIRANE, G.; GAO, J.; YE, Z.-G. Phase diagram of the ferroelectric relaxor $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$. *Physical Review B*, v.66, p.054104, 2002.
- 8 TANTIGATE, C.; SAFARI, A. Preparation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 thin films on silicon substrates by pulsed laser deposition. *Microelectronic Engineering*, v.29, p.115, 1995.

- 9 GUO, Y.; LUO, H.; CHEN, K.; XU, H.; ZHANG, X.; ZHANG, Y. Effect of composition and poling field on the properties and ferroelectric phase-stability of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ crystals. *Journal of Applied Physics*, v.92, p.6134, 2002.
- 10 KIGHELMAN, Z.; DAMJANOVIC, D.; SETTER, N. Dielectric and electromechanical properties of ferroelectric-relaxor $0.9\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.1\text{PbTiO}_3$ thin films. *Journal of Applied Physics*, v.90, p.4682, 2001.
- 11 FUNDORA, A.; SIQUEIROS, J. M. Deposition and characterization of PMNT thin films. *Thin Solid Films*, v.373, p.60, 2000.
- 12 LANG, S. B.; RICE, L. H.; CHAU, S. A. Pyroelectric Effect in Barium Titanate Ceramic. *Journal of Applied Physics*, v.40, p.4335, 1996.
- 13 NOHEDA, B.; GONZALO, J. A.; CROSS, L. E.; GUO, R.; PARK, S. E.; COX, D. E.; SHIRANE, G. Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$. *Physical Review B*, v.61, p.8687, 2000.
- 14 KITELL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. p.403.
- 15 PELAIO, L. H. *Transições de fases estruturais em cerâmicas de $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) estudadas por espectroscopia no infravermelho*. Ilha Solteira, 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.
- 16 JONA, F.; SHIRANE, G. *Ferroelectric crystals*. New York: Pergamon Press, 1962.
- 17 GALASSO, F. S. *Structure, properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*. London: Pergamon Press, 1969.
- 18 LU, Z. G.; CALVARIN, G. Frequency dependence of the complex dielectric permittivity of ferroelectric relaxors. *Physical Review B*, v.51, p.2694, 1995.
- 19 SHIRANE, G.; HOSHINO, S. *Journal of the Physical Society of Japan*, v.6, p.265, 1951.



- 20 CHENG, Z.-Y.; KATIYAR, R. S.; YAO, X.; BHALLA, A. S. Temperature dependence of the dielectric constant of relaxor ferroelectric. *Physical Review B*, v.57, p.8167, 1998.
- 21 SCHMIDT, W. *Materiais elétricos*. 2^a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1979. v.2, p.1.
- 22 ALONSO, M.; FINN, E. J. *Física*. São Paulo: Addison-Wesley, 1999. p.547.
- 23 NOHEDA, B.; COX, D. E.; SHIRANE, G.; GUO, R.; JONES, B.; CROSS, L. E. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$. *Physical Review B*, v.63, p.014103, 2001.
- 24 MERGEN, A.; LEE, W. E. Fabrication characterization and Formation Mechanism of $\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$. *Journal of the European Ceramic Society*, v.17, p.1033, 1997.
- 25 SWARTZ, S. L.; SHROUT, T. R. Fabrication of perovskita lead magnesium niobato. *Materials Research Bulletin*, v.17, p.1245, 1982.
- 26 KONG, L. B.; MA, J.; ZHU, W.; TAN, O. K. Translucent PMN and PMN-PT ceramics from high-energy milling ball derived powders. *Materials Research Bulletin*, v.37, p.23, 2002.
- 27 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. *Materials Research Bulletin*, v.32, p.1643, 1997.
- 28 GONG, W.; LI, J.-F.; CHU, X.; LI, L. Texture control of sol-gel derived $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 thin films using seeding layer. *Journal of the American Ceramic Society*, v.87, p.1031, 2004.
- 29 UDAYAKUMAR, K. R.; CHEN, J.; SCHUELE, P. J.; CROSS, L. E.; KUMAR, V.; KRUPANIDHI, S. B. Polarization reversal and high dielectric permittivity in lead magnesium niobate titanate thin films. *Applied Physics Letters*, v.60, p.1187, 1992.
- 30 JIANG, M. C.; WU T. B. *Journal Materials Research*, v.9, p.1879, 1994.



