

LUÍSA PAULA GONÇALVES OLIVEIRA VALENTE DA CRUZ



**SÍNTESE E ESTUDOS ESTRUTURAIS DE FASES
DE PEROVESQUITE E PIROCLORO EM
MATERIAIS DO TIPO PMN E DE PRECURSORES
MOLECULARES**

Dissertação apresentada na Universidade
de Aveiro para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Materiais

universidade de aveiro



AVEIRO, 1995

ÍNDICE

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Índice de tabelas	xiii
Índice de figuras	xix
Símbolos e abreviaturas	xxv

I. Introdução	1
---------------	---

II. Materiais Cerâmicos Ferroelétricos para Condensadores	5
---	---

1. Introdução	5
2. Condensadores cerâmicos de multicamada e suas aplicações	9
3. Estruturas cristalinas da perovskite e do pirocloro	12
3.1. Estrutura cristalina do tipo da perovskite	12
3.1.1. Estrutura a alta temperatura	18
3.1.2. Estrutura a baixa temperatura	19
3.2. Estrutura cristalina do tipo pirocloro	21
4. Estabilidade da fase com a estrutura do tipo da perovskite	25
5. Métodos de preparação dos compostos do tipo $\text{Pb}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$	27
5.1. Preparação através do método convencional de mistura de óxidos	28
5.2. Preparação pelo método da columbite	31
5.3. Preparação por via química	33
5.3.1. Método do fluxo de PbO	33
5.3.2. Método do sal fundido	34
5.3.3. Método de coprecipitação	35
5.3.4. Método de sol-gel	35
6. Influência das variáveis de processamento e do excesso de PbO e MgO na cinética de formação do PMN	39

7. Propriedades dieléctricas do PMN	49
7.1. Ferroelectricidade	50
7.2. Ferroeléctricos relaxores	53
7.3. Influência do grau de ordenação nas propriedades dieléctricas do PMN	59
III. Síntese, Caracterização e Estudos Estruturais de Materiais do tipo PMN	67
1. Síntese de materiais do tipo PMN: estudo da influência dos parâmetros experimentais nas propriedades do material sintetizado	68
1.1. Caracterização dos óxidos precursores	68
1.2. Síntese de materiais do tipo PMN	77
1.2.1. Método convencional	78
1.2.2. Método da columbite	86
1.2.2.1. Estrutura da columbite	86
1.2.2.2. Preparação de columbite	87
1.2.2.3. Preparação de PMN	93
1.2.2.4. Sequência de reacções de formação de PMN: estudos de D.R.X.	102
1.2.3. Discussão dos resultados de síntese	117
2. Sinterização e caracterização de compostos de PMN sinterizados	125
2.1. Sinterização	125
2.2. Caracterização eléctrica	126
3. Estudo estrutural das fases do tipo perovesquite e pirocloro	131
3.1. Estudos por Espectroscopia de R.M.N.	131
3.1.1. Fundamentos do método	131
3.1.2. Análise e discussão dos resultados de R.M.N.	133
3.2. Determinação estrutural por aplicação do método de Rietveld	137
3.2.1. Refinamento das estruturas	137
3.2.2. Análise e discussão dos resultados de D.R.X. obtidos após refinamento	138
3.3. Comparação dos resultados obtidos por R.M.N. e por D.R.X.	145

IV. Desenvolvimento de métodos de preparação de precursores moleculares de PMN	151
1. Caracterização de óxido de chumbo obtido a partir de acetato de chumbo	151
2. Caracterização de óxido de nióbio hidratado	153
3. Oxotrioxalatoniofato de amónio	156
3.1. Caracterização dos pós obtidos	157
3.2. Discussão dos resultados	165
4. Estudo cristalográfico do complexo oxotrioxalatoniofato de amónio e do composto de oxalato de amónio	166
4.1. Recolha dos dados cristalográficos	166
4.2. Resolução e refinamento	168
4.2.1. Oxalato de amónio monohidratado	168
4.2.2. Complexo de oxotrioxalato (V) de amónio	170
4.3. Discussão da geometria dos complexos	174
4.3.1. Análise da estrutura cristalina do oxalato de amónio monohidratado	174
4.3.2. Análise da estrutura cristalina do oxotrioxalato (V) de amónio	176
V. Métodos e Técnicas Experimentais	183
1. Reagentes químicos	183
2. Síntese e sinterização de materiais do tipo de PMN	184
2.1. Calcinação	184
2.1.1. Método da columbite	184
2.1.2. Método convencional	185
2.2. Prensagem	188
2.3. Sinterização	188
2.4. Medidas eléctricas	189
2.4.1. Preparação das amostras	189
2.4.2. Medidas de capacidade e condutância	190
3. Síntese de óxido de chumbo a partir de acetato de chumbo	190
4. Síntese de óxido de nióbio hidratado	191
5. Síntese de oxalatos de Nb(V)	191
6. Técnicas de caracterização	193
6.1. Difracção de raios X num monocristal	193

6.1.1. Lei de Bragg	193
6.1.2. Factor de estrutura	194
6.1.3. Registo dos dados	196
6.1.4. Escolha do cristal	197
6.1.5. Recolha e tratamento das intensidades das reflexões <i>hkl</i>	198
6.1.6. Resolução e refinamento de uma estrutura cristalina	199
6.2. Difracção de raios X de pós	201
6.2.1. Registo dos dados	201
6.2.2. Preparação da amostra	203
6.2.3. Determinação e tratamento da intensidade das reflexões <i>hkl</i>	203
6.2.4. Resolução e refinamento da estrutura	206
6.3. Ressonância magnética nuclear (R.M.N.)	208
6.3.1. Estados de spin nuclear	209
6.3.2. Interação de Zeeman	209
6.3.3. Interações nucleares no estado sólido	210
6.3.4. Rotação segundo o ângulo mágico (M.A.S.)	211
6.3.5. Experiência típica de R.M.N.	212
6.4. Espectroscopia de infravermelho	214
6.5. Microscopia electrónica de varrimento (M.E.V.)	216
6.6. B.E.T.	217
6.7. Análises térmicas	217
6.8. Análise elementar	218
6.9. Determinação das massas volúmicas	218
VI. Conclusões	221
Referências Bibliográficas	225
Anexo A. Intensidades e distâncias interplanares	237
Anexo B. Calculo do parâmetro (a_0) e da densidade teórica (ρ_{exp})	241
Anexo C. Fórmulas empíricas e percentagens da fase do tipo da perovesquite e do tipo do pirocloro	246

RESUMO

O trabalho experimental descrito nesta tese consiste na síntese e estudos estruturais de fases de perovskite e pirocloro de nióbio, do tipo $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) e $\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$, respectivamente, e de alguns precursores complexos destes materiais.

A síntese dos compostos de PMN, efectuada segundo o método convencional de mistura de óxidos e o método da columbite, permitiu avaliar qual a influência dos diversos parâmetros de processamento na estabilização da fase de perovskite. Os parâmetros estudados na etapa de mistura/moagem encontram-se relacionados com a tamarização dos óxidos precursores e da mistura inicial, a reactividade dos compostos de partida e o tempo de moagem. Na etapa de calcinação os factores analisados foram a temperatura, o tempo, o número de ciclos, a atmosfera de calcinação, a velocidade de aquecimento e arrefecimento. Considerada a importância que a presença da fase pirocloro tem na deterioração das propriedades finais do material dieléctrico foram efectuados estudos de difracção de raios X de pós, em contínuo, bem como por análise térmica diferencial para identificação das temperaturas a que ocorrem as reacções de formação das fases. Este estudo envolveu amostras preparadas segundo o método da columbite contendo percentagens variáveis de óxido de nióbio (V), e permitiu constatar a influência do excesso deste óxido no aparecimento da fase pirocloro.

Na sequência reaccional associada ao aquecimento, de uma mistura de columbite, MgNb_2O_6 , e óxido de chumbo verifica-se uma decomposição parcial de MgNb_2O_6 , a 330°C , que leva à formação de fases de pirocloro. Posteriormente estas sofrem decomposição e dão origem à fase de perovskite, a 580°C . A obtenção de um composto monofásico é conseguida com adição de excesso de óxido de magnésio à mistura que conduz à formação de columbite.

O aumento da abundância relativa da fase de pirocloro dificulta o processo de densificação e origina um material final com propriedades não ferroelétricas. Por outro lado, verificou-se que a utilização de excesso de MgO , no processo de preparação de columbite, diminui o teor de segundas fases (não perovskite), melhora a densificação do cerâmico e beneficia as propriedades dieléctricas finais de PMN. Neste trabalho obteve-se um máximo de permitividade dieléctrica relativa de 16932 a -9°C , para o material em que a percentagem de perovskite presente era de aproximadamente 100%.

A análise estrutural efectuada às fases de perovskite e de pirocloro, a partir de refinamento de Rietveld, permitiu concluir que a fase perovskite apresenta uma

estrutura cúbica com um parâmetro de rede $a_c \approx 4,05 \text{ \AA}$. Para a fase de pirocloro, também de estrutura cúbica, com um parâmetro de rede $a_c \approx 10,60 \text{ \AA}$, a rede cristalina é constituída por um poliedro de coordenação para os catiões Pb, dada por um octaedro regular, e por um poliedro de coordenação para os catiões Mg/Nb, dada por um "pseudo cubo" fortemente deformado.

A Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido permitiu identificar e quantificar dois tipos de sítios para o Nb(V) na estrutura da fase de perovskite, apresentando uma razão entre as áreas do pico 330 ppm e 224 ppm de 1:5, estes sinais podem ser atribuídos a regiões ricas (com cachos de átomos de Nb) e pobres em Nb, respectivamente. No espectro da fase do tipo pirocloro existe apenas um único sinal.

Dada a grande dificuldade encontrada na obtenção de PMN a partir de métodos de síntese clássicos, utilizando óxidos precursores, procurou-se ainda desenvolver alguns aspectos de química de preparação de óxidos e de precursores moleculares de PMN. Assim, ensaiou-se a preparação de óxidos por precipitação directa a partir de uma solução, a qual origina, normalmente, produtos aglomerados. Neste trabalho estudou-se a síntese do oxotrioxalatonioobato de amónio. Em ensaios preliminares de alguns novos precursores óxidos levaram à obtenção de um material final com menor percentagem da fase do tipo do pirocloro a temperaturas de calcinação inferiores a 870°C .

Na caracterização dos pós para além de se utilizarem as técnicas de D.R.X. e R.M.N. de sólidos, recorreu-se a um conjunto alargado de outras técnicas, como a microscopia electrónica de varrimento, a espectroscopia de absorção no infravermelho, difracção de raios X de cristal único e análise termogravimétrica.

ABSTRACT

The experimental work presented in this thesis, describes the synthesis and structural studies of perovskite ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -PMN) and pyrochlore ($\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$) niobium phases, and some complex precursors of these materials.

The synthesis of PMN compounds by the conventional mixed oxide and columbite methods, allow the evaluation of the effect of various parameters in the process of the stabilization of the perovskite phase. The parameters studied in the mixing/grinding step were the sifting of the oxide precursors and the initial mixture, the reactivity of the raw materials and the grinding time. In the calcination phase the factors analyzed were the temperature, the time, the number of cycles, the atmosphere of calcination and the speed of heating and cooling. The technique of continuous powder X-ray diffraction has been used because of the important role that the pyrochlore has in the deterioration of the final dielectric properties of the material. Differential thermal analysis was also used for determining the temperature at which the phase transformation takes place. This study involves samples prepared by the columbite method with variable percentage of niobium oxide (V), and confirmed the influence of this oxide on the formation of pyrochlore phase.

In series of reactions, of a mixture of columbite, MgNb_2O_6 , and lead oxide it was found that the former suffers a partial decomposition at 330°C forming pyrochlore phases. The pyrochlore phases decompose giving the perovskite phase, at 580°C . The addition of an excess of magnesium oxide to the mixture, yielding the formation of columbite, leads to a monophasic material.

The increase in the amount of the pyrochlore phase creates difficulties during the sintering process and yields a final material without ferroelectric properties. On the other hand, an excess of MgO in the preparation of columbite (i) decreases the amount of second (non perovskite) phases, (ii) improves the ceramic densification and (iii) improves the final dielectric properties of the PMN. In this work the highest dielectric permittivity obtained was 16932 at -9°C , in the material with the highest percentage of perovskite phase.

The structural characterization of the perovskite and pyrochlore phases using Rietveld refinement, allowed us to conclude that the perovskite phase has a cubic structure with a lattice parameter $a_c \approx 4,05 \text{ \AA}$. The pyrochlore phase, also having a cubic structure with a lattice parameter $a_c \approx 10,60 \text{ \AA}$, is composed of one Pb

polyhedron, with regular cubic structure, and one Mg/Nb polyhedron, with a distorted cubic arrangement.

^{93}Nb solid state N.M.R. allowed the identification and quantification of two types of sites for Nb(V) in the structure of the perovskite phase. The ratio of the areas of the peaks at 300 ppm and 224 ppm is 1:5. These signals may be assigned to regions in the structure of perovskite rich (clusters of Nb atoms) and poor in Nb, respectively. The pyrochlore spectrum only displayed one Nb resonance.

The difficulty in obtaining PMN by the classic synthetic method, using oxide as a precursor, prompted this study of the preparation of oxides and complex precursors of PMN. We have investigated the chemical preparation of oxide precursors by direct precipitation yielding agglomerated powders. We have also studied the synthesis of niobium oxide trioxalate triammonium hydrate. Preliminary work suggests that some of these new oxide precursors yield a final material with less pyrochlore at a calcination temperature lower than 870°C.

The samples prepared in this study have been characterized by powder X-ray diffraction and solid state NMR, we also have utilized electron microscopy, vibration at spectroscopy, crystal X-ray diffraction and differential thermogravimetry.

Índice de tabelas

	página
Tabela 1: Propriedades e custos relativos de metais utilizados como eléctrodos internos de condensadores multicamada. Tabela adaptada da referência 10.	7
Tabela 2: Material dieléctrico da família de PMN para aplicação em condensadores.	9
Tabela 3: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo Pm3m n°221).	14
Tabela 4: Resultados do refinamento total de um monocristal de PMN. Tabela adaptada da referência 42.	16
Tabela 5: Tipo e número de ligações B-O no PMN para uma distribuição estatística e para a máxima ordem de 1:1 (Nb:Mg) na posição B da perovskite. Tabela adaptada da referência 41.	17
Tabela 6: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo Fd3m n°227).	22
Tabela 7: Distâncias intermoleculares/Å. Tabela adaptada da referência 51.	22
Tabela 8: Tipos de pirocloros cúbicos do tipo $Pb[(Mg, Nb)_2 O_6]O'$ identificados na preparação de PMN.	25
Tabela 9: Teores da fase perovskite de PMN obtidos a diferentes temperaturas de calcinação, pelo método convencional (PbO (P) + Nb_2O_5 (N) + MgO (M)) e pelo método da columbite (PbO (P) + $MgNb_2O_6$ (MN)). Tabela adaptada da referência 79.	32
Tabela 10: Filmes ferroeléctricos relaxores derivados do método de Sol-Gel.	38
Tabela 11: Sequência de reacções propostas para a formação do composto $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.	40
Tabela 12: Influência dos parâmetros de processamento na formação de PMN. Efeito da substituição das condições experimentais A pelas condições experimentais B. Tabela adaptada da referência 104.	42
Tabela 13: Efeito do excesso de PbO no teor das fases formadas e densificação de cerâmicos de PMN.	45
Tabela 14: Efeito do excesso de MgO no teor das fases formadas e densificação de cerâmicos de PMN.	48
Tabela 15: Características estruturais e eléctricas de compostos do tipo $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ e $Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$.	58
Tabela 16: Efeito da dimensão dos catiões dos locais A na ordenação da estrutura de niobatos de escândio. Tabela adaptada da referência 121.	62
Tabela 17: Caracterização física dos materiais utilizados como matérias primas para a obtenção de cerâmicos baseados em $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.	68
Tabela 18: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo Pbm n°57).	69
Tabela 19: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo P2 n°3).	71

Tabela 20: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo FM3M n°225).	72
Tabela 21: Composições e condições de preparação de PMN através do método convencional.	80
Tabela 22: Percentagem da fase do tipo da perovskite obtida depois da calcinação de P+M+N pelo método convencional.	81
Tabela 23: Condições de medidas utilizadas no difractorómetro.	208
Tabela 24: Intensidades e distâncias interplanares observadas na amostra P*+M+N-1.1.	233
Tabela 25: Intensidades e distâncias interplanares observadas na amostra P*+M+N-2.2.	234
Tabela 26: Intensidades e distâncias interplanares observadas na amostra P*+M+N-3.3.	235
Tabela 27: Calculo do parâmetro reticular (a_o) e de ρ_{exp} para a amostra P*+M+N-1.1.	238
Tabela 28: Calculo do parâmetro reticular (a_o) e de ρ_{exp} para a amostra P*+M+N-2.2.	239
Tabela 29: Calculo do parâmetro reticular (a_o) e de ρ_{exp} para a amostra P*+M+N-3.3.	240
Tabela 30: Propriedades físicas dos materiais de PMN calcinados.	84
Tabela 31: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo Pbcn n°60).	86
Tabela 32: Composições e condições de preparação da columbite pura.	88
Tabela 33: Percentagem da fase de columbite obtida depois da calcinação.	90
Tabela 34: Propriedades físicas dos materiais de MN calcinados.	92
Tabela 35: Composições e condições de preparação de PMN através do método da columbite.	94
Tabela 36: Percentagem da fase de perovskite obtida após calcinação de P+MN através do método da columbite.	95
Tabela 37: Identificação dos picos formados nas amostras P+MN-17 e P+MN-72.	97
Tabela 38: Intensidades e distâncias interplanares observadas na amostra PMN-17.	236
Tabela 39: Intensidades e distâncias interplanares observadas na amostra PMN-72	236
Tabela 40: Calculo do parâmetro reticular (a_o) e de ρ_{exp} para a amostra PMN-17	241
Tabela 41: Calculo do parâmetro reticular (a_o) e de ρ_{exp} para a amostra PMN-72	241
Tabela 42: Propriedades físicas dos materiais de PMN calcinados.	102
Tabela 43: Percentagem de óxido de nióbio apresentada pelas amostras utilizadas.	102
Tabela 44: Condições de calcinação da mistura de MN-5.0 e PbO.	104
Tabela 45a, b, c: Estudo da cinética de reacção química de uma mistura MN-0.0 com PbO. Registo da variação do espaçamento interplanar, d_{hkl} , e da intensidade das reflexões, $I(hkl)$, em função da temperatura, T.	109,110

Tabela 46a, b, c: Estudo da cinética de reacção química de uma mistura MN-5.0 com PbO. Registo da variação do ângulo incidente, 2θ , e da intensidade das reflexões, $I(hkl)$, em função da temperatura, T.	111-113
Tabela 47: Fases formadas durante as reacções de calcinação.	115
Tabela 48: Influência dos parâmetros de processamento na calcinação PMN através do método convencional. Efeito da substituição das condições experimentais A pelas condições experimentais B.	119
Tabela 49: Influência dos parâmetros de processamento na obtenção de columbite pura. Efeito da substituição das condições experimentais A pelas condições experimentais B.	121
Tabela 50: Influência dos parâmetros de processamento na calcinação PMN através do método da columbite. Efeito da substituição das condições experimentais A pelas condições experimentais B.	124
Tabela 51: Características de sinterização das composições de PMN ($T_{sint}=1200^{\circ}C$, $t_{sint}=4$ horas).	125
Tabela 52: Características dieléctricas de PMN e de PMN com excessos de óxido de magnésio.	127
Tabela 53: Resultados obtidos em diversas amostras de PMN calcinadas.	133
Tabela 54: Valores do factor R_{wp} e R_p obtidos nas amostras $P^*+M+N-1.1$, $P^*+M+N-2.2$ e $P^*+M+N-3.3$.	139
Tabela 55: Valores dos principais parâmetros estruturais obtidos depois do refinamento.	139
Tabela 56: Determinação da fórmula empírica da fase do tipo da perovskite.	243
Tabela 57: Determinação da fórmula empírica da fase do tipo da pirocloro.	244
Tabela 58: Propriedades físicas da fase do tipo da perovskite presente nas amostras $P^*+M+N-1.1$, $P^*+M+N-2.2$ e $P^*+M+N-3.3$, obtidas por D.R.X. com e sem a aplicação do método de refinamento estrutural (Método de Rietveld).	141
Tabela 59: Resultados da difracção de raios-X de amostra de PbO. (d- distâncias interplanares; I- intensidade da banda, relativamente aos valores observados (obs) e referenciados (ref) na ficha obtida no difractograma teórico da figura 24b).	152
Tabela 60: Resultados experimentais da ATG relativos à 1ª e 2ª experiência do oxalato de Nb(V).	159
Tabela 61: Percentagem de perda de peso teórico existente nas possíveis estruturas.	159
Tabela 62: Resultados experimentais e teóricos relativos à percentagem de nióbio existente nos diferentes compostos.	160
Tabela 63: Identificação das bandas de absorção no infravermelho de amostras de complexos de oxalatonioatos de amónio (me - banda de intensidade muito elevada, e - banda de intensidade elevada, m - banda de intensidade média, f -banda de intensidade fraca, o - ombro).	164
Tabela 64: Percentagem de nióbio e perda de peso verificada nas amostras da A17 e B12 relativas à 1ª e 2ª experiência, respectivamente.	165

Tabela 65: Dados cristalográficos para os compostos obtidos.	167
Tabela 66: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e factores de temperatura equivalente ($\times 10^4$) para os átomos não hidrogénio do composto $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	169
Tabela 67: Factores de temperatura anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	169
Tabela 68: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e factores de temperatura isotrópicos de hidrogénio ($\text{Å}^2 \times 10^3$) do composto $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	169
Tabela 69: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) para os átomos não hidrogénio do complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	171
Tabela 70: Factores de temperatura anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	172
Tabela 71: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e factores de temperatura isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos de hidrogénio do complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	173
Tabela 72: Distâncias de ligação e ângulos de ligação do composto $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	174
Tabela 73: Distâncias e ângulos intermoleculares indicadores de possíveis ligações de hidrogénio para o composto $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	175
Tabela 74: Ângulos de torção para o complexo $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	175
Tabela 75: Distâncias de ligação e ângulos de ligação para o complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	176
Tabela 76: Ângulos de torção para o complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	177
Tabela 77: Comprimentos de ligação e ângulos de ligação que definem a bipirâmide pentagonal ideal.	180
Tabela 78: Distâncias e ângulos intermoleculares indicadores de possíveis ligações de hidrogénio para o complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	181
Tabela 79: Caracterização das matérias primas utilizadas na preparação de PMN e na preparação de precursores moleculares.	183
Tabela 80: Determinação da quantidade exacta de MgO em excesso a adicionar a Nb_2O_5 para se obter columbite pura (utilizando Si como referência) com utilização de um almofariz de ágata para homogeneizar a mistura. Retirada das tabelas 32 e 33.	186
Tabela 81: Preparação de columbite. Variação do patamar de aquecimento considerando as restantes condições de calcinação constantes (velocidade de aquecimento de $2,2^\circ \text{C} / \text{min}$, deixado arrefecer lentamente). Retirada das tabelas 32 e 33.	186
Tabela 82: Resultados obtidos nas amostras de PMN antes de sinterização.	189
Tabela 83: Resultados experimentais da 1ª experiência do complexo de Nb-oxalato.	192

Índice de figuras

	página
Figura 1: Tipos de condensadores cerâmicos. (a) condensador tipo disco, (b) condensador em multicamada e (c) condensador serigrafado. Figura adaptada da referência 19.	11
Figura 2: Estrutura ideal da perovesquite para a célula unitária com a origem das coordenadas situada no (a) ião A, e (b) ião B. Figuras adaptadas da referência 22.	13
Figura 3: Estrutura desordenada do PMN na fase de simetria cúbica à temperatura ambiente. Figura adaptada da referência 40.	16
Figura 4: Evolução do parâmetro unitário da célula a_0 e do coeficiente de expansão térmica α com a temperatura. Figura adaptada da referência 40.	18
Figura 5: Difractograma experimental e calculado (a) de raios X e (b) de neutrões do PMN a 5 K com refinamento estrutural. Figuras adaptadas da referência 45.	20
Figura 6: Estrutura romboédrica local das nanoregiões polares existentes a 5 K. Figura adaptada da referência 45.	20
Figura 7: Projecção esquemática tridimensional de uma parte da estrutura do tipo pirocloro. Figura adaptada da referência 51.	22
Figura 8: Variação da geometria dos poliedros de coordenação com o valor de x . Figura adaptada da referência 45.	23
Figura 9a: Representação ideal de dois planos $[\text{BO}_4]_n$ perpendiculares ao eixo $[111]$ intercalados com o plano $[\text{BO}_6]$ octaédrico de uma estrutura do tipo do pirocloro.	24
Figura 9b: Representação dos túneis e cavidades formadas pela sucessão de planos $[\text{B}_2\text{O}_6]$ de uma estrutura do tipo do pirocloro.	24
Figura 10: Diferença de electronegatividade e factor de tolerância para vários compostos de estrutura perovesquite. Figura adaptada das referências 7 e 75.	26
Figura 11: Ilustração de uma microestrutura de cerâmicos de PMN: (a) segundo Goo <i>et al.</i> ⁶⁴ e (b) segundo Chen <i>et al.</i> ⁸¹ Figura (a) adaptada da referência 64 e (b) da 81.	46
Figura 12: Curva de histerese típica de materiais ferroeléctricos da polarização, P, em função da intensidade do campo aplicado, E. Figura adaptada da referência 1.	51
Figura 13: Comportamento ferroeléctrico do BaTiO_3 monocristalino: (a) distorções das células unitárias dos polimorfos; (b) variação dos parâmetros de rede com a temperatura; (c) variação da permitividade dieléctrica com a temperatura, ao longo das direcções a e c do tetraedro. Figuras adaptadas da referência 1.	54
Figura 14: Variação da permitividade dieléctrica relativa com a temperatura. (a) BT, e (b) PMN. Figura (a) adaptada da referência 27 e (b) da 113.	55
Figura 15: Variação da permitividade dieléctrica (a) e do factor dissipação (b) com a temperatura e com a frequência para o PMN. Figuras adaptadas da referência 2.	56

- Figura 16:** Variação da permissividade dielétrica relativa em função da temperatura, a 1kHz no sistema binário $(1-x)\text{PMN} - x\text{PNN}$, $x = 0$ a 1. Figuras adaptadas da referência 32. 59
- Figura 17:** Representação esquemática da posição relativa dos locais B' e B'' de uma perovskite $A(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$. (a) estrutura ordenada, e (b) estrutura desordenada. Figuras adaptadas da referência 115. 60
- Figura 18:** Variação da (a) permissividade dielétrica e (b) das perdas dielétricas com a temperatura e frequência para amostras com diferentes graus de ordem catiónica nos locais B da rede do monocristal de PST¹¹⁶. Figuras adaptadas da referência 116. 61
- Figura 19:** (a) Estrutura ortorrômbica do PbO situada ao longo semi-eixo b_0 ; com origem situada no canto inferior esquerdo; (b) Desenho do empacotamento do átomo de PbO, segundo o semi-eixo b_0 . O tamanho atribuído aos átomos de oxigénio e chumbo ao seus raios iónicos. Figuras adaptadas da referência 139b. 70
- Figura 20:** (a) Estrutura real do PbO em que os círculos correspondem ao Pb^{2+} . Nos vértices do poliedro, na posição 0 ou $1/2$, encontram-se os oxigénios. (b) Pares não ligantes localizados no PbO. Figuras adaptadas da referência 139b. 70
- Figura 21:** O arranjo hcp dos pares não ligantes e dos oxigénios no PbO. Figura adaptada da referência 139b. 71
- Figura 22:** Estrutura ideal do $\text{H} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. A origem da célula unitária, dada pelos átomos de Nb na coordenação tetraédrica, é representada na figura por círculos. Figura adaptada da referência 140. 72
- Figura 23:** Estrutura cúbica de uma unidade de MgO, a relação de tamanhos das diferentes esferas é dado pelo seu raio iónico (as de maior tamanho representam os iões de oxigénio). Figura adaptada da referência 139a. 73
- Figura 24:** Difractograma de raios X do PbO: (a) experimental e (b) calculado. (c) Fotografia obtida por M.E.V. 74
- Figura 25:** Difractograma de raios X do Nb_2O_5 : (a) experimental e (b) calculado. (c) Fotografia obtida por M.E.V. 75
- Figura 26:** Difractograma de raios X do MgO: (a) experimental e (b) calculado. (c) Fotografia obtida por M.E.V. 76
- Figura 27:** Diagrama de fases do sistema ternário $\text{PbO} - \text{MgO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$. 77
- Figura 28:** Fluxograma da síntese de P+M+N. 79
- Figura 29:** Difractograma de pós de misturas (a) $\text{P}^* + \text{M} + \text{N} - 1.1$, (b) $\text{P}^* + \text{M} + \text{N} - 2.2$ e (c) $\text{P}^* + \text{M} + \text{N} - 3.3$. 82
- Figura 30:** Fotografias obtidas por M.E.V. dos pós calcinados (a) $\text{P}^* + \text{M} + \text{N} - 1.1$, (b) $\text{P}^* + \text{M} + \text{N} - 2.2$ e (c) e (d) $\text{P}^* + \text{M} + \text{N} - 3.3$. 85
- Figura 31:** (a) Estrutura ortorrômbica, MgNb_2O_6 , projectada segundo o seu eixo c_0 . Com a origem no canto inferior direito; e (b) desenho do seu empacotamento ao longo do mesmo eixo. Os átomos de nióbio são representados a preto e os de Mg por um contorno escuro e linha sombreada. Figura adaptada da referência 139c. 87

Figura 32: Fluxograma da síntese de $MgNb_2O_6$.	89
Figura 33: Difractograma de pós de misturas (a) MN-72, (b) MN-17 e (c) difractograma teórico do $MgNb_2O_6$.	91
Figura 34: Fotografias obtidas por MEV dos pós calcinados (a) MN-17, (b) MN-72.	93
Figura 35: Termogramas de A.T.D. referentes às amostras (a) P+MN-17 e (b) P+MN-72.	97
Figura 36: Difractograma de pós de misturas (a) PMN-72, (b) PMN-17 e (c) difractograma teórico do $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$.	99
Figura 37: Fotografias obtidas por M.E.V. e espectros de E.D.S. dos pós calcinados (a) P+MN-17, (b) P+MN-72.	101
Figura 38: Termogramas de A.T.D. referentes às misturas (a) MN-0.0 com PbO e (b) MN-5.0 com PbO.	103
Figura 39a: Difractogramas experimentais da mistura MN-0.0 com PbO: (a) mistura inicial a 25°C. Calcinada a (b) 445°C e (c) 600°C.	105
Figura 39b: Difractogramas experimentais da mistura MN-0.0 com PbO calcinada a: (d) 650°C, (e) 800°C e (f) 850°C.	106
Figura 39c: Difractogramas experimentais da mistura MN-0.0 com PbO calcinada a (g) 900°C e (h) da mistura final a 25°C.	107
Figura 40: Registo fotográfico de raio X em contínuo de uma mistura de MN-5.0 com PbO. As intensidades máximas de todas as fases presentes encontram-se representadas na figura.	108
Figura 41: Variação da permitividade dielétrica relativa (a) e do factor de dissipação (b) em função da temperatura e frequência, para o P+MN-72.	129
Figura 42: Variação da permitividade dielétrica relativa em função da temperatura e frequência, para o P+MN-17.	130
Figura 43: Variação da permitividade dielétrica relativa em função da temperatura e frequência, para o P*+M+N-3.3	130
Figura 44: Diagrama esquemático dos níveis de energia para núcleos de nióbio com spin 9/2. Figura adaptada da referência 149.	131
Figura 45: Espectro de RMN de ^{93}Nb segundo o ângulo mágico.	133
Figura 46: Espectros de RMN de ^{93}Nb para diferentes amostras contendo as seguintes abundâncias de perovskite (a) 100 %; (b) 84,4%; (c) 59,9%; (d) 34,4%; (e) 19,2% e (f) 0%.	134
Figura 47: Espectros de RMN de ^{93}Nb para a amostra contendo 59,9% de PMN (a) sem MAS; (b) 10kHz e (c) 15 kHz.	135
Figura 48: Espectros de RMN de ^{93}Nb para a amostra de perovskite pura com velocidades de rotação e impulsos de radiofrequência de (a) 6 kHz e 0,7 μ s; (b) 14,5 kHz e 4 μ s; e (c) 14,5 kHz e 0,7 μ s.	136

- Figura 49:** Método de Rietveld: difractograma experimental e diferença entre o difractograma calculado e o experimental para as misturas (a) P^{*}+M+N-1.1, (b) P^{*}+M+N-2.2 e (c) P^{*}+M+N-3.3. 138
- Figura 50:** Representação de 9 células de perovskite e das respectivas ligações envolventes: Pb situado na posição 1a, a azul; (Mg, Nb) situado na posição 1b, a verde; e O situado na posição 3c, a vermelho (a) com e (b) sem exclusão das ligações que envolvem as moléculas de oxigénio. 141,142
- Figura 51:** Diagrama estereoscópico de uma célula de pirocloro (a); representação em perspectiva de uma malha de de pirocloro com Pb situado na posição 16c, a preto, (Mg,Nb) situado na posição 16d, a vermelho, e O' situado na posição 8a, a azul. Desenho apresenta Pb (0,0,0) no canto inferior esquerdo (b). 143
- Figura 52:** Representação em perspectiva de uma célula de perovskite (a); e de uma unidade de pirocloro (b). 144
- Figura 53:** Difractograma experimental de (a) perovskite e (b) pirocloro. 144
- Figura 54:** Representação das estruturas envolventes dos átomos de nióbio na perovskite (a) e no pirocloro (b). 145
- Figura 55:** Simulação do espectro da perovskite pura. 148
- Figura 56:** Representação esquemática da nanoestrutura do PMN mostrando regiões com ordenação 1:1 na posição B. Figura adaptada da referência 152. 148
- Figura 57:** Espectros de RMN de ⁹³Nb de uma amostra de columbite pura. 149
- Figura 58:** PbO preparado quimicamente: (a) fotografia obtida por M.E.V. do pó e (b) difractograma de raios X. 153
- Figura 59:** Nb₂O₃.xH₂O: (a) fotografia obtida por MEV do pó; (b) termograma e (c) espectro de infravermelho antes (i) e após calcinação (ii). 155
- Figura 60:** Termogramas de (a) (NH₄)₂C₂O₄.H₂O (amostra A1), (b) amostra A17 relativas à 1ª experiência e (c) amostra B12, relativa à 2ª experiência. 158
- Figura 61:** Espectros de infravermelho obtidos para as amostras (a) (NH₄)₂C₂O₄.H₂O (amostra A1), (b) amostra A17 relativas à 1ª experiência e (c) amostra B11, relativa à 2ª experiência. 161
- Figura 62:** Ilustração das vibrações activas existentes no grupo oxálico coordenado com o metal central, M. Figura adaptada da referência 156. 163
- Figura 63:** Diagrama estereoscópico da célula unitária (NH₄)₂C₂O₄.H₂O, mostrando o empacotamento das moléculas de (NH₄)₂C₂O₄ e de H₂O na célula unitária segundo z. 174
- Figura 64:** Estrutura molecular do complexo NbO(C₂O₄)₃³⁻. 178
- Figura 65:** Diagrama estereoscópico do complexo (NH₄)₃NbO(C₂O₄)₃.H₂O, mostrando o empacotamento das moléculas de (NH₄)₃NbO(C₂O₄)₃ e de H₂O na célula unitária. 178

Figura 66: Características do poliedro de coordenação, o valor dos comprimentos de ligação e ângulos de ligação foi retirados da tabela 77.	179
Figura 67: Esquema do forno tubular com um enrolamento de Cromel-Alumel ligado por meio de um termopar Cr-Al a um controlador 821 da Eurotherm.	184
Figura 68: Dispositivo experimental - esquema do forno tubular.	187
Figura 69: Esquema do forno de sinterização.	188
Figura 70: Reflexão dos raios X em dois planos de rede pertencentes à mesma família de índices. Figura adaptada da referência 165.	194
Figura 71: Esquema do goniômetro de geometria k do modelo CAD-4. Figura adaptada da referência 165.	197
Figura 72: Esquema do princípio do difractômetro “ θ/θ ”.	202
Figura 73: Esquema do princípio do difractômetro “ $\theta/2\theta$ ”.	202
Figura 74: Exemplo de difractogramas contendo as radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$.	205
Figura 75 : Difractograma de uma amostra com picos encobertos.	206
Figura 76: Rotação segundo o ângulo mágico: $\langle \theta_{12} \rangle = \langle \theta_{34} \rangle = 54,74^\circ$. Figura adaptada da referência 172.	211
Figura 77: Diferentes passos numa experiência de R.M.N. Figura adaptada da referência 150.	212
Figura 78: Magnetização de equilíbrio M_0 . Figura adaptada da referência 150.	213
Figura 79: Aplicação de transformadas de Fourier num espectro de R.M.N. Figura adaptada da referência 150.	214
Figura 80: Interferômetro de Michelson. Figura adaptada da referência 173.	215
Figura 81 : Radiações emitidas pela amostra. Figura adaptada da referência 174.	216
Figura 82 : Esquema da balança de mercúrio utilizada na medida de densidades.	218

Símbolos e abreviaturas

Símbolos

a_0	- parâmetro reticular da célula unitária cúbica
A	- área dos eléctrodos metálicos
B	- factor de temperatura isotrópico (Debye-Waller)
B_0	- campo magnético
C	- capacidade de um condensador plano
C'	- constante
C_c	- constante de Curie
C_d	- capacidade do condensador tipo disco
C_m	- capacidade do condensador multicamada
d	- distância entre os eléctrodos
d_{hkl}	- espaçamento existente entre os planos (hkl) adjacentes
E	- intensidade do campo
E_c	- campo coercivo
f	- frequência de medida
F_o	- factor de estrutura observado
F_c	- factor de estrutura calculado
$F(000)$	- número total de electrões na célula unitária
\bar{G}	- tamanho médio de grão
I	- número quântico de spin
$I(hkl)$	- intensidade das reflexões hkl
k	- constante de Boltzmann
n	- espessura das camadas activas do condensador de multicamada de espessura E
n	- grau de transição da fase difusa
N_o	- número de observações
N_v	- número de parâmetros refinados
P	- polarização
P_s	- polarização de saturação
P_r	- polarização remanescente
R, R_w	- factores de concordância
R_{wp}	- factor de fiabilidade
R_p	- factor de perfil
R_A	- raio iónico dos iões A
R_B	- raio iónico dos iões B
R_O	- raio iónico dos iões O^{2-}
S	- factor de escala
S	- parâmetro de ordem a longa distância
t	- factor de tolerância para a estrutura da perovesquite
t_{sint}	- tempo de sinterização
$tg\delta$	- factor de dissipação
$tg\delta_{máx}$	- perda dieléctrica máxima
T	- temperatura
T_c	- temperatura de Curie-Weiss (ou de transição)
T_d	- temperatura de nucleação
$T_{máx}$	- temperatura a que ocorre o máximo de permitividade de um ferroeléctrico relaxor (ou temperatura de transição)
T_{sint}	- temperatura de sinterização
T_t	- temperatura de transformação

z	- multiplicidade
α	- coeficiente de expansão térmica
χ_{A-B}	- diferença de electronegatividade entre o átomo A e o oxigénio
χ_{B-O}	- diferença de electronegatividade entre o átomo B e o oxigénio
δ_t	- difusidade
Δ_x	- variação da posição do átomo X relativamente à "posição ideal"
ϵ_0	- permitividade dieléctrica do vazio (ou inicial)
ϵ_r	- permitividade dieléctrica relativa do meio entre as placas
$\epsilon_{máx}$	- permitividade dieléctrica máxima
ϕ	- diâmetro
λ	- comprimento de onda da radiação incidente
θ	- ângulo entre o feixe incidente e os planos reticulares da família hkl
ρ_{exp}	- densidade experimental
ρ_{teo}	- densidade teórica

Abreviaturas

A.T.D.	- Análise Térmica Diferencial
A.T.G.	- Análise Termogravimétrica
B.E.T.	- Método Volumétrico de Adsorção de Gases
D.D.E.	- Dispersão Difusa Estática
D.R.X.	- Difracção de Raios X
E.D.S.	- Espectrómetro de Dispersão de Energias
E.P.M.A.	- Microanálise de Probabilidade Electrónica
E.S.	- Electrões Secundários
E.X.A.F.S.	- Espectroscopia de Raio X de Absorção de Estrutura Fina
F.T.I.R.	- Espectrometria de Infravermelho com Transformadas de Fourier
G.C.E.	- Gradiente de Campo Eléctrico
M.A.S.	- Rotação Segundo o Ângulo Mágico
M.E.T.	- Microscopia Electrónica de Transmissão
M.E.V.	- Microscopia Electrónica de Varrimento
M.I.T.	- Método de Indução por Plasma
O.E.M.	- Onda Electromagnética
R.M.N.	- Ressonância Magnética Nuclear
T.F.D.	- Transição da Fase Difusa
W.D.S.	- Espectrómetro de Dispersão de Comprimentos de Onda de Raios X

- de compostos

$Mg(OEt)_2$	- $Mg(OCH_2CH_3)_2$
$Nb(OEt)_5$	- $Nb(OCH_2CH_3)_5$
$Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O$	- $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$
BT	- $BaTiO_3$
CT	- $CaTiO_3$
KN	- $KNbO_3$
P_2N	- $Pb_2Nb_2O_7$
P_3N	- $Pb_3Nb_2O_8$
P_3N_2	- $Pb_3Nb_4O_{13}$
P_5N_2	- $Pb_5Nb_4O_{15}$
PT	- $PbTiO_3$

PZ	- PbZrO_3
ST	- SrTiO_3
BMN	- $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
BSN	- $\text{Ba}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$
PCN	- $\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PFN	- $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$
PIN	- $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$
PMN	- $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PiMN	- $\text{Pb}_{1.83}\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71}\text{O}_{6.39}$
PNN	- $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PSN	- $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$
PZN	- $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
PST	- $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$
PZT	- $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$
PFW	- $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$
PNW	- $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$
SMN	- $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
SSN	- $\text{Sr}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$
PMNZ	- $\text{Pb}(\text{Mg}_{(1-x)/3}\text{Nb}_{2(1-x)/3}\text{Zr}_x)\text{O}_3$

I. Introdução

A grande revolução dada na tecnologia dos componentes passivos dos circuitos eléctricos e electrónicos, em particular na área da miniaturização dos componentes, deve-se à descoberta, nos finais da década de 50, de materiais ferroeléctricos pertencentes à família das perovesquites complexas do tipo $\text{Pb}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$.

O grande interesse, quer tecnológico quer científico, suscitado por esta família de materiais deve-se aos elevados valores de permitividade dieléctrica, à capacidade de modelação das suas propriedades físicas a partir de alterações composicionais e ao comportamento difuso da transição de fase. As temperaturas baixas de sinterização utilizadas na sua preparação, possibilitam a utilização de ligas metálicas pouco dispendiosas para eléctrodos.

Com este trabalho pretendeu-se dar um contributo para esclarecer o processo da preparação e a estrutura de materiais ferroeléctricos relaxores do tipo $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN), que possuem valores de permitividade dieléctrica superiores a 10000. Aquele composto, é conhecido desde 1958 e as suas aplicações no fabrico de condensadores multicamada atribuíram-lhe grande relevância científica e tecnológica. Todavia se os níveis de produção daqueles condensadores multicamada são ainda muito baixos, isto deve-se, sobretudo, à falta de conhecimento dos factores que originam grande dispersão nos valores apresentados pelas suas propriedades dieléctricas. Estes factores encontram-se directamente associados ao processo cinético de formação da fase de perovesquite desejada e à eliminação de outras fases no material, as quais provocam a deterioração das propriedades dieléctricas.

Neste trabalho procurou-se investigar a influência que os métodos de preparação de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ podem ter na estabilização da fase perovesquite. Ensaaiaram-se diversos processos de síntese, dando especial atenção ao método convencional de mistura de óxidos e ao método da columbite. Este último envolve a preparação prévia de columbite, MgNb_2O_6 , a partir da pré-reação de óxido de magnésio e de óxido de nióbio, e a posterior reacção daquele composto com o óxido de chumbo. Para esclarecimento de questões relativas à obtenção de uma monofase de PMN foram desenvolvidos estudos experimentais com vista a um melhor conhecimento da sequência reaccional envolvida na formação de PMN e da influência da fase pirocloro

nas propriedades finais do composto. Procurou-se, assim investigar a influência que a variação dos parâmetros experimentais, nos métodos de calcinação, possam ter nas características físicas do composto sintetizado. Após estes estudos, que se revelaram importantes na optimização das propriedades finais destes materiais, tentou-se estabilizar e maximizar a fase de perovesquite por adição de excessos de MgO.

Dos métodos de calcinação utilizados nos estudos de síntese, aquele que permitiu a obtenção de valores próximos de 100% da fase de perovesquite, foi o método da columbite.

Para uma melhor compreensão das reacções de formação das fases de perovesquite e pirocloro foram realizados ensaios de D.R.X. em contínuo, durante o aquecimento de duas misturas de columbite e óxido de chumbo. Estes ensaios, em que se utilizam também A.T.D. possibilitaram, ainda, a avaliação da influência nociva da presença de óxido de nióbio livre nas propriedades do material.

Numa tentativa de contribuir para o conhecimento sobre este material e de compreender a relação íntima entre as propriedades cristalográficas e a constante dieléctrica do material, foram efectuados estudos estruturais de fases perovesquite e pirocloro em materiais cerâmicos preparados segundo o método convencional e da columbite. Foram realizadas análises de D.R.X. e de R.M.N., que permitiram constatar os diferentes tipos de ambientes químicos de Nb(V) existentes nas diferentes estruturas formadas. Estudos de caracterização eléctrica possibilitaram a compreensão do efeito da presença da fase de pirocloro na degradação das propriedades dieléctricas finais destes cerâmicos.

Dada a grande dificuldade encontrada na obtenção de PMN a partir de métodos de síntese clássicos, utilizando óxidos precursores, procurou-se ainda desenvolver alguns aspectos de química de preparação de óxidos e de precursores moleculares de PMN.

Assim, ensaiou-se a preparação de óxidos por precipitação directa a partir de uma solução, a qual origina, normalmente, produtos aglomerados. A obtenção de pós aglomerados não constituiu, nesta situação, problema de maior. Na verdade, pretendia-se avaliar o grau de reactividade do composto final e analisar as características morfológicas dos pós em termos de forma e tamanho de grão, o que foi possível fazer, independentemente do estado de aglomeração dos pós obtidos.

A química do nióbio (V) em soluções aquosas é muito complexa. Isto deve-se à existência de um grande número de espécies iónicas diferentes e à dificuldade de dispor de métodos que distingam as diferentes espécies formadas. Porém, se for possível isolar

e caracterizar adequadamente sólidos formadas a partir destas espécies estes complexos podem ser usados como precursores na preparação de PMN e materiais afins.

Neste trabalho procurou-se estudar o modo de controlar a química de obtenção de um complexo oxálico de Nb(V), o oxotrioxalatoníobato de amónio. Assim, escolheram-se, em primeiro lugar, as melhores condições químicas para a sua obtenção, dando atenção especial ao pH, à concentração do ácido oxálico e à concentração de nióbio. Procurou-se, ainda, caracterizar os compostos obtidos procedendo-se ao estudo cristalográfico do complexo oxotrioxalatoníobato de amónio e do composto de oxalato de amónio.

II. Materiais Cerâmicos Ferroelétricos para Condensadores

1. Introdução

Desde há cinco décadas que os condensadores mais vulgarmente utilizados na indústria electrónica são os condensadores electrolíticos de alumínio e tântalo, de grandes dimensões. No entanto, a crescente necessidade de miniaturização dos circuitos electrónicos impôs a diminuição das dimensões dos componentes, sem alteração ou mesmo com aperfeiçoamento das suas características, ou seja, possibilitando a redução do consumo eléctrico e o aumento da fiabilidade. Estas necessidades tecnológicas e, sobretudo a referida miniaturização dos circuitos, levaram a uma progressiva substituição dos condensadores electrolíticos pelos condensadores cerâmicos, constituídos por material dieléctrico de elevada permitividade. Foi então possível a obtenção de valores de permitividade dieléctrica relativa da ordem de 100000 nos condensadores cerâmicos de camada barreira (constituído por regiões semicondutoras envolvidas por camadas isoladoras muito finas), o que tem sido fundamental para a redução do tamanho dos condensadores.

No princípio do século XIX, Faraday¹ observou que a capacidade de um condensador plano, C , depende, além da sua geometria, das características eléctricas do meio entre eléctrodos e é matematicamente expressa pela equação [1].

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad [1]$$

em que ϵ_0 é a permitividade dieléctrica do vazio, ϵ_r a permitividade dieléctrica relativa do meio entre as placas, A a área dos eléctrodos metálicos e d a distância entre os eléctrodos.

Se se pretende um condensador de elevada capacidade e reduzidas dimensões, de acordo com a equação [1] temos duas soluções possíveis:

- a *redução da espessura do dieléctrico*, que se pode considerar crítica abaixo duma dada espessura, tornando-se impossível o seu manuseamento;
- a *utilização de meios dieléctricos de elevada permitividade*, apresenta uma solução mais viável.

Uma alternativa aos condensadores electrolíticos deu-se com o aparecimento dos condensadores cerâmicos multicamada. Constituídos por camadas (20 a 60 camadas) muito finas (10 a 30 μm) de um cerâmico (dielétrico de elevada permitividade dielétrica), dispostas alternadamente com eléctrodos metálicos, estes dispositivos são associações miniaturizadas de condensadores em paralelo, o que permite a obtenção de capacidades muito elevadas.

Os materiais cerâmicos utilizados tradicionalmente na fabricação de condensadores cerâmicos de multicamada são baseados, fundamentalmente, em titanatos de metais alcalino-terrosos (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Porém, a sua produção industrial não é de modo algum significativa e este facto deve-se a limitações de ordem tecnológica, relacionadas com a ausência de uma técnica de fabrico simples e reproduzível, bem como à necessidade de utilizar temperaturas de sinterização elevadas ($>1300^\circ\text{C}$). Estas altas temperaturas de sinterização limitam a escolha dos materiais metálicos utilizados para eléctrodos internos a metais constituídos por metais nobres, como o paládio e a platina, dado que na sua preparação o cerâmico é sinterizado conjuntamente com o eléctrodo. O preço elevado e instável dos materiais preciosos torna a sua utilização dispendiosa e pode constituir 50 a 60% do custo total do condensador². Portanto, o fabrico de condensadores cerâmicos multicamada, baseados exclusivamente em BaTiO_3 , com espessuras próximas de 10 μm , tornou-se economicamente inviável. Este tipo de condensadores, são, no entanto, ainda fabricados nos E.U.A.

Os custos elevados de manufactura e a necessidade crescente de miniaturização dos circuitos electrónicos levaram a que os condensadores cerâmicos multicamada sofressem grande evolução, desde há 30 anos. Actualmente a investigação sobre estes dispositivos tem como finalidade por um lado, a redução de custos dos componentes a utilizar e por outro lado, aumentar a capacidade volúmica.

(a) Redução dos custos de produção

Vários foram os métodos utilizados para reduzir os custos dos materiais a utilizar como eléctrodos internos. A revisão feita sobre alguns destes métodos em 1975 por Buessem e Prokopowicz³ mostra algumas possibilidades em reduzir o custo dos eléctrodos.

Um das vias possíveis para a redução dos custos de produção consiste na adição de compostos que originem fases com baixo ponto de fusão, a fim de fazer baixar a temperatura de sinterização do dielétrico cerâmico, de forma a permitir o uso de ligas metálicas à base de prata como eléctrodo interno (70% Ag - 30% Pd)⁴. São utilizados materiais fundentes como: fluoreto de lítio, óxido de boro, óxido de cobre, germanato de

chumbo, silicato de cádmio, misturas de óxidos de cádmio e bismuto e vidro de borossilicato contendo óxidos pesados (PbO , BaO , Bi_2O_3 e ZnO)⁵. A grande desvantagem da utilização desta solução deve-se ao significativo decréscimo da permissividade dielétrica do cerâmico, que é uma consequência directa da baixa permissividade dielétrica do fundente, do vidro⁵ ou de compostos resultantes da reacção do cerâmico e a fase de baixo ponto de fusão adicionada^{5,6};

A utilização de metais não nobres como o níquel, o cobre e o ferro, de baixo preço, constituiu uma solução aliciante a ser estudada^{7,8,9}. Porém, a necessidade de uma atmosfera redutora durante sinterização para impedir a oxidação do eléctrodo metálico, levou a um significativo decréscimo da resistividade dos cerâmicos de titanatos devido ao aparecimento de lacunas de oxigénio. Estudos efectuados pela primeira vez numa companhia Americana (Capacitor Company) nos finais dos anos 70, permitiram detectar sérios problemas do ponto de vista fabril, devido à difícil e dispendiosa utilização da atmosfera redutora e da sua própria qualidade, o que condicionou grandemente a sua produção³.

Uma interessante alternativa para resolver o problema consiste na utilização de um processo de inserção do eléctrodo, por impregnação de um metal não precioso (por exemplo o chumbo fundido) nas camadas porosas do cerâmico, previamente sinterizado. Este processo é utilizado na Corning Glass Works para a produção de condensadores cerâmicos de multicamada^{7,10}, embora a falta de reproductibilidade e a sua complexidade industrial tenham sido grandes condicionantes na sua utilização.

Os principais materiais utilizados como eléctrodos de condensadores multicamada e algumas das suas características encontram-se sumariadas na tabela 1.

Tabela 1: Propriedades e custos relativos de metais utilizados como eléctrodos internos de condensadores multicamada. Tabela adaptada da referência 10.

METAL	PONTO DE FUSÃO (°C)	RESISTIVIDADE ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	PREÇO/ g (unidades arbitrárias)
Pt	1772	9,81	3000
Pd	1554	9,77	750
Ag70/Pd30	1220	15,0	250
Ag	961	1,49	30
Ni	1455	6,14	0,8
Cu	1083	1,55	0,3
Pb	327	19,20	0,1

(b) Melhoria da capacidade volumica.

Vários têm sido os esforços efectuados para satisfazer as exigências impostas pelas novas tecnologias na obtenção de condensadores com uma baixa espessura da camada dieléctrica e elevada permitividade dieléctrica.

Uma forma de ultrapassar as limitações impostas pela pequena capacidade volumica da camada do dieléctrico encontra-se relacionada com a diminuição da sua espessura. O tamanho de grão (5 a 10 μm) de cerâmicos de BaTiO_3 , produzidos por reacções no estado sólido entre os precursores, dificulta a obtenção de camadas finas de cerâmicos, inferiores a 20 μm e de valores apropriados de tensão de ruptura do dieléctrico. Verificou-se ainda que a diminuição da espessura das camadas levou à degradação das propriedades dos dieléctricos.

Uma outra solução, recentemente adoptada e ainda em estudo, consiste na utilização de materiais cerâmicos com permitividades dieléctricas invulgarmente elevadas, pertencentes à família de materiais com estrutura cristalina do tipo perovskite e de fórmula química geral $\text{Pb}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$, onde B' e B'' representam o catião de valência baixa e elevada, respectivamente. Estes materiais parecem ter um grande potencial de utilização, pois necessitam de uma baixa temperatura de sinterização ($<1000^\circ\text{C}$) e possuem uma elevada permitividade dieléctrica (>30000). Estudos de propriedades dieléctricas revelaram ainda que estes materiais exibem uma transição de fase difusa, do estado ferroelétrico a paraelétrico - correspondente a uma curva de variação de permitividade em função da temperatura, com um máximo de permitividade que ocorre ao longo de um dado intervalo de temperatura. Esta interessante característica permite a obtenção de pequenas variações da capacidade com a temperatura, a partir de alteração da composição da solução sólida, tornando estes materiais promissores para o fabrico de condensadores multicamada. Uma das primeiras companhias japonesas a fabricar condensadores de multicamada utilizando PFN-PFW-PZN como material dieléctrico e ligas de 85% Ag-15% Pd como eléctrodos foi a Nippon Electric Company³.

A grande limitação verificada nestes novos condensadores deve-se à ausência de uma técnica de fabrico simples e reproductível. Durante a síntese destes materiais ocorre a formação, para além, da fase de perovskite, de uma fase do tipo do pirocloro que, possuindo permitividade baixa, provoca a deterioração das características dieléctricas dos materiais em que se forma. A transformação da fase pirocloro em perovskite, embora possível, é por vezes difícil, sendo necessárias repetidas calcinações a temperaturas elevadas ($>900^\circ\text{C}$) e por longos períodos de tempo.

A melhoria da capacidade volumica do material pode também ser conseguida a partir de uma maior exigência nas características do pó cerâmico utilizado (pureza,

granulometria), o que implicaria a utilização de uma via química para a sua preparação e o seu posterior processamento.

Em resumo, podemos dizer que apesar destas condicionantes as potencialidades apresentadas por esta nova família de materiais torna-os importantes candidatos a utilizar no fabrico de condensadores multicamada, devido às suas características dieléctricas e à sua temperatura de sinterização reduzida, podendo ser utilizados como substitutos das composições tradicionais, desde que se torne possível a sistematização da suas técnicas de preparação. Na Tabela 2 apresentam-se algumas das mais recentes composições patenteadas para esta aplicação

Tabela 2: Materiais dieléctricos da família de PMN para aplicação em condensadores.

Material	Temperatura de sinterização (°C)	Permitividade relativa	Fabricante e Patentes	Referência
† PMN-PT	1050-1100	20000-28000	TDK	11
PMN-PFN	---	---		12
‡ PMN-PT+ fluxo de PbO	---	---	TAM, Ceramics Inc.	11
† PMN-PT-PNW	1000-1050	21000	Matsushita	11
† PMN-PZN-PFW	850-1000	7000	Matsushita	11
PMN-PZN-PFN	---	---		13
† PMN-PZN-BT	1000	7100-11700	Marucon	11
PMN-PZN-PT	---	---		14
PMN-PFN-PT	---	---	Standard Telephone Lab	15,16
† PMN-PFN + fluxo de PGe	---	---	Union Carbine, Co	17
PMN-PFW-PT	---	---	Matsushita Co.	18
† PMN-CT-PNW	950-1050	---	Matsushita	11

† Condensadores de multicamada. ‡ Pó comercial.

2. Condensadores cerâmicos multicamada e suas aplicações

A função básica de um condensador cerâmico é armazenar energia. No entanto, as suas aplicações são mais vastas, dado que pode também funcionar como elemento de desfasamento, filtragem e divisor de frequência.

As propriedades dos condensadores que determinam detalhadamente como é feito o armazenamento de energia são:

- permitividade dieléctrica, que permite a determinação da resposta dos mecanismos de polarização dieléctrica a um dado campo eléctrico;
- factor de dissipação ou perdas, que determina a qualidade dos processos de polarização;

- resistência isolante, que mede o bloqueio de corrente directa (c.d.);
- dependência com a temperatura, frequência e força do campo eléctrico dos parâmetros anteriores.

Nos sistemas electrónicos podem-se encontrar condensadores cerâmicos de vários tipos, (figura 1):

1. Como componente serigrafado por deposição de uma barbotina dieléctrica sobre um substrato (geralmente Al_2O_3) formando parte integrante do circuito híbrido, (figura 1a);

2. Como componente directo sobre um circuito impresso em forma de disco ou multicamada com conexões externas (figura 1b), ou sobre um circuito híbrido em forma de condensador de multicamada, como um circuito integrado (figura 1c).

Os materiais dieléctricos para condensadores cerâmicos com componente serigrafado necessitam de temperaturas de sinterização da ordem de 1300°C , embora, a temperatura de calcinação das barbotinas cerâmicas depositadas nos circuitos híbridos seja da ordem dos $850\text{-}900^\circ\text{C}$. Devido à temperatura de fusão dos eléctrodos é necessário adicionar algum fundente ao material dieléctrico para ajustar a temperatura de sinterização à da barbotina, o que origina uma diminuição considerável da permitividade dieléctrica do condensador (200-2000). Dado que a espessura das camadas serigrafadas é da ordem das centenas de micra, os valores da capacidade não ultrapassam algumas centenas de pF/mm^2 .

No segundo caso existem dois tipos de condensadores: (a) os de tipo disco que se fabricam por prensagem do pó dieléctrico granulado, seguido de sinterização e posterior deposição dos eléctrodos, e (b) os de tipo multicamadas, que são constituídos por uma sucessão de camadas dieléctricas e metálicas unidas umas às outras, alternadamente e aos extremos do condensador, de maneira a que no final se obtenha um conjunto de condensadores de pequena espessura ($\approx 20 \mu\text{m}$) em paralelo.

Assim, se se considerar um condensador tipo disco definido pelo volume activo de uma multicamada, obtém-se a relação dada pela equação [2]²⁰.

$$C_m = n^2 \times C_d \quad [2]$$

onde

C_m - é a capacidade do condensador de multicamada;

C_d - é a capacidade do condensador tipo disco;

n - espessura das camadas activas do condensador de multicamada de espessura E .

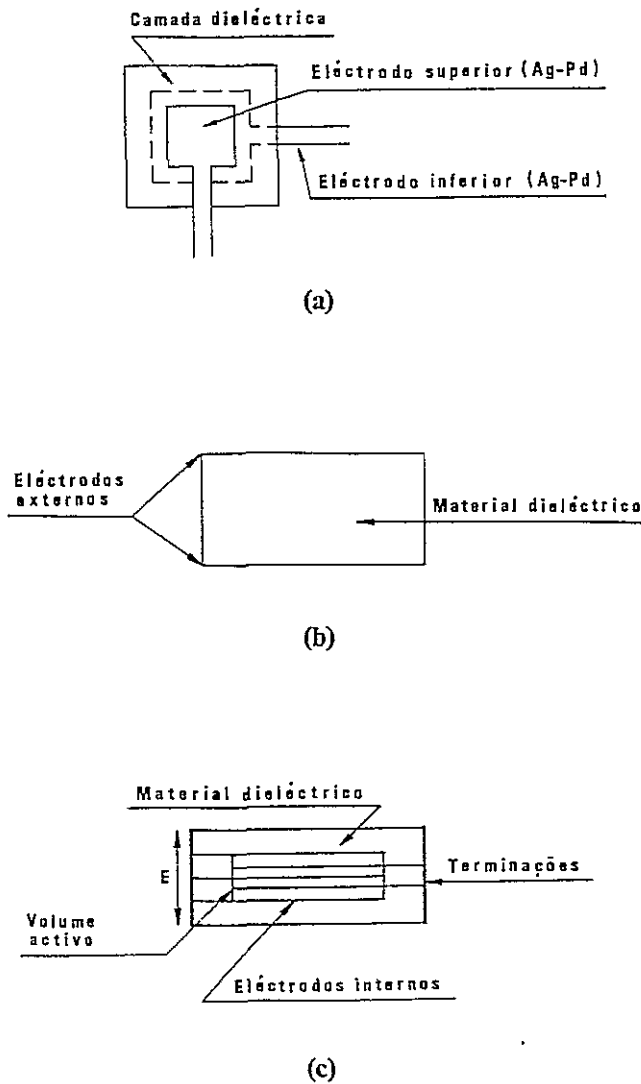


Figura 1: Tipos de condensadores cerâmicos. (a) condensador serigrafado, (b) condensador tipo disco e (c) condensador multicamada. Figura adaptada da referência 19.

Foi devido ao aparecimento de condensadores do tipo disco, que se conseguiu obter um condensador cerâmico de multicamada com capacidade volumétrica elevada (por exemplo, $0,1\mu\text{F}/\text{mm}^3$) e reduzidas dimensões, permitindo assim uma grande miniaturização dos circuitos electrónicos¹⁹.

Os condensadores representam, no consumo de componentes passivos, o terceiro maior negócio em todo o mundo ocidental. Nos últimos anos, verificou-se uma crescente necessidade na obtenção de condensadores homogêneos do ponto de vista das suas características de funcionamento, qualidade, métodos experimentais e densidade de compactação com os componentes activos aos quais se encontram associados, permitindo a possível utilização dentro dos semicondutores "empacotados" como elementos de

desconexão ou/e em outro tipo de empacotamento. Por esse motivo os circuitos integrados (chips) têm vindo a deter uma grande porção do mercado dos condensadores cerâmicos, pois possibilitam um alto nível de integração nos circuitos electrónicos. Os condensadores cerâmicos representam neste momento 39% do mercado global de consumo de condensadores e prevê-se que este aumente 18% anualmente, aumento que será superior ao conseguido pelo restante tipo de condensadores, que será de 7,7%²¹.

No mercado dos cerâmicos avançados, segundo o I.R.D. (International Resource and Development Inc.), a soma dos componentes electrónicos/magnéticos constitui cerca de 88% do total dos componentes avançados, constituindo 0,03% da produção nacional nos E.U.A.

3. Estruturas Cristalinas da Perovskite e do Pirocloro

As propriedades de materiais encontram-se intimamente ligadas à sua estrutura cristalina. Para além de factores como a composição química há também que considerar o modo como as espécies químicas se encontram dispostas no espaço tridimensional.

Os compostos do tipo $Pb(B'_{1-x}B''_x)O_3$ cristalizam em forma de estruturas do tipo da perovskite, mas geralmente esta fase é acompanhada da formação de fases com estruturas do tipo do pirocloro.

3.1. Estrutura Cristalina do Tipo da Perovskite

A maioria dos óxidos de fórmula geral ABO_3 apresenta a estrutura do mineral $CaTiO_3$. Esta pode ser descrita por uma célula de simetria cúbica e de parâmetro reticular $a_0 \approx 4\text{Å}$.

Em termos de arranjo interno estrutural, a perovskite pode ser representada por uma estrutura simples, figura 2, como um empacotamento:

(i) cúbico fechado constituído pelos aniões e pelos catiões A, situando-se os catiões B, de menor raio iónico, em interstícios octaédricos (figura 2a);

(ii) hexagonal fechado, constituído por grupos octaédricos BO_6 que partilham todos os vértices, deixando disponíveis grandes interstícios onde se situam os catiões A (figura 2b).

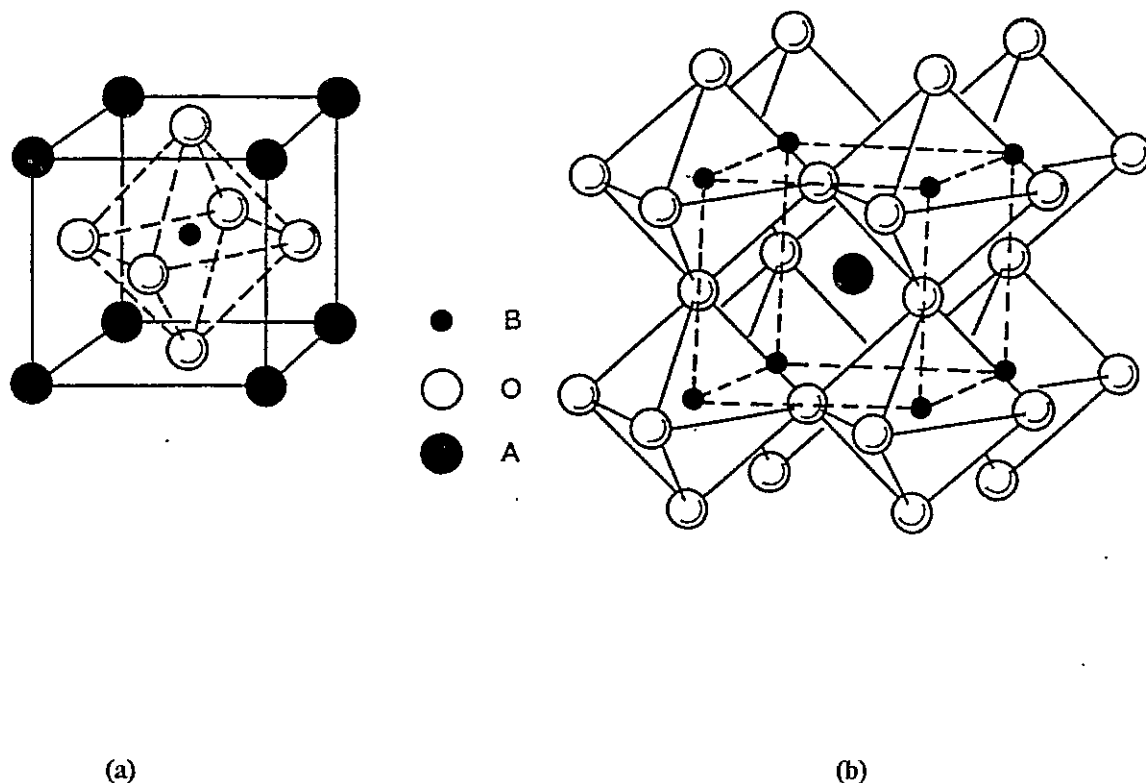


Figura 2: Estrutura ideal do tipo da perovskite para célula unitária com a origem das coordenadas situada no (a) ião A, e (b) ião B. Figura adaptada da referência 22.

A estrutura "ideal" da perovskite é cúbica; cada ião A encontra-se rodeado por 12 aniões O^{2-} e cada ião B por 6 aniões O^{2-} . Porém, este tipo de estrutura pode sofrer distorções a partir da estrutura cúbica ideal, dando origem a uma vasta gama de simetrias, tais como, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica e monoclínica²⁶. A adoção de uma estrutura com determinado tipo de simetria é determinada, essencialmente, pela natureza das ligações catião-anião e pelos raios iónicos relativos dos catiões.

Trabalhos publicados⁷ mostram que a perovskite apresenta uma estrutura cúbica, à temperatura ambiente, com um parâmetro de rede $a_0 \approx 4,04 \text{ \AA}$ ^{23,24} e um grupo espacial dado por $Pm\bar{3}m$ (nº 221 das Tabelas Internacionais²⁵), ($Z=0,5$). As posições cristalográficas ocupadas correspondem no caso dos catiões Pb a 1a, nos catiões Mg/Nb a 1b, e nos oxigénios a 3c (Tabela 3). Nesta tabela, escolheu-se, como a maior parte dos autores, a origem no centro de inversão em $m\bar{3}m$ (posição 1a)²²⁻²⁴.

Tabela 3: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo Pm3m nº221).

Ião	Localização	Simetria da posição	Coordenação
1 Pb	1a	$\bar{m}3m$ (O_h)	(0; 0; 0)
1 Nb	1b	$\bar{m}3m$ (O_h)	(1/2;1/2;1/2)
1 Mg	1b	$\bar{m}3m$ (O_h)	(1/2;1/2;1/2)
3 O	3c	m (C_s)	(0;1/2;1/2) (1/2;0;1/2) (1/2;1/2;0)

Numa tentativa de compreender melhor a estabilidade da fase de perovesquite a partir das distorções verificadas nas redes cristalinas, Goldschmidt²⁷ definiu um factor de tolerância *t* (equação [3]) que permitiu o estabelecimento dos limites possíveis para a existência da estrutura cristalina ideal, *t*=1.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad [3]$$

em que R_A , R_B e R_O são respectivamente os raios iónicos dos iões A para o número de coordenação 12, B para o número de coordenação 6 e O^{2-} . No entanto, segundo Shrou²⁸ a estrutura da perovesquite é estável para valores de *t* compreendidos entre 0,85 e 1,05. Satisfazem estes requisitos todos os membros da família das perovesquites que apresentem a valência dos iões A compreendidas entre +1 e +3 e dos iões B compreendidas entre +3 e +5.

As distorções verificadas na família das perovesquites, relativamente à estrutura ideal, são essencialmente impostas pelos raios iónicos dos catiões e pelas ligações catião-anião. Assim, valores de:

(i) $t < 0,90$ denotam a insuficiência existente no raio iónico de A para preencher os interstícios octaédricos. Experimentalmente, verifica-se uma distorção da célula cúbica induzida pela inclinação dos octaedros BO_6 , de forma a otimizar as ligações A-O, dando origem a uma célula unitária de simetria ortorrômbica;

(ii) $0,90 < t < 0,97$ a distorção favorece a estrutura romboédrica;

(iii) $t > 0,98$ verifica-se a existência de um raio iónico de A demasiado grande, de tal modo que a sua acomodação nos interstícios octaédricos leva a uma deslocação forçada ao longo de um dos eixos da rede cúbica, obtendo-se uma estrutura tetragonal.

Um dos compostos relaxor ferroelétrico mais estudado é o $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN)²⁹⁻³⁹ devido às suas excelentes propriedades dielétricas. A sua elevada constante

dielétrica²⁹⁻³², a transição da fase difusa e os coeficientes de tensão electroestrictiva elevados³⁰ tornaram-no um composto de baixo custo de grande potencial para utilizar nos condensadores de multicamada, nos actuadores electroestrictivos^{30,33-37} e nos materiais electroópticos³⁸. Em forma de camadas finas, pode também ser utilizado na microelectrónica em elementos de memória ferroelétrica de acesso aleatório (F.R.A.M.), elementos de memórias dinâmicas de acesso aleatório (D.R.A.M.) e em condensadores integrados³⁹.

Dada a importância das informações relativas à estrutura deste composto e porque o estudo de preparação de PMN faz parte do objectivo deste trabalho, a alusão à informação já publicada será feita ao longo deste capítulo.

À temperatura ambiente o PMN apresenta uma nanoestrutura não homogénea (i) com nanodomínios ($\approx 30 \text{ \AA}$), onde os catiões Nb^{5+} e Mg^{2+} apresentam uma ordenação 1:1 (observável por difracção de electrões e por alta resolução das imagens de microscopia electrónica de transmissão, M.E.T.) e (ii) nanodomínios polares locais ($\ll 100 \text{ \AA}$), cuja nucleação começa a $\approx 600 \text{ K}$ sendo identificável pelo alargamento verificado nas bases de algumas das linhas do difractograma de neutrões e de raios X, D.R.X. (sensível a ordens de longa distância, dando apenas uma ideia sobre a estrutura do composto)⁴⁰ e por espectroscopia de Raman (permitindo a detecção da variação de frequência das ligações polares Nb-O)⁴¹.

Estudos efectuados por Bonneau *et al.*^{24,40}, sobre a estrutura do PMN, a partir do refinamento estrutural por análise de difracção de raios X (DRX) de pós calculado pelo método de Rietveld e da difracção de neutrões, possibilitaram o cálculo da variação de posição dos átomos de oxigénio. Estes resultados permitiram-lhes verificar a existência de posições atómicas desordenadas na fase PMN à temperatura ambiente. No entanto, devido às posições desordenadas dos átomos e ao limite do número de reflexões, a colocação atómica e os factores de temperatura B não podem ser refinados simultaneamente. Os valores de B utilizados são dados por perovesquites semelhantes a PMN que se encontram na literatura, tais como, PT e BT^{23,42} e só a amplitude e variação da direcção atómica é refinada. Os resultados obtidos por Bonneau *et al.*^{24,40} possibilitam uma boa visualização a nível estrutural do composto.

Estudos efectuados por Verbaere⁴² sobre difracção de raios X num cristal único de PMN permitiram completar os resultados anteriores^{24,40}, especialmente no que se refere às posições locais desordenadas e aos factores de temperatura isotrópicos dos átomos Pb e O (Tabela 4). Embora as variações atómicas Nb/Mg não possam ser determinadas com exactidão, pois há poucas e fortes correlações com os factores de temperatura $B_{\text{Nb/Mg}}$ (é necessário uma análise por espectroscopia de raios X de absorção de estrutura fina (E.X.A.F.S.) para determinação exacta do ambiente local de Nb/Mg).

Tabela 4: Resultados do refinamento total de um monocristal de PMN. Tabela adaptada da referência 42.

Nº de reflexões : 57				R = 0,0368	
Nº de parâmetros : 8				R _w = 0,0378	
Átomos	x	y	z	B (Å ²)	Δ(Å)*
Pb	0,027(1)	0,027	0,0697(5)	0,91(5)	0,322(6)
Nb	0,523(2)	1/2	1/2	0,40	0,093(8)
Mg	0,523(2)	1/2	1/2	0,65	0,093(8)
O	0,540(5)	1/2	0	1,0(2)	0,16(2)

* variação relativamente à "posição ideal".

A figura 3 representa um modelo da estrutura desordenada do PMN à temperatura ambiente em que se apresentam de uma maneira exagerada as variações atômicas correspondentes às encontradas por Itoh *et al.*⁴⁰. Os estudos cristalográficos, mencionados anteriormente, permitiram concluir que o modelo estrutural apresenta as características seguintes:

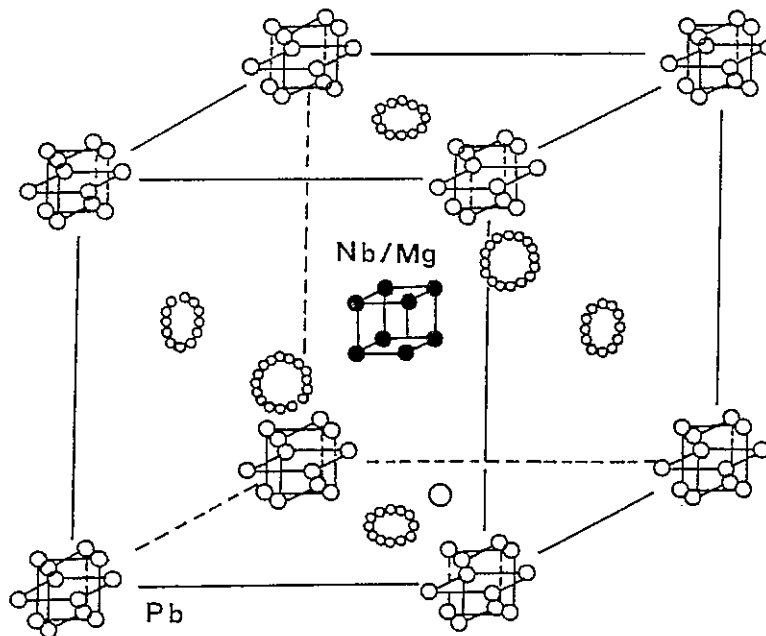


Figura 3: Estrutura desordenada do PMN na fase de simetria cúbica à temperatura ambiente. Figura adaptada da referência 40.

- 12 ligações Pb-O têm comprimentos de ligação que variam entre 2,47 e 3,26 Å; estes possuem a mesma ordem de grandeza dos calculados para os compostos semelhantes, para o PbTiO₃ cujos comprimentos de ligação variam de 2,52 a 3,22 Å⁴¹. Verificou-se, no entanto, que estes átomos sofrem uma variação de $\Delta_{Pb} \approx 0,33 \text{ \AA}$ relativamente à posição "ideal", 1a, ao longo de oito direcções [111] e/ou doze direcções [110];

- os átomos de O sofrem uma variação de $\Delta_O \approx 0,16 \text{ \AA}$ relativamente à posição "ideal", 3c, e encontram-se isotropicamente distribuídos em dois anéis paralelos de 0,35 Å de diâmetro localizados a 0,07 Å de cada face do cubo;

- os átomos de Nb/Mg sofrem uma variação de $\Delta_{Nb/Mg} \approx 0,10 \text{ \AA}$ ao longo das direcções [111] ou [110] ou [100], isto é, uma variação quase isotrópica da posição "ideal", 1b. Aqui verificaram-se certas dificuldades que se devem ao facto do comportamento de Nb e Mg não poder ser distinguido, pois Mg é um átomo leve e uma célula unitária contém apenas 1/3 de átomos de Mg, muito diferente dos 2/3 contidos pelo Nb (Tabela 5). Porém, sabe-se que os comprimentos de ligação Nb-O situam-se entre 1,94 e 2,12 Å, valores que apresentam a mesma ordem de grandeza dos calculados para outras perovskites⁴³.

Tabela 5: Tipo e número de ligações B-O no PMN para uma distribuição estatística e para a máxima ordem de 1:1 (Nb:Mg) na posição B da perovskite. Tabela adaptada da referência 41.

Distribuição dos átomos	Tipos de octaédros BO ₆	Número de ligações B-O-B		
		Nb-O-Mg	Nb-O-Nb	Mg-O-Mg
Mg/Nb na posição estatística		8/3	8/3	8/3
ordem máxima 1:1(Nb:Mg)		12/3	6/3	0

Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por espectrometria de Raman⁴¹ e E.X.A.F.S.⁴² O espectro de Raman mostra a existência de uma banda bastante larga a 600-500 cm⁻¹ com 2 máximos a 570 e 510 cm⁻¹ (devido às ligações polares Nb-O), revelando a presença de catiões não centrados de Nb nos seus octaedros de oxigénio ⁴¹. O espectro de E.X.A.F.S. no nióbio mostra a existência de 2 núcleos de

átomos de oxigénio⁴², dando desta maneira uma maior importância à variação de Nb dentro do octaedro de oxigénio que é suposto ser bem rígido⁴³. Porém, o espectro de chumbo não apresenta praticamente sinal, o que está de acordo com as importantes distâncias de dispersão do Pb-O, Pb-Nb e Pb-Pb.

3.1.1. Estrutura a alta temperatura

Estudos estruturais efectuados em cerâmicos de PMN permitiram concluir que a alta temperatura, a estrutura cúbica apresenta importantes variações atómicas à volta das posições especiais da estrutura da perovskite ideal ABO_3 .

Bonneau *et al.*^{24,40} em trabalhos publicados sobre a difracção de raios X entre 297 e 1023 K verificaram um aumento exponencial do parâmetro da rede da célula unitária, desde $a_0 \approx 4,04\text{Å}$ a 297 K até $a_0 \approx 4,07\text{Å}$, a alta temperatura (900 K). Além disso, os resultados obtidos do refinamento estrutural mostram que, à medida que a temperatura aumenta, diminuem as variações atómicas, figura 4.

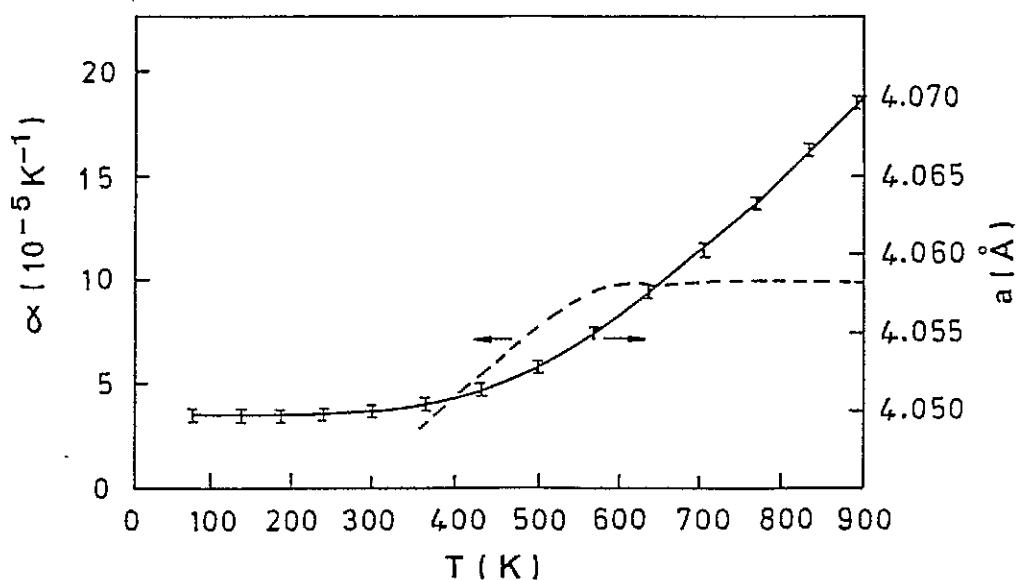


Figura 4: Evolução do parâmetro unitário da célula a_0 (Å) e do coeficiente de expansão térmica α (K^{-1}) com a temperatura. Figura adaptada da referência 40.

A análise da figura anterior permite verificar que, acima de 600 K, os átomos de Nb encontram-se situados na sua posição cristalográfica de equilíbrio, o que pode estar relacionado com a temperatura onde o coeficiente de expansão térmica, α , se torna constante, encontrando-se assim de acordo com os resultados obtidos por Burns *et al.*⁴⁴

Os estudos realizados por estes últimos autores, acima da temperatura de Curie, entre 300 e 600 K, permitiram-lhes observar uma variação do índice de refração do composto com a temperatura. Estes desvios surgem a partir de certas regiões polarizadas orientadas aleatoriamente, dando origem a um momento dipolar por unidade de célula, conhecido por polarização cristalina. Burns *et al.*⁴⁴ confirmaram ainda, a existência, entre 300 e 600K, de células ferroelétricas junto da fase paraelétrica, que podem nuclear a temperaturas inferiores a 600 K (T_d). Porém, como o tamanho e extensão de nucleação é muito pequeno torna-se impossível a sua detecção a partir das linhas do seu difractograma de raios X. A estrutura cúbica é obtida quando os átomos de Pb se encontram situados na sua posição de equilíbrio a 900 K. Estes resultados estão de acordo com o desaparecimento verificado de todos os picos resultantes do alongamento da ligação Pb-O no espectro de Raman a esta temperatura²⁴.

3.1.2. Estrutura a baixa temperatura

Quando se diminui a temperatura de 300 a 5 K não se observam quaisquer desdobramentos nas linhas do difractograma de raios X ou de neutrões^{40,45} indicando que a deformação sofrida pela estrutura foi muito pequena permanecendo a sua estrutura média cúbica. A variação do parâmetro unitário da célula a_0 , abaixo do ponto de Curie (~266 K), figura 4, é muito pequena. Porém, a diminuição da temperatura dá origem ao aparecimento no difractograma de linhas quase inexistentes a altas temperaturas, (320), (322)-(410), (331), (421), em forma de picos largos e pouco intensos e podendo ser confundida com o fundo contínuo de certos picos da espectro de raios X, figura 5.

Para uma melhor visualização de todos os possíveis fenómenos envolvidos na estrutura do PMN a baixas temperaturas, Mathan *et al.*⁴⁵, a partir da utilização do método de Rietveld, calcularam a estrutura de um composto de PMN a 5K. A existência de picos largos e pouco intensos na base de certos picos dos difractogramas de raios X e de neutrões são interpretados como uma dispersão difusa, que diminui com o aumento da temperatura, conhecida por dispersão difusa estática (D.D.E.), originando uma variação atômica que leva à obtenção de uma estrutura polar localizada (é apenas esta a variação relativamente à simetria cúbica). O modelo estrutural proposto é então constituído por uma ordem de longa distância, com uma simetria média cúbica e uma ordem de curta distância, devido às variações atômicas ao longo da direcção [111] do cubo que levam à formação de nanoregiões polares de simetria romboédrica, figura 6. Estas regiões são constituídas por nanodomínios polares ordenados de $\sim 100\text{\AA}$ imersos numa matriz desordenada não polar.

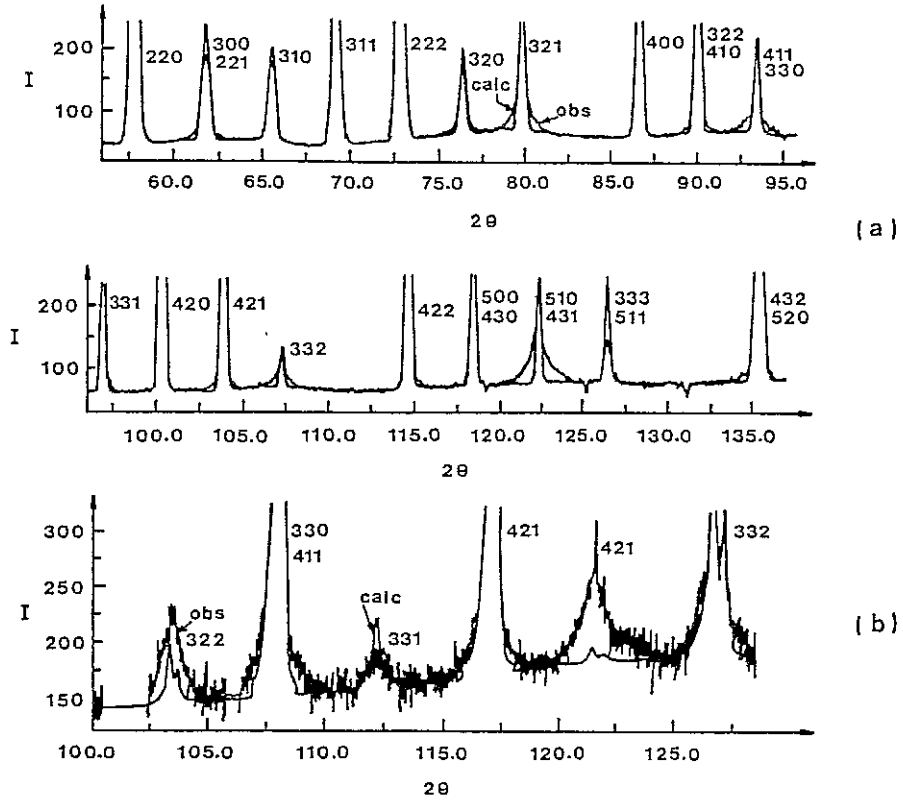


Figura 5: Difractograma experimental e calculado (a) de raios X e (b) de neutrões do PMN a 5 K com refinamento estrutural. Figura adaptada da referência 45.

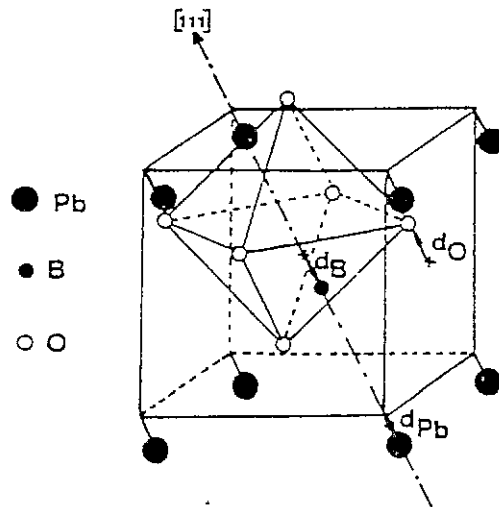


Figura 6: Estrutura romboédrica local das nanoregiões polares existentes a 5 K. Figura adaptada da referência 45.

Resultados idênticos foram obtidos por difracção de raios X de pós²³ quando se submeteu o material à acção de um campo eléctrico elevado (10 kV/cm a 300 K) e se diminuiu a temperatura (80K). Observou-se uma lenta transformação de uma ordem polar de curta distância da célula cúbica numa ordem polar de longa distância, que leva à obtenção de macrodomínios ferroelétricos com simetria romboédrica (tal como, as fases romboédricas das perovesquites clássicas do BaTiO₃ e KNbO₃) com parâmetro de rede $a_0 = 4,040 \text{ \AA}$ e $\alpha = 89,91^\circ$; o número destas regiões ferroelétricas aumenta com o aumento do campo aplicado. Ao aumentar a temperatura, depois de remover o campo eléctrico, verifica-se a transformação de uma estrutura ferroelétrica em estrutura de nanodomínios polares a $T_f = 200 \text{ K}$ (esta transformação é irreversível). O aparecimento de um fenómeno de relaxação com o tempo pode ser interpretado pela lenta reorientação dos domínios. Por outro lado, sem aplicação de um campo eléctrico, detecta-se uma ordem polar de curta distância nos nanodomínios de $\sim 100 \text{ \AA}$. Experiências realizadas por Shevanov⁴⁶, confirmaram a existência de uma simetria pseudocúbica da rede a baixa temperatura, dado que a distribuição estatística dos iões ($\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+} = 1:2$), na subrede B da perovesquite, produz uma diminuição de simetria, dando origem à nucleação de uma fase de simetria romboédrica (ferroelétrica), não detectada para $T < 200 \text{ K}$.