- 31 GAO, X. S.; XUE, J. M.; LI, J.; ONG, C. K.; WANG, J. Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films by PLD at varying oxygen pressures. *Microelectronic Engineering*, v.66, p.926, 2003.
- 32 NOBLANC, O.; GAUCHER, P.; CALVARIN, G. Structural and dielectric studies of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ferroelectric solid solutions around the morphotropic bound. *Journal of Applied Physics*, v.79, p.4291, 1996.
- 33 YE, Z.-G.; DONG, M. Morphotropic domain structures and phases transitions in relaxor-based piezo-/ferroelectric(1-x) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -x PbTiO_3 single crystals. *Journal of Applied Physics*, v.87, p.5, 2000.
- 34 LU, C.-H.; FU, C.-H. Preparation of pyroclor-free lead magnesium niobate via adding excess constituent compounds. *Materials Letters*, v.27, p.71, 1996.
- 35 WAKIYA, N.; SHINOZAKI, K.; MIZUTANI, N. Stabilization of perovskite $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films by a thin BaTiO_3 buffer layer on $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$. *Thin Solid Films*, v.409, p.248, 2002.
- 36 ARAÚJO, E. B.; EIRAS, J. A. et al. Low temperature synthesis and electrical properties of PbTiO_3 thin films prepared by the polymeric precursor method. *Thin Solid Films*, v.366, p.232, 2000.
- 37 LESSING, P. A. Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors. *Ceramic Bulletin*, v.68 n° 5 (1989).
- 38 ARAÚJO, E. B.; EIRAS J. A. Effect of temperature and frequency on dielectric and ferroelectric properties of PZT thin films. *Materials Letters*, v.46, p.265, 2000.
- 39 WEAST, R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland: 58 ed. 1997. p.185.
- 40 GUHA, J. P. Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems: part I. *Journal of Materials Science*, v.34, p.4985, 1999.

- 41 GUHA, J. P. Reaction chemistry and subsolidus phase equilibria in lead-based relaxor systems: part II. *Journal of Materials Science*, v.36, p.5219, 2001.
- 42 CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais*. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 200, p.301.
- 43 IGNÁCIO, C. *Propriedades estruturais e microestruturais de filmes finos de $PbTiO_3$* . Ilha Solteira, 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista.
- 44 YAMADA, H. Pressureless Sintering of PMN-PT Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v.19, p.1053, 1999.
- 45 LIOU, Y.-C.; CHEN, J.-H. PMN ceramics produced by a simplified columbite route. *Ceramics International*, v.30, p.17, 2004.
- 46 KONG, L. B.; MA, J.; ZHU, W.; TAN, O. K. Preparation of PMN-PT ceramics via a high-energy ball milling process. *Journal of Alloys and Compounds*, v.236, p.242, 2002.
- 47 HONG, Y.-S.; PARK, H.-B.; KIM, S.-J. Preparation of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ powder using a Citrate-Gel Derived Columbite $MgNb_2O_6$ Precursor and its Dielectric Properties. *Journal of the European Ceramic Society*, v.18, p.613, 1998.
- 48 VLACK, V. L. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. p.66.
- 49 ANDRADE, L. G. *Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld*. São Paulo, 2003. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Universidade de São Paulo.
- 50 REIS, M. L. C.; FERREIRA, J. *Método de Refinamento Rietveld e Procedimento Quasar na Análise de Misturas de Fases Minerais*. Instituto Geológico e Mineiro, Tomo 40, 1998.



- 51 VALIM, D.; SOUZA FILHO, A. G.; FREIRE, P. T. C.; MENDES FILHO, J.; GUARANY, C. A.; REIS, R. N.; ARAÚJO, E. B. Evaluating the residual stress in PbTiO_3 thin films prepared by a polymeric chemical method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.37, p.744, 2004.
- 52 PECHINI, M. P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. US Patent nº 3330697, 1967.
- 53 ARINAM, M.; KAKIHANA, M.; NAKAMURA, Y.; YAHSIMA, M.; YOSHIMURA, M. Polymerized complex route to barium titanate powder using barium titanium mixed-metal citric acid complex. *Journal of the American Ceramic Society*, v.79, p.2847, 1996.
- 54 GUHA, J. P. Effect of compositional modifications on microstructure development and dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ solid solutions. *Journal of the European Ceramic Society*, v.23, p.133, 2003.
- 55 COSTA, A. L.; GALASSI, C.; RONCARI, E. Direct synthesis of PMN samples by spray-drying. *Journal of the European Ceramic Society*, v.22, p.2093, 2002.
- 56 KAKIHANA, M.; CAMARGO, E. R.; 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 the polymerized complex methods. *Journal Alloys and Compounds*, v.314, p.140, 2001.
- 57 PANDEY, D.; SINGH, A. Evidence for M_B and M_C phases in the morphotropic phase boundary region of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x \text{PbTiO}_3$: A Rietveld study. *Physical Review B*, v.67, p.064102, 2003.
- 58 SAHA, D.; SEM, A.; MAITI, H. S. Low temperature liquid phase sintering of lead magnesium niobate. *Ceramics International*, v.25, p.141, 1999.





UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Campus de Ilha Solteira
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais
Av. Brasil Centro, 56 - Centro
15.385-000 Ilha Solteira - SP
www.fqm.feis.unesp.br