3.2. Estrutura Cristalina do Tipo Pirocloro

De entre os numerosos estudos efectuados sobre os pirocloros salienta-se o trabalho efectuado por Shannon e Sleight⁴⁷, Knop⁴⁸, Subramanian⁴⁹ e Pors⁵⁰. Segundo estes autores a fórmula geral dos pirocloros pode ser dada por $A[\text{B}_2\text{O}_6]$, $A_2[\text{B}_2\text{O}_6]$ ou $A_2[\text{B}_2\text{O}_6]\text{O}'$, definindo-se assim quatro tipos de átomos diferentes, A, B, O e O'. Estes compostos, cristalizando geralmente no sistema cúbico, podem ser local de numerosas substituições nas posições A, B e O, desde que os critérios de carga ou volume iónico sejam respeitados. Esta estrutura permite também, dentro de um certo limite, lacunas nas posições A e O, podendo conduzir a uma migração do catião através do sólido (condução iónica)⁴⁷⁻⁵⁰.

O grupo espacial da estrutura cúbica é Fd3m (número 227, origem: opção 2 das tabelas Internacionais²⁵) e existem oito moléculas por unidade ($Z=8$). Os catiões Pb ocupam a posição 16c, os catiões Mg/Nb a posição 16d e os oxigénios as posições 48f (O) e 8a (O'), Tabela 6. Nesta tabela escolheu-se, como a maior parte dos autores, a origem no centro de inversão em $\bar{3}m$ (posição 16c)⁴⁷⁻⁵⁰. A outra possibilidade (origem $\bar{4}3m$), é obtida por uma translação do vector $(1/8, 1/8, 1/8)$.

Tabela 6: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo Fd3m nº227).

Ião	Localização	Simetria da posição	Coordenação
16 Pb	16c	$\bar{3}m$ (D3d)	(0; 0; 0) (3/4; 1/4; 1/2) (1/4; 1/2; 3/4)(1/2; 3/4; 1/4)
16 Nb	16d	$\bar{3}m$ (D3d)	(1/2; 1/2; 1/2) (1/4; 3/4; 0) (3/4; 0; 1/4) (0; 1/4; 3/4)
16 Mg	16d	$\bar{3}m$ (D3d)	(1/2; 1/2; 1/2) (1/4; 3/4; 0) (3/4; 0; 1/4) (0; 1/4; 3/4)
48 O	48f	mm (C2v)	(x; 1/8; 1/8) (3/4-x; 1/8; 5/8) (x; 1/8; 1/8) (5/8; 3/4-x; 1/8) (1/8; 1/8; x) (1/8; 5/8; 3/4-x) (7/8; x+1/4; 3/8) (7/8; -x; 7/8) (x+3/4; 3/8; 3/8) (1/2-x; 7/8; 3/8) (7/8; 3/8; 1/2-x) (3/8; 3/8; x+3/4)
8 O'	8a	$\bar{4}3m$ (Td)	(1/8; 1/8; 1/8) (7/8; 3/8; 3/8)

A estrutura possui dois tipos de poliedros de coordenação para os cátions A e B, figura 7:

- o cátion A⁷⁹ (raio atômico $r_{Pb^{2+}} = 1,49 \text{ \AA}$) é rodeado de oito átomos de oxigénio definindo um cubo mais ou menos deformado,
- o cátion B⁷⁹ (raio atômico $r_{Mg^{2+}} = 0,64 \text{ \AA}$ e $r_{Nb^{5+}} = 0,72 \text{ \AA}$) é rodeado de seis átomos de oxigénio formando um antiprisma trigonal (octaedro deformado).

Tabela 7: Distâncias intermoleculares/Å. Tabela adaptada da referência 51.

B - O (Mg, Nb - O)	2,006(5)
A - O (Pb - O)	2,693(5)
A - O' (Pb - O')	2,295(6)
O - O (O - O)	{ 2,887(4) 2,787(1)

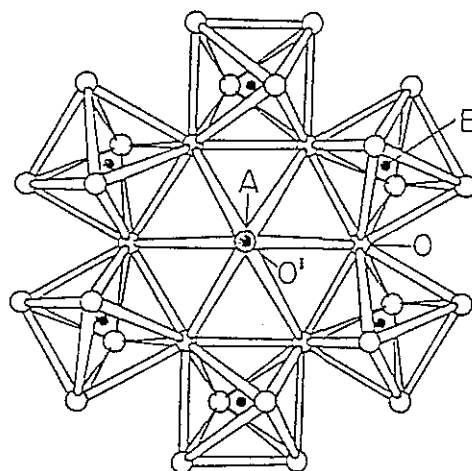


Figura 7:

Projeção esquemática tridimensional de uma parte da estrutura do tipo pirocloro. Figura adaptada da referência 51.

Na tabela 7 encontram-se os valores das distâncias de ligação intermoleculares determinadas para um cristal do tipo PMN e com estrutura do tipo pirocloro resolvida a partir dos métodos de difracção de cristal único.

Os átomos de oxigénio, O, que rodeiam os átomos de B, ocupam a posição 48f. O envolvimento dos átomos A é completo pelos oxigénios que se encontram na posição 8a. A posição 48f, de coordenada $(x; 1/8; 1/8)$ possui o único parâmetro variável da estrutura. Do valor de x depende a geometria dos poliedros de coordenação de A e B, figura 8:

- para $x=0,4375$ ($7/16$), o poliedro de B (Mg/Nb), antiprisma trigonal, transforma-se num octaedro regular, e o "pseudo cubo" de A é fortemente deformado;
- para $x=0,375$ ($3/8$) o poliedro de A (Pb) é um cubo regular, o antiprisma trigonal de B é, por seu lado, fortemente deformado⁵².

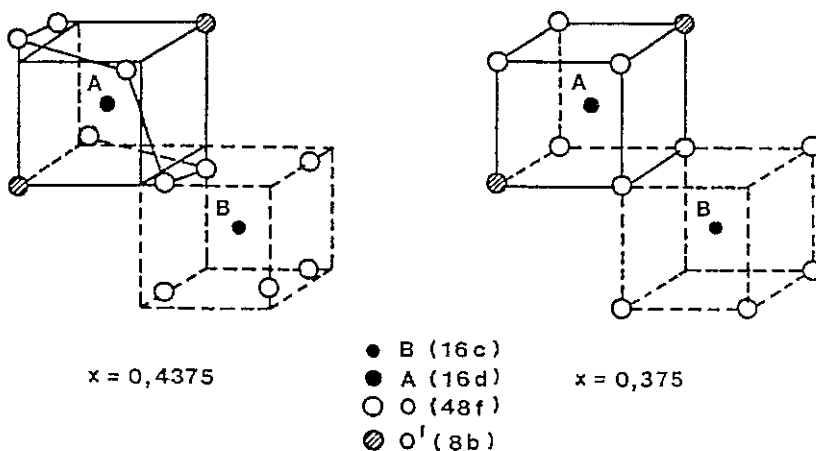


Figura 8: Variação da geometria dos poliedros de coordenação com o valor de x . Figura adaptada da referência 49.

Ainda que a maioria dos pirocloros cristalizem no sistema cúbico, podem ser observadas distorções, conduzindo a malhas quadráticas⁵³, ou romboédricas⁵⁴. Em geral, o parâmetro de malha da forma cúbica encontra-se compreendido entre 10,2 e 10,6 Å⁵⁰.

A estrutura do pirocloro pode ser descrita de várias maneiras. Knopp e Brisse⁵⁵ consideram-na como uma rede de octaedros $[BO_6]^{n-}$ ligados pelos vértices e o catião A é colocado nas cavidades criadas. Por outro lado, Hagenmuller e Galy⁵⁶ interpretam-na como uma sucessão de planos $[B_2O_6]_n$. Estes são obtidos por uma sobreposição de planos $[BO_4]_n$ perpendiculares ao eixo $[111]$, entre os quais se intercalam os octaedros $[BO_6]$, em que um dos eixos ternários é paralelo a esta direcção, figura 9a e 9b. Os grupos A_2O' ocupam as cavidades formadas. Esta aproximação permite compreender melhor a existência de fases como $A_2B_2O_6O'_x$ ($0 < x < 1$) ou AB_2O_6 , por criação de lacunas aniónicas ou catiónicas.



Figura 9a: Representação ideal de dois planos $[BO_4]_n$ perpendiculares ao eixo $[111]$ intercalados com o plano $[BO_6]$ octaédrico de uma estrutura do tipo do pirocloro.

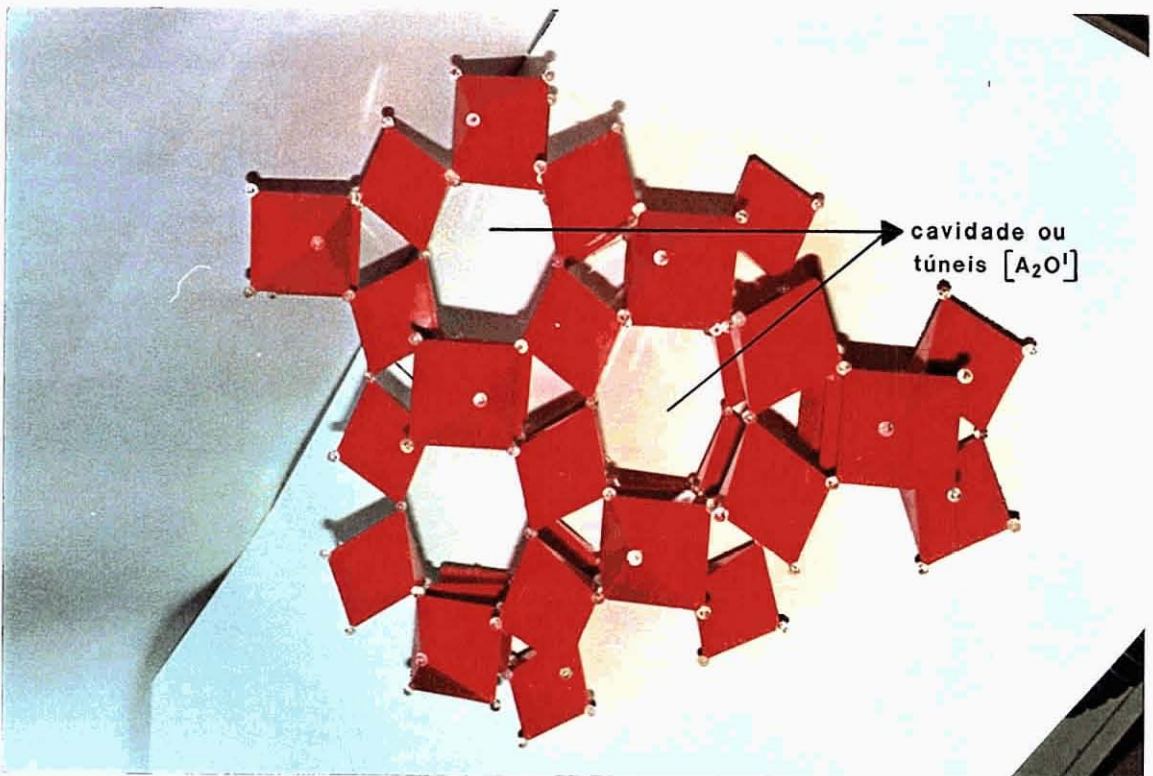


Figura 9b: Representação dos túneis e cavidades formadas pela sucessão de planos $[B_2O_6]$ de uma estrutura do tipo do pirocloro.

Relativamente ao PMN, a fase de estrutura pirocloro foi pela primeira vez detectada nos finais dos anos 50 por Smolenskii e Agranovskaya⁵⁷. Experiências efectuados por Agranovskaya⁵⁸ permitiram-lhe verificar que misturas de componentes óxidos, contendo iões tri e pentavalentes, dão origem a uma fase de estrutura perovesquítica e ao aparecimento de uma outra fase, do tipo do pirocloro⁵⁹. Mais tarde, vários foram os tipos de pirocloros identificados pelos mais diversos métodos^{51,60-73}, Tabela 8.

Tabela 8: Tipos de pirocloros cúbicos do tipo $Pb[(Mg, Nb)_2O_6]O'$ identificados na preparação de PMN

Método de Síntese Utilizado	Estrutura do Tipo do Pirocloro Identificada	Referências
Convencional	$Pb_2(Mg_{0,32}Nb_{1,87})O_7 \equiv Pb_{1,83}(Mg_{0,29}Nb_{1,71})O_{6,39}$ $\equiv Pb_3(MgNb_2)O_9$	60,61,62
	$Pb_2(Mg_{0,25}Nb_{1,75})O_{6,625}$	63
	$Pb_{2,25}(Mg_{0,27}Nb_{1,79})O_7$	64
	$Pb_{1,86}(Mg_{0,24}Nb_{1,76})O_{6,5}$	51
	$Pb_3Nb_4O_{13}, Pb_2Nb_2O_7$	65
	$Pb_3Nb_2O_8, Pb_3Nb_4O_{13}$	66,67,68
	$Pb_3Nb_2O_8$ ou $Pb_2Nb_2O_7$	69
Sal fundido	$Pb_{1,83}(Mg_{0,29}Nb_{1,71})O_{6,39}$	70
Técnica sol-gel	$Pb_2(Mg_xNb_{1,33})O_{5,33+x} \quad 0 < x < 0,66$	71
	$Pb_{1,83}(Mg_{0,29}Nb_{1,71})O_{6,39}$	
	$Pb_3Nb_4O_{13}$	72
Decomposição química	$Pb_3Nb_2O_8, Pb_3Nb_4O_{13}, Pb_5Nb_4O_{15}, Pb_2Nb_2O_7$	73

4. Estabilidade da fase com a estrutura do tipo da perovesquite

Os diversos compostos da família $Pb(B'_{1-x}B''_x)O_3$ são difíceis de preparar sob a forma estrutural da perovesquite. Por exemplo, o composto PMN quando preparado segundo as técnicas convencionais de misturas de óxidos conduz à formação de uma mistura de fases de perovesquite e pirocloro.

Os óxidos com a estrutura da perovesquite são basicamente iónicos²². Assim, para que se forme uma estrutura do tipo da perovesquite estável, é necessário que a ligação fundamental entre os elementos constituintes seja iónica e que os raios dos iões se encontram dentro dos limites impostos pela estrutura e satisfaçam os limites anteriormente estabelecidos para t.

No caso concreto das perovesquites do tipo $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$, usando a expressão para o cálculo de t e os raios iónicos propostos por Shannon e Prewitt⁷⁴, foram calculados os factores de tolerância para os vários compostos da família das

perovskites. As diferenças de electronegatividade, foram calculadas usando a escala de electronegatividades de Pauling dada pela expressão [4].

$$\frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad [4]$$

onde χ_{A-O} e χ_{B-O} representam a diferença de electronegatividade entre os catiões A e B e o oxigénio, respectivamente.

A figura 10 é uma representação da diferença de electronegatividade em função do factor de tolerância, para compostos do tipo $A(B'_{1-x}B''_x)O_3$. Os valores de χ_{B-O} e r_B são dados por uma média pesada.

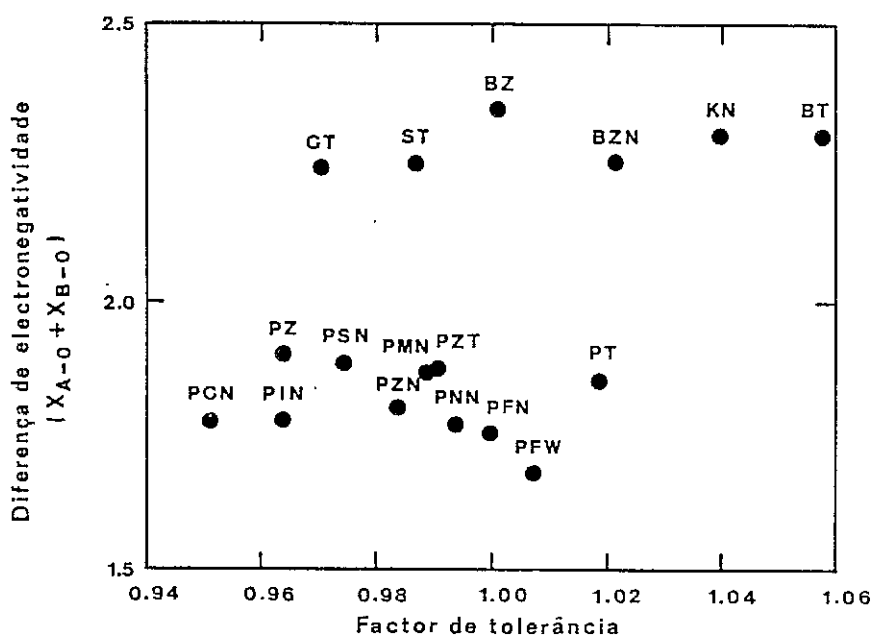


Figura 10: Diferença de electronegatividade e factor de tolerância para vários compostos de estrutura perovskite. Figura adaptada das referências 7 e 75.

A análise da figura 10 permite-nos verificar que, enquanto compostos como $BaTiO_3$ (BT) e $KNbO_3$ (KN) possuem elevados factores de tolerância e elevadas diferenças de electronegatividade, levando portanto à formação de estruturas estáveis do tipo perovskite, os compostos do tipo $Pb(B'_{1-x}B''_x)O_3$ como por exemplo, PMN, PFN e PZN apresentam uma diferença de electronegatividade relativamente baixa, o que se traduz na formação de ligações anião-catião mais covalentes que iónicas. Esta tendência, por outro lado, encontra-se também presente nos compostos com a estrutura do tipo do pirocloro, explicando assim a sua baixa estabilidade.

A partir dos resultados experimentais²⁷ foi feita uma classificação da estabilidade relativa à preparação das perovskites de chumbo, dado que os compostos à base de PbO apresentam um grau de carácter covalente de ligação superior aos restantes compostos:



Se bem que esta classificação parta de critérios bastante simples, como os vistos anteriormente, no caso do $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN), haveria que ter em conta outros factores como por exemplo a configuração electrónica dos elementos químicos envolvidos na formação do composto e o parâmetro de ordenação, para explicar a sua baixa estabilidade. Portanto, qualquer método que conduza ao aumento da ionicidade da ligação anião-catião aumentará a estabilidade da estrutura da perovskite. Vários trabalhos publicados sobre este composto permitiram verificar que, pequenas adições de PT, BT e ST, aumentam o factor de tolerância e a diferença de electronegatividades podem levar à estabilização do PZN na forma de perovskite^{75,76}. Do mesmo modo, adicionando PMN com PT^{77,78}, introduzem-se modificações composicionais, levando a um aumento da ionicidade da ligação e/ou da estabilidade estrutural (factor de tolerância), permitindo estabilizar a fase com a estrutura da perovskite.

As reacções de formação são também muito importantes na estabilidade da fase com a estrutura do tipo da perovskite. Por exemplo, o composto PMN embora não possuindo nem elevado factor de tolerância nem elevada diferença de electronegatividade, pode ser estabilizado sob a forma de perovskite por repetidas calcinações ou pela sequência de reacções propostas por Swartz e Shrout⁷⁹ (método da columbite).

Para que a formação de uma estrutura de perovskite seja garantida é necessário que se consiga estabelecer um balanço óptimo entre factores cinéticos e termodinâmicos. A optimização destes factores é conseguida por um lado, pelo controlo da cinética da reacção que depende da pureza, tamanho, área superficial dos elementos de partida e das condições de processamento. Por outro lado, é também fundamental controlar a influência de factores termodinâmicos que estão, por seu turno, associados ao factor de tolerância e à diferença de electronegatividades.

5. Métodos de preparação dos compostos do tipo $\text{Pb}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$

Em geral, os compostos cerâmicos são preparados a partir de uma mistura dos óxidos dos iões constituintes, a que se segue uma reacção no estado sólido que conduz à obtenção do composto desejado.

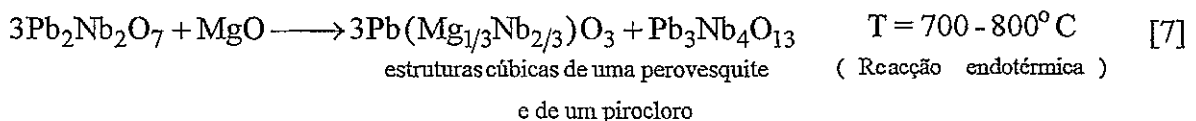
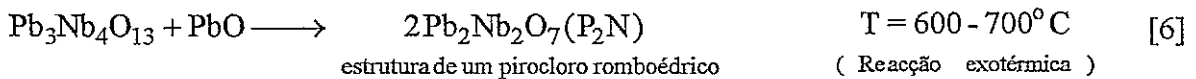
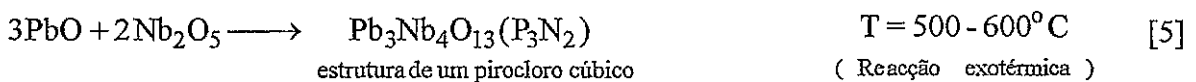
No caso dos compostos $Pb(B'_{1-x}B''_x)O_3$, o processo de preparação não é tão simples como aparenta. Em numerosos trabalhos efectuados utilizando a via convencional (mistura dos óxidos precursores) verificou-se que a reacção leva à formação de compostos binários à base de chumbo, com a estrutura do tipo do pirocloro que, na maior parte dos casos, permanece conjuntamente com a fase do tipo da perovesquite, até ao final da reacção. Como a presença de fases secundárias provoca diminuição das propriedades dieléctricas do material, para se conseguir uma optimização das propriedades destes materiais é necessário evitar a presença de qualquer fase secundária. Supõe-se que a presença desta fase depende da história térmica do material. Assim, o processo de calcinação depende da reactividade dos óxidos de magnésio e chumbo e da volatilidade do PbO e o processo de sinterização depende da pressão de vapor do PbO .

Desde a sua descoberta em 1958, por Smolenski e Agranovskaya⁸⁰, muitos outros trabalhos têm sido publicados sobre investigações feitas em monocristais^{34,51} e em materiais cerâmicos^{32,33,57,80} devido à crescente necessidade de desenvolver uma técnica simples de reprodutibilidade fabril, que permita conhecer a influência da fase de pirocloro na formação e nas propriedades dieléctricas destes materiais.

5.1. Preparação através do método convencional de mistura de óxidos

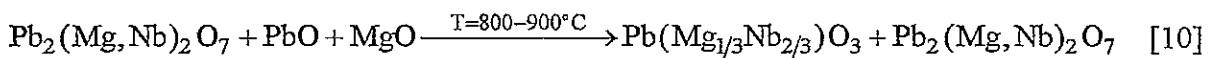
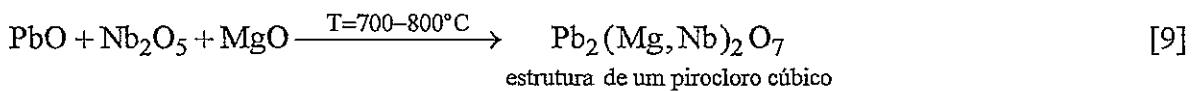
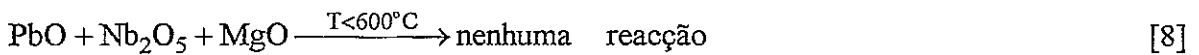
A necessidade de compreender todos os processos que ocorrem na preparação de perovesquite levou vários autores a investigar a cinética de formação das fases, resultantes da reacção no estado sólido entre os materiais de partida.

Estudos efectuados por Inada⁶⁵ permitiram-lhe, a partir dos dados obtidos por difracção de raios X e por análise térmica diferencial, propôr a seguinte sequência de reacções para a formação do PMN:



Segundo o autor, a reacção inicial entre o óxido de chumbo e o óxido de nióbio resultaria na formação de uma fase com a estrutura do tipo do pirocloro de simetria cúbica (P_3N_2), que após reacção com PbO , se converteria numa fase com o mesmo tipo de estrutura mas de simetria romboédrica (P_2N). A temperaturas mais elevadas, esta fase reagiria com o óxido de magnésio para formar a perovesquite $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, com o reaparecimento da fase cúbica de pirocloro (P_3N_2). Esta sequência de reacções permitiu concluir que para se obter PMN puro é necessário evitar a volatilização de PbO , que levará à diminuição da produção de P_2N (equação [6]); e, é também necessário, repetir o processo de calcinação várias vezes, durante tempos de calcinação longos, para conseguir eliminar totalmente a fase P_3N_2 .

De acordo com Swartz e Shrouf⁷⁹, a formação do composto PMN segue a seguinte sequência:



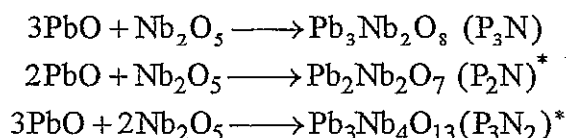
Esta sequência de reacções é diferente da proposta por Inada⁶⁵, pois devido à incorporação de MgO na rede do niobato de chumbo, obtem-se uma só fase de pirocloro cúbico, $Pb_2(Mg, Nb)_2O_7$. Mais tarde⁶¹, os mesmos autores identificaram, por difracção dos raios X, a existência nos cerâmicos de PMN de uma fase de pirocloro cúbico de composição $Pb_{1,83}Mg_{0,29}Nb_{1,71}O_{6,39}$ com deficiência aniónica e parâmetro de rede $a_0 = 10,5988 \text{ \AA}$. Compostos semelhantes já tinham sido anteriormente identificados por Andrinova *et al.*⁶⁰ e Jang *et al.*⁶², e mais tarde confirmados por Wakiya *et al.*⁵¹.

A incorporação de magnésio na rede de pirocloros da família de niobatos de chumbo foi também reconhecida por outros investigadores. Chen *et al.*^{63,81} identificaram uma segunda fase com a estrutura de um pirocloro cúbico de composição $Pb_{2,25}Mg_{0,27}Nb_{1,79}O_7$. Goo *et al.*⁶⁴ determinaram a composição $Pb_2(Mg_{0,27}Nb_{1,75})O_{6,62}$ para a fase pirocloro.

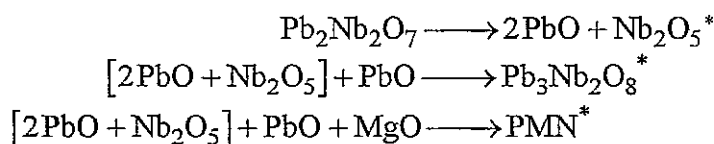
Dado que a cinética de conversão da fase do tipo do pirocloro em perovesquite é muito lenta, são necessários sucessivos aquecimentos, durante longos períodos, a temperaturas elevadas, para se obter a perovesquite. O que permite concluir que a natureza do problema da fase pirocloro-perovesquite é cinético e envolve a reactividade do PbO e fundamentalmente a do MgO.

Lejeune e Boilot⁶⁶ propõem um mecanismo reaccional algo diferente dos anteriores dado que, segundo estes autores, a reacção entre o PbO e o Nb₂O₅ conduz à formação de três fases do tipo do pirocloro, o Pb₂Nb₂O₇ (P₂N), o Pb₃Nb₂O₈ (P₃N) e o Pb₃Nb₄O₁₃ (P₃N₂). A reacção posterior de P₂N com o PbO dá origem a uma fase mais rica em Pb e mais estável, o P₃N, ainda que não haja diminuição do teor da fase P₃N₂. A formação do composto final dá-se a partir da reacção do P₃N com o MgO a uma temperatura de 830°C, temperatura à qual se verifica a existência de uma fase líquida, o que está de acordo com as informações do diagrama de equilíbrio PbO – Nb₂O₅¹⁴⁶. Obtêm-se então, a esta temperatura, PMN e uma fase secundária P₃N₂ estável, a partir do seguinte mecanismo reaccional:

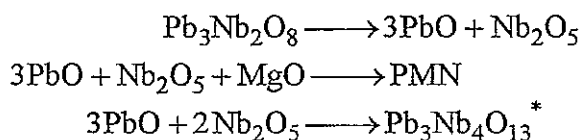
[11] Reacção entre 600-700°C, endotérmica



Reacção entre 700-800°C, endotérmica



[12] Reacção entre 800-900°C, exotérmica



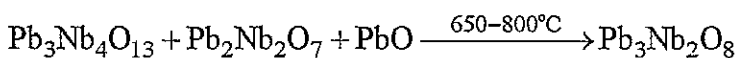
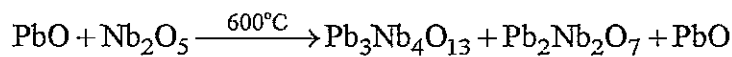
* Reacções secundárias

Embora não tenham conseguido a obtenção de PMN⁶⁶ puro, este processo reaccional permitiu verificar, aos autores anteriormente mencionados, que a ausência de PbO livre nos materiais de partida minimiza as perdas por volatilização que ocorrem durante a síntese dos compostos, levando à redução da variação na composição e a um aumento da fase de perovskite. Esta redução da variação composicional pode também ser conseguida através da adição de excesso de PbO na sinterização, otimizando assim este ciclo³⁴. Foi-lhes ainda possível concluir que a cinética das reacções de óxidos é grandemente condicionada pelas matérias primas, especialmente devido à reactividade do MgO, pela área superficial e pela velocidade de aquecimento.

De uma forma conclusiva⁸² foi possível observar que a obtenção de PMN puro pode ser conseguida pela adição de excesso de PbO, quer à mistura inicial de óxidos, quer à mistura calcinada, ou, aumentando a temperatura de sinterização do composto. É, então possível, obter um material densificado e monofásico a temperaturas tão baixas como 900°C.

Segundo Guha e Anderson^{67,112}, a formação da perovskite de PMN dá-se a partir da reacção no estado sólido de $Pb_3Nb_2O_8$, previamente preparado, com MgO, a temperaturas tão baixas como 900°C. O sucesso deste método de preparação deveu-se ao não envolvimento de PbO livre nesta reacção, levando à diminuição das perdas de PbO por volatilização que ocorrem durante a síntese do composto e, conseqüentemente, à formação da fase de pirocloro.

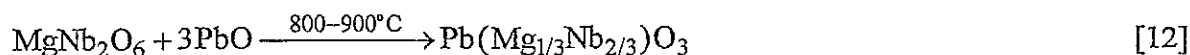
A formação de compostos intermediários de niobato de chumbo é também confirmada pelos trabalhos efectuados por Kassarijan³. O estudo das reacções binárias do sistema $PbO - Nb_2O_5$ permitiu-lhe verificar a formação de compostos de niobato de chumbo, com estruturas do tipo do pirocloro, tanto mais ricas em Pb, quanto maior for a temperatura de reacção ($Pb_3Nb_4O_{13} - 1,5PbO:1Nb_2O_5$; $Pb_2Nb_2O_7 - 2PbO:1Nb_2O_5$ e $Pb_3Nb_2O_8 - 3PbO:1Nb_2O_5$):



5.2. Preparação pelo método da columbite

A preparação de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ a partir do método convencional permanece difícil pela não obtenção de compostos livres da fase pirocloro e ainda pela dependência dos parâmetros experimentais ao longo de todo o processo. Porém, o conhecimento adquirido com a utilização do método convencional de mistura de óxidos levou Swartz e

Shrout^{61,79}, à proposta da seguinte sequência de reacções, para evitar as reacções de formação das fases intermédias de pirocloro:



Os óxidos dos locais B, MgO e Nb₂O₅, são pré-reagidos para formar o composto MgNb₂O₆, com a estrutura da columbite, antes da reacção com PbO. Dos resultados obtidos na tabela 9 constata-se que, relativamente à presença da fase de pirocloro, esta "nova" técnica de fabricação representa um melhoramento considerável sobre o método convencional. O seu sucesso deve-se:

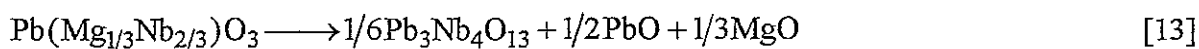
- à não disponibilidade do Nb₂O₅ para reagir com o PbO, para formar niobatos de chumbo de estrutura pirocloro. Na verdade, o nióbio que existe encontra-se na forma de MgNb₂O₆,

- às semelhanças cristalográficas existentes entre a estrutura da columbite, MgNb₂O₆, e a estrutura da perovesquite.

Tabela 9: Teores da fase perovesquite de PMN obtidos a diferentes temperaturas de calcinação, pelo método convencional (PbO (P) + Nb₂O₅ (N) + MgO (M)) e pelo método da columbite (PbO(P) + MgNb₂O₆(MN)). Tabela adaptada da referência 79.

Método de Preparação	Composição	% Perovesquite PMN		
		800°C/4h	870°C/4h	1000°C/4h
Convencional	P + M + N	68,4	74,0	76,3
	P + M + N-2%MgO	64,3	79,0	77,5
	P + M + N-5%MgO	65,3	80,0	82,8
Columbite	P + MN	89,9	98,5	98,2
	P + MN-2%MgO	100,0	100,0	-----
	P + MN-2%MgO	100,0	100,0	-----

Porém, como foi referido anteriormente, a natureza do problema da fase pirocloro-perovesquite depende de vários parâmetros de processamento, como a reactividade do MgO, o controlo da volatilidade do PbO e a reversibilidade da reacção [13]:



5.3. Preparação por via química

Os processos até agora mencionados requerem temperaturas elevadas, longos tempos de reacção e repetidas etapas de calcinação, acarretando problemas de reprodutibilidade, relacionados com o controlo estequiométrico da fase matricial e com o tamanho das partículas (fenómenos de agregação de partículas).

Uma das grandes dificuldades verificada pelo método de mistura convencional de mistura de óxidos encontra-se directamente relacionada com a fase da mistura. A obtenção de uma mistura homogénea das diferentes espécies precursoras constitui um obstáculo à obtenção de compostos monofásicos, pois nestas circunstâncias a formação do composto final depende da difusão das espécies químicas, nas zonas parcialmente reagidas, que assumirá um papel primordial, e que, gradualmente, poderá ou não originar o composto cuja estequiometria corresponde o total dos reagentes. Esta dificuldade será superada se se conseguir preparar por precipitação o composto pretendido ou outro composto polinuclear com a mesma estequiometria que, por calcinação, se transforme na perovskite pretendida. Um método de solucionar este problema consiste na utilização de uma mistura homogénea de precursores moleculares.

É precisamente com o objectivo de resolver este problema que nos inícios dos anos 80 surgiu um grande número de publicações relativas à preparação de diferentes tipos de perovskites por técnicas não convencionais, designadas por métodos de preparação por via química.

5.3.1. Método do fluxo de PbO

Cristais de materiais ferroelétricos relaxores contendo Pb, quando sintetizados pelo método do fluxo de PbO, dão origem a cristais de grande tamanho. Este método foi usado pela primeira vez, em 1959, por Myl'nikova e Bokov⁷⁰ para produzir cristais de PMN.

Mais tarde, numa tentativa de reduzir a quantidade de pirocloro em materiais do tipo PZN-PT, Gururaja *et al.*⁷⁶ verificaram que a aplicação do método do sal fundido levava à estabilização parcial da fase de perovskite e a utilização de um fluxo de PbO possibilitava o crescimento de monocristais, o que lhe permitiu concluir que a fase perovskite pode ser estabilizada num meio de sal fundido.

Fundamentalmente, este método consiste na fusão de uma mole da mistura de componentes óxidos nas suas respectivas proporções com duas moles de fluxo de PbO utilizando um cadinho de platina destapado, a $T=1150-1200^{\circ}\text{C}$, durante 3-4 horas. A

solução final dará, por filtragem, origem ao composto pretendido, usando uma das seguintes vias:

(a) adição à massa fundida de água desionizada que seguidamente é lixiviada em ácido acético a ferver durante algumas horas para remoção do excesso de PbO;

(b) arrefecimento da massa fundida até uma temperatura de aproximadamente 200°C/h. A massa sólida obtida é lixiviada em ácido acético a ferver.

Os resultados obtidos permitiram verificar que, a uma temperatura de aquecimento de 600°C e durante 30 minutos, se obtém a partir da aplicação do método (a) um composto com 15% da fase perovesquite e o método (b) permite a obtenção de um composto com 90% desta fase⁷⁶.

O método do fluxo de PbO foi utilizado mais tarde⁷⁰ na preparação de PMN, mas foi apenas relativamente bem sucedido, pois os produtos obtidos ao solidificarem aderem ao interior do cadinho o que dificulta a obtenção de pós por lixiviação, mesmo em ácido nítrico. A dificuldade de lixiviação aumenta com o aumento de excesso de PbO. A maior percentagem de perovesquite obtida foi de 90% e dificilmente são conseguidos melhores resultados pelo aumento da quantidade de PbO.

5.3.2. Método do sal fundido

O método do sal fundido^{70,78,84-86} é uma das técnicas utilizadas para substituir o método convencional, pois permite a preparação de pós com tamanhos uniformes, em que o tamanho médio do grão é independente das condições de reacção e desaglomerados, pois qualquer aglomerado formado é muito frágil.

Este método é muito semelhante ao método do fluxo de PbO e consiste na mistura homogénea, obtida com auxílio de um solvente orgânico, dos componentes óxidos, nas respectivas proporções, a uma mistura equimolar em NaCl e KCl e sua fusão em cadinho de alumina ou platina destapado. O sal obtido depois de arrefecido é lixiviado com ácido nítrico diluído (50% em peso) a ferver para remover o PbO e o KCl não reactivo; e posteriormente filtrado e lavado repetidas vezes com água desionizada até que nenhum Cl seja detectado.

Porém, os estudos efectuados por Katayama *et al.*^{70,78} na preparação de PMN pelo método do sal fundido permitiram-lhes concluir que a fase de perovesquite pura só é obtida sob certas condições. A sua obtenção é possível quando a mistura contendo excesso de PbO, MgO e KCl é calcinada a 900°C durante 1 hora, pois só assim o pirocloro $Pb_{1,83}Mg_{0,29}Nb_{1,71}O_{6,39}$, que inevitavelmente aparece na preparação do PMN, pode ser completamente transformado em perovesquite.

5.3.3. Método de coprecipitação

Balachandran *et al.*⁸⁷, Choy *et al.*⁸⁸ e Wantanabe *et al.*⁸⁹ propuseram um método de preparação de PMN a partir da coprecipitação de todos os íons metálicos na forma de precursores oxálicos. Todavia, este método não é adequado para a preparação de pós estequiométricos de PMN, quando o NbCl_5 é utilizado como precursor inicial ou os compostos de partida são precipitados na forma de hidróxidos, dado que NbCl_5 é solúvel em água e quando adicionado a uma solução contendo íons Pb^{2+} leva à precipitação imediata de PbCl_2 (composto pouco solúvel, $K_{sp}=0,99$) ou PbO_2 impedindo a formação de PMN. Choy *et al.*⁸⁸ propuseram um modelo teórico para a coprecipitação estequiométrica dos precursores oxálicos do PMN, a partir do conhecimento e dados termodinâmicos tais como, o produto de solubilidade e a constante de equilíbrio, obtendo um pH ótimo (pH = 4). No entanto, a necessidade de um controle estreito de pH e a possível ocorrência de produtos indesejáveis torna a utilização do método pouco atractiva.

Mais tarde, Gupta *et al.*³⁸ propuseram o método parcial do oxalato que não necessita do controlo do pH. Este método, contrariamente ao anterior, permite a obtenção de uma só fase de PMN a baixa temperatura ($\sim 900^\circ\text{C}$) sendo a redução do pirocloro conseguida por repetidos ciclos de calcinação e sinterização. A sua utilização apresentou grande sucesso na preparação de materiais electroópticos baseados em chumbo, pois permite eliminar a dificuldade na mistura dos pós em materiais como o PZT e PLZT e na preparação de condensadores cerâmicos de multicamada dado que é um método rentável⁹⁰.

5.3.4. Método de sol-gel

O termo "processo sol-gel" é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por via húmida. Este tem merecido uma atenção especial na expansão da ciência dos materiais dado que é um método de preparação a baixa temperatura, a partir de soluções. Neste método distinguem-se dois importantes processos: o *Método alcóxido* via alcóxido total^{71,91,92} e 2-metoxietanol⁹³⁻⁹⁹ e o *Método coloidal*^{73,100,101,102}.

A preparação das substâncias é feita a partir de soluções contendo principalmente compostos "organometálicos" tais como, alcóxidos metálicos, acetilacetatos e carboxilatos. A solução é transformada num sol, no qual as moléculas e partículas finas se encontram dispersas no líquido, como resultado da hidrólise e policondensação dos compostos, podendo verificar-se a precipitação dos pós de gel. Porém, na maioria dos casos, o sol é transformado num gel por outras reacções.

Finalmente, aquecendo a massa gelatinosa, que pode possuir uma forma definida ou ser constituída por pós de gel compactos, a baixa temperatura, obtém-se um material amorfo, vidro, cerâmico ou compósito.

Ravindranathan *et al.*⁹³ demonstraram a importância desta técnica na preparação de óxidos cerâmicos a baixa temperatura (< 775°C), a partir da utilização de uma solução constituída por complexos de alcóxidos. Estes compostos apresentam boa homogeneidade molecular, pureza elevada e um controlo estequiométrico fácil de efectuar, que levam à obtenção de pós ultrafinos (200-500 µm). Embora se tenha verificado ser um método muito complexo, em que dificilmente se consegue obter uma só fase pura, é extremamente importante no fabrico de electrocerâmicos.

Chaput *et al.*⁷¹ e Okumada *et al.*^{91,92} utilizaram o método dos alcóxidos, via alcóxido total, na preparação de aerogeles de PMN. A análise dos resultados obtidos permitiu-lhes propôr que a sequência da reacção de formação do PMN se dá a partir da inserção progressiva de MgO na rede da fase do tipo do pirocloro cúbica, deficiente na posição B, de fórmula estrutural $Pb_2(Nb_{1,33}Mg_x)O_{5,33+x}$ com $0 < x < 0,66$, diferente da proposta por Swartz *et al.*⁷⁹, que se transforma completamente na fase do tipo da perovesquite (PMN), a aproximadamente 700°C. Segundo Chaput *et al.*⁷¹ a fase do tipo do pirocloro é constituída por $Pb_3Nb_2O_8$ (P_3N) e os iões Mg^{2+} inserem-se facilmente na rede devido à homogeneidade a nível molecular produzida através da síntese por via química, o que foi confirmado pela variação do parâmetro de rede a_0 (10,70Å para 10,60Å). A diminuição do valor de a_0 encontra-se relacionada com o aumento das forças coulombianas, devido, segundo os autores, à presença de iões adicionais de Mg^{2+} no octaedro BO_6 . Dado que a subrede BO_6 se encontra parcialmente vazia torna-se disponível para aceitar os iões Mg^{2+} . Foi também possível detectar, a temperaturas superiores a 1000°C, a formação de uma fase de pirocloro deficiente na posição A, contendo elevada concentração de MgO, $Pb_{1,83}(Nb_{1,71}Mg_{0,29})O_{6,39}$; o aparecimento destas fases deve-se à perda de PbO por volatilização o que leva à destruição da fase de PMN.

O método dos alcóxidos via 2-metoxietanol, utilizando como precursores $Pb(OAc)_2 \cdot 3H_2O$, $Mg(OEt)_2$, $Nb(OEt)_5$, na preparação de pós, permitiram a obtenção de elevadas percentagens de perovesquite ~95%⁹⁵ e 98%⁹⁶, a uma temperatura de calcinação de 775°C⁹⁴⁻⁹⁹. Comparando este método com o método convencional verifica-se que as suas principais diferenças se encontram nos esquemas reaccionais: devido à elevada homogeneidade e reactividade dos pós de sol-gel grande parte do MgO parece ser inserido na fase de pirocloro, imediatamente após a sua formação, sendo possível a obtenção da fase de perovesquite a 700°C, no método convencional é necessária uma temperatura superior a 700°C para que a inserção de MgO na fase de pirocloro ocorra.

Uma outra forma de se minimizar a quantidade de pirocloro formada no composto final consiste na utilização de geles estruturalmente difásicos, constituídos por sementes cristalinas de perovesquite, preparadas via sol-gel, em geles amorfos da mesma composição^{94,99}. É de salientar o trabalho realizado por Ravindranathan *et al.*⁹⁴ na preparação de pós de PMN monofásicos a partir da utilização de apenas 1% da composição total de sementes cristalinas de PMN, com tamanho de partícula de aproximadamente 200 nm, em geles amorfos. Estas sementes promovem a cristalização da perovesquite levando à formação de uma fase mais rica em perovesquite. A análise dos resultados obtidos permite verificar um significativo abaixamento da temperatura de formação (675°C) seguido por alguma forma de reacção epitaxial no estado sólido, o que está de acordo com o conceito de "nucleação e crescimento epitaxial" que ocorre nos geles de sementes isoestruturais para tempos de calcinação superiores a 50 horas. Este método parece ser altamente promissor na densificação e muito eficaz no abaixamento da temperatura de processamento de materiais cerâmicos.

Algumas formas de preparação de filmes de PMN por via química, assim como as suas principais propriedades, encontram-se esquematizadas na tabela 10.

O método coloidal utiliza como precursores iniciais citratos, e consiste na formação de uma solução coloidal de sais metálicos que, após aquecimento ou deixada arrefecer à temperatura ambiente dá origem a um gel. Quando utilizado por Larbort *et al.*¹⁰¹ permitiu-lhes observar a obtenção de uma perovesquite pura a uma temperatura de 800°C, um enorme crescimento de grão com o aumento da temperatura de 850 a 1100°C e a 1150°C a formação de uma nova fase pirocloro devido à evaporação de PbO e à destabilização da perovesquite, semelhante a um cerâmico quase homolítico. Numa tentativa de evitar a vaporização de PbO é necessário utilizar uma baixa temperatura de síntese (de aproximadamente 500°C). Porém, esta pode levar à formação de uma pequena quantidade de fase indesejável (fase pirocloro) que, devido à sua elevada estabilidade, é difícil de transformar em perovesquite.

Segundo Choy *et al.*⁷³ a melhor maneira de evitar o aparecimento desta estrutura é diminuir o tempo da reacção intermédia. Este método é conhecido como método do choque térmico. Os resultados de microanálise de probabilidade electrónica (E.P.M.A.) obtidos por estes autores permitiram-lhes verificar que embora o raio dos iões metálicos seja um pouco diferente dos precursores iniciais, o limite do erro é de tal maneira pequeno que se pensa que apenas uma pequena quantidade do ião Pb^{2+} foi perdida. A composição química da amostra sinterizada a 900°C durante 40 minutos deu origem a $Pb_{0,93}(Nb_{0,64}Mg_{0,36})O_{2,89}$. Este método de síntese foi desenvolvido para a obtenção de pós estequiométricos ultrafinos ($\phi = 70-250 \mu m$) de PMN. Embora este processo dê origem a produtos finos de alta pureza, a baixa temperatura, tem certas desvantagens, tais como, o elevado custo de produção a nível fabril.

Tabela 10: Filmes ferroelétricos relaxores obtidos pelo método de Sol-Gel.

COMPOSIÇÃO	PRECURSORES	SUBSTRATO ^(a)	Propriedades Elétricas	Comentários	Ref.
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	alcóxidos	p-MgO, sc-MgO Pt/Si	- $\epsilon_r = 1800$, $\tan\delta = 0,03$ (1 kHz à T_{amb}); - Filme de 0,5 μm de espessura.	orientação (111) da razão de aquecimento afecta a orientação quando o eléctrodo é de Pt	91,92
	via 2-metoxietanol	Pt/Si	- $\epsilon_r = 1000 - 1250$, $\tan\delta = 0,11 - 0,04$ (36 e 12 kVcm^{-1} à T_{amb}).	orientação (100)	95
$\text{Pb}[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0,9}\text{Ti}_{0,1}]\text{O}_3$	via 2-metoxietanol	Pt/Si	- $\epsilon_r = 2200$, $\tan\delta = 0,03$ (100 kHz à T_{amb}); - Filme de 0,25 μm de espessura.	orientação (100). Propriedades influenciadas por aditivos, quantidade relativa de água, concentração e utilização de excesso de Pb. Pode-se obter uma percentagem de ~99% de perovskite	97

(a) p = policristalino; sc = cristal único.

A utilização do método via hidróxido¹⁰² permitiu que, a partir de um precursor de hidróxido de magnésio e de nióbio e de PbO se obtivessem, a uma temperatura de calcinação entre 650 e 750°C, pós puros de PMN (97-100%) com tamanho de partícula 1µm.

Os métodos químicos permitem a síntese dos materiais a baixa temperatura, conduzem à preparação de um produto puro com composição uniforme, à obtenção de pós muito finos e muito reactivos, e consequentemente a um aumento e à reprodutibilidade dos resultados obtidos, devido ao substancial melhoramento do controle estequiométrico. Porém, estes métodos têm a desvantagem de exigir materiais de partida de elevado preço, longo tempo de preparação, possibilidade de resíduos de água e orgânicos nos compostos formados, que por secagem ou aquecimento, dão origem a uma estrutura frágil (quebradiça). Estes factos, tornam-nos pouco atractivos a nível industrial, a menos que as propriedades e aplicações do material final justifiquem os custos envolvidos.

Dos trabalhos mencionados ficou patente que a formação da perovesquite de PMN não ocorre por reacção directa entre os óxidos de partida, mas através de uma sequência complexa de reacções intermédias que, posteriormente, por reacção com um terceiro óxido ou complexo molecular de magnésio, se converterão, total ou parcialmente, na fase com a estrutura do tipo da perovesquite (tabela 11). A principal divergência encontrada em todos os métodos, anteriormente mencionados, está relacionada com as fases intermédias formadas e com a cinética reaccional que depende de parâmetros experimentais como: pureza, distribuição de tamanhos de partículas, área superficial dos materiais de partida e detalhes de processamento.

6. Influência das variáveis de processamento e do excesso de PbO e MgO na cinética de formação do PMN

Como já mencionado, a utilização do método convencional de mistura de óxidos para a preparação de PMN, não permite a obtenção de cerâmicos monofásicos, a presença da fase do tipo do pirocloro é inevitável. A presença desta fase, caracterizada por baixa permitividade dielétrica (ϵ_r [50-350]^{61,103}) é, segundo a maioria dos autores, a principal responsável pela diminuição de ϵ_r e pelas discrepâncias verificadas nas características dielétricas dos compostos.

Tabela 11: Sequência de reacções propostas para a formação do composto $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

Método Utilizado	Sequência de Reacções	Referências
Convencional	$3\text{PbO} + 2\text{Nb}_2\text{O}_5 \xrightarrow{500-600^\circ\text{C}} \text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13} (\text{P}_3\text{N}_2)$ $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13} + \text{PbO} \xrightarrow{600-700^\circ\text{C}} 2\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 (\text{P}_2\text{N})$ $3\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 + \text{MgO} \xrightarrow{700-800^\circ\text{C}} 3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + \text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$	Inada ⁶⁵
	$\text{PbO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} \xrightarrow{T < 600^\circ\text{C}} \text{nenhuma reacção}$ $\text{PbO} + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} \xrightarrow{T = 700-800^\circ\text{C}} \text{Pb}_2(\text{Mg, Nb})_2\text{O}_7$ $\text{Pb}_2(\text{Mg, Nb})_2\text{O}_7 + \text{PbO} + \text{MgO} \xrightarrow{T = 800-900^\circ\text{C}} \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + \text{Pb}_2(\text{Mg, Nb})_2\text{O}_7$	Swartz e Shroul ⁷⁹
	$8\text{PbO} + 4\text{Nb}_2\text{O}_5 \xrightarrow{600-700^\circ\text{C}} \text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8 (\text{P}_3\text{N}) + \text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 (\text{P}_2\text{N}) + \text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13} (\text{P}_3\text{N}_2)$ $2\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 + 2\text{PbO} + \text{MgO} \xrightarrow{700-800^\circ\text{C}} \text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8 + 3\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ $\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8 + \text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13} + \text{MgO} \xrightarrow{800-900^\circ\text{C}} \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + \text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$	Lejeune e Boilot ⁶⁶
Columbite	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{MgO} \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{MgNb}_2\text{O}_6$ $\text{MgNb}_2\text{O}_6 + 3\text{PbO} \xrightarrow{800-900^\circ\text{C}} \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	Swartz e Shroul ^{61,79}

A síntese do composto de estrutura do tipo da perovskite é feita com base no conhecimento da composição e em considerações de estabilidade termodinâmicas relativas à estrutura em causa. É então, plausível supor, a existência de condições cinéticas tais que uma fase do tipo metaestável se forme, ou predominantemente ou em substituição da fase de perovskite mais estável.

As grandes divergências verificadas nos resultados obtidos pelos diferentes métodos estão relacionadas com o processamento, reactividade e quantidade de MgO e PbO. De facto, nas sequências de reacções mencionadas anteriormente, a diferença existente entre as fases intermédias formadas deve-se à influência que, na cinética da reacção de formação do PMN, têm os parâmetros de processamento como o tamanho das partículas, a área superficial destas, a pureza dos materiais de partida⁶³, a temperatura de calcinação e a velocidade de aquecimento⁷⁹.

A influência dos parâmetros de processamento foi evidenciada por Lejeune *et al.*^{66,82,104}. O seu estudo consistiu em alterar as condições do processo de preparação e avaliar a influência produzida na natureza e proporção das fases obtidas e na densificação do cerâmico obtido. Os resultados deste trabalho são apresentados na tabela 12.

A análise dos resultados permitiu concluir que o aumento da reactividade dos óxidos precursores e o aumento da homogeneidade da mistura levam a um aumento do teor da fase de perovskite e do grau de densificação do composto final.

A influência da distribuição do MgO verificada no processamento de PMN é uma das etapas fundamentais ainda que, a sua baixa dispersibilidade e/ou natureza refractária das partículas de MgO permitam que o PbO e Nb₂O₅ reajam de maneira preferencial para formar a fase do tipo do pirocloro. Os resultados obtidos por diferentes investigadores permitiram verificar que o uso de precursores mais reactivos e a utilização de métodos de preparação por via química facilita a inserção de Mg²⁺ na rede das estruturas do tipo do pirocloro⁹⁴ e/ou columbite^{64,70,105-107}, levando posteriormente a um maior grau de transformação pirocloro/perovskite, a baixas temperaturas. Numa tentativa de melhorar a reactividade de MgO foram utilizados materiais de partida mais finos^{64,70,106} (com tamanho de grão <2µm) e/ou mais reactivos¹⁰⁶ ((MgCO₃)₄.Mg(OH)₂.5H₂O e MgCO₃) na preparação de um precursor intermediário, mencionado anteriormente, de estrutura do tipo da columbite que conduzirá à obtenção do composto final, dada as grandes semelhanças cristalográficas existentes entre esta estrutura e a estrutura do tipo da perovskite. Da análise dos resultados obtidos foi possível concluir, que quer o decréscimo do tamanho médio dos aglomerados existentes no composto final⁹⁴, quer a utilização de materiais precursores mais reactivos^{64,70,106} podem originar um aumento significativo da percentagem de PMN.

Tabela 12: Influência dos parâmetros de processamento na formação de PMN. Efeito da substituição das condições experimentais A pelas condições experimentais B. Tabela adaptada da referência 104.

Etapa do processamento	Parâmetros	A→B	% Perovesquite* (PMN)	Densificação (%)	Comentários
Mistura dos reagentes/ Moagem	Reagentes utilizados	MgO → MgCO ₃ adição de 2% peso PbO	42 -81	83	aumento da reactividade
	Tempo de moagem	não → sim 5 h → 60 h	70 -77 70 -95	98-91 ---	volatilização do PbO
	Solução de mistura	água → acetona	54 -81	75 -88	aumento da dispersibilidade
Calcinação	Temperatura de aquecimento	750°C → 800°C 800°C → 1000°C	20 -68 68 -76	--- ---	aumento do grau de reacção
	Número de ciclos	1 ciclo → 3 ciclos	60 -90	83 -88	prevenção da formação de pi- rocloro com deficiência anió- nica
	Velocidade de aquecimento	800°C/h → 150°C/h	75 -95	---	
	Atmosfera	ar → oxigénio	77 -85	---	
Sinterização	Velocidade de aquecimento	170°C/min → 5°C/min	49 -77	66 -74	aumento do grau de reacção
	Temperatura de aquecimento	1200°C → 1050°C	80	---	
	Patamar de aquecimento	1050°C/6h → 1050°C/24h	81 -60	83	volatilização de PbO

* As percentagens de perovesquite foram determinadas a partir da intensidade das riscas de D.R.X. usando a relação:

$$\% \text{perovesquite} = \frac{I_{\text{pero}(110)}}{I_{\text{pero}(110)} + I_{\text{piro}(222)}} \times 100.$$

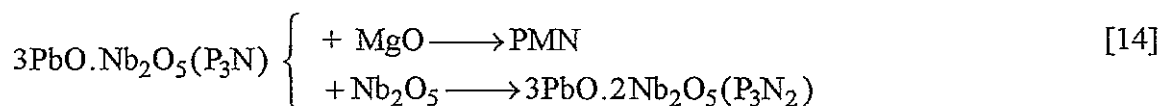
Outra nova solução a este problema foi dada por Horowitz¹⁰⁵ através da síntese a baixa temperatura da fase de estrutura do tipo da columbite, $MgNb_2O_6$, a partir de uma solução de acetato de magnésio e oxalato de nióbio. No entanto, não conseguiu obter grandes percentagens de perovesquite, nem densidades de sinterização elevadas em soluções derivadas de $MgNb_2O_6$. O seu fracasso deveu-se à elevada aglomeração apresentada pelo composto sintetizado.

Reichert *et al.*¹⁰⁷ constataram que é possível aumentar a quantidade da fase de perovesquite formada a partir da calcinação de uma mistura de MgO com hidróxido de nióbio preparado através de um tratamento especial feito ao hidróxido (o método de preparação deste precursor encontra-se patenteado por H. C. Starck GmbH & Co. KG). A columbite começa a formar-se a 500°C. Os niobatos metálicos de magnésio formados são muito finos, muito homogêneos a nível molecular e muito reactivos, levando à obtenção de PMN com densidades relativas superiores a 95%, depois da sinterização do composto durante 2 horas a 1000°C. Têm, além disso, constantes dieléctricas muito mais elevadas que as obtidas pelo método da mistura de óxidos ou pelo método de coprecipitação.

A deficiência de óxido de chumbo foi considerada, logo desde os primeiros trabalhos de síntese⁵⁸, a principal responsável pela presença da fase do pirocloro nos compostos sintetizados. Vários investigadores^{66,71,79,82,104} são unânimes ao afirmarem que para se conseguir a fase pura de perovesquite, será necessário evitar a volatilização do óxido de chumbo condicionante da transformação pirocloro/perovesquite. Ficou então comprovado que todas as etapas de processamento que conduzem a uma redução da volatilização do PbO, tais como ciclos de calcinação e sinterização curtos e queimas em recipientes fechados, conduzem a um aumento do teor da fase de perovesquite. Contrariamente, os processos que conduzem a uma maior volatilização de PbO, tais como repetidos ciclos de calcinação e sinterização a temperaturas elevadas, levam a um aumento da fase do tipo do pirocloro devido à reversibilidade verificada pela reacção [13].

Pensou-se então, que uma das formas de minimizar os efeitos nocivos da volatilização de óxido de chumbo seria a utilização de excessos de PbO adicionados quer à mistura inicial de óxidos, quer à mistura calcinada. Efectivamente, observou-se que adições em excesso de PbO reduzem o teor da fase de pirocloro e conduzem a uma melhoria da densificação do cerâmico^{108,110,111}.

Como foi referido na secção anterior a formação da fase de perovskite não ocorre por reacção directa entre os óxidos de partida, mas através de um composto intermediário rico em óxido de chumbo que ao reagir com MgO dará origem a PMN. Portanto, a existência de excesso de PbO levará a um aumento da reactividade do sistema, dado que compensa os efeitos de volatilização do PbO, o que pode ser explicado através das seguintes reacções¹⁰⁸:



É este excesso que vai assegurar a existência de PbO disponível para a reacção, facilitando a formação de fases do tipo do pirocloro deficientes na posição B (P_3N ou P_5N_2), o que evita a formação de P_3N_2 por volatilização de PbO (equação [15]) e promove a síntese de PMN (equação [16]). Este excesso leva ainda à densificação do sistema devido à formação de uma fase líquida que, por sua vez, promove a difusão do MgO.

Segundo Lejeune *et al.*⁸², durante a etapa de sinterização de cerâmicos de PMN foi também possível verificar perdas de PbO, entre 830 e 1000°C, especialmente à superfície das amostras. Estas perdas conduzem à recristalização, durante o arrefecimento, da fase do tipo pirocloro (P_3N_2) levando conseqüentemente a um aumento da percentagem de pirocloro no material sinterizado. A adição de um excesso de PbO nesta etapa melhora as propriedades dieléctricas do PMN, devido à melhoria da densificação e à diminuição da proporção da fase de pirocloro, tabela 13. A adição de um ligeiro excesso de PbO¹³⁷ produz um desvio da temperatura de Curie até temperaturas maiores, devido à incorporação parcial de PbO na rede do PMN. No entanto, se esse excesso de PbO não for totalmente eliminado por volatilização durante as etapas iniciais da sinterização, pode distribuir-se nas fronteiras de grão e provocar uma diminuição da constante dieléctrica, devido à diluição da fase ferroelétrica de maior constante dieléctrica ($\epsilon_{\text{PbO}} \sim 20$) e um aumento da fragilidade mecânica e dar origem a um envelhecimento do composto final^{34,109}.

De acordo com os resultados obtidos conclui-se que a minimização da percentagem da fase do tipo do pirocloro depende do grau de volatilização de óxido de chumbo, da quantidade de fase líquida presente e da sua distribuição na microestrutura e da utilização de ciclos de sinterização apropriados.

Tabela 13: Efeito do excesso de PbO no teor das fases formadas e densificação de cerâmicos de PMN.

Composição	T _{sint} (°C)	% PMN	Densidade	ε _{rmáx}	T _c (°C)	Referência
PMN	1200	---	7,78	15900	-15	109
PMN-2%peso PbO	1200	---	---	14500	-14	
PMN	1000	89	7,03*	9000	---	
PMN-4%peso PbO	900	94	7,89*	9200	---	108
PMN-6%peso PbO	900	99	7,80*	15400	---	
PMN	1000	78	6,86	---	---	
PMN-20%mol PbO	1000	88	7,45	---	---	110
PMN-40%mol PbO	1000	91	7,78	---	---	
PMN	1200	96	7,92	14300	-14	
PMN-2%mol PbO	1200	94	7,93	10100	-14	111
PMN-5%mol PbO	1200	98	7,90	6400	-14	
PMN	1000	92	---	9000	-11	34
PMN-6%peso PbO	1200	94	---	15500	-9	

* - calculo da densidade teórica supondo que a $\rho_{teo}=8,13 \text{ gcm}^{-3}$.

O trabalho efectuado por Goo *et al.*⁶⁴ teve como finalidade o conhecimento do efeito da presença de excessos de PbO sobre a diminuição do teor da fase de pirocloro. Os seus estudos de M.E.T. sobre a microestrutura dos cerâmicos de PMN permitiram observar a existência, no material, de grãos da fase de perovskite ($\phi=5$ a $10 \mu\text{m}$) contendo inclusões esféricas submicrométricas de MgO e regiões intergranulares amorfas, ricas em PbO, que contêm cristais rectangulares ou facetados submicrométricos de pirocloro, $\text{Pb}_{2,25}(\text{Nb}_{1,79}\text{Mg}_{0,27})\text{O}_3$, figura 11a. Estas inclusões de MgO na rede de niobato de chumbo já tinham sido anteriormente observadas por Swartz *et al.*³⁴. Da observação microestrutural concluiu-se que o PbO facilmente reagirá com a fase de pirocloro. O mesmo não sucede com o MgO que, por se encontrar rodeado pela fase de perovskite, actuará como uma barreira à progressão da reacção entre MgO, PbO e pirocloro, e dificilmente conseguirá reagir com a fase pirocloro. Segundo estes autores, os excessos de PbO não reduzirão o teor da fase de pirocloro, dado que os grãos de pirocloro se encontram dispersos na matriz de PbO não havendo portanto falta de PbO para reagir com a fase pirocloro. O melhoramento verificado na densificação e nas propriedades dieléctricas do material, a partir da eliminação da porosidade e consequente crescimento de grão no composto, deve-se ao aumento da fase líquida formada durante a sinterização, provocado pelo excesso de PbO.

A existência de três fases distintas: grãos de perovskite, grãos de pirocloro e fase intergranular rica em Pb, foi também verificada por Chen *et al.*⁸¹. Segundo estes autores, a fase de pirocloro aparece sob a forma de grãos ($\phi < 10 \mu\text{m}$) de morfologia octaédrica isolados na microestrutura, figura 11b, e não como grãos retangulares submicrométricos dispersos numa matriz de PbO ⁶⁴. Fazem também referência à existência de uma fase intergranular rica em PbO , de pequenas dimensões (≈ 2 a 5 nm), em algumas fronteiras de grão e nos pontos triplos da microestrutura.

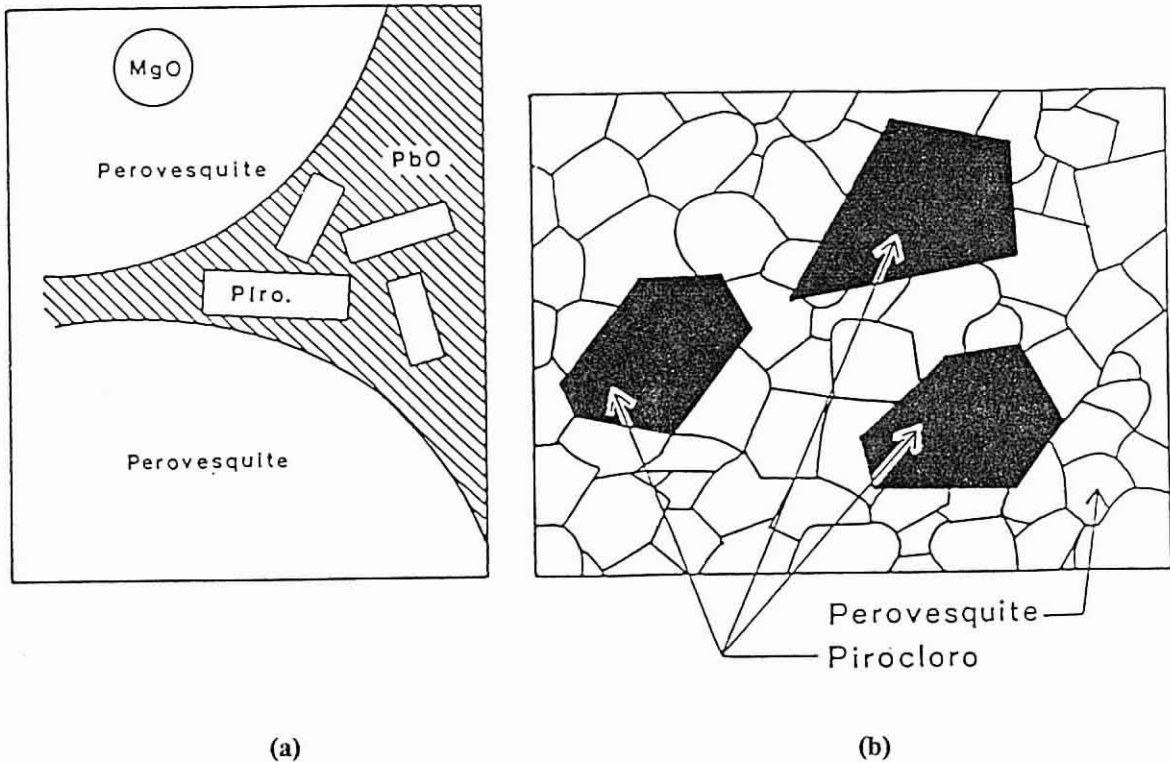


Figura 11: Ilustração de uma microestrutura de cerâmicos de PMN: (a) segundo Goo *et al.* e (b) segundo Chen *et al.* Figura (a) adaptada da referência 64 e (b) da 81.

Observações contraditórias foram encontradas nos trabalhos de Swartz *et al.*¹⁰⁹ e Wang *et al.*¹¹¹. A análise dos resultados obtidos permitiu-lhes concluir que os excessos de PbO não aumentam o teor da fase de perovskite e, apesar do elevado grau de densificação atingido, têm um efeito degradante nas propriedades dielétricas de cerâmicos de PMN.

A discordância existente nos resultados obtidos deve-se ao método de processamento utilizado. Nos primeiros trabalhos^{34,108,110} foi utilizada a técnica convencional de misturas de óxidos em que excessos de PbO que compensam os efeitos prejudiciais causados pela volatilização de PbO, favorecerão a formação adequada e evitarão a destruição da fase de perovskite formada. Enquanto que, nos últimos trabalhos^{109,111} foi utilizado o método da columbite em que não se recorre à formação de nenhuma fase de pirocloro. Neste método as adições de excesso de PbO levará à formação de uma segunda fase rica em PbO, que degradará as propriedades dielétricas do material.

De uma forma geral parece que a adição de excesso de PbO :

(i) à *mistura inicial de óxidos* permite, durante a etapa de calcinação entre 700 e 800°C, um aumento da reactividade da mistura reaccional levando à formação do pirocloro cúbico adequado. Promove a difusão de Mg^{2+} na estrutura do pirocloro, provavelmente, através da fase líquida formada, levando à posterior formação da perovskite na razão estequiométrica pretendida. Qualquer volatilidade que ocorra durante esta etapa não modificará a estrutura da fase formada.

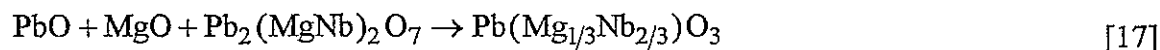
(ii) à *mistura calcinada* melhora o grau de densificação do cerâmico e evitará a volatilização de PbO da estrutura formada, não permitindo a sua "destruição".

O excesso de MgO na formação de perovskite de PMN mereceu particular atenção pela sua acção favorável (tabela 14). Os seus efeitos benéficos na formação de PMN puro foram pela primeira vez observados por Furukawa *et al.*⁷⁷. A sua adição favorecerá a reacção de transformação pirocloro/perovskite, podendo mesmo levar à eliminação da fase pirocloro. De acordo com a microestrutura apresentada por Goo *et al.*⁶⁴ a adição de excesso de MgO levará a um aumento do número de inclusões de MgO e a um aumento da probabilidade da reacção entre as partículas de pirocloro, PbO e MgO, conduzindo à minimização ou eliminação da fase pirocloro existente nos limites de grão e a um aumento da constante dielétrica^{2,34,63,64,79,109}. O aumento verificado na constante dielétrica verifica-se tanto nas regiões ferroelétricas como paraelétricas e não é devido a nenhum efeito de domínio, não se trata de efeitos relacionados com os domínios ferroelétricos¹⁰⁹.

Tabela 14: Efeito do excesso de MgO no teor das fases formadas e densificação de cerâmicos de PMN.

Composição	% Perovskite		\bar{G} (μm)	Densidade	$k_{\text{máx}}$	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Ref.
	Calcinado	Sinterizado					
PMN	96	97	2,1	7,92	14300	-14	111
PMN-2%mol MgO	97	100	2,1	7,95	16400	-16	
PMN-5%mol MgO	98	100	2,6	7,97	19400	-16	
PMN-10%mol MgO	98	100	2,7	7,85	19500	-16	
PMN	98,5	----	2,8	7,78	15900	-15	79,109
PMN-2%mol MgO	100	----	3,7	7,77	15800	-13	
PMN-5%mol MgO	100	----	6,0	7,75	17000	-13	

Segundo Swartz *et al.*¹⁰⁹, o crescimento de grão constituído por uma fase do tipo da perovskite é o resultado da eliminação da fase secundária contínua ou descontínua (devida à fase de piroclore, a fases secundárias, impurezas) nas fronteiras de grão e pode ser explicada a partir da reacção [17]:



Porém, o efeito da solubilidade verificado pelo excesso de MgO nos grãos de perovskite só é verificado para adições de excesso de MgO igual ou superiores a 2%mol.

Análises de M.E.T. efectuadas a esta microestrutura permitiram concluir que um possível mecanismo, responsável pelo aumento do tamanho de grão, se dá através da segregação do excesso de MgO nas fronteiras de grão, como partículas esféricas micrométricas, levando posteriormente à sua inclusão como partículas discretas no seio dos grãos de perovskite favorecendo o seu crescimento^{2,109,111}. Este mecanismo permite também explicar a dependência existente entre a constante dielétrica e o tamanho de grão. Visualizando a estrutura do composto como sendo constituída por duas fases uma das quais minoritária, existente nas fronteiras de grão e com baixa constante dielétrica, verifica-se que o aumento do tamanho de grão conduz a uma diminuição do volume relativo da fronteira de grão e consequentemente a um aumento da constante dielétrica do composto final.

Como resultado da incorporação do excesso de MgO na rede de PMN verificam-se ligeiros desfazamentos da temperatura de Curie até temperaturas superiores¹⁰⁹ e uma diminuição da resistividade do material.

Um outro factor muito importante que provoca diminuição das propriedades dielétricas dos compostos relaxores é a pureza dos materiais de partida. Estudos efectuados por Chen *et al.*^{63,81}, permitiram-lhes verificar que pós com elevada pureza apesar da formação da fase de pirocloro, 3%, com a composição $\text{Pb}_2(\text{Nb}_{1,75}\text{Mg}_{0,25})\text{O}_{6,62}$, permitem a obtenção de elevadas constantes dielétricas, $k_{\text{máx}} = 20000$ ($T = -12^\circ\text{C}$), enquanto que reagentes de qualidade Analar com apenas 1% de pirocloro levam à obtenção de constantes dielétricas inferiores, 13000 ($T = -20^\circ\text{C}$). Em análises efectuadas por microscopia electrónica de varrimento (M.E.V.) verifica-se a existência, na amostra obtida a partir dos reagentes de qualidade Analar, de uma fase de fronteira de grão contínua que permite uma fácil formação da fase de pirocloro de estrutura octaédrica. Enquanto que nos pós com elevada pureza somente alguns dos grãos de pirocloro formados (geralmente menores) apresentam estrutura octaédrica, o que se deve à existência de efeitos interfaciais motivados pela ausência da fase líquida. Estes resultados permitiram-lhes concluir que a fase pirocloro não é responsável, pelo menos directamente, da degradação verificada na constante dielétrica. Esta deve-se a uma variação na estequiometria, mas fundamentalmente à quantidade de impurezas próximo da fronteira de grão (ricas em chumbo e fósforo), ou ainda, à existência de fases intergranulares. O efeito nas propriedades dielétricas desta segunda fase isolada constituída por impurezas, que actuam segundo um mecanismo semelhante ao da presença da fase de pirocloro ou de excesso de MgO ou PbO nas fronteiras de grão, pode ser estimado através da regra das misturas desenvolvido por Wiener¹¹⁴ segundo a qual foi possível observar que apenas uma pequena percentagem da fase pirocloro tem um efeito mínimo na constante dielétrica. No entanto, amostras com baixa pureza apresentam constantes dielétricas baixas, apesar de conterem uma percentagem de fase pirocloro menor, devido à forte influência que as fases intergranulares com baixa constante dielétrica têm na constante dielétrica do PMN.

7. Propriedades dielétricas do PMN

Como salientado anteriormente, os compostos $\text{Pb}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$ pertencentes à família das perovesquites complexas de chumbo são considerados importantes candidatos à utilização na indústria dos condensadores multicamada. A sua importância deve-se, não só às baixas temperaturas de sinterização que requerem, compatíveis com a utilização de eléctrodos metálicos pouco dispendiosos à base de prata, mas também e, principalmente, pelas propriedades dielétricas que possuem. As elevadas permitividades dielétricas tornam-nos adequados para a utilização como dielétricos de condensadores multicamada

permitindo o fabrico na indústria electrónica de elementos de pequenas dimensões com elevadas capacidades.

7.1. Ferroelectricidade

A descoberta da ferroelectricidade no titanato de bário tornou possível a obtenção de valores de permitividade dielétrica muito elevados. Desde então, as propriedades ferroelétricas têm estado associadas à grande evolução sofrida na tecnologia dos condensadores.

Os materiais cerâmicos ferroelétricos são actualmente utilizados nas mais diversas aplicações devido ao conjunto de propriedades que satisfazem. Estas propriedades são :

- histerese dielétrica quando sobre o material actua um campo eléctrico alterno, o que dá lugar a uma curva de histerese típica: Polarização-Intensidade do Campo (P-E) ou Carga-Voltagem (Q-V)(figura 12);
- permitividade dielétrica elevada devido à polarização espontânea;
- constantes piezoelétricas altas;
- perdas dielétricas relativamente baixas;
- resistência eléctrica elevada;
- dependência dos parâmetros dielétricos da temperatura e existência de propriedades ferroelétricas só em determinados intervalos de temperatura.

Estas propriedades nem sempre se combinam para produzir um efeito óptimo em determinada aplicação e pode verificar-se que o número de propriedades disponíveis dê origem a aplicações novas e únicas. Um exemplo típico é quando se considera o comportamento electromecânico (piezoelétrico), que relaciona as propriedades mecânicas e eléctricas.

A aplicação de um campo eléctrico a um material isolador, ao provocar o deslocamento dos centros de carga positivos e negativos, origina o aparecimento de momentos dipolares eléctricos, resultando daí o armazenamento de energia eléctrica. Chamam-se a estes materiais dielétricos.

Nos materiais dielétricos a relação entre o campo eléctrico e a polarização induzida no material é linear e a polarização desaparece quando o campo é removido. Porém, se na ausência de campo eléctrico os materiais contiverem momentos dipolares devido à estrutura cristalina não simétrica, apresentam polarização eléctrica espontânea. Estes materiais são chamados piroelétricos. Uma subfamília destes, caracterizados por

possuírem dipolos espontâneos, reversíveis por acção de um campo eléctrico de certa magnitude sempre inferior à ruptura dieléctrica do material, são conhecidos como materiais ferroelétricos.

Para permitir que um dipolo mude de direcção, o salto energético entre os estados direccionais deve ser bastante pequeno. Isto significa que o material possui um estado não polar ligeiramente menos estável, de modo que um aumento de temperatura pode variar as estabilidades relativas de ambos os estados, pelo que a uma certa temperatura o material se transformará em não polar. Acima dessa temperatura designada por ponto de Curie o material torna-se paraeléctrico.

A principal característica de um ferroeléctrico é a sua curva de histerese, que descreve o comportamento não linear da variação da polarização em função do campo eléctrico aplicado. A figura 12 mostra uma curva de histerese típica que resulta da presença de domínios orientados aleatoriamente no seio do material, estes domínios são zonas do material em que se verifica um alinhamento completo dos dipolos eléctricos.

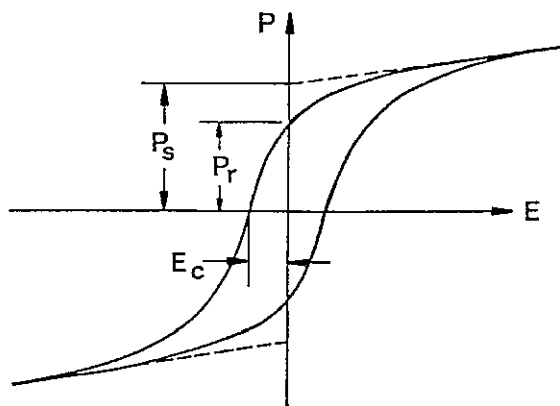


Figura 12: Curva de histerese típica de materiais ferroelétricos da polarização, P , em função da intensidade do campo aplicado, E . Figura adaptada da referência 1.

O comportamento de histerese pode ser explicado com base na estrutura de domínios de um ferroeléctrico. Verifica-se que, para campos eléctricos baixos, a polarização do material é inicialmente reversível e a sua variação é praticamente linear com o campo aplicado; o declive da curva dá origem à permitividade dieléctrica inicial, ϵ_0 . À medida que o campo eléctrico aumenta, a polarização aumenta mais rapidamente, devido à inversão dos domínios ferroelétricos, isto dá-se mediante o movimento das paredes dos domínios, através do cristal. Para campos eléctricos ainda maiores, o aumento da polarização é, de novo, menor, levando a uma variação assintótica em

função do aumento do campo aplicado, o que corresponde à saturação da polarização encontrando-se todos os domínios quase alinhados na direcção do campo eléctrico. Da extrapolação da curva para $E=0$ obtém-se P_s , a polarização de saturação, que corresponde à polarização espontânea com todos os dipolos alinhados paralelamente.

Quando se elimina o campo eléctrico a polarização não se anula, mas permanece com um valor finito chamado polarização remanescente, P_r , que resulta dos domínios orientados que não retomam o seu estado inicial, se não lhes for aplicada uma quantidade adicional de energia a partir da aplicação de um campo eléctrico oposto, ou seja, é necessário a adição de uma certa quantidade de energia para fazer variar a orientação dos domínios. O campo eléctrico necessário para levar a polarização a zero é conhecido por campo coercivo, E_c .

Quando o campo se inverte, a polarização muda de direcção (sinal) uma vez que já atravessou o zero e produz a saturação na direcção oposta, traçando-se assim a curva de histerese. A movimentação das fronteiras dos domínios provoca uma dissipação de energia que corresponde à área da curva de histerese.

A temperaturas reduzidas a curva de histerese é mais larga e o campo coercivo maior. É então necessária mais energia para reorientar os domínios. A temperaturas superiores, a força coerciva diminui até que, acima do ponto de Curie desaparece dando origem a um único valor para a permitividade dieléctrica (região paraeléctrica).

A ferroelectricidade tem, claramente, uma origem estrutural. Por exemplo, o caso do $BaTiO_3$, cuja estrutura cristalina é do tipo da perovskite (figura 13), permite relacionar a ferroelectricidade com a simetria das fases cristalinas. Os iões Ba^{2+} e O^{2-} , de grande raio iónico, constituem a estrutura cúbica de faces centradas, com os catiões nos vértices da célula unitária. Os iões Ti^{4+} situam-se nos interstícios octaédricos formados pelos oxigénios¹. A primeira tentativa de explicar a ferroelectricidade no $BaTiO_3$ encontra-se relacionada com as várias posições de energia mínima que o ião Ti^{4+} pode ocupar no octaedro. Nestas posições, de energia mínima, formam-se ligações covalentes Ti^{4+} e O^{2-} ligeiramente polarizadas, devido a distorções relativas à posição central da rede. Este facto origina um dipolo eléctrico da rede¹.

Como já foi referido, um material ferroelétrico, com estrutura cristalina polar, sofre uma transição de fase, com alteração da estrutura, adoptando uma estrutura centro-simétrica polar, à temperatura de Curie (T_c). Acima da temperatura de Curie ($T_c > 118^\circ C^{27}$), a energia térmica da rede cristalina é suficientemente grande para fazer com que as seis possíveis posições de equilíbrio do ião Ti^{4+} , no $BaTiO_3$, tenham igual probabilidade, pelo que a simetria cúbica da rede de perovskite pode ser aceite, como média aritmética, para todas as células unitárias; o material é paraeléctrico. Na zona de transição, a aplicação dum campo eléctrico promoverá o alinhamento dos dipolos numa dada região, aumentando a polarização que, por sua vez, levará a um aumento da

permissividade dielétrica. Na região paraelétrica a dependência entre a permissividade dielétrica relativa do meio, ϵ_r , e a temperatura $T(K)$ é dada pela lei de Curie-Weiss (equação [18]).

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{(T - T_c)}{C_c} \quad [18]$$

onde $C_c(K^{-1})$ é a constante de Curie, e T_c é a temperatura de Curie-Weiss, próxima do ponto de Curie. A temperatura de transformação é conhecida como ponto de Curie.

Abaixo da temperatura de Curie, a energia térmica é insuficiente para superar as forças elétricas de interação entre as células isoladas contendo os iões Ti^{4+} e O^{2-} . A deslocação da sua posição de equilíbrio dá lugar a um dipolo eléctrico em cada célula; no material formam-se zonas de polarização espontânea, isto é, zonas polarizadas, não originadas pela aplicação de um campo eléctrico exterior, nas quais qualquer direcção de deslocação dos iões Ti^{4+} e O^{2-} é mais provável que nas outras. No caso do $BaTiO_3$ existem ainda transições de fase que transformam a fase ferroelétrica noutras, que podem ser, ou não, ferroelétricas. As alterações estruturais que acompanham as transições paraelétrico-ferroelétrico (cúbico-tetragonal) e ferroelétrico-ferroelétrico (tetragonal-ortorrômbico, ortorrômbico-romboédrico), em função da temperatura, estão representadas na figura 13a. As correspondentes variações do valor do parâmetro de rede e da permissividade dielétrica, são representadas na figura 13b e 13c, respectivamente.

Na transição de fase do estado ferroelétrico a paraelétrico a permissividade aumenta bruscamente, atingindo um valor máximo, bem definido à temperatura de Curie. Verifica-se também uma redução súbita da resistividade dos materiais e o aumento acentuado das perdas dielétricas.

7.2. Ferroelétricos relaxores

Como já foi referido anteriormente, os compostos da família $Pb(B'_{1-x}B''_x)O_3$ são na sua maioria constituídos por materiais ferroelétricos com elevadas permissividades dielétricas ($\epsilon_r [1000, 30000]^{27}$). Esta família de materiais é caracterizada pela ausência de um pico abrupto e bem definido da permissividade dielétrica à temperatura de transição do estado ferroelétrico a paraelétrico, característico do comportamento ferroelétrico clássico (figura 14a). Este pico é substituído por um máximo de permissividade, largo e mal definido, que se estende por um intervalo de temperatura (figura 14b), pelo que não se define uma temperatura de Curie, mas sim, uma "região de Curie". Diz-se que estes materiais apresentam uma transição de fase difusa (T.F.D.).

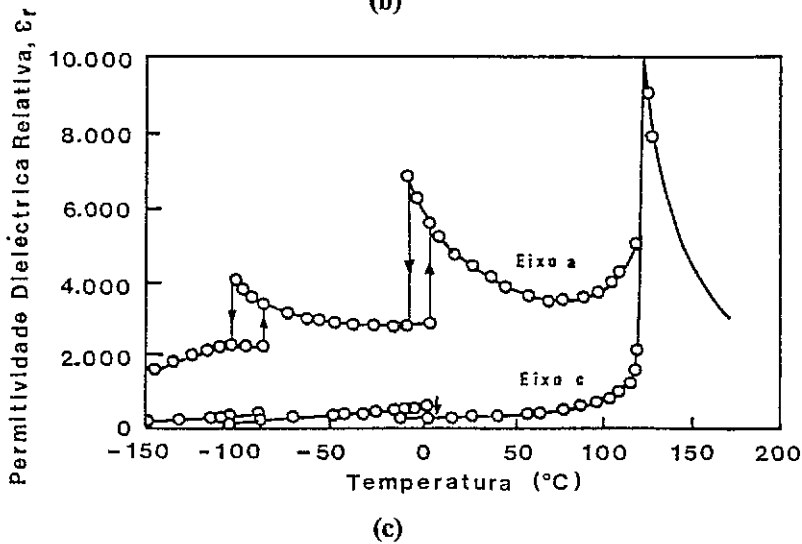
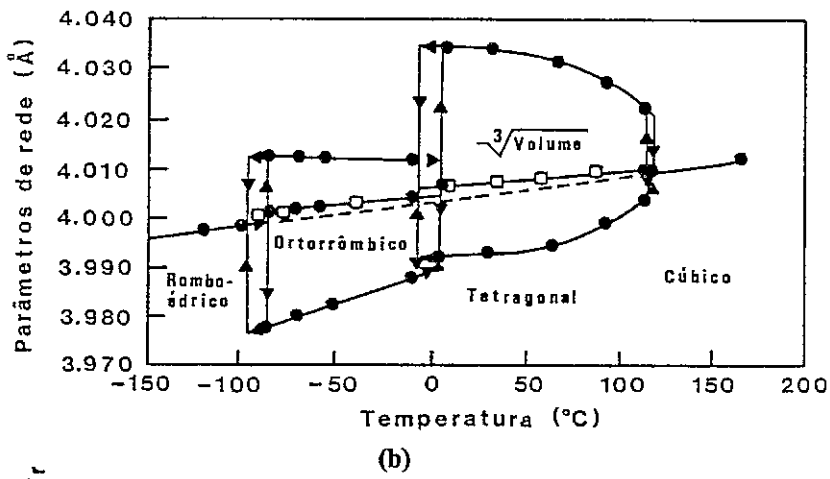
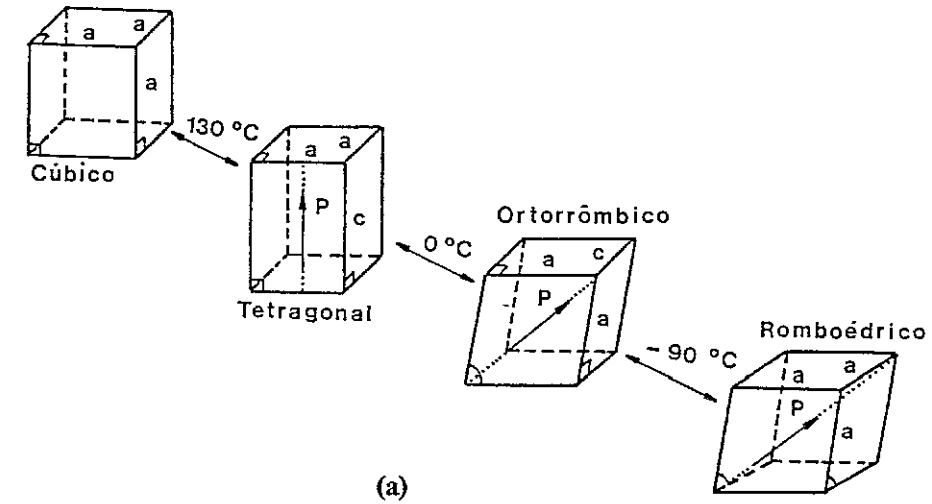
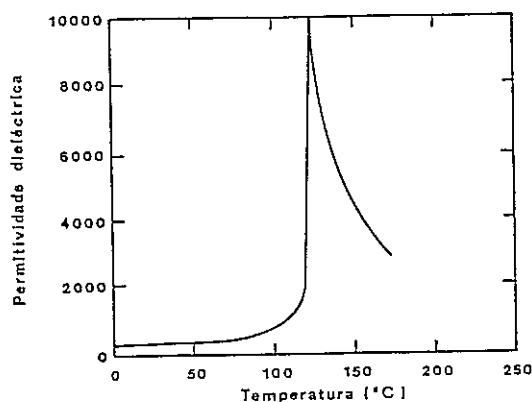
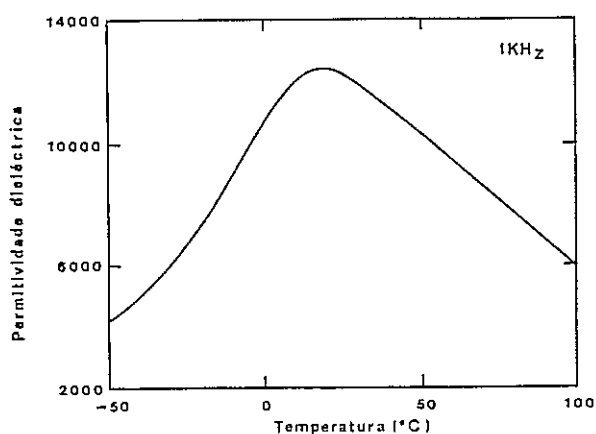


Figura 13: Comportamento ferroelétrico do BaTiO₃ monocristalino: (a) distorções das células unitárias dos polimorfos; (b) variação dos parâmetros de rede com a temperatura; (c) variação da permitividade dielétrica com a temperatura, ao longo das direcções a e c do tetraedro. Figuras adaptadas da referência 1.



(a)



(b)

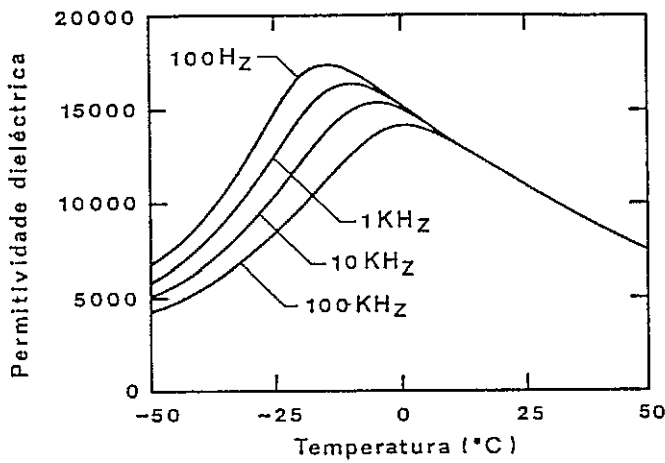
Figura 14: Variação da permissividade dielétrica relativa com a temperatura. (a) BT, e (b) PMN. Figura (a) adaptada da referência 27 e (b) da 113.

Os primeiros dados sobre os ferroelétricos relaxores devem-se a Smolenskii *et al.*⁵⁷, que nos finais da década de 50 desenvolveram um trabalho exaustivo na procura de novos materiais ferroelétricos, entre os quais se podem citar os compostos de PMN e PNN.

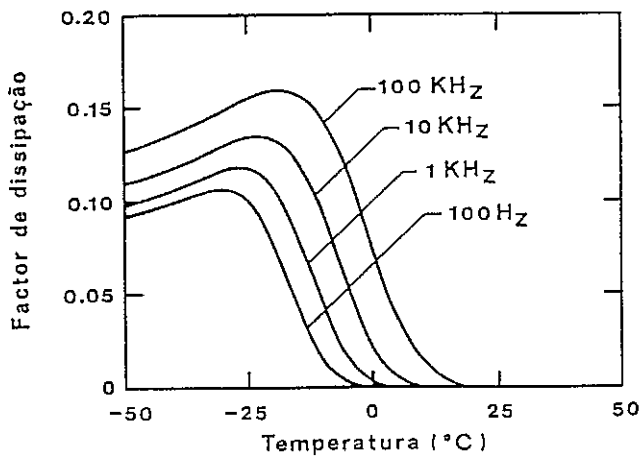
Estudos realizados com estes materiais permitiram-lhes constatar que, para temperaturas consideravelmente abaixo da temperatura de transição, o material se comporta, sob diversos aspectos, como um ferroelétrico clássico. Porém, a temperaturas próximas da temperatura de transição, o material apresenta uma zona de transição possuindo propriedades ferroelétricas não clássicas^{1,2,32,116,113}.

O carácter difuso da transição apresentado por estes materiais, pode ainda ser observado em outras propriedades, como a variação da perda dielétrica em função da temperatura, figura 15b. Contrariamente aos ferroelétricos clássicos, os máximos de

permissividade ($\epsilon_{\text{máx}}$) e de perda dielétrica ($\text{tg}\delta_{\text{máx}}$) ocorrem a diferentes temperaturas, ou seja, $\text{tg}\delta_{\text{máx}}$ é observada a temperaturas ligeiramente superiores a $\epsilon_{\text{máx}}$. É ainda possível observar, figura 15a, uma outra característica desta família de materiais: a dependência entre as características dielétricas e a frequência de medida. Verifica-se que ao aumentar a frequência de medida, a permissividade dielétrica a temperaturas reduzidas (fase ferroelétrica) diminui e o pico de permissividade máximo move-se para temperaturas superiores.



(a)



(b)

Figura 15: Variação da permissividade dielétrica (a) e do factor dissipação (b) com a temperatura e com a frequência para o PMN. Figuras adaptadas da referência 2.

Estudos efectuados por Smolenskii¹⁴², em ferroelétricos com transição da fase difusa permitiram verificar que, próximo do ponto de Curie, a dependência entre a permissividade dielétrica e a temperatura não é dada pela lei Curie-Weiss (equação [18], típica dos ferroelétricos clássicos), mas obedece à lei quadrática do tipo [19], determinada com base no modelo das flutuações composicionais (que será seguidamente referido):

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_{r\text{máx}}} + C'(T - T_{\text{máx}})^n \quad [19]$$

sendo $\epsilon_{r\text{máx}}$ a permissividade dielétrica máxima, $T_{\text{máx}}$ a temperatura do pico a que corresponde $\epsilon_{r\text{máx}}$ (aproximadamente igual a T_c), e n e C' variando continuamente com a variação na composição. O significado físico de C' não está bem definido, mas n é o índice que indica o alargamento do pico da variação de ϵ_r com a temperatura (o grau de T.F.D.). n pode variar entre os dois casos extremos do comportamento ferroelétrico: n toma o valor 1 para o comportamento ferroelétrico clássico (caso do BaTiO_3 e do PbTiO_3 , descrito pela lei de Curie-Weiss) e o valor igual a 2 para o comportamento de materiais ferroelétrico com T.F.D. (caso do PMN e PST, descrito pela lei quadrática).

Os materiais ferroelétricos caracterizados por possuírem uma transição de fase difusa e dispersão dielétrica com a frequência em função da temperatura, são conhecidos por ferroelétricos relaxores.

Do ponto de vista de utilização prática, nem sempre as propriedades apresentadas pelos compostos de $\text{Pb}(\text{B}_{1-x}\text{B}_x)\text{O}_3$ são as mais adequadas. Como se pode observar na tabela 15, o máximo de permissividade nem sempre é atingido à temperatura ambiente. A necessidade de obter permissividades elevadas à temperatura ambiente e uma menor variação de ϵ_r com a temperatura, levou à formação de soluções sólidas entre compostos da mesma família com características diferentes, tabela 2.

No sistema PMN-PNN³² verificou-se a variação da permissividade com a temperatura em função da variação da composição deste sistema, representada na figura 16. A substituição de Ni^{2+} por Mg^{2+} provoca o aumento da permissividade dielétrica relativa e o aumento da temperatura de transição. Trata-se de um comportamento previsível, dado que os valores da temperatura de transição e de permissividade máxima do composto de magnésio ($T_{\text{máx}}=100^\circ\text{C}^{32}$) são consideravelmente superiores aos do composto de níquel ($T_{\text{máx}} = -120^\circ\text{C}^{80}$). Neste exemplo, o PMN com uma temperatura de transição mais elevada funcionará como "ajustador" do máximo de permissividade, possibilitando que a solução sólida formada apresente esse máximo à temperatura ambiente.

Tabela 15: Características estruturais e eléctricas de compostos do tipo $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ e $Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$.

Composto	D_c^*	Raio iónico de $B'^+ / \text{Å}$	Raio iónico de $B''^{n74} / \text{Å}$	Tipo de Arranjo	Estrutura Cristalográfica	$T_c^{**} / \text{°C}$	$\epsilon_{\text{máx}} / 1 \text{ kHz}$	Ref.
$Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$								
$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	4	0,72	0,60	Ordenado	Ortorrômbica	38, antiferro-eléctrico	-	58
$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	2	0,73	0,64	Ordenado/Desordenado	Cúbica/Romboédrica	90, ferroeléctrico	2400	119
$Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	2	0,73	0,64	Ordenado/Desordenado	Cúbica/Romboédrica	26, ferroeléctrico	28000	119
$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	2	0,55	0,64	Desordenado	Romboédrica	115, ferroeléctrico	20000	138
$Pb(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$								
$Pb(W_{1/3}Fe_{2/3})O_3$	3	0,55	0,60	Desordenado	Cúbica	-90, ferroeléctrico	10000	58, 138
$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	3	0,72	0,64	Desordenado	Cúbica	-9, ferroeléctrico	9000	34, 83
$Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	3	0,72	0,64	Desordenado	Cúbica	-98, ferroeléctrico	6800	29, 83
$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	3	0,75	0,64	Desordenado	Romboédrica	140, ferroeléctrico	22000	29, 83

* D_c - Diferença de carga entre os iões B' e B''^{74} .

⁷⁴ - raio iónico efectivo baseado no $r(VI O^{2-}) = 1,40 \text{ Å}$ e $r_{Pb^{2+}} = 1,49 \text{ Å}$.

** T_c - Temperatura de transição.

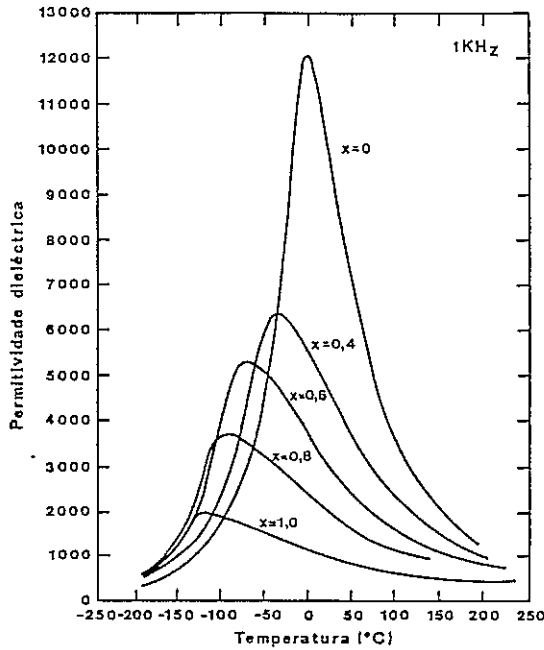


Figura 16: Variação da permissividade dielétrica relativa em função da temperatura, a 1kHz no sistema binário $(1-x)\text{PMN} - x\text{PNN}$, $x = 0$ a 1. Figura adaptada da referência 32.

7.3. Influência do grau de ordenação nas propriedades dielétricas do PMN

As propriedades dielétricas do PMN, assim como dos compostos $\text{Pb}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$, estão directamente ligadas às suas características estruturais, isto é, à sua estrutura cristalina à temperatura ambiente, à temperatura de Curie e ao carácter ordenado ou desordenado da subrede catiónica B.

As estruturas ABO_3 do tipo da perovskite permitem substituições catiónicas aliovalentes, quer nos locais A, quer nos locais B da estrutura. Estas substituições estruturais criadas por iões, que apresentam posições cristalográficas idênticas, podem ocorrer a nível dos locais A ou B.

Os sistemas em que ocorrem substituições nos locais B, do tipo $\text{A}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$, podem conduzir à ocorrência de arranjos ordenados de ordem a curta ou longa distância, ou desordem, figura 17.

Numa dada estrutura cristalina, a ordenação dos vários elementos que a constituem, depende do valor relativo das energias de interacção das suas possíveis configurações; fortemente controladas pela energia electrostática e elástica, respectivamente relacionadas com a valência e a dimensão dos iões em jogo, respectivamente.

Com base em conceitos cristaloquímicos é possível afirmar, para as perovskites complexas do tipo $A(B'_x B''_{1-x})O_3$, que o aumento do grau de ordenação é condicionada por:

(i) Razões catiónicas que levem à diminuição da energia total do processo de ordenação. A razão preferida será a $B':B''=1:1$.

(ii) Diferenças de valência entre os iões B' e B'' elevadas, que aumentam a força electrostática para a ordenação. No caso de valências idênticas, a energia envolvida no processo de ordenação estará relacionada com a dimensão dos iões em jogo.

(iii) Diferenças elevadas nas dimensões dos catiões dos locais B , que diminuem a força elástica envolvida na deformação para que o estado de ordem seja atingido. Quando os iões presentes apresentam dimensões idênticas a rede pode permanecer desordenada mesmo após longos tratamentos térmicos.

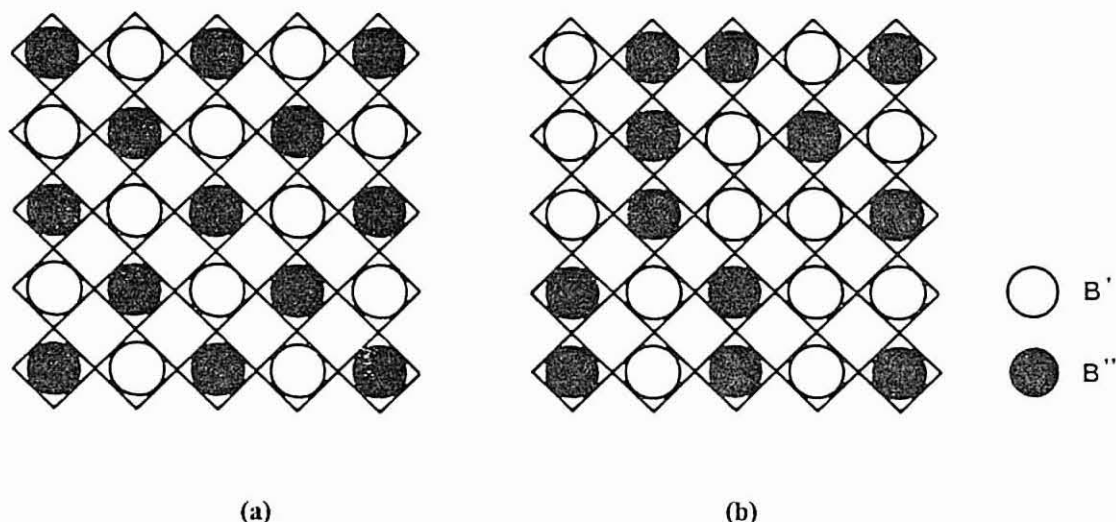


Figura 17: Representação esquemática da posição relativa dos locais B' e B'' de uma perovskite $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$. (a) estrutura ordenada, e (b) estrutura desordenada. Figuras adaptadas da referência 115.

Estas informações empíricas podem ser utilizadas satisfatoriamente para estimar o grau de ordem observado num grande número de relaxores, tabela 15. No entanto, existem sistemas em que as diferenças quer de valência quer de dimensões dos catiões do local B , constituem situações de fronteira mal definida, entre ordem e desordem, permitindo a alteração no grau de ordem dos sistemas formados a partir de tratamento térmico adequado ¹¹⁶⁻¹¹⁹. Um exemplo típico deste tipo de comportamento foi descrito em trabalhos efectuados por Setter *et al.* ^{116,117} e Stenger *et al.* ^{118,119} no PST. Segundo estes autores, as amostras ao sofrerem um arrefecimento rápido, a partir de temperaturas

elevadas (1400-1560°C), apresentam estruturas desordenadas, figura 18. Porém, se submetidas a tratamentos térmicos, por diferentes períodos de tempo a 1000°C, o grau de ordem química dos dois cátions da posição B aumenta.

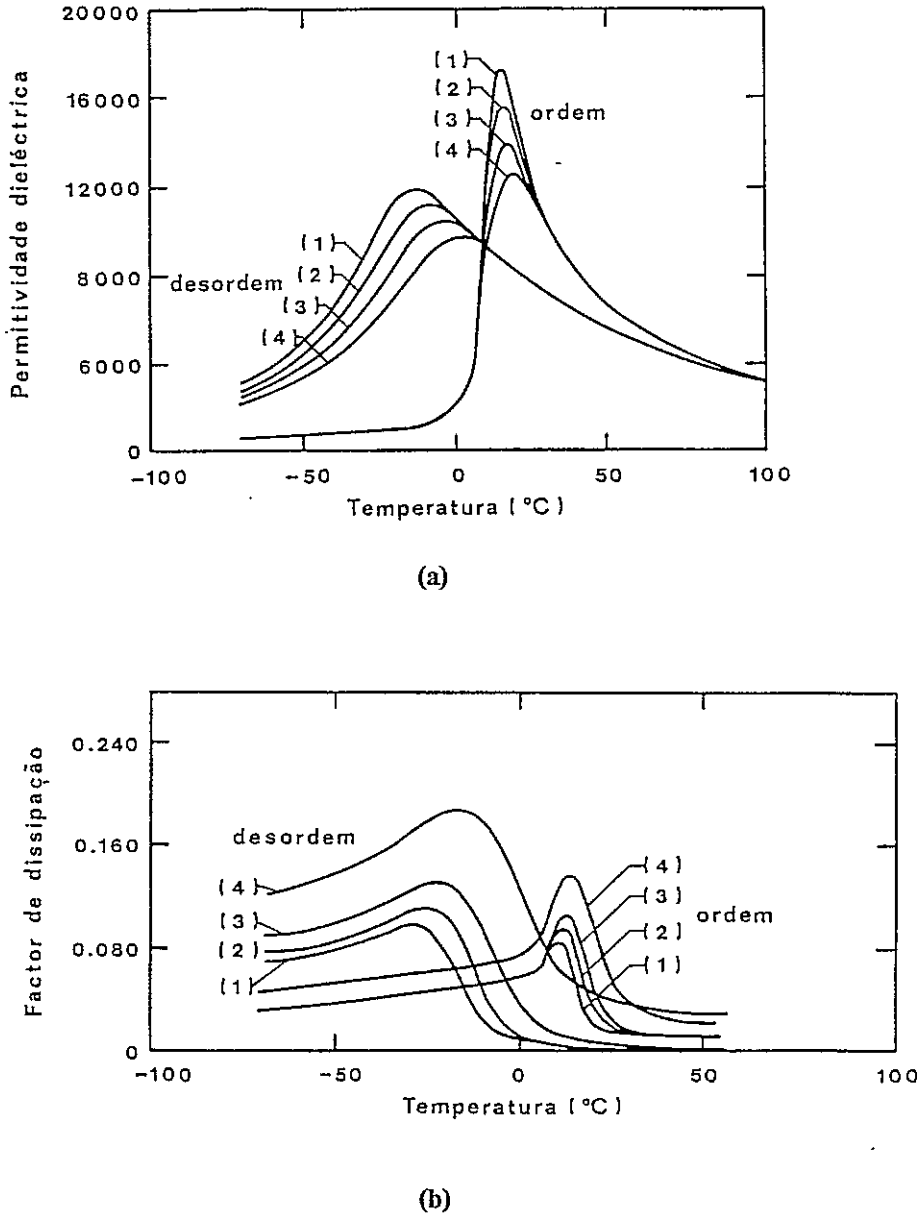


Figura 18: Variação da (a) permitividade dielétrica e (b) das perdas dielétricas com a temperatura e frequência para amostras com diferentes graus de ordem catiónica nos locais B da rede do monocristal de PST. Figuras adaptadas da referência 116.

Um outro factor que condiciona o grau de ordenação do sistema é o tamanho do catião A. Em geral, a diminuição do tamanho deste ião leva a um aumento da tendência para a ordenação nos locais B. Exemplos típicos desta tendência podem ser encontrados numa série de niobatos de escândio, tabela 16. Estudos efectuados por Chu *et al.*¹²⁰ em

compostos de PST, corroborando esta tendência, mostraram que as lacunas existentes nos locais A (deficiências de chumbo) favorecem a ordenação dos locais B, por difusão dos íons através do lugar vazio mais próximo (lacunas de oxigênio e chumbo).

Tabela 16: Efeito da dimensão dos catiões dos locais A na ordenação da estrutura de niobatos de escândio. Tabela adaptada da referência 121.

Composto	Raio iônico de A(Å) ⁷⁴	Tipo de arranjo
Sr(Sc _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	1,44	ordenado
Pb(Sc _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	1,49	ordenado / desordenado
Ba(Sc _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	1,60	ordenado / desordenado

Experimentalmente o grau de ordenação da estrutura perovesquítica desta família de materiais pode ser observada por D.R.X. A ordenação completa dos íons dos locais B, conduz à formação de duas subredes interpenetradas, o que origina uma duplicação do espaçamento interplanar a_o , observável por esta técnica. O grau de ordem que a estrutura possui, pode ser determinado a partir de um parâmetro de ordem a longa distância S dado pela equação [20]¹⁴³.

$$S^2 = \frac{\left(\frac{I_{1/2 \ 1/2 \ 1/2}}{I_{1 \ 0 \ 0}} \right)_{\text{observada}}}{\left(\frac{I_{1/2 \ 1/2 \ 1/2}}{I_{1 \ 0 \ 0}} \right)_{\text{calculada para o grau de ordem máximo}}} \quad [20]$$

em que as intensidades $I_{1/2 \ 1/2 \ 1/2}$ e $I_{1 \ 0 \ 0}$ são as intensidades das reflexões da super-estrutura e da rede base, respectivamente. Para regiões completamente ordenadas $S=1$, e $S=0$ quando o grau de desordem na rede é completa.

A explicação da transição de fase difusa^{23,44,122-126} foi desde o início destes estudos atribuída à existência de mais de um tipo de íon em posições cristalograficamente idênticas, nomeadamente nos locais da subrede catiónica B, das perovesquites $Pb(B'_{1-x}B''_x)O_3$. A possibilidade de ocupação aleatória dos locais B, por parte de íons de natureza química diferente, originará o aparecimento de zonas de diferentes concentrações catiónica, criando-se microregiões de composição ligeiramente distinta da composição estequiométrica -regiões de Känzig. Se estas microregiões forem ferroelétricas, possuirão, conseqüentemente, diferentes temperaturas de transição de fase. A transição de fase macroscopicamente observada, será um somatório das várias

transições de fase locais, manifestando-se sob a forma de uma transição difusa -modelo das flutuações composicionais. Contudo, o carácter macroscópico ou microscópico destas flutuações não é ainda bem conhecido¹²³.

A relação matemática existente entre a transição de fase difusa e o carácter mais ou menos ordenado dos iões na subrede B foi dado, pela primeira vez, por Smolenkii^{124,142}, Bokov e Mylnikova^{29,127}. Segundo estes autores, as flutuações composicionais existentes nas diferentes microregiões, tornam a transição de fase mais difusa e a sua influência na permitividade dieléctrica dos ferroelétricos com T.F.D. pode ser dada pela equação [21]¹⁴².

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{1}{\epsilon_{r\text{máx}}} + \frac{(T - T_{\text{máx}})^2}{2\epsilon_{r\text{máx}}\delta_t^2} \quad [21]$$

em que δ_t é a difusividade (função da composição) e que traduz a largura efectiva da distribuição gaussiana das microregiões. A estimativa teórica das propriedades físicas a partir da distribuição estatística do ponto de Curie e da fenomenologia ferroelétrica dada por este modelo é uma representação razoável dos resultados obtidos experimentalmente.

Mais tarde, estudos efectuados sobre as características eléctricas apresentadas pelos compostos $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ^{119,120,128} e $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ^{116,118,119}, tabela 15, permitiram concluir que a transição ferro-paraelétrica é mais ou menos difusa segundo o grau de ordenação da subrede catiónica, confirmando o modelo das flutuações composicionais. Como se pode ver pelo exemplo ilustrativo dado por PST na figura 18, o grau de ordem do composto pode variar com o tratamento térmico a que o material é submetido¹¹⁶⁻¹¹⁹. Um aumento do grau de ordem traduz-se numa diminuição do carácter difuso da transição de fase, tornando-a mais próxima da transição ferroelétrica observada nos ferroelétricos clássicos. Porém, na maior parte dos compostos ferroelétricos do tipo $\text{Pb}(\text{B}'_{1-x}\text{B}''_x)\text{O}_3$, o grau de ordenação depende da composição¹¹⁷, de tal forma que se podem obter diferentes níveis de ordenação na subrede catiónica, combinando compostos com estrutura ordenada, com outros de estrutura desordenada, como por exemplo, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 (PMN-PZ-PT)¹²⁹ ou $\text{Pb}(\text{Mg}_{(1-x)/3}\text{Nb}_{2(1-x)/3}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (PMNZ)¹³⁰.

Mais recentemente, mediante a utilização de técnicas como a M.E.T., foi possível a quantificação das microregiões ordenadas e o estabelecimento de relações entre as dimensões das microregiões e as propriedades relativas dos membros desta família¹³¹. Estudos anteriores, efectuados por Wang *et al.*¹³² e Wu *et al.*¹³³ tinham já permitido estimar o tamanho destes microdomínios ordenados.

Um exemplo de materiais com estas características é o PMN, em que a heterogeneidade é atribuída a flutuações estatísticas na concentração dos iões Mg^{2+} e Nb^{5+} , que se encontram aleatoriamente distribuídos na posição B de ABO_3 , originando a existência de uma desordem química local, sendo por isso desenvolvidas microregiões de diferente composição.

Estudos de M.E.T. efectuados a este sistema permitiram constatar a existência de uma ordenação estrutural dos iões $Mg^{2+}:Nb^{5+}$ do tipo 1:1, de curta distância constituída por regiões ordenadas com tamanho de 2 a 5 nm¹³⁴. Tal como acontece com o $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ou com o $Sr(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ a ordenação em PMN, pela sua estequiometria e consequente proporção relativa entre os iões dos locais B, deveria ser do tipo 1:2. Porém, isto não se verifica neste sistema, nem em nenhum sistema que contenha chumbo, o que parece estar relacionado com a elevada polarização do ião Pb^{2+} .

Tendo em conta os conceitos de ordenação anteriormente mencionados, o tipo de ordenação 1:1 neste sistema é favorecido pela diferença de dimensões verificada entre os iões Mg^{2+} e Nb^{5+} (0,72Å/0,64Å), pois para que a energia elástica seja mínima, a ordenação 1:1 quando comparada com a ordenação 1:2 ou com o estado desordenado, é a mais provável. Neste material a ordenação 1:1 dá origem à existência de microdomínios com ordenação catiónica $Mg^{2+}-Nb^{5+}-Mg^{2+}-Nb^{5+}$, ricos em Mg ao longo da direcção $\langle 111 \rangle$ e microdomínios desordenados ricos em Nb, face à estequiometria do composto¹³⁵. A existência desta matriz desordenada leva à instabilidade da fase de perovskite que tenderá a formar uma estrutura do tipo do pirocloro pertencente ao sistema binário $Pb-Nb_2O_5$ ¹⁴⁶ e condiciona o grau de ordenação resultante, como acontece com o PMN e o PZN. Uma importante consequência deste tipo de domínios ordenados contendo igual concentração de iões Mg^{2+} e Nb^{5+} é o desequilíbrio de cargas que dá origem à produção de lacunas de oxigénio para compensar as regiões ordenadas, ou a domínios ordenados de carga negativa e a uma região exterior de carga positiva, onde as cargas espaciais são consideradas o factor principal para o crescimento das regiões ordenadas.

A nucleação e crescimento dos domínios ordenados no PMN dá-se a partir da difusão dos iões B^{II} (em excesso), ou seja, de Nb^{5+} , em direcção às zonas que os rodeiam enriquecendo-as. No entanto, na ausência de efeitos de compensação de cargas geram-se grandes campos eléctricos na rede entre as regiões ordenadas (carregadas positivamente) e desordenadas (carregadas negativamente). Estes efeitos de carga serão maiores à medida que o tamanho das regiões ordenadas aumenta, atingindo-se o tamanho crítico na região ordenada.

Estudos efectuados em diferentes materiais relaxores, como o PST já mencionado^{116,118,119}, mostraram que em sistemas apresentando uma relação catiónica 1:1 o aumento do grau de ordenação estrutural traduz-se directamente numa transição de

fase menos difusa e numa redução da dispersão de ϵ_r com a frequência. Por outro lado, em compostos com uma relação catiónica 1:2 e com uma ordenação do tipo 1:1, como o PMN, a relação entre a difusividade da transição e o grau de ordenação parece não ser tão directa¹³⁴. Com o aumento da ordenação, por tratamentos térmicos, nem sempre a transição de fase se torna menos difusa^{116,117}. Esta aparente contradição deve-se, a que um aumento na ordenação do tipo 1:1 com estequiometria 1:1 reduz as flutuações de composição da subrede B da perovskite complexa, favorecendo o comportamento ferroelétrico normal, enquanto que o aumento na ordenação do tipo 1:1, em compostos com estequiometria 1:2, poderá originar um aumento das flutuações de composição, na medida em que, é necessário compensar electricamente o desequilíbrio criado entre as zonas ordenadas e desordenadas, cuja estequiometria é diferente da estequiometria do composto, refletindo-se externamente num aumento das características relaxoras. A compensação total ou parcial das flutuações de carga produzirá uma alteração importante na química dos defeitos locais, implicando que se possam apenas formar domínios ordenados muito pequenos nos relaxores como o PMN. Porém, uma ordenação semelhante num relaxor com estequiometria 1:1 não levará a nenhuma variação na distribuição dos defeitos.

Uma das composições relaxoras mais importantes dos materiais baseados no PMN é a solução sólida PMN-PT^{78,96,109,136}. A adição de PbTiO_3 permite a estabilização da fase de perovskite, como referido anteriormente, e aumenta a ordenação 1:1, levando à obtenção de melhores propriedades dielétricas. Verifica-se um aumento da constante dielétrica e uma diminuição da dispersão com a frequência desta variável, com o aumento do teor de PbTiO_3 . Teoricamente, seria de esperar que, se todos os iões Ti^{4+} participassem directamente na ordenação, um aumento de PbTiO_3 , implicaria uma diminuição da ordenação, dado que, quer $\text{Mg}^{2+}:\text{Ti}^{4+}$ quer $\text{Ti}^{4+}:\text{Nb}^{5+}$ possuem uma diferença de valência menor que $\text{Mg}^{2+}:\text{Nb}^{5+}$, e haveria uma menor tendência para a ordenação 1:1. Porém, experimentalmente verifica-se o contrário, a um aumento da concentração de PbTiO_3 , corresponde um progressivo aumento no grau de ordenação devido à diminuição das interações electrostáticas e elásticas entre os iões Mg^{2+} e Nb^{5+} pelos iões Ti^{4+} , favorecendo a cristalização da estrutura perovskite, por existirem menos regiões ricas em Nb^{5+} .

III. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS ESTRUTURAIS DE MATERIAIS DO TIPO PMN

Os compostos cerâmicos da família das perovskites do tipo PMN tornaram-se, dentro dos relaxores ferroelétricos, os mais estudados não só por causa do seu baixo custo, mas também pelas excelentes propriedades dielétricas e elevados coeficientes de tensão electrostritiva. Estudos efectuados^{2,27,116-119} permitiram verificar a existência de uma relação íntima entre as propriedades cristalográficas e a constante dielétrica do material.

Durante a preparação do PMN pôde verificar-se a formação de fases pirocloro responsáveis pela diminuição das propriedades dielétricas. É pois necessário, para um melhor conhecimento da influência desta segunda fase nas propriedades do composto final, o conhecimento das principais diferenças existentes entre as duas fases formadas, bem como procurar conhecer melhor os processos de preparação de PMN.

Relacionados com os objectivos do trabalho, foram considerados particularmente importantes os dois tipos de estudos experimentais que se descrevem a seguir:

(i) Num dos estudos procurou-se verificar a influência que alguns parâmetros experimentais de preparação de PMN têm na natureza dos produtos, quer no método convencional quer no da columbite. Este estudo envolveu a variação das condições de preparação e a avaliação do seu efeito na natureza e proporção das fases formadas bem como na densidade do cerâmico sinterizado.

Foram realizados dois tipos de ensaios de difracção de raios X (D.R.X.) de pós a duas misturas diferentes, constituídas por $MgNb_2O_6$ estequiométrico (MN-0.0) e contendo um excesso de 5% mol de MgO (MN-5.0) às quais foi adicionada uma quantidade estequiométrica de PbO (P), tendo sido em seguida colocadas em redes de platina. No primeiro ensaio a mistura P+MN-0.0 foi sujeita a choque térmico, a análise das reacções de estado sólido que ocorriam eram registadas com o auxílio de um sistema de aquisição directa de dados. Num segundo ensaio a mistura P+MN-5.0 foi sujeita a uma variação lenta de temperatura, e as fases formadas ao longo de todo o processo foram registadas numa película fotográfica. O estabelecimento da sequência de reacções de formação da fase de perovskite foi também efectuado por ensaios de análise térmica diferencial (A.T.D.), cujos efeitos endo e exotérmicos, assinalam as modificações químicas e físicas sofridas pela amostra, identificando as temperaturas a que essas reacções ocorrem.

(ii) Num segundo estudo, pretendeu-se efectuar a caracterização estrutural dos materiais formados usando técnicas de D.R.X. (método de Rietveld) e de ressonância magnética nuclear de ^{93}Nb . Estas permitiram um melhor conhecimento da influência da fase de pirocloro nas propriedades do composto final e identificar os diferentes tipos de ambientes químicos existentes no material.

1. Síntese de materiais do tipo PMN: estudo da influência dos parâmetros experimentais nas propriedades do material sinterizado

Os materiais precursores utilizados para a síntese destes materiais cerâmicos são os óxidos, hidróxidos e alguns complexos dos iões metálicos relevantes. Na tabela 17 encontram-se resumidamente especificadas as características destes compostos.

A secção seguinte contém alguma informação relativa à estrutura dos óxidos comerciais utilizados como precursores.

Tabela 17: Caracterização física dos materiais utilizados como matérias primas para a obtenção de cerâmicos baseados em $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

Composto	Tamanho do cristal (μm) MEV	Superfície específica (m^2/g) BET
PbO { $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ }	1-6,5	2,39
PbO	5	$5,61 \times 10^{-2}$
$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ { $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{NH}_4\text{OH}$ }	0,05-0,2	93,4
Nb_2O_5	2-21,4	0,72
MgO	1-10	31,63

1.1. Caracterização dos óxidos precursores

Óxido de chumbo

A estrutura do óxido de chumbo amarelo^{139b,140,141a}, determinada a partir do método de difracção de neutrões dos pós, à temperatura ambiente, é uma estrutura média

ortorrômbica, com os seguintes parâmetros de rede:

$$a_o = 5,891 \text{ \AA};$$

$$b_o = 4,775 \text{ \AA};$$

$$c_o = 5,489 \text{ \AA}.$$

O seu grupo espacial é dado por V_h^{11} - Pbma (nº57 das tabelas Internacionais²⁵), $Z=4$ e a sua massa volúmica $V= 38,44 \text{ \AA}^3$. Os catiões de Pb, ocupam a posição 4d assim como os átomos de oxigénio, tabela 18.

Tabela 18: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo Pbma nº57).

Ião	Localização	Simetria da posição	Coordenação
Pb	4d	mmm (D_{2h})	(-0,0208; 1/4; 0,2309)
Pb	4d	mmm (D_{2h})	(0,4792; 1/4; -0,2309)
O	4d	mmm (D_{2h})	(0,0886; 1/4; -1,309)
O	4d	mmm (D_{2h})	(0,5886; 1/4; 1,309)

A sua estrutura consiste em camadas de átomos situados no semi-eixo c_o , figura 19a. Cada camada contém um átomo de Pb rodeado por quatro de oxigénio, a distâncias de 2,21; 2,22; 2,49 e 2,49 Å. Estes são todos do mesmo tamanho dos átomos de Pb, formando assim uma pirâmide quadrática plana. O ângulo O-Pb-O, possui ligações curtas, de $90^\circ 24'$, em que a menor separação existente entre Pb-Pb é de 3,45 Å no mesmo plano e de 3,63 Å entre planos. Se a estrutura for desenhada, atribuindo a cada átomo aproximadamente o seu raio iónico, o semi-eixo c_o parece completamente preenchido, figura 19b.

Numa tentativa de analisar e sistematizar a estrutura dos compostos com pares de electrões não ligantes, estereoquimicamente activos, utilizou-se o espaço ocupado por um par não ligante (e o seu catião) no cristal, para localizar o centróide da sua carga negativa. Neste caso específico, como se encontra representado na figura 20a, os círculos são átomos de Pb na posição 0 ou $\frac{1}{2}$, com uma projecção axial de cerca de 5Å. Todos os átomos de oxigénio encontram-se também na posição 0 ou $\frac{1}{2}$ e estão sempre de um dos lados do catião. Se os pares não ligantes forem representados de modo que se obtenham triângulos regulares ou quase regulares em cada plano, obtém-se a figura 20b (os pares não ligantes estão nos planos do espelho, de acordo com a regra de conservação de simetria). Na figura 21, encontram-se desenhadas as posições dos oxigénios e dos pares não ligantes e pode-se facilmente visualizar a obtenção de um arranjo hcp quase regular.

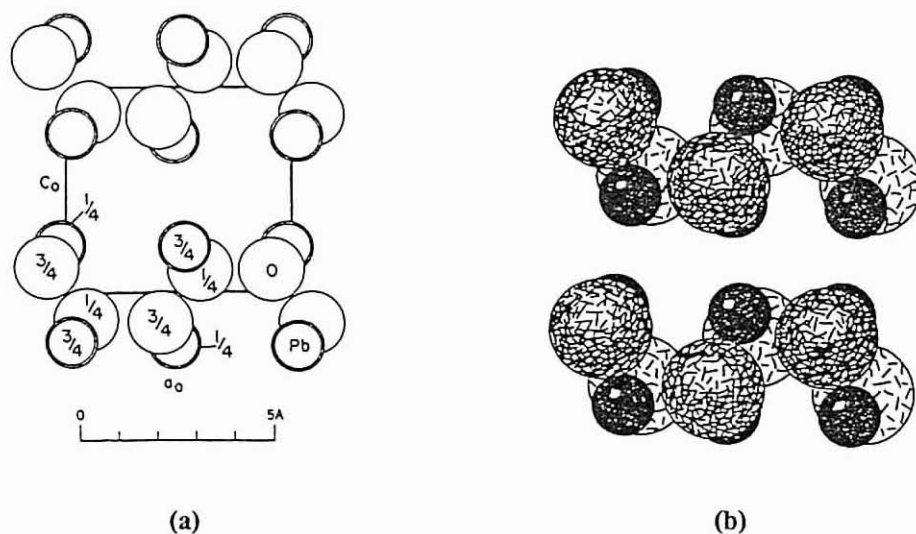


Figura 19: (a) Estrutura ortorrômbica do PbO situada ao longo semi-eixo b_0 ; com origem situada no canto inferior esquerdo; (b) Desenho do empacotamento do átomo de PbO, segundo o semi-eixo b_0 . O tamanho atribuído aos átomos de oxigénio e chumbo ao seus raios iónicos. Figuras adaptadas da referência 139b.

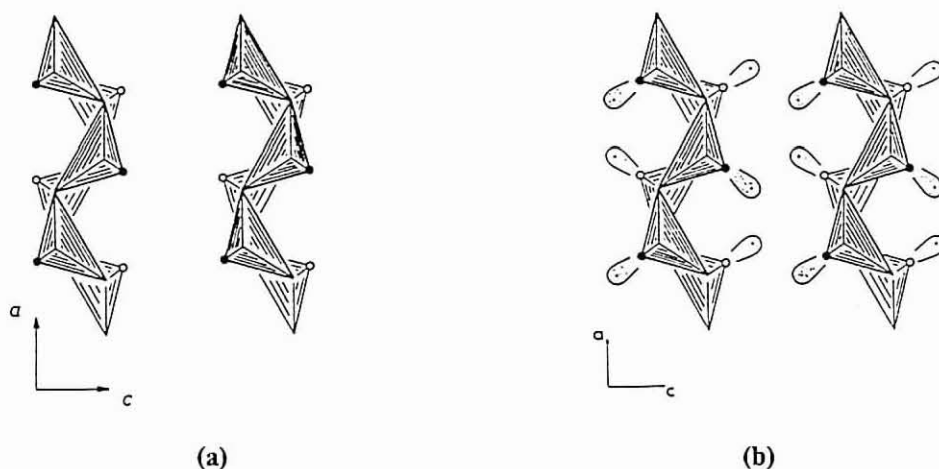


Figura 20: (a) Estrutura real do PbO em que os círculos correspondem ao Pb^{2+} . Nos vértices do poliedro, na posição 0 ou $\frac{1}{2}$, encontram-se os oxigénios. (b) Pares não ligantes localizados no PbO. Figuras adaptadas da referência 139b.

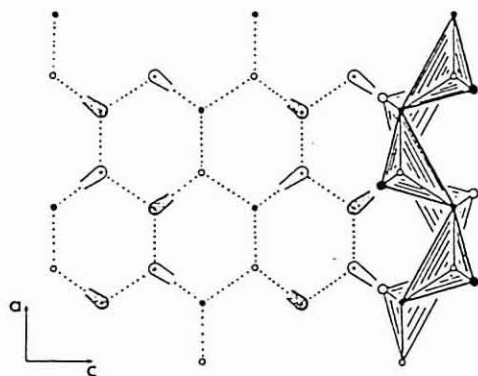


Figura 21: O arranjo hcp dos pares não ligantes e dos oxigénios no PbO. Figura adaptada da referência 139b.

Óxido de nióbio

Durante bastantes anos foi difícil determinar a estrutura do óxido de nióbio, também designada por $H\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ^{140,141b}. A razão tornou-se evidente quando Wadsley e Gatehouse, a partir do método de difracção de neutrões dos pó, conseguiram a sua determinação. Este composto apresenta uma estrutura média, à temperatura ambiente, monoclinica com os seguintes parâmetros de rede:

$$a_0 = 21,16 \text{ \AA};$$

$$b_0 = 3,822 \text{ \AA};$$

$$c_0 = 19,35 \text{ \AA}.$$

O seu grupo espacial é dado por P2 (nº3 das tabelas Internacionais²⁵), Z=14 e a sua massa volúmica $V = 1357,56 \text{ \AA}^3$. Os catiões de Nb nas posições 1a, 1d e 2e, e os átomos de oxigénio nas posições 1b e 1d, tabela 19.

Tabela 19: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo P2 nº3).

Ião	Localização	Simetria da posição	Coordenação
1 Nb	1a	2	(0; 1/4; 0)
2 Nb	1d	2	(1/2; 0; 1/2)
3 Nb	2e	1	(0,16; 0; 0)
15 Nb	2e	1	(0,96; 1/2; 0,39)
1 O	1b	2	(0; 1/2; 1/2)
2 O	1d	2	(1/2; 1/2; 1/2)
3 O	2e	1	(0,12; 0; 0,20)
36 O	2e	1	(0; 1/2; 0,18)

A estrutura idealizada¹⁴⁰ é constituída por uma célula unitária com 27 átomos de nióbio apresentando uma coordenação octaédrica e distâncias interatómicas Nb-O de 1,73 a 2,24 Å e O-O de 2,28 a 3,39 Å; e um nióbio, fixado na origem, na posição tetraédrica com distâncias interatómicas Nb-O de 1,65 a 1,68 Å e O-O de 2,69 a 2,79 Å; o ângulo O-Nb-O pode variar entre 107,7° e 110,4°, figura 22.

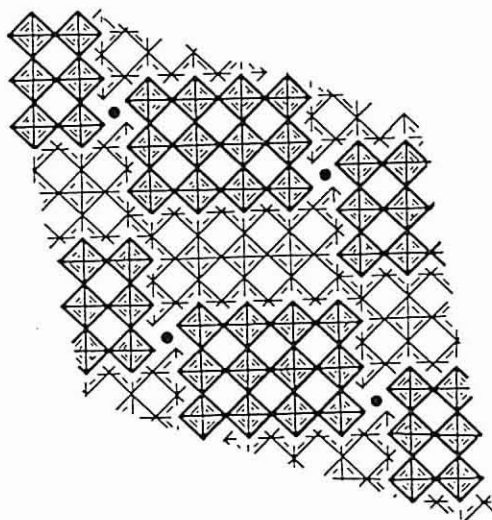


Figura 22: Estrutura ideal do H-Nb₂O₅. A origem da célula unitária, dada pelos átomos de Nb na coordenação tetraédrica, é representada na figura por círculos. Figura adaptada da referência 140.

Óxido de magnésio

O óxido de magnésio^{139a}, tal como o NaCl, são compostos com fortes ligações iónicas. Este composto pertence ao grande grupo de cristais com estrutura tipo NaCl. Neste caso específico, a determinação estrutural, a partir do método de difracção de neutrões dos pós, permitiu verificar que o composto apresenta uma estrutura média que é cúbica, a uma temperatura de 21°C, com $a_0 = 4,2112 \text{ \AA}$, sendo o seu grupo espacial dado por Fm3m (nº225 das tabelas Internacionais²⁵), Z=4 e a sua massa volúmica $V = 74,68 \text{ \AA}^3$. A célula cúbica neste arranjo contém quatro moléculas com os átomos situados nas posições 4a (Mg) e 4b(O), tabela 20.

Tabela 20: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo FM3M nº225).

Ião	Localização	Simetria da posição	Coordenação
4 Mg	4a	m3m (O _h)	(0; 0; 0)
4 O	4b	m3m (O _h)	(1/2; 1/2; 1/2)

A figura 23 mostra que cada átomo de Mg possui seis átomos de O equidistantes na sua vizinhança mais próxima, e vice versa. Dado que estes átomos se encontram situados nos vértices de um cubo, diz-se que o seu conjunto envolve uma coordenação cúbica. A análise da figura permite-nos constatar que os iões de oxigénio, de maior tamanho, se encontram em contacto uns com os outros, pois a razão existente entre os raios iónicos de Mg^{2+} e O^{2-} é 0,507.

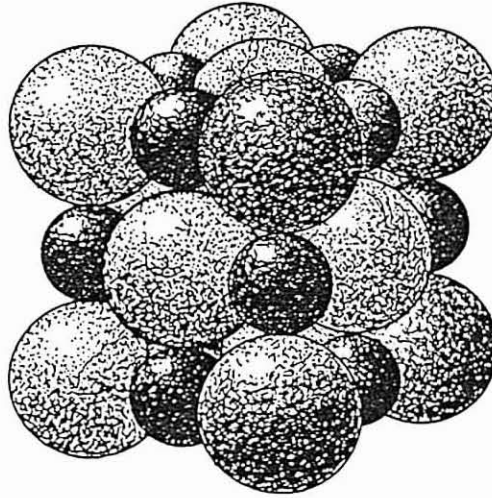
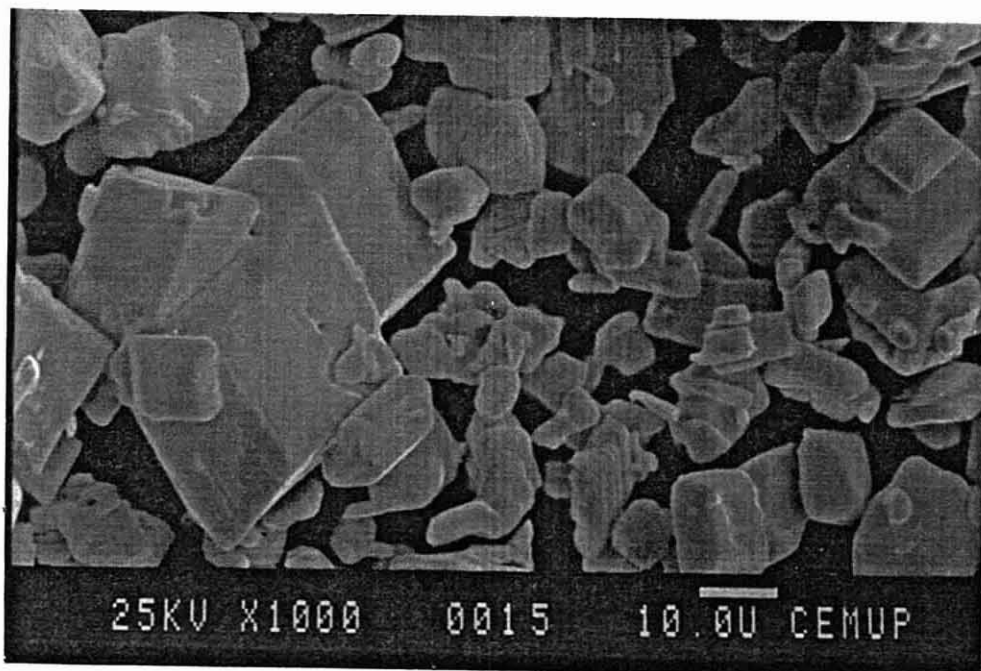
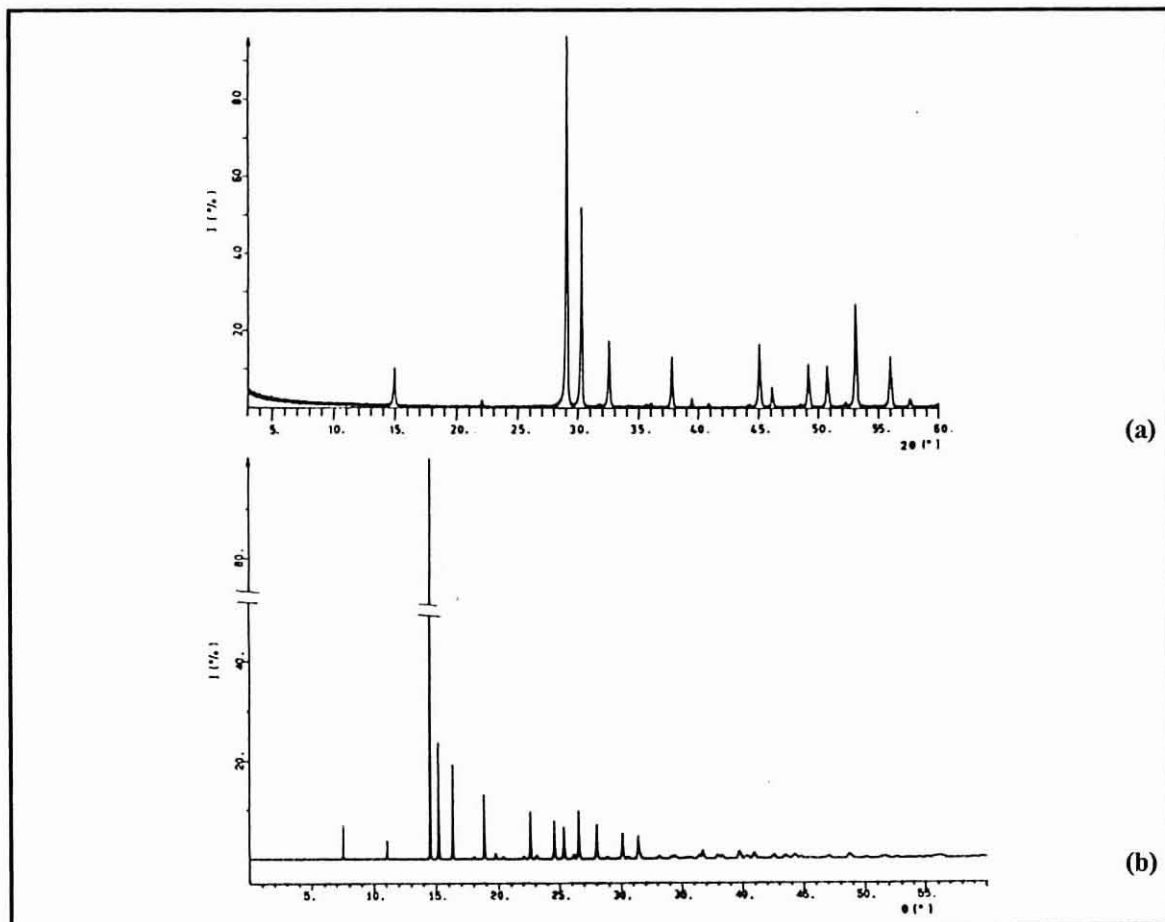


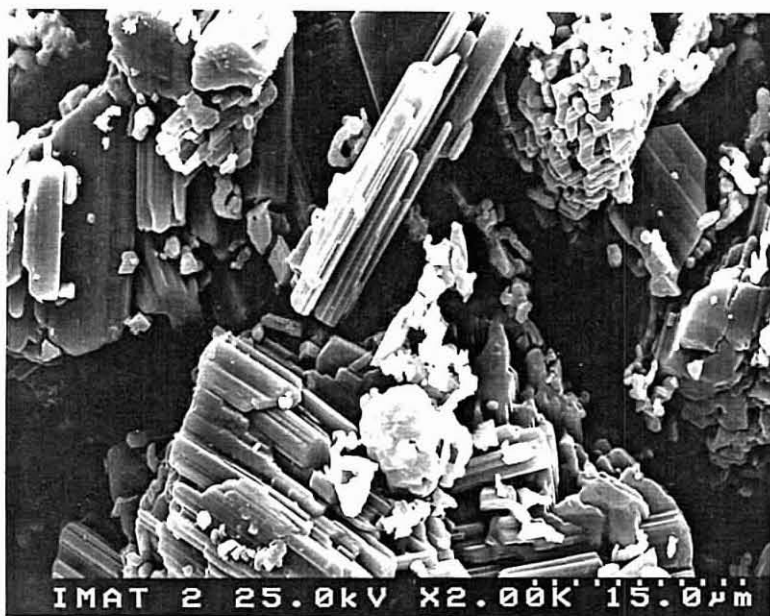
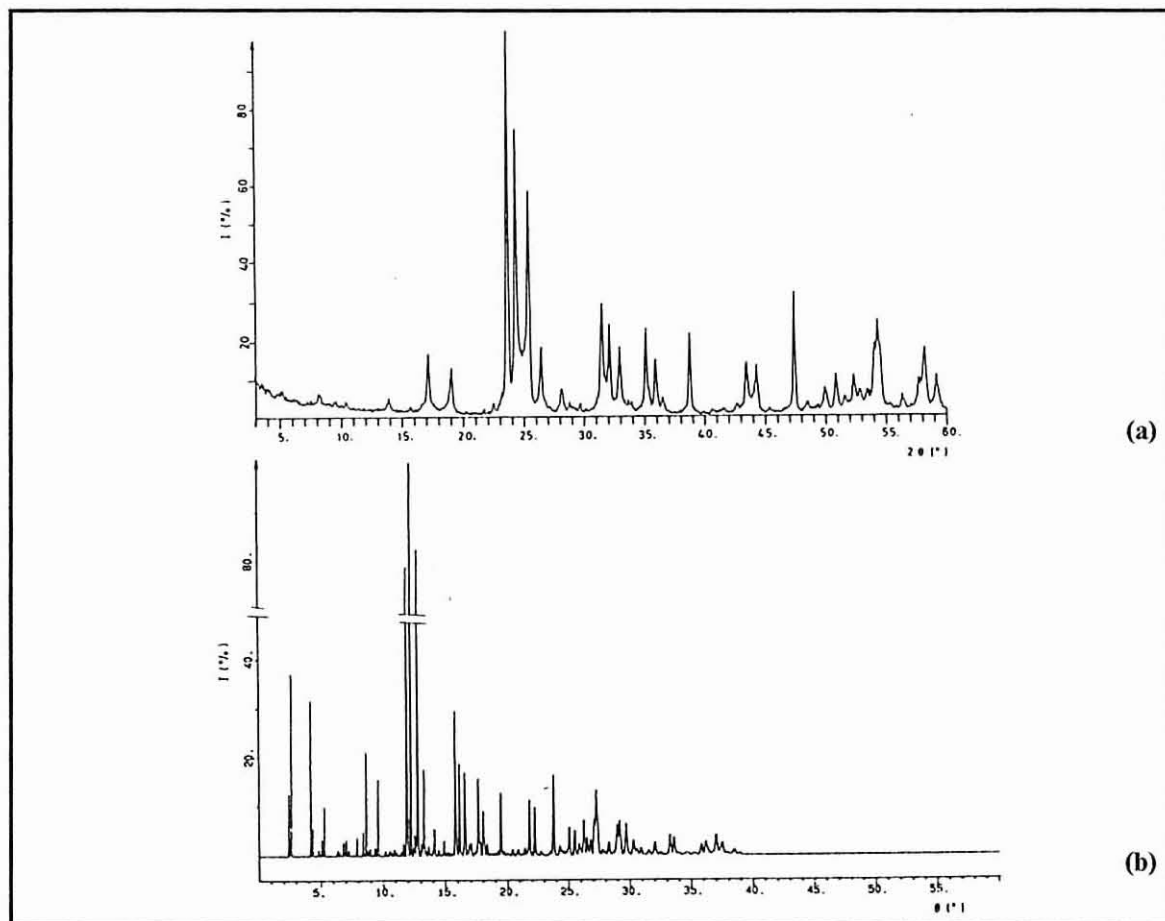
Figura 23: Estrutura cúbica de uma unidade de MgO, a relação de tamanhos das diferentes esferas é dado pelo seu raio iónico (as de maior tamanho representam os iões de oxigénio). Figura adaptada da referência 139a.

Na figura 24, 25 e 26 encontram-se representados os diagramas experimentais e teóricos (obtido a partir de Lazy-Pulverx, que permite, a partir dos parâmetros de rede e das posições atómicas, simular o difractograma teórico, secção V.6.2.4.) dos óxidos de partida e fotografias de microscopia electrónica de varrimento (M.E.V.) que permite uma visualização das características apresentadas pelo material.



(c)

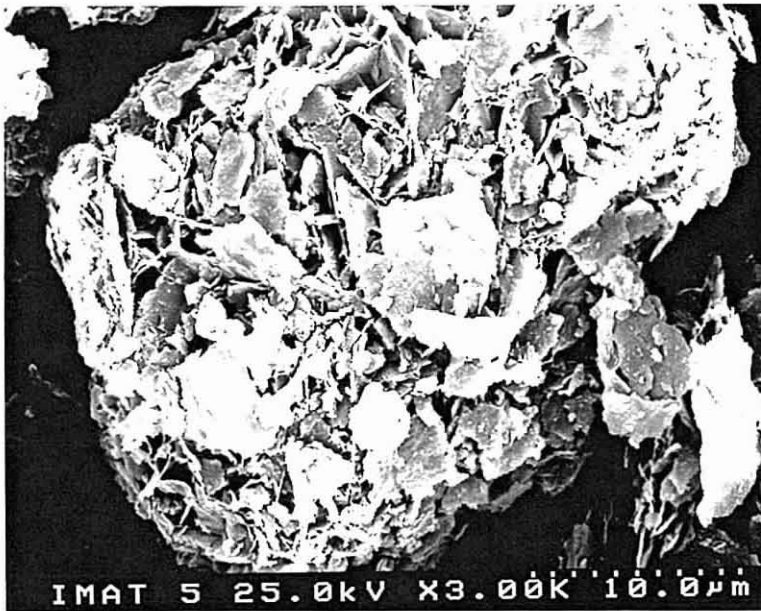
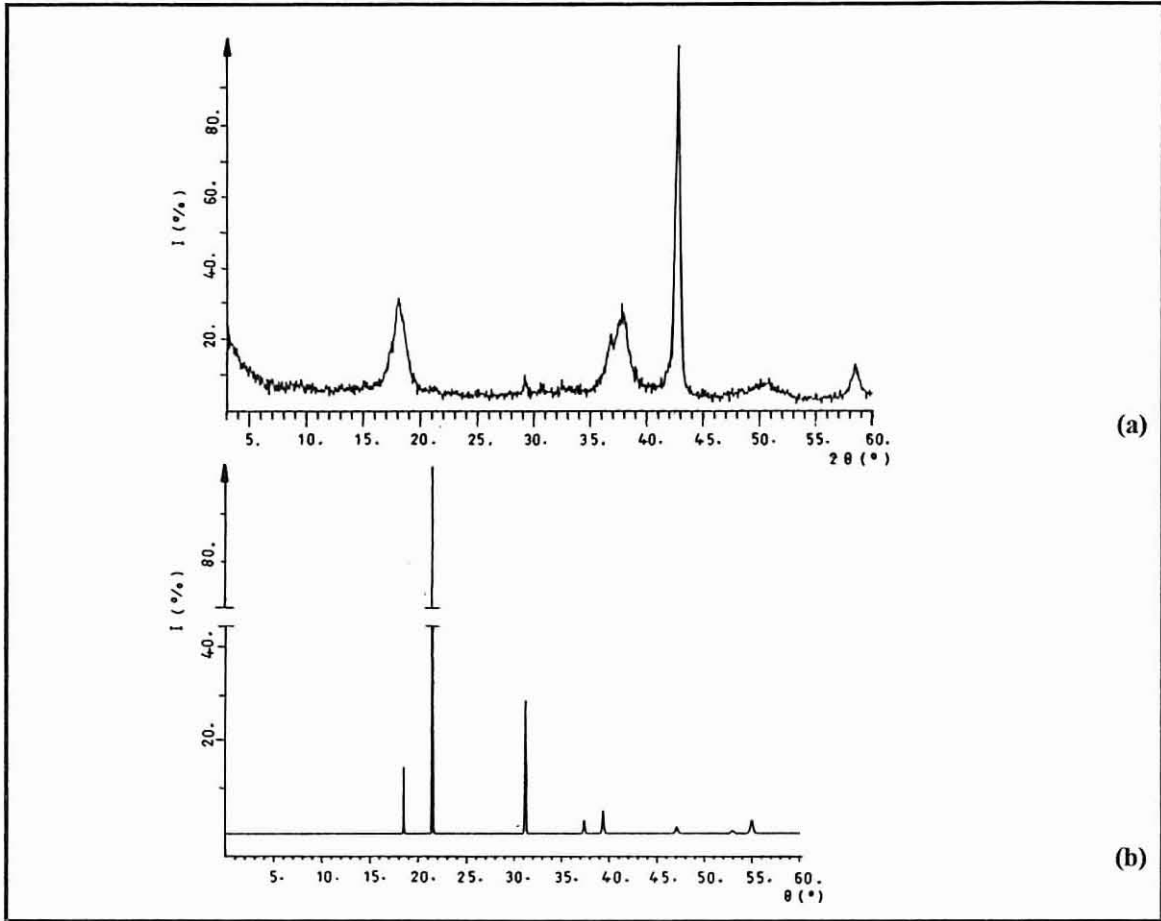
Figura 24: Difratograma de raios X do PbO: (a) experimental e (b) calculado. (c) Fotografia obtida por M.E.V.



(c)

Figura 25: Difractograma de raios X do Nb_2O_5 : (a) experimental e (b) calculado.

(c) Fotografia obtida por M.E.V.



(c)

Figura 26: Difratograma de raios X do MgO: (a) experimental e (b) calculado. (c) Fotografia obtida por M.E.V.

1.2. Síntese de materiais do tipo PMN

Como se salientou, é conhecido que durante a síntese das perovesquites PMN pode ocorrer a formação de fases estáveis indesejáveis do tipo do pirocloro. Estas segundas fases degradam, acentuadamente, as propriedades eléctricas dos cerâmicos e são as principais causas da falta de reproductibilidade das propriedades eléctricas de uma dada composição. Pretendeu-se, neste trabalho, estudar a influência que os parâmetros experimentais usados na preparação de PMN têm nas características dos produtos. Assim, procurou-se obter a sequência de reacções de estado sólido, observadas no processo de calcinação dos materiais.

Para um melhor conhecimento dos processos que ocorrem e da influência de cada um dos óxidos precursores na obtenção da fase final, o estudo do diagrama ternário de equilíbrio do sistema $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ constituirá uma base de trabalho para uma melhor compreensão da cinética de formação de fases por reacção no estado sólido.

O controlo e o conhecimento do sistema de fases $\text{PbO-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ é muito importante, dado que este sistema possui um grande número de compostos de niobato de chumbo, com a estrutura do tipo do pirocloro ($\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ e $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$), apresentando uma estabilidade química semelhante à estabilidade da fase do tipo da perovesquite, PMN. O estudo deste diagrama de fases, figura 27, permite identificar os possíveis compostos de estrutura do tipo do pirocloro assim como determinar as quantidades a utilizar para obtenção da estrutura desejada.

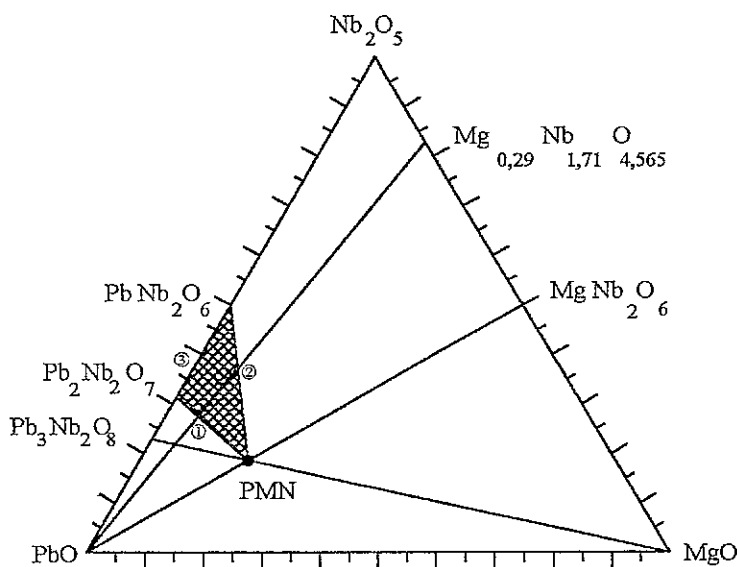
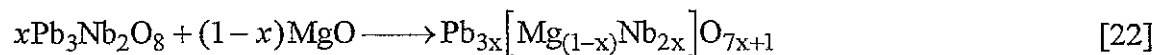
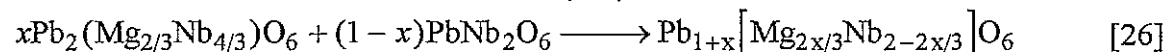
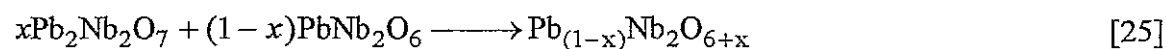
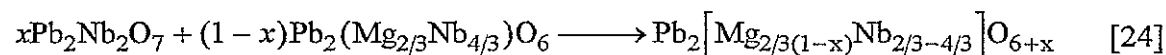


Figura 27: Diagrama de fases do sistema ternário $\text{PbO-MgO-Nb}_2\text{O}_5$.

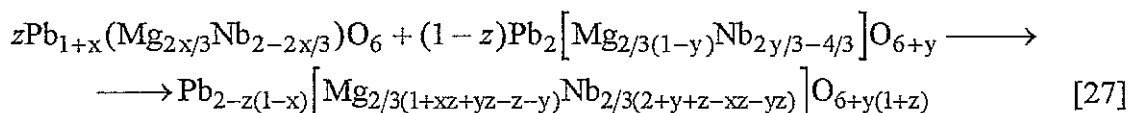
O ponto $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ é obtido através da intercepção das "tie-lines" dadas pelas rectas $\overline{\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8, \text{MgO}}$ e $\overline{\text{MgNb}_2\text{O}_6, \text{PbO}}$, ou seja, pelas equações [22] e [23]. Portanto, as possíveis composições a estudar encontram-se situadas sob estas "tie-lines".



Porém, neste sistema verifica-se também a formação de fases indesejáveis do tipo do pirocloro resultantes da mistura de diferentes pirocloros e/ou da mistura de pirocloros com a estrutura desejada, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, dados pelas seguintes equações:



para $0 \leq x \leq 1$. As soluções sólidas tipo pirocloro $\text{Pb}(\text{Nb}, \text{Mg})\text{O}_3$ são obtidas na região do diagrama ternário que se encontra delimitado pelas "tie-lines" 1, 2 e 3 e que matematicamente são dadas pelas equações [24], [25] e [26], respectivamente. A sua fórmula geral é dada pela expressão [27].



para $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ e $0 < z < 1$.

1.2.1 Método Convencional

Com base na informação fornecida pelo diagrama ternário, figura 27, foram preparadas diversas composições que neste diagrama se encontram sob as "tie-lines" dadas pelas linhas rectas $\overline{\text{Pb}_3\text{Nb}_2\text{O}_8, \text{MgO}}$ e $\overline{\text{MgNb}_2\text{O}_6, \text{PbO}}$, correspondentes a composições da fase do tipo da perovesquite.

Para a preparação de pós de PMN foi utilizado o método convencional de mistura de óxidos. Procurou-se ainda verificar qual a influência, na percentagem final da fase do tipo de perovesquite, da variação de alguns parâmetros do processamento tais como: o aumento da reactividade dos óxidos de partida e o aumento da temperatura e tempo de calcinação.

Para os estudos de síntese dos compostos de perovesquites foram preparadas as composições apresentadas na tabela 21. O método de síntese encontra-se descrito no secção V.2.1.1. e é dado pelo diagrama de fluxo da figura 28.

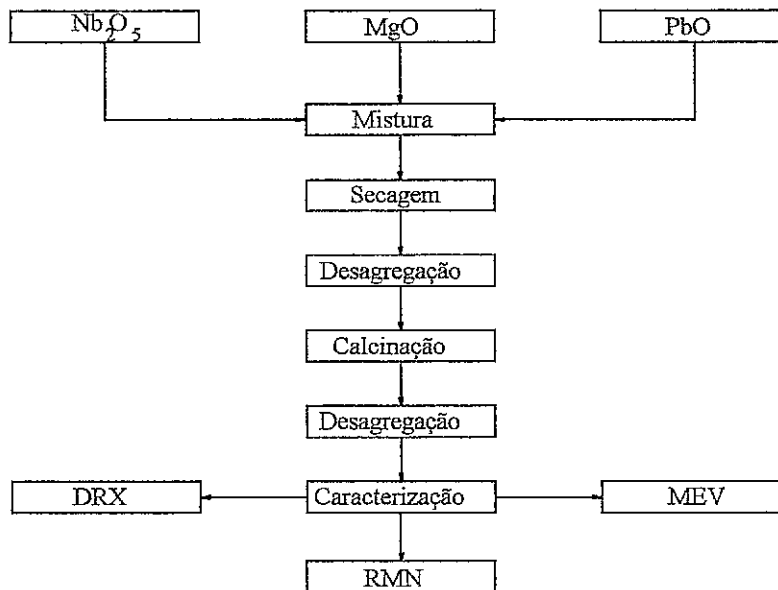


Figura 28: Fluxograma da síntese de P+M+N.

As amostras calcinadas foram caracterizadas por D.R.X. sobre pó, permitindo assim verificar qual o resultado das calcinações e o conhecimento quantitativo das fases presentes. A microscopia electrónica de varrimento (M.E.V.) permitiu uma observação do estado de aglomeração e a determinação do tamanho das partículas ou aglomerados existentes no pó, assim como o conhecimento qualitativo das fases envolvidas.

Para análise de D.R.X. sobre os pós utilizou-se o equipamento descrito na secção V.6.2. e os difractogramas foram registados num intervalo de medida de $27 - 33^{\circ}2\theta$. As diferentes fases existentes nos difractogramas obtidos foram identificadas por comparação entre os valores dos ângulos de difracção obtidos com os valores teóricos publicados na literatura¹⁴⁴. Na tabela 22 encontram-se indicadas as percentagens existentes da fase do tipo da perovesquite (% PMN) dos diversos compostos preparados, calculadas a partir da intensidade dos picos máximos de difracção dado pela equação [28].

Tabela 21: Composições e condições de preparação de PMN através do método convencional.

Designação		Condições de calcinação	
P+M+N (PbO+MgO+Nb ₂ O ₅)	P*+M+N (PbO* +MgO+Nb ₂ O ₅)	Temperatura (°C)	tempo (h)
P+M+N-1.1	P*+M+N-1.1	800	4
P+M+N-1.2	P*+M+N-1.2		10
P+M+N-1.3	P*+M+N-1.3		16
P+M+N-2.1	P*+M+N-2.1	870	4
P+M+N-2.2	P*+M+N-2.2		10
P+M+N-2.3	P*+M+N-2.3		16
P+M+N-3.1	P*+M+N-3.1	900	4
P+M+N-3.2	P*+M+N-3.2		10
P+M+N-3.3	P*+M+N-3.3		16

* PbO preparado laboratorialmente, secção IV.1.

$$\% \text{ PMN} = \frac{(I_{110})_{\text{Per}}}{(I_{131})_{\text{Col}} + (I_{110})_{\text{Per}} + (I_{222})_{\text{Pir}} + (I_{111})_{\text{PbO}}} \times 100\% \quad [28]$$

Os picos de difracção utilizados para a determinação foram:

Nb	(100)	$d_{\text{hkl}} = 3,0734$	Nb_2O_5
PbO	(111)	$d_{\text{hkl}} = 2,950$	PbO
Colu	(131)	$d_{\text{hkl}} = 2,950$	MgNb_2O_6
Per	(110)	$d_{\text{hkl}} = 2,1056$	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$
Pir	(222)	$d_{\text{hkl}} = 3,750$	$\text{Pb}_{1,83}(\text{Nb}_{1,71}\text{Mg}_{0,29})\text{O}_{6,39}$

Tabela 22: Percentagem da fase do tipo da perovesquite obtida depois da calcinação de P+M+N pelo método convencional.

P+M+N ($\text{PbO} + \text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$)		P*+M+N ($\text{PbO}^* + \text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$)		Comentários
Designação	% PMN	Designação	% PMN	
P+M+N-1.1	25,6	P*+M+N-1.1	19,2	- as melhores percentagens são obtidas quando se utiliza um tempo de patamar de 10 horas;
P+M+N-1.2	28,6	P*+M+N-1.2	31,3	
P+M+N-1.3	16,0	P*+M+N-1.3	26,5	
P+M+N-2.1	33,1	P*+M+N-2.1	32,9	- a utilização das etapas de mistura e peneiração levou à inconstância observada.
P+M+N-2.2	22,1	P*+M+N-2.2	34,4	
P+M+N-2.3	25,7	P*+M+N-2.3	31,2	
P+M+N-3.1	22,4	P*+M+N-3.1	19,7	- PbO preparado leva a um aumento da percentagem da fase do tipo da perovesquite.
P+M+N-3.2	15,8	P*+M+N-3.2	9,7	
P+M+N-3.3	25,4	P*+M+N-3.3	8,8	

* PbO preparado laboratorialmente, secção IV.1.

Na figura 29 estão representados, a título de exemplo, os difractogramas correspondentes às amostras P*+M+N-1.1, P*+M+N-2.2 e P*+M+N-3.3 Estes foram efectuados com um varrimento lento para ser possível efectuar o seu posterior estudo estrutural, com auxílio do método de Rietveld, no entanto, são um exemplo ilustrativo de um difractograma convencional. O critério de escolha destas amostras baseou-se nas diferentes condições de calcinação (temperatura e tempo de calcinação) e na mistura de pós que leva à obtenção de uma maior percentagem da fase do tipo da perovesquite. Para a obtenção destes últimos difractogramas utilizou-se o equipamento descrito e as condições de medida dadas pela tabela 23 na secção V.6.2.

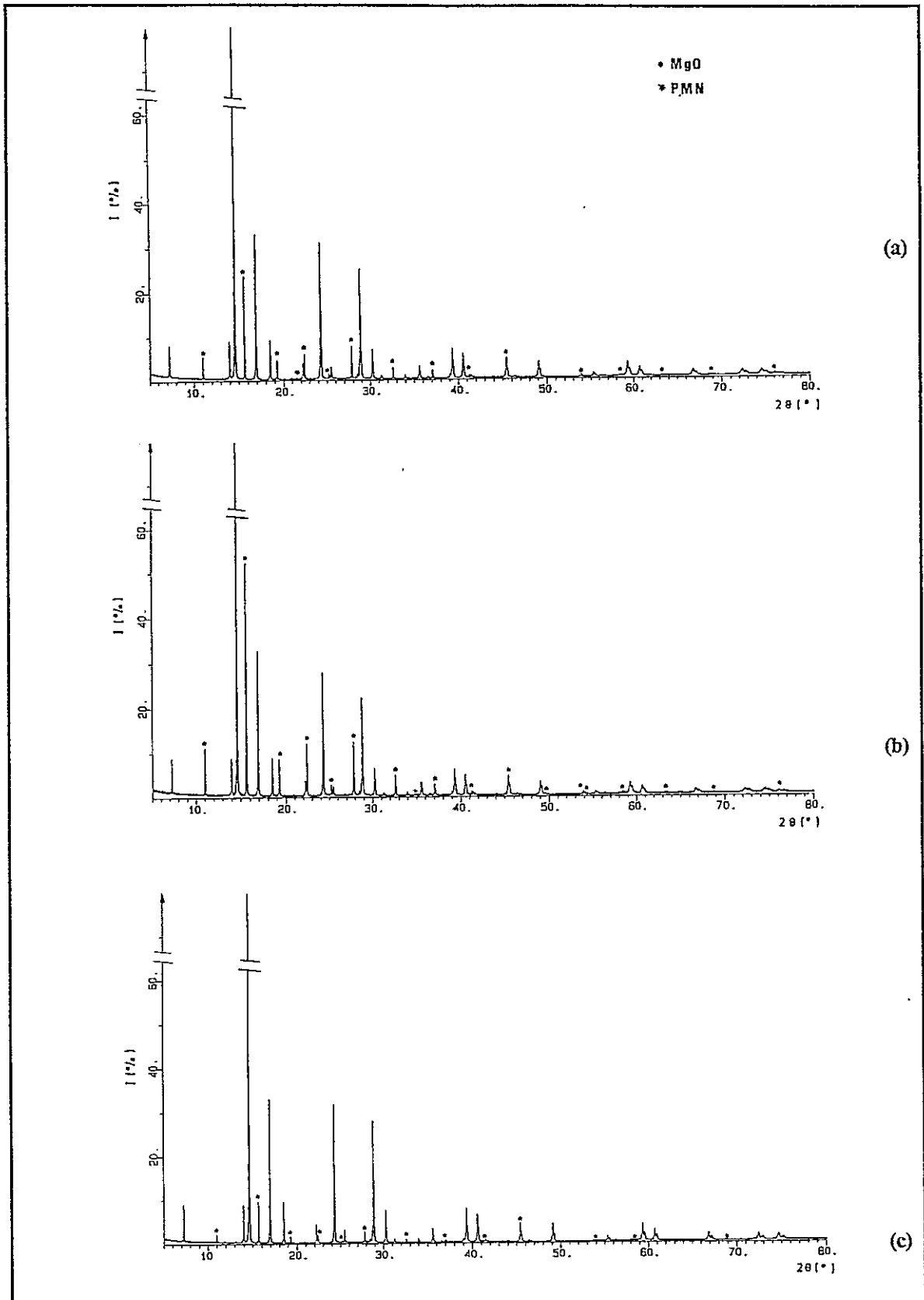


Figura 29: Difractogramas de pós das misturas (a) P*+M+N-1.1, (b) P*+M+N-2.2 e (c) P*+M+N-3.3.

Nestes compostos a identificação das fases existente nos difractogramas foi determinada por comparação entre o difractograma experimental e o difractograma calculado a partir do programa Lazy-Pulverx¹⁴⁵. Nas tabelas 24, 25 e 26 (Anexo A) encontram-se registados os valores das distâncias interplanares e as intensidades dos respectivos picos de difracção. A indexação e a atribuição dos picos permite verificar que a reacção não é completa.

Face a estes resultados (tabela 22) verificou-se que a percentagem de perovesquite obtida, pelo método convencional de mistura de óxidos, é muito baixa. Resultados idênticos foram obtidos por Swartz e Shroust⁷⁹ embora a percentagem da fase perovesquite por eles obtida tenha sido superior, 68,4%. A variação observada na percentagem de perovesquite pode ser devida à utilização das etapas de desagregação e mistura que aumentam os perigos de contaminação da amostra. Na verdade, a introdução destas etapas faz com que o controlo da estequiometria, seja difícil pelo que o risco de serem cometidos erros aumenta. Porém, este resultado pode também ser devido (1) à baixa reactividade do MgO, permitindo que o PbO e Nb₂O₅ reajam preferencialmente, formando a fase de pirocloro, ou (2) ao diferente tamanho apresentado pelas partículas dos precursores utilizados e/ou (3) à velocidade de aquecimento e arrefecimento utilizada.

A determinação do parâmetro reticular, a_0 , da estrutura da perovesquite e o valor da sua densidade experimental, ρ_{exp} , para cada uma destas três composições, foi efectuada utilizando o método de razões de $\text{sen}^2\theta$. Este método permite relacionar os espaçamentos interplanares dum cristal cúbico com o parâmetro de malha unitária, e os índices de Miller das difracções correspondentes a cada espaçamento a partir da expressão [29]¹⁴⁸.

$$\text{sen}^2\theta = \frac{n^2 \times \lambda^2}{4 \times a_0^2} \times (h^2 + k^2 + l^2) \quad [29]$$

conhecida como a expressão ou fórmula quadrática do sistema cúbico. O cálculo destes valores é dado nas tabelas 27, 28 e 29 (Anexo B) e os resultados finais encontram-se referidos na tabela 30. O cálculo de a_0 e ρ_{exp} para a fase do tipo do pirocloro foi feito a partir do conhecimento do valor de $\text{sen}^2\theta$ para o pico mais intenso, I_{222} .

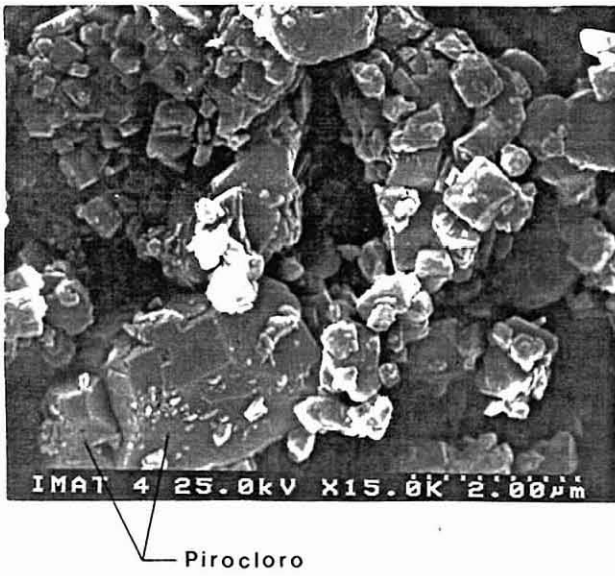
A análise destes valores permite verificar que os valores dos parâmetros experimentais, a_0 e ρ_{exp} , obtidos quer no caso da fase de pirocloro quer na fase de perovesquite são semelhantes aos valores obtidos por Shroust et al.⁶¹ ($a_0=10,599 \text{ \AA}$, e $\rho_{\text{exp}}=7,22 \text{ g/cm}^3$) e por Mathan et al.²³, Bonneau et al.²⁴ e Swartz et al.⁷⁹ ($a_0=4,041 \text{ \AA}$, e $\rho_{\text{exp}}=8,18 \text{ g/cm}^3$) para a fase de pirocloro e de perovesquite, respectivamente.

O estudo de M.E.V. efectuado às amostras calcinadas mostra que os diferentes pós analisados apresentam grãos de tamanhos menores ou iguais a 2,5 μm apresentando na sua grande maioria uma morfologia octaédrica, figura 30b, devido à grande percentagem da fase de pirocloro existente em todas as amostras. Estes resultados são semelhantes aos obtidos por Chen *et al.*⁸¹. Nas microestruturas é ainda possível observar que o estado de aglomeração destas amostras é elevado, figura 30, aparecendo numerosos aglomerados de tamanho variável entre 6,4 μm , figura 30a, e 4 μm , figura 30b, 30c e 30d. Verifica-se que o aumento da temperatura de 870°C para 900°C, leva à formação de colos entre as várias partículas, o que indica o início da sinterização no composto. Este facto foi confirmado pela diminuição verificada na área superficial do composto final. A uma temperatura de 800°C é possível verificar que as partículas constituintes dos aglomerados apresentam ainda uma forma bem definida, idêntica à dos pós utilizados na sua preparação.

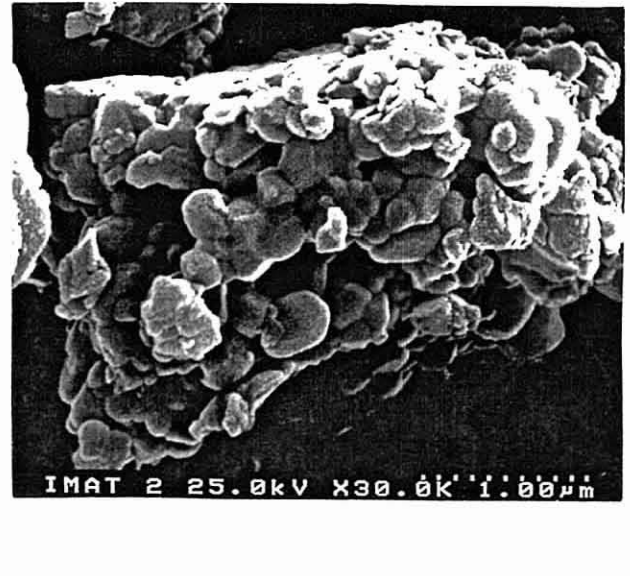
As principais propriedades físicas dos materiais preparados (proporção relativa de fases e densidade teórica), determinadas por D.R.X., assim como a sua superfície específica determinada pelo método volumétrico de absorção de gases (B.E.T.) e o tamanho da partícula determinado por M.E.V. são dados na tabela 30.

Tabela 30: Propriedades físicas dos materiais de PMN calcinados.

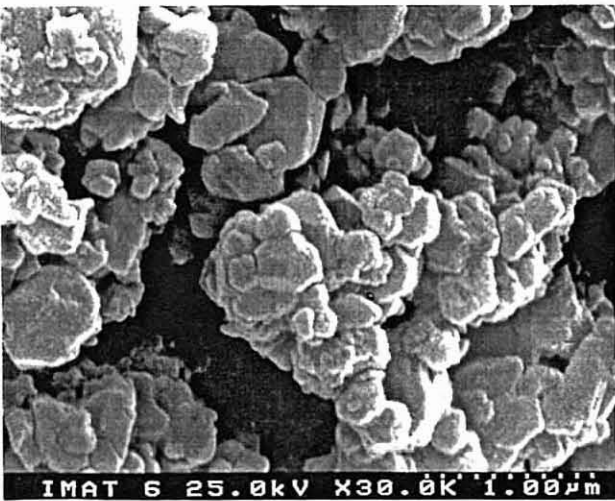
Material	D.R.X.						MEV	BET
	Perovésquite			Pirocloro				
	%PMN	a_0 (Å)	ρ_{exp} (g/cm ³)	%PIMN	a_0 (Å)	ρ_{exp} (g/cm ³)	D_{cristal} (μm)	S_e (m ² /g)
P [*] +M+N-1.1	19,2	4,048	8,13	80,8	10,635	7,15	0,3-2,5	0,89
P [*] +M+N-2.2	34,4	4,049	8,13	65,6	10,613	7,19	0,1-0,75	1,12
P [*] +M+N-3.3	8,8	4,051	8,13	91,2	10,609	7,20	0,1-0,7	0,86



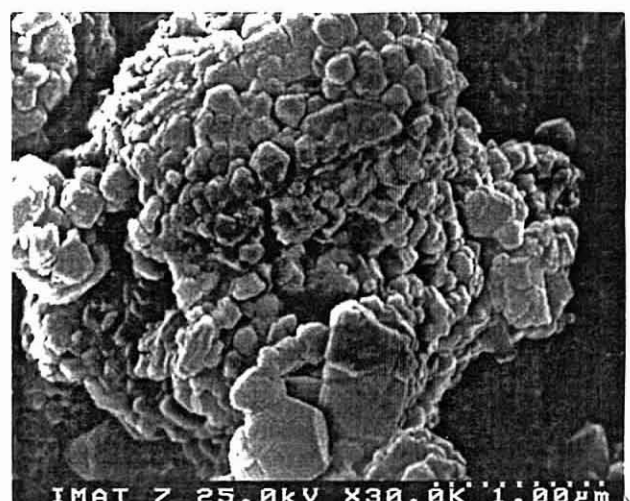
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 30: Fotografias obtidas por M.E.V. dos pós calcinados (a) P*+M+N-1.1, (b) P*+M+N-3.3 e (c) e (d) P*+M+N-2.2.

1.2.2. Método da Columbite

O método da columbite tem vindo a ser utilizado para a preparação de PMN, pois foi provado que a sua utilização leva à redução de fases secundárias parasitas, do tipo do pirocloro $Pb_2(Mg, Nb)_2O_7$ pertencentes ao sistema binário $PbO-Nb_2O_5$ ¹⁴⁶ com MgO parcialmente incorporado na estrutura, prejudiciais para as propriedades dieléctricas do PMN⁷⁹.

É fundamental que não haja nenhum óxido de nióbio presente, para que a reacção de PbO com o Nb_2O_5 não ocorra, ou seja, é necessário que a fase da columbite não apresente vestígio de nenhuma outra fase. Vários autores^{64,70,106} verificaram que, dada a baixa reactividade do MgO, a obtenção de columbite pura e reactiva é facilitada com a adição de excessos de MgO à reacção da formação de columbite, o que está de acordo com as informações do diagrama de equilíbrio MgO- Nb_2O_5 ¹⁴⁷.

1.2.2.1. Estrutura da columbite

O mineral $MgNb_2O_6$ ^{139c} possui uma célula ortorrômbica tetramolecular com as dimensões:

$$a_0 = 14,193 \text{ \AA};$$

$$b_0 = 5,70 \text{ \AA};$$

$$c_0 = 5,032 \text{ \AA}.$$

O seu grupo espacial é dado por V_h^{14} -Pbcn (nº60 das tabelas Internacionais²⁵), $Z=4$ e a sua massa volúmica $V= 407,089 \text{ \AA}^3$. Os átomos de Mg encontram-se situados na posição 4c e os outros átomos na posição 8d, tabela 31.

Tabela 31: Posição e coordenação dos átomos na malha (grupo Pbcn nº60).

Ião	Localização	Simetria da posição	Coordenação
4 Mg	4c	222	(0; 0,35; 1/4)
8 Nb	8d	1	(0,163; 0,175; 3/4)
8 O	8d	1	(0,09; 0,095; 0,083)
8 O	8d	1	(0,41; 1/10; 0,83)
8 O	8d	1	(3/4; 0,80; 0,70)

Nesta estrutura, figura 31, cada átomo metálico está rodeado por um octaedro quase regular de átomos de oxigénio. O octaedro está de tal modo distribuído que os átomos de oxigénio formam, eles próprios, aproximadamente um hexágono fechado.

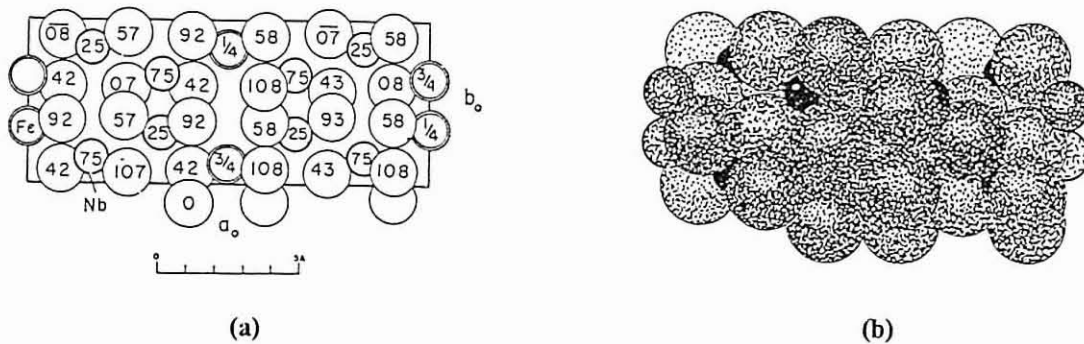


Figura 31: (a) Estrutura ortorrômbica, MgNb_2O_6 , projectada segundo o seu eixo c_0 . Com a origem no canto inferior direito; e (b) desenho do seu empacotamento ao longo do mesmo eixo. Os átomos de nióbio são representados a preto e os de Mg por um contorno escuro e linha sombreada. Figuras adaptadas da referência 139c.

1.2.2.1. Preparação de columbite

A preparação de MgNb_2O_6 foi feita utilizando como precursores os pós de óxido de magnésio e óxido de nióbio. Na figura 32 encontra-se resumidamente esquematizado o diagrama de fluxo do processo de síntese utilizado na preparação da columbite.

As composições e variações introduzidas nas condições de calcinação de columbite são dadas na tabela 32. Com estas preparações pretendeu-se estudar a influência dos parâmetros de processamento na percentagem da fase columbite formada. O controlo das fases sólidas formadas foi efectuado por D.R.X. sobre pós.

Analogamente aos estudos efectuados pelo método convencional, análise de D.R.X. sobre os pós permitiram verificar a pureza da fase de columbite formada. A proporção relativa existente, entre as fases obtidas, foi calculada a partir da intensidade dos picos de difracção, de 100%, de cada uma das fases dada pela equação [30].

$$\% \text{ Col} = \frac{(I_{131})_{\text{Col}}}{(I_{131})_{\text{Col}} + (I_{200})_{\text{MgO}} + (I_{100})_{\text{Nb}} + (I_{104})_{\text{MN}}} \times 100 \quad [30]$$

Tabela 32: Composições e condições de preparação da columbite pura.

Designação	Composição (MgO+Nb ₂ O ₅)	Reagentes utilizados		Moagem/ Peneiração			Condições de calcinação					
		Nb ₂ O ₅	excesso de MgO (% mol)	Tipo	t(h)	Tela do peneiro (µm)	T(°C)/t(h)	Nº de ciclos	v _{aque} (°C/min)	Atmos.		
MN-2.0	MN – 2% mol MgO	comer.	2	moínho	12	44	1000/6	1	5	ar		
MN-2.1	MN – 2% mol MgO				16							
MN-2.2	MN-2.0	---	---		12						1200/12	2
MN-2.3	MN-2.1	---	---		16						1200/12	3
MN-2.4	MN-2.3	---	---		16							1000/6
MN-4.0	MN-2.1+2% mol MgO	---	2		16							
MN-2.5	MN – 2% mol MgO	comer.	2	moínho	16	44	1000/6	5	ar			
MN* -3.0	MN – 2% mol MgO	prepar.										
MN-4.1	MN-2.5+2% mol MgO	---	---									
MN-0.0	MgNb ₂ O ₆	comer.	2	moínho	12	44	1000/6	1	5	ar		
MN-0.1	MgNb ₂ O ₆					30						
MN-2.6	MN – 2% mol MgO					44						
MN-2.7	MN – 2% mol MgO					30						
MN-5.0	MN – 5% mol MgO					5					44	
MN-5.1	MN – 5% mol MgO										30	
MN-0.2	MgNb ₂ O ₆	comer.	---	almofariz	---	---	1200/18	1	5	O ₂		
MN-72	MN – 72% mol MgO		72					2	3,2			
MN-0.3	MgNb ₂ O ₆	comer.	---	almofariz	---	---	800/2	1	2,2	O ₂		
MN-0.4	MN-0.3										2	
MN-0.5	MN-0.4										3	
MN-0.6	MN-0.5										4	
MN-0.7	MN-0.6										5	
MN-12	MN – 11,5mol%MgO										comer.	11,5
MN-12.1	MN-12	5,5	1000/2	2								
MN-12.2	MN-12.1	---	1050/2	3								
MN-17	MN-12.2	---	1100/2	4								

* Nb₂O₅ preparado laboratorialmente, secção IV.2.

Os picos de difracção utilizados para a determinação foram:

Col	(131)	$d_{hkl}=2,950$	$MgNb_2O_6$
MN	(104)	$d_{hkl}=2,760$	$Mg_4Nb_2O_9$
MgO	(200)	$d_{hkl} = 2,1056$	MgO
Nb	(100)	$d_{hkl} = 3,750$	Nb_2O_5

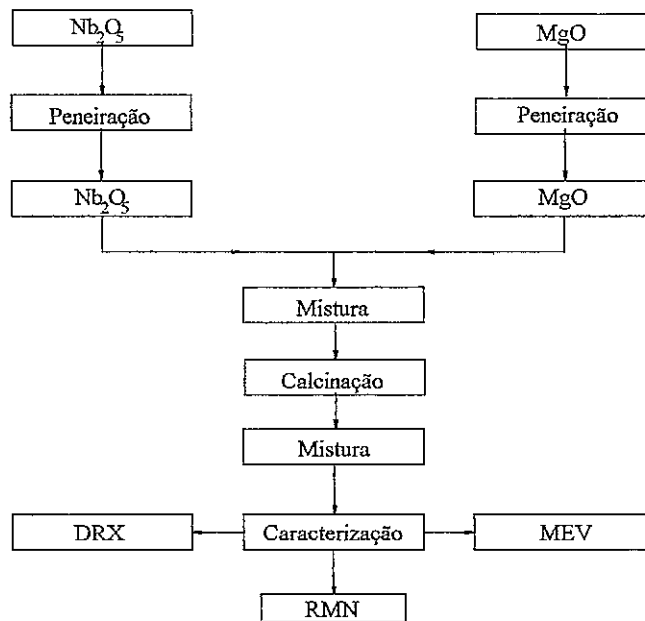


Figura 32: Fluxograma da síntese de $MgNb_2O_6$.

Os valores das percentagens da fase de columbite determinados nas amostras calcinadas são dados na tabela 33.

O cálculo experimental das dimensões da malha unitária não foi feito, dado que o material pertence ao sistema ortorrômbico e segundo Debye-Scherrer, a complexidade do seu diagrama de difracção torna difícil a indicação das principais linhas de difracção situadas na região das reflexões posteriores¹⁴⁸.

Tabela 33: Percentagem da fase de columbite obtida depois da calcinação.

Parâmetros de processamento em estudo	Designação	% Col**	Comentários
- tempo de mistura	MN-2.0	78,8	- o aumento do tempo de mistura não diminui a % de Nb ₂ O ₅ nem Col. existente no composto final;
	MN-2.1	78,8	
- n° de ciclos de calcinação	MN-2.2	91,3	- o aumento da % Col. com o n° de ciclos de calcinação;
	MN-2.3	91,4	
- adição de MgO	MN-2.4	91,3	- o aumento da quantidade de MgO leva a uma diminuição de % Nb ₂ O ₅ e a um aumento da % Col.
	MN-4.0	92,0	
- utilização de Nb ₂ O ₅ prep.	MN-2.5	93,8	- a peneiração conduz a uma homogeneização do tamanho de partícula e a um aumento da % Col.;
- etapa de desagregação	MN*-3.0	< 93,8	
- adição de MgO	MN-4.1	96,05	
- tamanho da malha do peneiro	MN-0.0	78,2	- diminuição da % Col. com a diminuição do tamanho do peneiro;
	MN-0.1	76,7	
- adição de MgO	MN-2.6	86,2	- a etapa de desagregação leva à inconstância verificada nos resultados.
	MN-2.7	75,8	
	MN-5.0	77,5	
- estudo da quantidade exacta de MgO a adicionar	MN-0.2	95,6	- a eliminação da % total de Nb ₂ O ₅ é conseguida com a adição de 72%mol de MgO.
	MN-72	96,6	
- temperatura de calcinação	MN-0.3	53,6	- o aumento dos ciclos e da T _{cal} leva a um aumento significativo da % Col.
	MN-0.4	57,0	
- velocidade de aquecimento e arrefecimento	MN-0.5	81,4	- a diminuição da velocidade de aquecimento e arrefecimento leva a um aumento da % Col.
	MN-0.6	88,9	
	MN-0.7	93,3	
- adição de MgO	MN-12	98,1	as condições óptimas para a preparação de Columbite pura são : n° de ciclos 4; T _{cal} = 1000 e 1100°C; adição de 17% mol de MgO em excesso.
	MN-12.1	98,3	
- velocidade de aquecimento e arrefecimento	MN-12.2	98,9	
	MN-17	100	

** Col- columbite.

A análise da tabela 33 permite concluir que, das diferentes sínteses efectuadas, as amostras com melhores percentagens da fase columbite são MN-17 e MN-72. Com o objectivo de melhor conhecer as suas características, foi efectuado o estudo completo das fases sólidas formadas a partir de análises por D.R.X., como mencionado anteriormente, por M.E.V. e por B.E.T.

A identificação das diferentes fases existentes nas diferentes amostras, figura 33, do mesmo modo que no caso anterior, foi efectuada por comparação entre o difractograma experimental e o difractograma calculado a partir do programa Lazy-Pulverx¹⁴⁵, figura 33c.

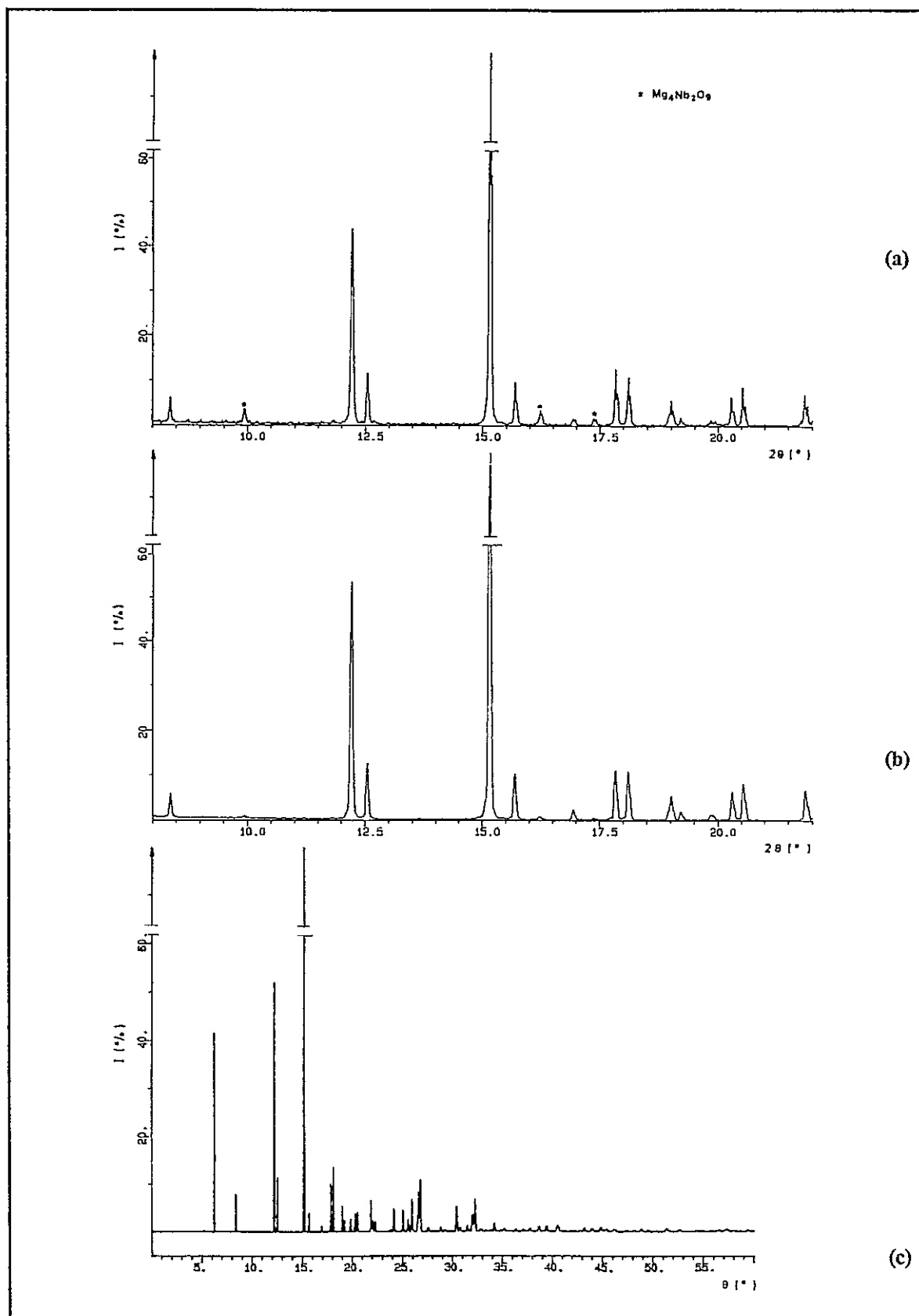
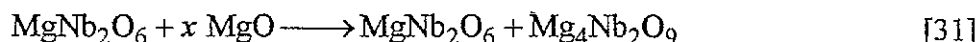


Figura 33: Difractogramas de pós das misturas de pós (a) MN-72, (b) MN-17 e (c) difractograma teórico do MgNb_2O_6 .

A análise dos difractogramas obtidos permitiu concluir que no composto MN-72, figura 33a, além do composto $MgNb_2O_6$ existem ainda vestígios de $Mg_4Nb_2O_9$ ¹⁴⁴ (célula pertencente ao sistema hexagonal como dimensões $a_0=b_0=5,162\text{Å}$ e $c_0=5,70\text{Å}$; grupo espacial $P\bar{3}c1$), o que é devido ao excesso de MgO utilizado. De acordo com as informações do diagrama de equilíbrio MgO-Nb₂O₅¹⁴⁷ o excesso de MgO leva ao aparecimento desta nova fase, que pode ser traduzida pela equação [31]:



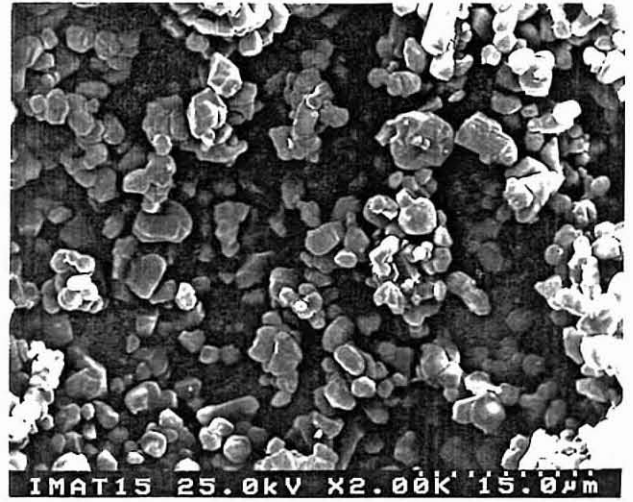
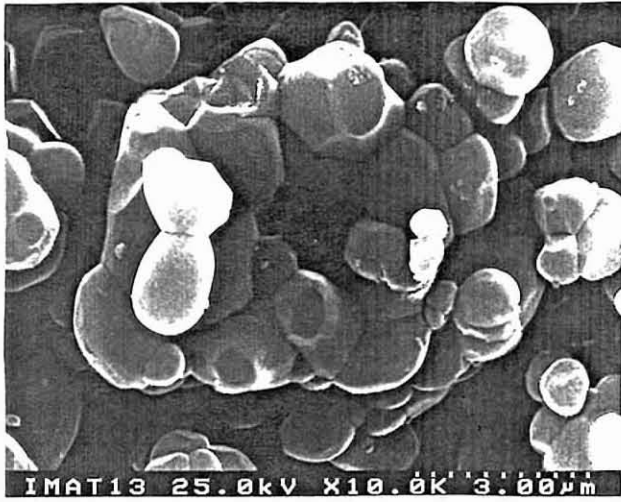
O difractograma de raios X do composto MN-17, figura 33b, permite por comparação com o difractograma calculado a partir dos dados estruturais²⁵, figura 33c, constatar que a formação do composto é completa, obtendo-se no final um composto monofásico.

A utilização do M.E.V. permitiu verificar que os pós calcinados apresentam um tamanho de 7 μm , figura 34. Este elevado tamanho é devido à elevada temperatura de calcinação utilizada (1000°C) e leva a uma diminuição da área superficial do composto ($S_e \approx 0,5\text{ m}^2/\text{g}$), embora este continue bastante reactivo.

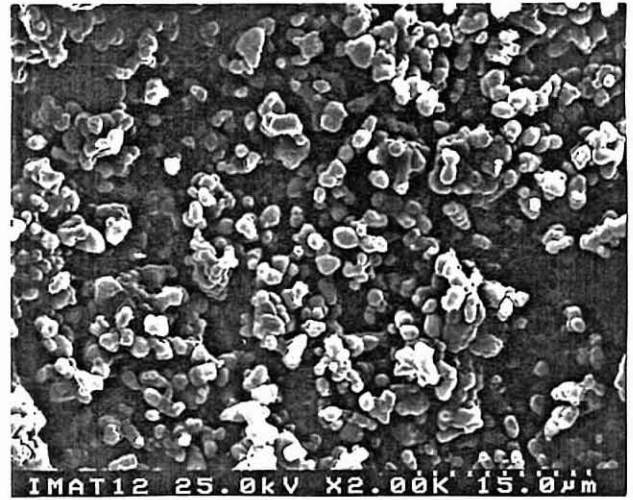
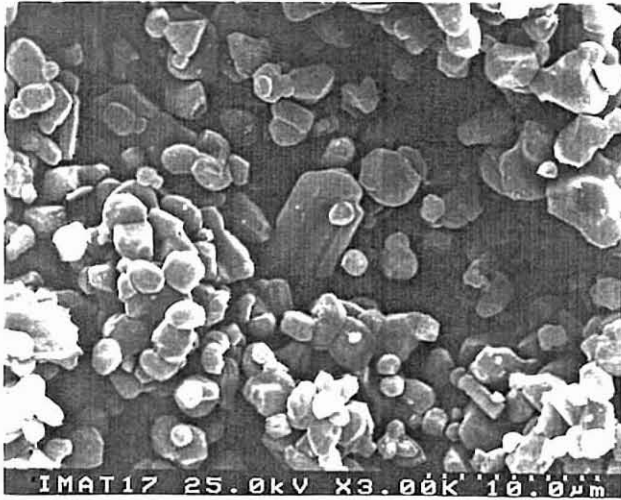
Os dados físicos dos materiais preparados, tais como a proporção relativa das fases determinados por D.R.X., tamanho das partículas determinados por M.E.V. e a superfície específica determinada por B.E.T. encontram-se resumidos na tabela 34.

Tabela 34: Propriedades físicas dos materiais de MN calcinados.

	D.R.X.	M.E.V.	B.E.T.
Material	% Col	D_{cristal} (μm)	S_e (m^2/g)
MN-17	100	0,7-3,75	0,5042
MN-72	96,67	0,7-7,7	0,4354



(a)



(b)

Figura 34: Fotografias obtidas por MEV dos pós calcinados (a) MN-17, (b) MN-72.

1.2.2.3. Preparação de PMN

Para a obtenção do composto final, aos óxidos dos locais B, MgO e Nb₂O₅ que inicialmente foram pré-reagidos para formar o composto MgNb₂O₆, foi-lhes

adicionado PbO de modo a obter no final a fase de PMN. Devido aos resultados favoráveis, na percentagem da fase do tipo da perovesquite, obtidos pelas amostras preparadas segundo o método convencional, quando se utilizou como precursor o PbO preparado quimicamente, este foi utilizado em todas as síntese de preparação de P+MN pelo método da columbite. As composições e condições experimentais de preparação do composto final são dadas na tabela 35.

Tabela 35: Composições e condições de preparação de PMN através do método da columbite.

Designação	Composição (MgNb ₂ O ₆ + PbO)	Moagem			Condições de calcinação			
		Tipo	Tela do peneiro (µm)	t(h)	T(°C)/t(h)	Nº de ciclos	v _{aque} (°C/min)	Atmos.
P+MN-2.0	MN-2.0 + PbO	---	----	----	800/4	1	10	ar
P+MN-2.1	MN-2.0 + PbO				2			
P+MN-2.2	MN-2.0 + PbO				870/4	1		
P+MN-2.3	MN-2.0 + PbO				2			
P+MN-2.4	MN-2.5 + PbO	moínho	44	16	870/4	1	10	ar
P+MN-3.0	MN-3.0 + PbO							
P+MN-0.0	MN-0.0 + PbO	moínho	30	12	550/4	1	10	ar
P+MN-0.1					650/4			
P+MN-0.2					750/4			
P+MN-0.3					870/4			
P+MN-0.4	MN-0.1 + PbO	moínho	44	12	550/4	1	10	ar
P+MN-0.5					650/4			
P+MN-0.6					750/4			
P+MN-0.7					870/4			
P+MN-2.5	MN-2.6 + PbO	moínho	30	12	550/4	1	10	ar
P+MN-2.6					650/4			
P+MN-2.7					750/4			
P+MN-2.8					870/4			
P+MN-2.9	MN-2.7 + PbO	moínho	44	12	550/4	1	10	ar
P+MN-2.10					650/4			
P+MN-2.11					750/4			
P+MN-2.12					870/4			
P+MN-5.0	MN-5.0 + PbO	moínho	30	12	550/4	1	10	ar
P+MN-5.1					650/4			
P+MN-5.2					750/4			
P+MN-5.3					870/4			
P+MN-5.4	MN-5.1 + PbO	moínho	44	12	550/4	1	10	ar
P+MN-5.5					650/4			
P+MN-5.6					750/4			
P+MN-5.7					870/4			
P+MN-2.13	MN-2.6 + PbO	moínho	30	12	870/4	1	5	ar
P+MN-2.14	MN-2.7 + PbO		40					
P+MN-17	MN-17+ PbO	almofariz	---	---	750/4	1	3	ar
P+MN-72	MN-72+ PbO							

Analogamente ao método convencional, estas preparações têm também a finalidade de estudar a influência dos parâmetros de processamento na percentagem da fase de perovesquite formada. A determinação da percentagem das fases formadas foi determinada a partir de uma análise por D.R.X. sobre pós e por aplicação da equação [28], tabela 36.

Tabela 36: Percentagem da fase de perovesquite obtida após calcinação de P+MN através do método da columbite.

Parâmetros de processamento em estudo	Designação	% PMN	Comentários
- nº de ciclos de calcinação - temperatura de calcinação	P+MN-2.0	50,7	- aumento do nº de ciclos e da T_{cal} leva a uma diminuição da % PMN devido à volatilização de PbO
	P+MN-2.1	50,0	
	P+MN-2.2	16,1	
	P+MN-2.3	12,4	
- utilização de Nb_2O_5 prep.	P+MN-2.4	69,3	- Nb_2O_5 prep. conduz à obtenção de uma maior % PMN devido ao > de reactividade
	P+MN-3.0	72,0	
- adição de MgO - tamanho da malha do peneiro - temperatura de calcinação	P+MN-0.0	3,1	- a variação da % PMN está de acordo com a % Col. observada nos seus precursores iniciais; - o aumento da quantidade de MgO e da T_{cal} leva a um aumento da % PMN devido ao aumento da probabilidade de completar a reacção final; - a etapa de mistura/desagregação levou à inconstância verificada nos resultados experimentais; as condições óptimas para a preparação de PMN são: $T_{cal} = 750^\circ C$; adição de 5% mol de MgO em excesso.
	P+MN-0.1	58,3	
	P+MN-0.2	76,0	
	P+MN-0.3	59,9	
	P+MN-0.4	4,6	
	P+MN-0.5	55,2	
	P+MN-0.6	78,1	
	P+MN-0.7	70,7	
	P+MN-2.5	3,4	
	P+MN-2.6	49,9	
	P+MN-2.7	70,3	
	P+MN-2.8	47,5	
	P+MN-2.9	4,2	
	P+MN-2.10	59,4	
	P+MN-2.11	84,4	
	P+MN-2.12	83,7	
	P+MN-5.0	2,6	
	P+MN-5.1	58,4	
	P+MN-5.2	78,8	
P+MN-5.3	70,8		
P+MN-5.4	2,1		
P+MN-5.5	60,0		
P+MN-5.6	79,3		
P+MN-5.7	83,6		
- velocidade de aquecimento	P+MN-2.13	83,7	- a diminuição da velocidade de aquecimento leva a um aumento da % PMN.
	P+MN-2.14	85,8	
- adição de MgO	P+MN-17	86,9	As condições óptimas para obtenção de PMN puro são : $T_{cal} = 750^\circ C$; excesso de 72% mol de MgO e velocidade de aquecimento e arrefecimento reduzidas.
	P+MN-72	100	

A análise da tabela 36 permite concluir que, das diferentes sínteses efectuadas, as amostras com melhores percentagens de fase do tipo da perovesquite são P+MN-17 e P+MN-72.

A influência do excesso de MgO na obtenção de uma estrutura monofásica do tipo da perovesquite, nas amostras preparadas, permitiu constatar que o excesso adicionado às amostras P+MN-17 e P+MN-72 leva à obtenção de fases com um teor da segunda fase (fase de pirocloro) reduzido e nulo, respectivamente. A sequência de reacção de formação da fase do tipo perovesquite, preparada pelo método da columbite, foi seguida por A.T.D. e D.R.X. A análise de M.E.V. permitiu constatar qual o estado de aglomeração do composto.

Nestes sistemas, como foi referido na revisão bibliográfica (secção I.5), as fases intermédias e residuais de niobato de chumbo apresentam estruturas do tipo do pirocloro, que quer pela sua proximidade estrutural com a perovesquite, quer pelas suas características estruturais, de estrutura "aberta", vão permitir a inserção gradual do terceiro óxido até à sua conversão na estrutura da perovesquite^{66,67,112,82}.

A análise de A.T.D. efectuada à mistura P+MN-17, figura 35.a., permite verificar a temperaturas inferiores a 300°C, a ocorrência de dois efeitos endotérmicos, a 81°C e a 275°C, que correspondem à eliminação do líquido residual (álcool isopropílico presente na mistura inicial). A temperaturas compreendidas entre 300 e 408°C é verificado um outro efeito endotérmico (T= 379°C), que se pode atribuir à decomposição de parte do $MgNb_2O_6$ por reacção com PbO e a posterior formação de um pirocloro do sistema binário PbO-Nb₂O₅¹⁴⁶. Por analogia com o referido na literatura^{51,60-62}, este pirocloro formado possui algum MgO na sua estrutura podendo ser, entre muitos, um pirocloro de simetria cúbica, $Pb_{1,83}(Mg_{0,29}Nb_{1,71})O_{6,39}$ (PiMN). Este processo endotérmico vem seguido por um exotérmico a 721°C que corresponde à formação da fase de perovesquite, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) a partir do pirocloro formado anteriormente.

Analogamente ao sistema anterior, a reacção entre MN-72 e PbO leva à obtenção de um termograma semelhante, figura 35b. As fases formadas durante as reacção de ambas as misturas, P+MN-17 e P+MN-72, encontram-se sumariadas na tabela 37.

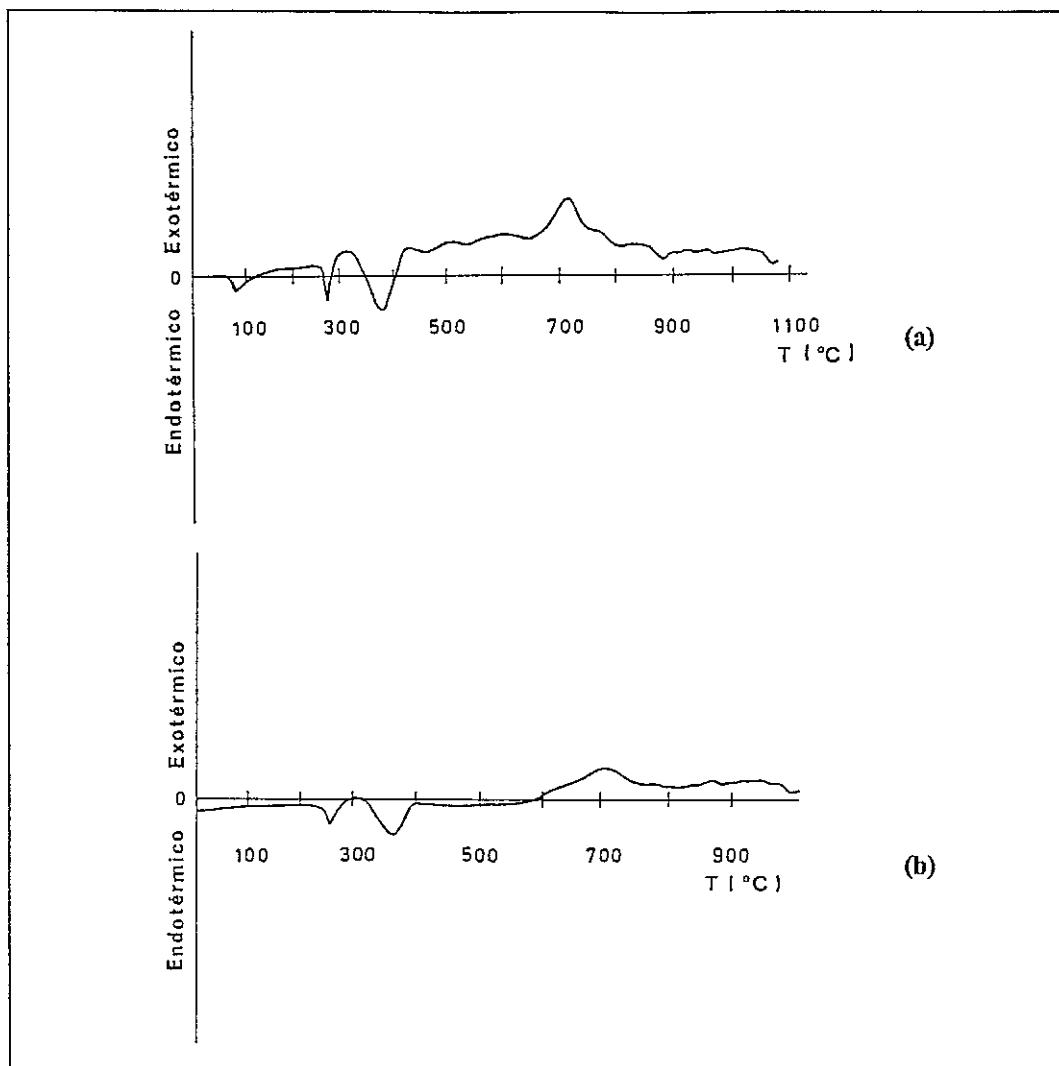


Figura 35: Termogramas de A.T.D. referentes às amostras (a) P+MN-17 e (b) P+MN-72.

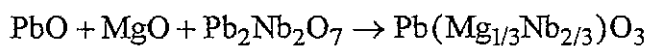
Tabela 37: Identificação das fases formadas nas amostras P+MN-17 e P+MN-72.

Designação da mistura inicial	Fases formadas	Temp. de formação(°C)
P+MN-17	---	81
	$(\text{PbO})_x - (\text{Nb}_2\text{O}_5)_{1-x}$	275
	$\text{P}_3\text{N}(\text{MgO})$	379
	PiMN + PMN	721
P+MN-72	---	68
	$(\text{PbO})_x - (\text{Nb}_2\text{O}_5)_{1-x}$	265
	$\text{P}_3\text{N}(\text{MgO})$	373
	PiMN + PMN	709

A identificação das fases existentes, do mesmo modo que no método convencional, foi feita por comparação entre o difractograma experimental e o difractograma calculado a partir do programa Lazy-Pulverx¹⁴⁵, figura 36c.

Nas tabelas 38 e 39 (Anexo A) encontram-se registados os valores das distâncias interplanares e as intensidades dos respectivos picos de difracção. Da análise dos difractogramas obtidos, figura 36, e das tabelas 38 e 39 (Anexo A) verificou-se a existência no P+MN-72, figura 36a, de uma fase perovesquite de simetria cúbica característica de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Enquanto que no P+MN-17, figura 36b, embora a esta fase constitua a fase maioritária, verifica-se a formação de uma fase secundária com uma composição aproximadamente igual a $\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$. Este composto é análogo ao referido por Swartz e ShROUT⁷⁹ no estudo de formação do PMN por reacção no estado sólido com os seus óxidos. Com base nos resultados obtidos para os valores do parâmetro reticular, a_0 , e densidade teórica, ρ_{exp} , tabelas 40 e 41 (Anexo B) verificou-se que os valores dos parâmetros experimentais, a_0 e ρ_{exp} , obtidos em ambos os compostos, relativamente à fase de perovesquite, é ligeiramente diferente da obtida por Mathan et al.²³ e Bonneau et al.²⁴ ($a_0=4,041 \text{ \AA}$, e $\rho_{\text{exp}}=8,18 \text{ g/cm}^3$) para compostos PMN obtidos nas condições estequiométricas. Por analogia aos resultados obtidos por Lejeune et al.³⁴, Wang et al.¹¹¹ e Swartz et al.¹⁰⁹, poder-se-à dizer que a diferença verificada no parâmetro de rede é devida à incorporação, na rede cristalina da perovesquite, de parte dos iões Mg^{2+} em excesso. Relativamente à fase do tipo do pirocloro, existente na amostra P+MN-17, verificou-se que o parâmetro de rede $a_0=10,631 \text{ \AA}$ e $\rho_{\text{exp}}=7,14 \text{ g/cm}^3$ obtido, é semelhante ao determinado por ShROUT e Swartz⁶¹ ($a_0=10,5988 \text{ \AA}$ e $\rho_{\text{exp}}=7,22 \text{ g/cm}^3$).

A proporção relativa de cada fase de perovesquite e de pirocloro presente nas amostras calcinadas foi determinada a partir da equação [28] e é dada na tabela 36. A fase pura, com estrutura cúbica, do tipo da perovesquite foi obtida para a amostra P+MN-72. Como já foi referido, a amostra em causa, foi preparada através da fase do tipo columbite, MN-72, previamente sintetizada com excesso de MgO, que aparece sob a forma de $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, e PbO. E é a presença de excesso de MgO na etapa de síntese que vai favorecer a reacção de transformação de pirocloro em perovesquite, aumentando a probabilidade para a reacção [17]⁶⁴ ocorrer.



A presença de excesso de MgO não altera, significativamente, o valor do parâmetro reticular de perovesquite cúbica de PMN. As alterações da estequiometria do PMN, com a presença de excesso de óxido, não se traduzem em distorções da rede cristalina da perovesquite.

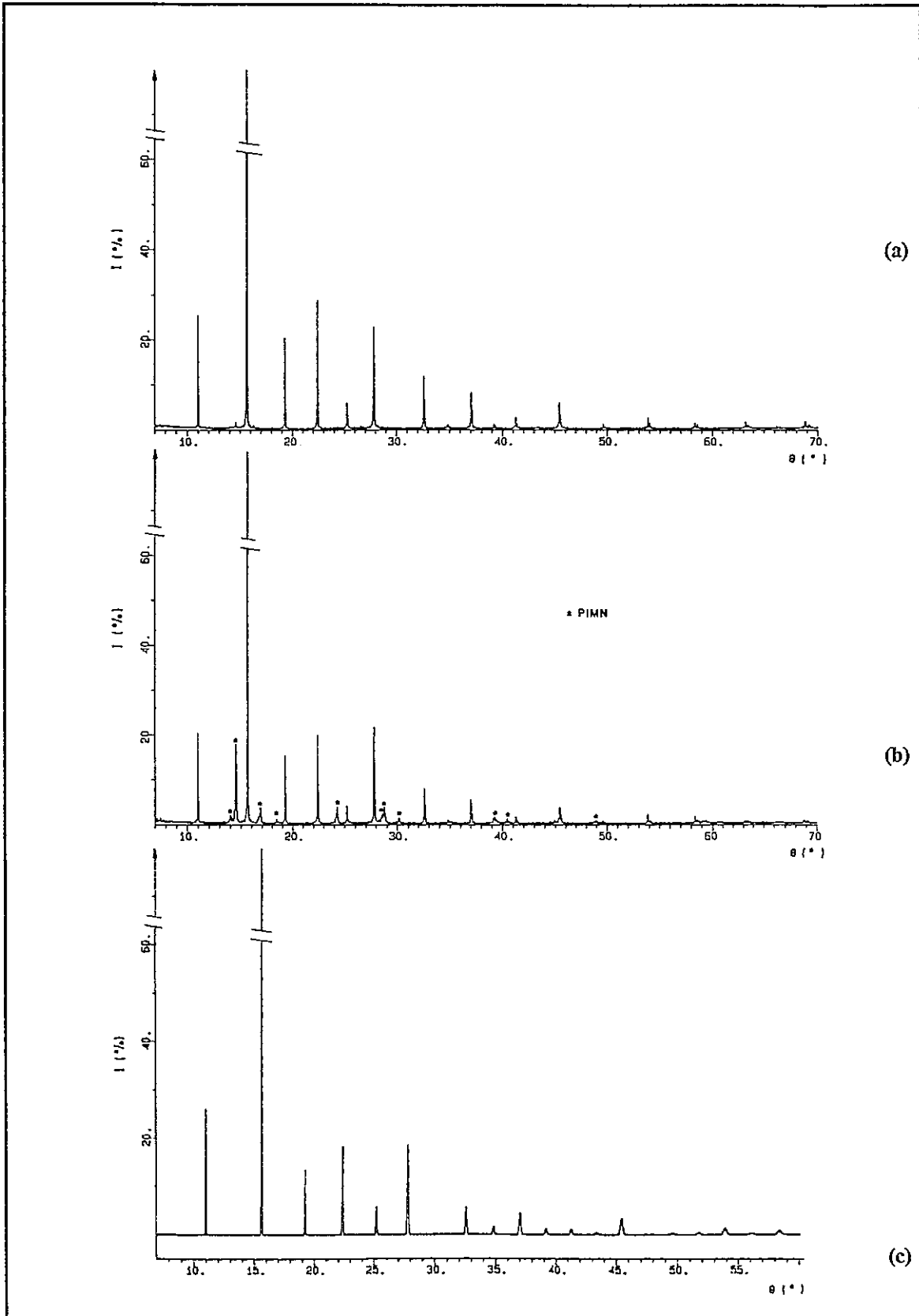
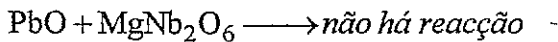


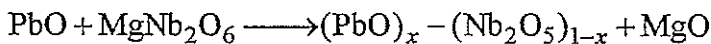
Figura 36: Difractogramas de pós das misturas de pós (a) PMN-72, (b) PMN-17 e (c) difractograma teórico do $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$.

De uma forma conclusiva, com base nos resultados obtidos por D.R.X. e A.T.D., parece que as reacções de formação de PMN por reacção no estado sólido entre PbO e columbite são dadas em ambos os ensaios por:

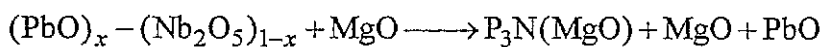
25-300°C, *Reacção Endotérmica*



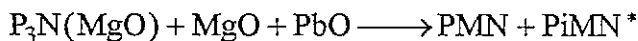
300-408°C, *Reacção Endotérmica*



408-600°C, *Reacção Endotérmica*



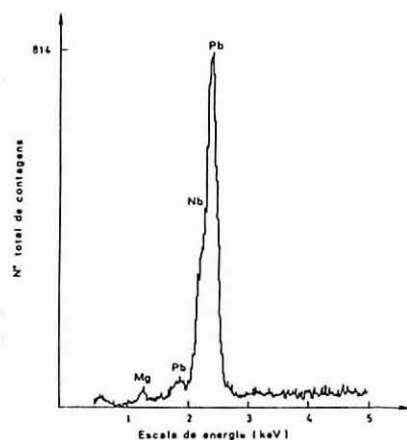
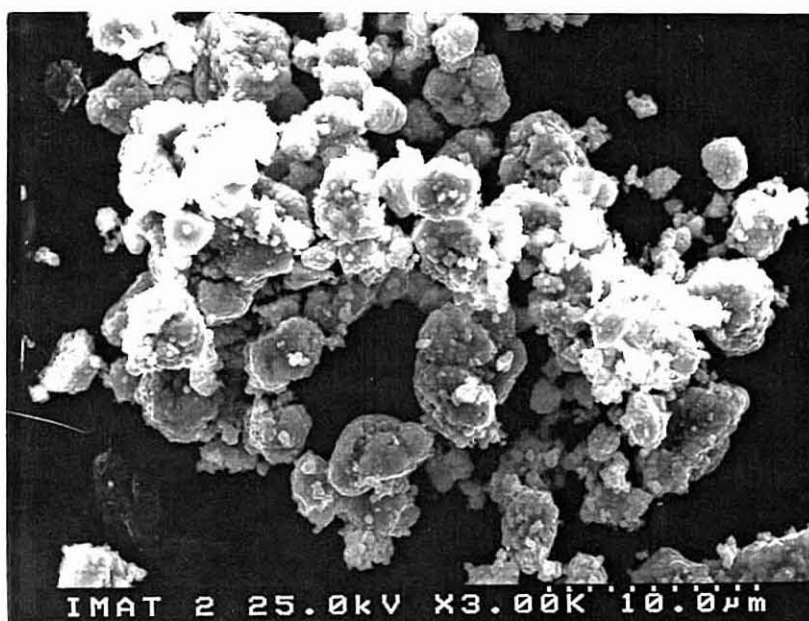
600-800°C, *Reacção Exotérmica*



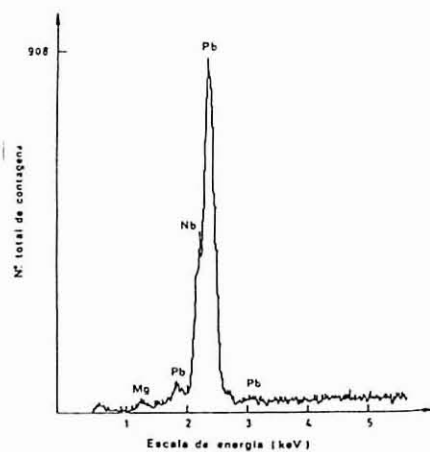
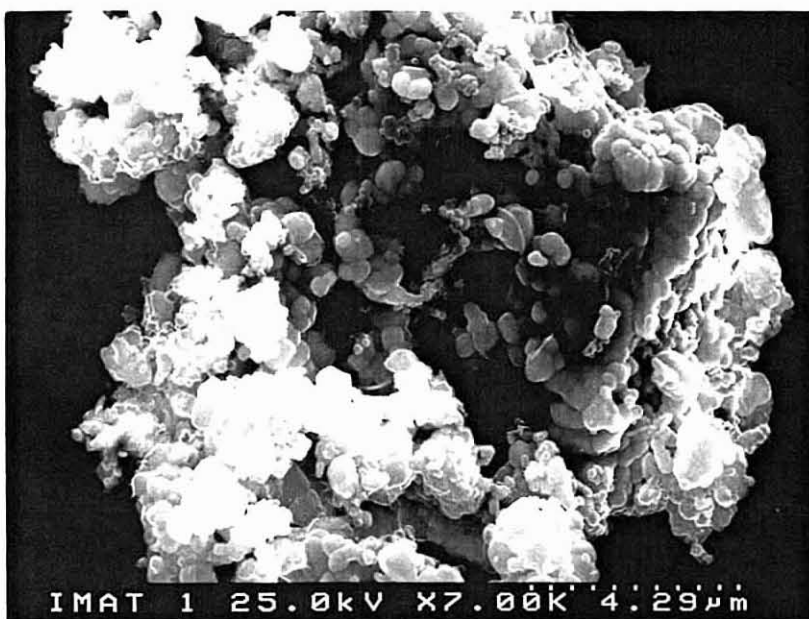
O estudo de M.E.V. efectuado com as amostras calcinadas, usando um microscópio equipado com um espectrómetro de raios X associado a um detector de dispersão de energias (E.D.S.) permitiu verificar um aumento do tamanho dos aglomerados formados com o aumento do excesso de MgO (apresentando na amostra PMN-72 um tamanho médio de 3,4 µm) figura 37b. Esta variação é verificada sem alteração apreciável do valor da sua densidade, tabela 42. Relativamente à análise quantitativa efectuada nos espectros de E.D.S. verificou-se, como seria de esperar, a existência de uma maior percentagem atómica de Pb e Nb na amostra PMN-72, o que se deve à existência na amostra PMN-17 de 13% da fase do tipo de pirocloro, figura 37.

A comparação entre as percentagens atómicas existentes na amostra PMN-72 e na fase perovesquite de simetria cúbica do $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ permitiram concluir que a amostra calcinada é constituída por uma só fase desta estrutura.

* Reacções secundárias, que na amostra PMN-72 não é identificada.



(a)



(b)

Figura 37: Fotografias obtidas por M.E.V. e espectros de E.D.S. dos pós calcinados (a) P+MN-17, (b) P+MN-72.

Os dados físicos (proporção relativa das fases, tamanho do cristal, parâmetro de rede e densidade teórica) determinados por DRX, assim como a superfície específica determinada para ambos os materiais encontra-se resumida na tabela 42.

Tabela 42: Propriedades físicas dos materiais de PMN calcinados.

Material	D.R.X.						M.E.V. D_{cristal} (μm)
	Perovesquite			Pirocloro			
	%PMN	a_0 (\AA)	ρ_{exp} (g/cm^3)	%PiMN	a_0 (\AA)	ρ_{exp} (g/cm^3)	
P+MN-17	86,9	4,050	8,133	^a 13,1	10,64	7,141	0,1-1,43
P+MN-72	100,0	4,050	8,136	---	---	---	0,1-1,11

1.2.2.4. Sequência de reacções de formação de PMN: estudos de D.R.X.

Para melhor compreensão da sequência de reacções de formação das fases de pirocloro e de perovesquite, no estado sólido, foram realizados ensaios de difracção de raios X em contínuo, com aquecimento, a duas misturas de columbite e óxido de chumbo.

Estes ensaios decorreram no Departamento de Química da Universidade de Toulouse e no laboratório de análises do CEMES-CNRS, em Toulouse. Os resultados obtidos em ambas as análises foram tratados num programa existente no computador Alliant VFX/80 do CEMES-CNRS.

Análises de A.T.D., das mesmas misturas, complementaram as informações obtidas por D.R.X. e permitiram estabelecer a sequência da reacção verificada, cujas condições de realização se encontram descritas na secção V.6.7.

As amostras escolhidas, MN-0.0 e MN-5.0, permitiram ainda avaliar a influência da presença de Nb_2O_5 livre na mistura. A percentagem de Nb_2O_5 livre existente nestas amostras é dada na tabela 43.

Tabela 43: Percentagem de óxido de nióbio apresentada pelas amostras utilizadas.

Designação das amostras	Reagentes	% Nb_2O_5 (entre 23-49°2 θ)
MN-0.0	$\text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	21,8
MN-5.0	1,05 mol $\text{MgO} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	22,5

O termograma de A.T.D., referente a esta mistura (MN-0.0 com PbO), figura 38.a, apresenta, para temperaturas inferiores a 380°C, dois efeitos endotérmicos, a 313°C e 355°C correspondentes à remoção de resíduos de álcool isopropílico, presente na mistura dos componentes óxidos. É observável para temperaturas superiores, compreendidas entre 400 e 600°C, um outro efeito endotérmico que se pode atribuir à decomposição de parte da $MgNb_2O_6$ por reacção com o PbO e à formação de um pirocloro do sistema binário $PbO-Nb_2O_5$ ¹⁴⁶ que, possivelmente possui algum MgO na sua estrutura. A 726°C verifica-se o ocorrência de um processo exotérmico que corresponde à formação da fase de perovesquite, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) a partir do pirocloro formado anteriormente.

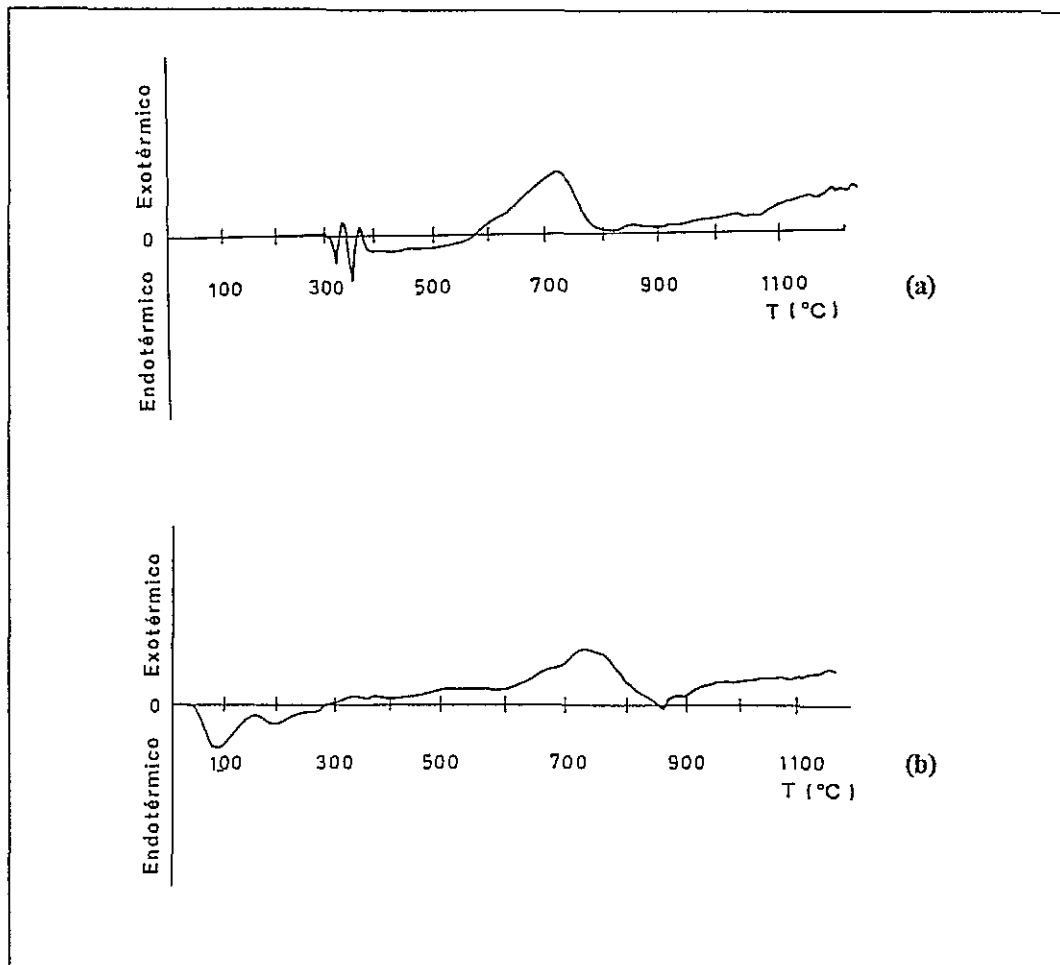


Figura 38: Termogramas de A.T.D. referentes às misturas (a) MN-0.0 com PbO e (b) MN-5.0 com PbO.

Relativamente ao termograma de A.T.D. da mistura MN-5.0 com PbO, figura 38.b, verifica-se que para temperaturas inferiores a 300°C ocorrem dois efeitos

endotérmicos, a 89°C e 197°C, que do mesmo modo que o exemplo anterior, correspondem à remoção de resíduos de álcool isopropílico presente na mistura inicial. Um outro efeito endotérmico relativo a decomposição dos precursores e à formação dos primeiros pirocloros do tipo $(\text{PbO})_x - (\text{Nb}_2\text{O}_5)_{1-x}$ com algum MgO incorporado na sua estrutura pode ser observado entre 300 e 600°C. Finalmente, a uma temperatura de 739°C verifica-se um efeito exotérmico correspondente à formação do composto final, PMN.

Os termogramas obtidos para as misturas MN-0.0 e MN-5.0 são muito semelhantes aos termogramas obtidos anteriormente para P+MN-17 e P+MN-72.

Com auxílio de um difractómetro de raios X foram registados os difractogramas da mistura, constituída por MN-0.0 e PbO, em intervalos de 50°C e com um patamar de aquecimento de 10 minutos, nas duas primeiras amostras, e de 15 minutos, nas restantes entre [450,900]°C. O estudo da cinética da reacção foi efectuada através de choque térmico, isto é, as amostras são sujeitas à temperatura requerida durante o tempo de patamar. Os resultados finais permitem a medição dos diferentes ângulos de Bragg, θ , das intensidade interplanares. A identificação dos picos de D.R.X. foi conseguida com a ajuda de difractogramas teóricos obtidos a partir de Lazy-Pulverx¹⁴⁵ (secção 6.2. deste capítulo). Na figura 39 encontram-se os espectros experimentais obtidos após o referido tratamento.

Num segundo difractómetro, utilizando uma mistura de MN-5.0 com PbO, foi efectuado o registo dos seus difractogramas num intervalo de temperatura [30,900]°C durante 257 horas, numa atmosfera de azoto. As condições de calcinação da mistura são dados na tabela 44.

Tabela 44: Condições de calcinação da mistura de MN-5.0 e PbO.

variação da temperatura (°C)	tempo necessário (horas)
30-460	99
460-900	99
900	25
900-30	34

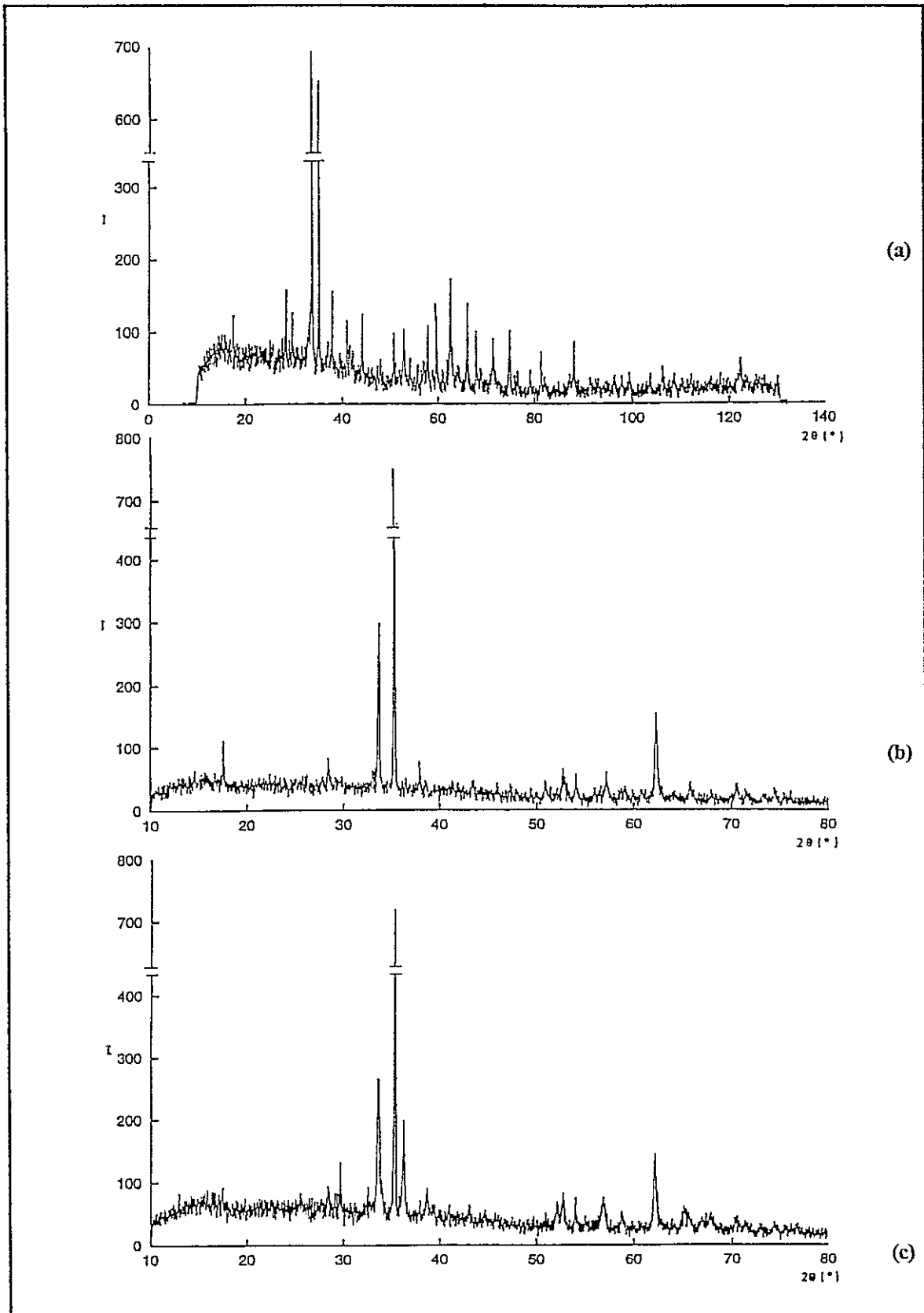


Figura 39a: Difractogramas experimentais da mistura MN-0.0 com PbO: (a) mistura inicial a 25°C. Calcinada a (b) 445°C e (c) 600°C.

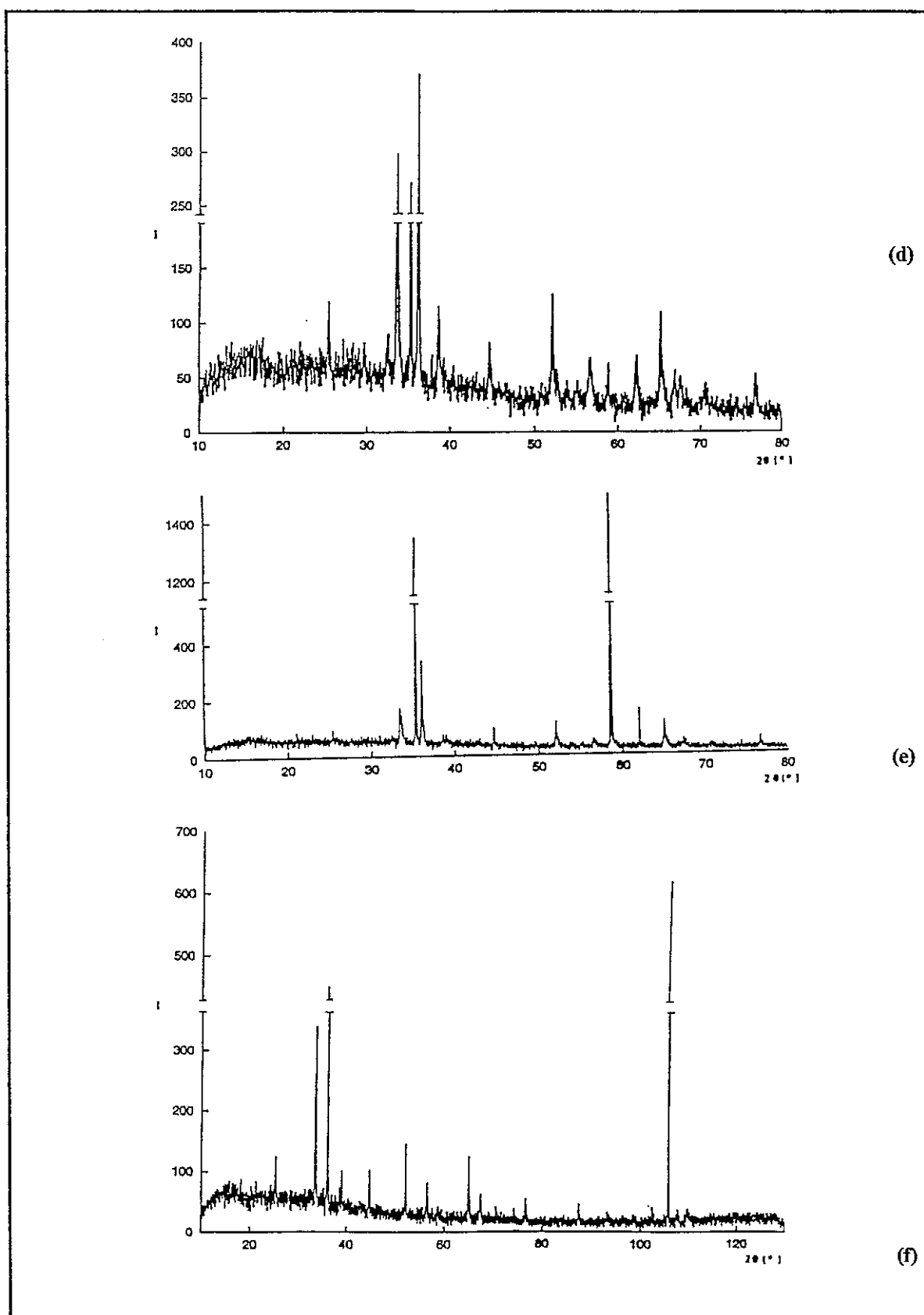


Figura 39b: Difratogramas experimentais da mistura MN-0.0 com PbO calcinada a: (d) 650°C, (e) 800°C e (f) 850°C.

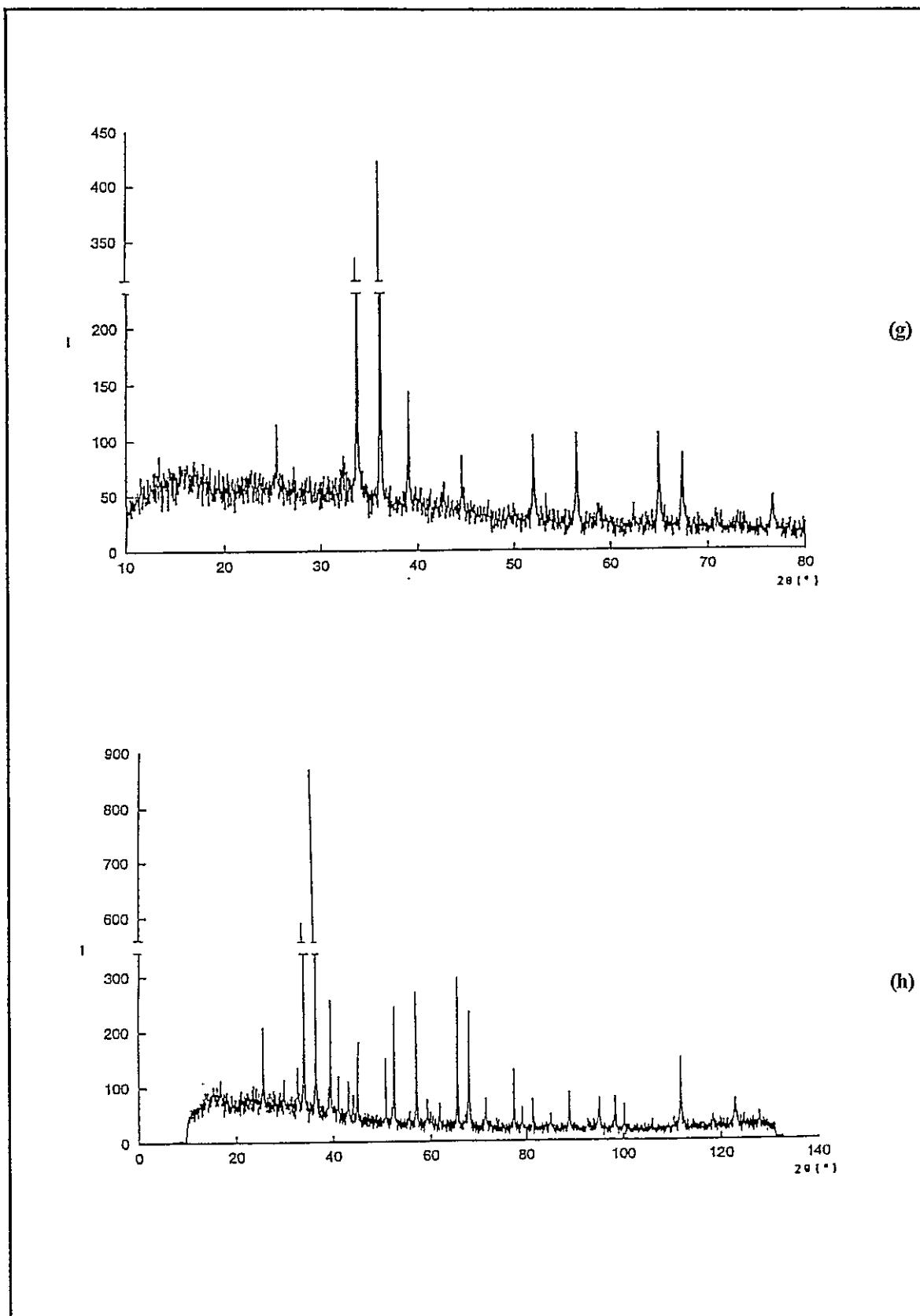


Figura 39c: Difractogramas experimentais da mistura MN-0.0 com PbO calcinada a (g) 900°C e (h) da mistura final a 25°C.

Os resultados obtidos foram registados numa película fotográfica figura 40, através de traços descontínuos obtidos a diferentes temperaturas. As posições das reflexões de Bragg medidas a diferentes temperaturas foram obtidas a partir de uma tabela de conversão de milímetros em ângulos de Bragg, 2θ .

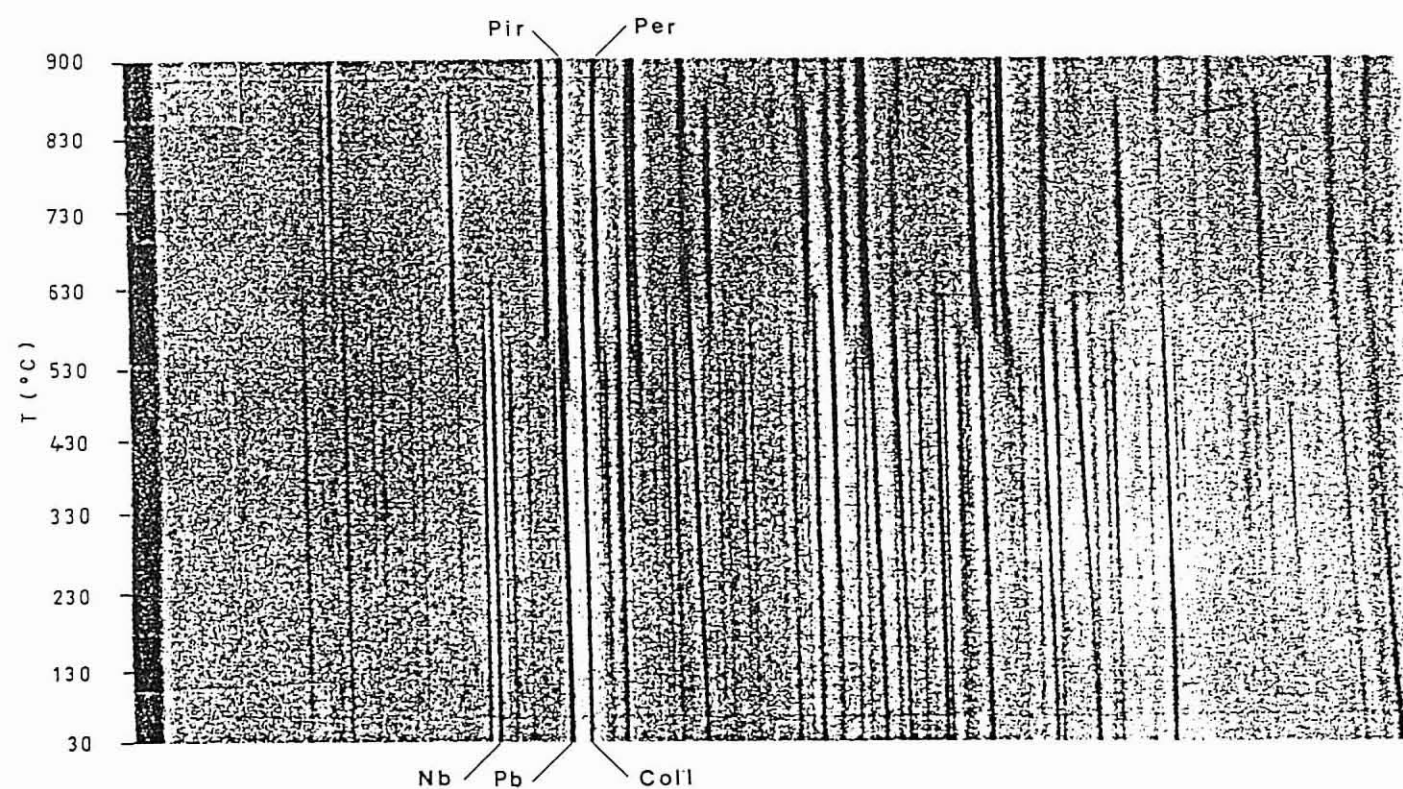


Figura 40: Registo fotográfico de raio X em contínuo de uma mistura de MN-5.0 com PbO.

As intensidades máximas de todas as fases presentes encontram-se representadas na figura.

A identificação das fases cristalinas formadas durante todo o processo de calcinação, em ambas as misturas, encontra-se dada nas tabelas 45 e 46.

TABELA 45a: Estudo da cinética de reacção química de uma mistura de MN-0.0 com PbO. Registo da variação do espaçamento interplanar, d_{hkl} em função da temperatura, T.

	5.895 5Pb	4.068 21Per	3.640 48Col 100Nb	3.495 81Nb	3.203 40Pb5	3.197 8Pir	3.180 100Pb5	3.070 100Pb	3.064 100Pir	2.950 100Col 25Pb	2.882 100Per	2.750 21Pb	2.705 21Nb	2.678 35Pir	2.520 12Col	2.437 8Pir	2.379 1Pb
Mistura inicial (25°C)	Pb		Col Nb	Nb				Pb		Col Pb		Pb	Nb		Col		Pb
445	Pb		Col Nb	Nb				Pb	Pir	Col Pb		Pb	Nb		Col		
600			Col Nb	Nb				Pb	Pir	Col Pb	Per	Pb	Nb		Col		
650		Per	Col Nb		Pb5			Pb	Pir	Col Pb	Per		Nb				
800		Per							Pir	Col	Per						
850		Per							Pir		Per					Pir	
900		Per			Pb5				Pir		Per					Pir	
Mistura final (25°C)		Per			Pb5	Pir	Pb5		Pir		Per					Pir	Pir

TABELA 45b: Estudo da cinética de reacção química de uma mistura de MN-0.0 com PbO. Registo da variação do espaçamento interplanar, d_{hkl} em função da temperatura, T.

	2.355 16Per	2.039 5Pir	2.038 25Per	2.008 14Pb	1.964 2Pb	1.881 37Pir	1.850 13Pb 2Nb	1.824 6Col 9Per	1.792 3Pir	1.731 17Pb	1.663 1Col 32Per	1.636 13Pb	1.624 6Nb	1.610 1Pir	1.550 33Pir	1.533 10Pb 8Pir
Mistura inicial (25°C)				Pb	Pb		Pb	Col		Pb	Col	Pb	Nb			Pb
445				Pb	Pb			Col		Pb	Col	Pb	Nb		Pir	Pb
600	Per		Per			Pir		Col		Pb	Per	Pb	Nb		Pir	Pir
650	Per		Per			Pir		Per			Per				Pir	Pir
800	Per		Per			Pir		Per			Per				Pir	Pir
850	Per	Pir	Per			Pir		Per			Per				Pir	Pir
900	Per	Pir	Per			Pir		Per			Per			Pir	Pir	Pir
Mistura final (25°C)	Per	Pir	Per			Pir		Per	Pir		Per			Pir	Pir	Pir

TABELA 45c: Estudo da cinética de reação química de uma mistura de MN-0.0 com PbO. Registo da variação do espaçamento interplanar, d_{hkl} em função da temperatura, T.

	1.520 10Col	1.441 9Col 13Pir	1.340 4Per	1.291 1Pir	1.258 1Col 2Pb	1.248 2Pb	1.215 10Pir	1.209 4Pb	1.184 9Pir	1.167 1Pir	1.122 1Per	1.092 2Pb	1.081 11Per 7Pir	1.019 1Per	0.981 1Pb
Mistura inicial (25°C)	Col	Col			Col Pb	Pb		Pb				Pb			Pb
445															
600			Per												
650		Pir	Per												
800		Pir	Per												
850		Pir	Per	Pir					Pir		Per		Per		
900		Pir	Per	Pir					Pir		Per		Per		
Mistura final (25°C)		Pir	Per	Pir			Pir		Pir	Pir	Per		Per Pir Per Pir Per Pir	Per	

Notações utilizadas :

- Col- columbite com a fórmula estrutural $MgNb_2O_6$;
- Pb- óxido de chumbo com a fórmula estrutural PbO ;
- Nb-óxido de nióbio com a fórmula estrutural Nb_2O_5 ;
- Pir- pirocloro com a fórmula estrutural $Pb_{1,83}(Mg_{0,29}Nb_{1,71})O_{6,39}$;
- Per- perovesquite com a fórmula estrutural $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$;
- Pb5- pirocloro com a fórmula estrutural $Pb_5Nb_4O_{15}$.

Para identificação dos picos de DRX foram utilizados os difractogramas teóricos obtidos a partir de Lazy-Pulverx¹⁴⁵ e das fichas JCPDS¹⁴⁴ (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

TABELA 46a: Estudo da cinética de reacção química de uma mistura de MN-5.0 com PbO. Registo da variação do ângulo incidente, 2θ , e da intensidade do pico, I_{hkl} , em função da temperatura, T.

	12,25 28Col	14,5 10Pir	15 5Pb	16,5 6Col	17 3Nb	19,5 14Nb	22 21Per	23,6 60Nb	24,25 23Co 100Nb	25 10Col	25,5 80Nb	26,5 18Nb 17Pb	28 9Pir	28,95 100Pb 100Pi	30 100Co 3Nb 25Pb	31 100Pb	31,5 4Col 23Nb	32,5 21Pb 23Nb	33,75 35Pir	35,5 12Col	
30	Col		Pb	Col	Nb	Nb		Nb	Col Nb	Col	Nb	Nb Pb		Pb	Col Nb Pb		Col Nb	Pb Nb		Col	
80	Col		Pb	Col	Nb	Nb		Nb	Col Nb	Col	Nb	Nb Pb		Pb	Col Nb		Col Nb	Pb Nb		Col	
280	Col		Pb	Col	Nb	Nb		Nb	Col Nb	Col	Nb	Nb Pb		Pb	Col Nb		Col Nb	Pb Nb		Col	
330	Col	Pir	Pb	Col	Nb	Nb		Nb	Col Nb	Col	Nb	Nb Pb		Pb	Pir	Col Nb Pb		Col Nb	Pb Nb	Pir	Col
380	Col	Pir	Pb	Col	Nb	Nb		Nb	Col Nb	Col	Nb	Nb Pb	Pir	Pb	Pir	Col Nb Pb		Col Nb	Pb Nb	Pir	Col
480	Col	Pir		Col		Nb		Nb	Col Nb	Col	Nb	Nb Pb	Pir	Pb	Pir	Col Pb		Col Nb	Pb Nb	Pir	Col
530	Col	Pir					Per	Nb	Col Nb	Col	Nb		Pir	Pb	Pir	Col Pb	Per	Nb	Pb Nb	Pir	Col
580	Col	Pir					Per	Nb	Col Nb	Col	Nb		Pir	Pb	Pir	Col Pb	Per	Nb	Pb Nb	Pir	Col
630		Pir					Per						Pir	Pb	Pir	Col	Per			Pir	
730		Pir					Per						Pir	Pir	Pir		Per			Pir	
830		Pir					Per						Pir	Pir	Pir		Per			Pir	
880		Pir					Per						Pir	Pir	Pir		Per			Pir	
900		Pir					Per						Pir	Pir	Pir		Per			Pir	

TABELA 46b: Estudo da cinética de reacção química de uma mistura de MN-5.0 com PbO. Registo da variação do ângulo incidente, 2θ , e da intensidade do pico, I_{hkl} , em função da temperatura, T.

	36 1Pb	36,5 11Per	37,5 16Pb 2Col	38,25 16Per	38,75 3Col	39,25 2Pb	40,75 5Col	43,5 9Col 11Nb	44,25 6Col 15Nb 25Per	45 14Pb	47,6 25Nb	48,5 37Pir	49 12Pb	50 10Nb 9Per	50,5 10Pb 3Per	51 10Pb	51,5 11Col	53 17Pb 14Col	53,5 18Col	54,5 14Nb
30	Pb		Pb Col		Col	Pb	Col	Col Nb	Col Nb	Pb	Nb		Pb	Nb	Pb	Pb	Col	Pb Col	Col	Nb
80	Pb		Pb Col		Col	Pb	Col	Col Nb	Col Nb	Pb	Nb		Pb	Nb	Pb	Pb	Col	Pb Col	Col	Nb
280	Pb		Pb Col		Col	Pb	Col	Col Nb	Col Nb	Pb	Nb		Pb	Nb	Pb	Pb	Col	Pb Col	Col	Nb
330	Pb		Pb Col		Col	Pb	Col	Col Nb	Col Nb	Pb	Nb	Pir	Pb	Nb	Pb	Pb	Col	Pb Col	Col	Nb
380	Pb		Pb Col		Col	Pb	Col	Col Nb	Col Nb	Pb	Nb	Pir	Pb	Nb	Pb	Pb	Col	Pb Col	Col	Nb
480			Pb Col		Col		Col	Col Nb	Col Nb	Pb	Nb	Pir		Nb			Col	Pb Col	Col	Nb
530		Per	Pb	Per					Per	Pb	Nb	Pir		Nb	Per		Col	Pb Col	Col	
580		Per	Pb	Per					Per	Pb	Nb	Pir		Nb	Per		Col	Pb Col	Col	
630		Per		Per					Per			Pir		Nb	Per					
730		Per		Per					Per			Pir		Nb	Per					
830		Per		Per					Per			Pir		Nb	Per					
880		Per		Per					Per			Pir		Per						
900		Per		Per					Per			Pir		Per						

TABELA 46c: Estudo da cinética de reacção química de uma mistura de MN-5.0 com PbO. Registo da variação do ângulo incidente, 2θ , e da intensidade do pico, I_{hkl} , em função da temperatura, T.

	55,5 13Pb 10Per	57,5 18b 33Pir	59 11Nb	59 2Nb	59,5 8Pir	60 10Pb	60,5 2Nb	61 16Col	62 10Pir	62,5 9Pb	64 7Col	65 12Per	66,5 10Nb	67,5 1Col 2Pir	69,75 4Per	71 4Pir	74 11Per	79 10Pb	80 3Col	81 10Pir	81,5 4Pb	82,5 3Per
30	Pb	Nb	Nb	Nb		Pb	Nb	Col		Pb	Col		Nb	Col					Col		Pb	
80	Pb	Nb	Nb	Nb		Pb	Nb	Col		Pb	Col		Nb	Col					Col		Pb	
280	Pb	Nb	Nb	Nb		Pb	Nb	Col		Pb	Col		Nb	Col					Col		Pb	
330	Pb	Pir	Nb	Nb	Pir	Pb	Nb	Col	Pir	Pb	Col		Nb	Pir					Col	Pir	Pb	
380	Pb	Pir	Nb	Nb	Pir	Pb	Nb	Col	Pir	Pb	Col		Nb	Pir					Col	Pir	Pb	
480	Pb	Pir	Nb		Pir			Col	Pir		Col		Nb	Pir					Col	Pir		
530	Per	Pir			Pir			Col	Pir			Per		Pir	Per					Pir		
580	Per	Pir			Pir			Col	Pir			Per		Pir	Per					Pir		
630	Per	Pir			Pir				Pir			Per		Pir	Per					Pir		
730	Per	Pir			Pir				Pir			Per		Pir	Per					Pir		
830	Per	Pir			Pir				Pir			Per		Pir	Per					Pir		Per
880	Per	Pir			Pir				Pir			Per		Pir	Per					Pir		Per
900	Per	Pir			Pir				Pir			Per		Pir	Per					Pir		Per

Notações utilizadas :

Col- columbite com a fórmula estrutural $MgNb_2O_6$;

Pb- óxido de chumbo com a fórmula estrutural PbO ;

Nb-óxido de nióbio com a fórmula estrutural Nb_2O_5 ;

Pir- pirocloro com a fórmula estrutural $Pb_{1,83}(Mg_{0,29}Nb_{1,71})O_{6,39}$;

Per- perovesquite com a fórmula estrutural $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$;

Para identificação dos picos de DRX foram utilizados os difractogramas teóricos obtidos a partir de Lazy-Pulverx¹⁴⁵.

A análise de D.R.X. da amostra MN-0.0 e PbO, figura 39 e tabela 45, revela que na mistura dos óxidos de partida encontram-se presentes MgNb_2O_6 e PbO, como fases maioritárias e vestígios de Nb_2O_5 . À temperatura de 445°C foi detectada a presença de uma nova fase do tipo do pirocloro, $\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$. A partir de 600°C são detectáveis os mesmos compostos e ainda um novo composto com uma fase do tipo da perovesquite, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Para temperaturas superiores a 650°C , não se detectam quaisquer vestígios de PbO e Nb_2O_5 mas verifica-se a formação de um composto de niobato de chumbo, $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$; e a temperaturas superiores a 800°C os vestígios ainda existentes de MgNb_2O_6 desaparecem. Os compostos de niobato de chumbo e magnésio presentes no final da reacção são $\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$, $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ e $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Estes resultados permitem concluir que a presença de vestígios de Nb_2O_5 (21,8% relativamente a fase de columbite presente) leva a que este reaja preferencialmente com o PbO formando niobatos de chumbo, com a estrutura do tipo do pirocloro.

Relativamente à análise de D.R.X. efectuada à amostra MN-5.0 e PbO, figura 40 e tabela 46, foi possível observar que na mistura dos óxidos de partida encontram-se presentes MgNb_2O_6 e PbO. A mistura de columbite formada a partir de uma pré-reacção de MgO e Nb_2O_5 não é completa, verificando-se a existência de uma percentagem de Nb_2O_5 de 22,5% relativamente à fase de columbite formada. Após calcinação desta mistura a uma temperatura de 330°C é detectada a formação de um novo composto com uma fase do tipo do pirocloro, $\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$ e a 530°C verifica-se a formação de uma fase do tipo da perovesquite, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. A temperaturas superiores a 580°C não são detectáveis quaisquer vestígios de Nb_2O_5 , e para temperaturas superiores a 630°C desaparecem os vestígios ainda existentes de MgNb_2O_6 e PbO. No difractograma, a partir de 630°C , apenas são detectáveis duas formas dos compostos de niobato de chumbo e magnésio, $\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$ e $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Estes resultados estão de acordo com os obtidos anteriormente, na análise das amostras P+MN-17 e P+MN-72. No entanto, as condições de calcinação utilizadas nesta experiência (velocidade de aquecimento, tabela 44, e utilização de uma atmosfera de azoto) evitaram a formação preferencial do pirocloro com deficiência aniónica, aumentando o grau de reacção. E permitiram a formação preferencial de niobatos de chumbo com a estrutura do tipo da perovesquite a uma temperatura inferior à da primeira amostra (MN-0.0+PbO, $T_{\text{cal}}=580^\circ\text{C}$), embora a percentagem de Nb_2O_5 existente na segunda amostra seja superior, tabela 43.

As fases formadas durante as reacções de combinações dos três óxidos, dois deles inicialmente pré-reagidos, estão sumariadas na tabela 47. Relativamente a estes dois sistemas, foi conseguida a síntese de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN).

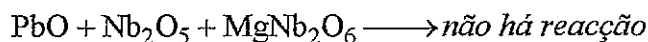
Tabela 47: Fases formadas durante as reacções de calcinação.

Designação da mistura inicial	Fases formadas	Temp. de detecção das	Temp. de formação (°C)
		fases formadas (°C)	A.T.D.
		D.R.X.	
MN-0.0+ PbO	---	---	380
	$\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$	445	400-600
	PMN	600	726
	$\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	650	
	PiMN + PMN + $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$	850	>726
MN-5.0+ PbO	---	---	300
	$\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$	330	300-600
	PMN	580	739
	PiMN+PMN	630	>739

O estudo da proporção relativa das fases nas diferentes amostras e dos dados obtidos a partir das curvas de A.T.D. sugeriram a seguinte sequência reaccional durante a formação de PMN por reacção no estado sólido de PbO e um composto intermédio MgNb_2O_6 .

No primeiro ensaio é dada por:

25-380°C, *Reacção Endotérmica*

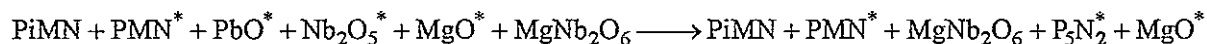


380-600°C, *Reacção Endotérmica*

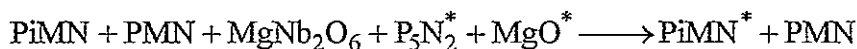


* reacções secundárias. Compostos identificáveis por D.R.X.

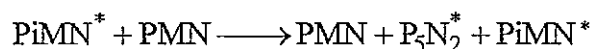
600-650°C



650-726°C, *Reacção Exotérmica*

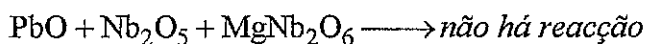


726-850°C, *Reacção Endotérmica*

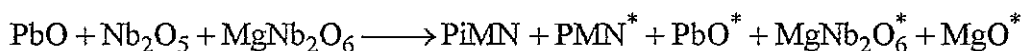


Enquanto que, no segundo ensaio, embora seja semelhante é dada por:

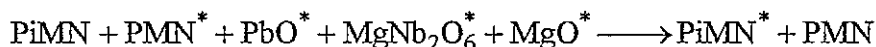
25-300°C, *Reacção Endotérmica*



300-600°C, *Reacção Endotérmica*



600-739°C, *Reacção Exotérmica*



739-850°C, *Reacção Endotérmica*



De acordo com os resultados obtidos por A.T.D. e D.R.X. pode-se concluir, relativamente ao primeiro ensaio, que numa primeira etapa, entre 380 e 600°C, o PbO reage com o MgNb₂O₆ para dar origem a um composto com estrutura de pirocloro, que segundo a análise de D.R.X. surge a 445°C e é o Pb_{1,83}(Mg_{0,29}Nb_{1,71})O_{6,39} começando a verificar-se a 600°C a formação de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃. Entre 600 e 650°C é verificada a formação de um outro pirocloro do sistema binário PbO-Nb₂O₅¹⁴⁶, Pb₅Nb₄O₁₅. Acima de 650°C e até 725°C verifica-se, na etapa final do processo, que o Pb_{1,83}(Mg_{0,29}Nb_{1,71})O_{6,39} reage com MgO, MgNb₂O₆ e PbO residual para formar, preferencialmente, a fase de perovesquite, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ com estrutura cúbica e

* Reacções secundárias.

outra fase $\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$ com a estrutura do pirocloro, deficiente na posição B, com a qual coexiste; nesta amostra verifica-se também a existência de $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ residual. De acordo com o comportamento térmico da família dos niobatos⁶⁶, a formação da fase de perovesquite deverá corresponder ao efeito exotérmico verificado a 725°C.

A sequência reaccional verificada no segundo ensaio é semelhante à do primeiro, a principal diferença reside na formação do composto $\text{Pb}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ que neste ensaio não é verificada.

Este mecanismo reaccional de formação de PMN, é em parte semelhante ao mecanismo proposto por Swartz e Shrout⁷⁹ partindo de uma mistura de três óxidos, e em parte semelhante ao proposto pelos mesmos autores^{79,61} quando partem de MgNb_2O_6 como um dos precursores. Neste segundo mecanismo, a fase de perovesquite, PMN, é a única fase que aparece durante o processo de síntese, a qual se decompõe parcialmente acima de 800°C dando origem a uma pequena percentagem de fase do pirocloro PiMN, deficiente na posição A, que desaparecerá após sinterização.

Na sequência reaccional obtida, verifica-se a decomposição parcial de MgNb_2O_6 devido à detecção a 445°C (e no segundo ensaio a 330°C) de picos de difracção correspondentes à formação de um pirocloro terciário de composição próxima do $\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$. Esta reacção de formação é devido ao facto de na mistura existir Nb_2O_5 livre que reagirá, preferencialmente, com o PbO e na presença de MgNb_2O_6 dará origem a PiMN e MgO livre. Embora, no primeiro ensaio, se verifique a formação a 650°C, de P_5N_2 , estrutura do tipo do pirocloro deficiente em lugares B, a sua conversão em PMN é imediata sempre que existir Mg^{2+} na amostra, dado que, a sua subrede de octaedros BO_6 , que se encontra parcialmente vazia, poderá aceitar os iões Mg^{2+} permitindo a conversão da fase do pirocloro em perovesquite.

Portanto, o mecanismo reaccional que implica a incorporação do ião Mg^{2+} na estrutura do tipo do pirocloro, quer pertencente ao sistema binário $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5$ quer ao sistema terciário $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$, é o factor que controla a velocidade de formação de PMN, o que implica, necessariamente, que antes da formação de qualquer das fases terciárias (PiMN e PMN) ocorra a decomposição de parte do MgNb_2O_6 para dar lugar à MgO livre, não detectável por D.R.X.

1.2.3. Discussão dos resultados de síntese

Face à dificuldade na obtenção de uma fase de perovesquite isenta de uma segunda fase foi feito o estudo da influência de diversos parâmetros experimentais na preparação de PMN, a partir do método convencional e da columbite. Pretendeu-se

assim verificar o efeito da reactividade dos compostos de partida, da peneiração e do tempo de moagem na etapa de mistura/moagem; estudou-se, também, o efeito das condições de calcinação (temperatura e tempo de calcinação, velocidade de aquecimento e arrefecimento) na etapa de calcinação. Com base nos resultados obtidos é possível verificar qual a influência dos parâmetros experimentais na preparação de PMN no composto calcinado.

As composições e condições de preparação das amostras, sintetizadas segundo o método convencional, são dadas na tabela 21 e as percentagens da fase do tipo perovesquite obtidas para as diversas misturas calcinadas são dadas na tabela 22.

Em face dos resultados obtidos, tabela 48, conclui-se que a utilização do método convencional de mistura de óxidos não permite a obtenção de materiais monofásicos, sendo a fase maioritária constituída por pirocloro, tabela 22. Porém, verifica-se que quer a utilização de precursores mais reactivos quer a optimização das condições de calcinação levam a um aumento da percentagem da fase do tipo da perovesquite.

O estudo do efeito das condições experimentais na etapa de mistura e desagregação permitiu concluir que:

- a utilização de precursores mais reactivos, como o PbO preparado quimicamente, levou a um aumento da percentagem da fase do tipo perovesquite em detrimento da fase do tipo pirocloro. Este aumento é devido ao aumento da reactividade deste composto relativamente ao composto comercial, como se pode ver pelos valores dados na tabela 17. Nos valores de densidade, obtidos por prensagem a verde, não foi verificada qualquer variação pela utilização de PbO mais reactivo;

- a utilização na etapa de desagregação de cubas de teflon com bolas de polietileno e de um moínho planetário permitiu constatar grandes perdas de material. Este encontrava-se ligado de tal modo às bolas de polietileno que a sua separação se torna impossível, sendo esta a principal causa da inconstância obtida nos resultados experimentais.

TABELA 48: Influência dos parâmetros de processamento na calcinação PMN através do método convencional. Efeito da substituição das condições experimentais A pelas condições experimentais B.

Etapa do processamento	Parâmetros	A→B	% Perovskite (PMN)	Densidade em verde (%)	Comentários
Mistura dos reagentes/ Moagem	Reagentes utilizados	PbO ¹ → PbO ²	22,1 → 34,4	63	aumento da reactividade
Calcinação	Temperatura de aquecimento	800°C → 870°C	19,2 → 32,9	59,8 → 71,3	completa a reacção final volatilização de PbO
		870°C → 900°C	32,9 → 19,7	71,3 → 43,4	a temperatura óptima de calcinação é de 870°C
	Patamar de aquecimento	870°C/4h → 870°C/10h	32,9 → 34,4	71,3 → 63	volatilização de PbO
870°C/10h → 870°C/16h		34,4 → 31,1	63 → 66,4		

¹ PbO comercial (Merck).

² PbO preparado a partir de acetato de chumbo, o método de síntese encontra-se descrito na secção 3 do capítulo V.

Relativamente ao efeito das condições de calcinação na etapa de calcinação concluiu-se que:

- com o aumento da temperatura de calcinação aumenta a probabilidade de a reacção final se completar, e conseqüentemente a uma maior percentagem da fase de perovesquite. No entanto, acima de 870°C, verifica-se uma diminuição considerável desta percentagem, devido a perdas de PbO por volatilização (temperatura de fusão do PbO é 888°C). O efeito da temperatura na percentagem de densidade em verde do composto permitiu verificar que é também a uma temperatura de 870°C que se conseguem os melhores valores. Sendo assim, é a partir da utilização de uma temperatura de aquecimento de 870°C que se conseguem os melhores resultados de calcinação. A utilização de um tempo de patamar de 10 horas deu origem a óptimos resultados experimentais, tendo-se verificado para valores superiores, 16 horas, uma diminuição considerável da percentagem da fase de perovesquite, devido à volatilização ocorrida a tempos elevados;

Relativamente ao método da columbite, as suas composições e condições de preparação para obtenção de columbite pura e perovesquite são dadas pelas tabelas 32 e 35, respectivamente, e o teor existente quer de columbite quer de perovesquite na tabelas 33 e 36, respectivamente. Este método foi utilizado numa tentativa de se conseguir preparar materiais monofásicos, constituídos unicamente por perovesquite. Relacionados com este objectivo dois tipos de estudos experimentais foram efectuados:

(a) Num primeiro estudo, relativo à influência dos diferentes parâmetros de processamento na obtenção de columbite pura, isenta de qualquer precursor como o Nb_2O_5 , foram calcinadas várias misturas de pós de Nb_2O_5 e MgO em proporções estequiométricas variáveis e a identificação das fases formadas foi efectuada por D.R.X.

(b) Num segundo estudo, relativo à influência dos diferentes parâmetros de processamento na obtenção da fase do tipo perovesquite isenta de qualquer pirocloro, foram calcinadas as misturas de pós preparados em (a) com PbO, nas proporções estequiométricas iguais às do composto que se pretende preparar, sendo a identificação das fases formadas efectuada por D.R.X.

Face aos resultados obtidos, tabela 49, conclui-se que a presença de excesso de MgO e a optimização de algumas das condições experimentais das etapas de mistura e calcinação levam à obtenção de um composto de columbite pura, tabela 33.

TABELA 49: Influência dos parâmetros de processamento na obtenção de columbite pura. Efeito da substituição das condições experimentais A pelas condições experimentais B.

Etapa do processamento	Parâmetros	A→B	% Col (MgNb ₂ O ₆)	Comentários
Mistura dos reagentes/ Moagem	Reagentes utilizados	Nb ₂ O ₅ ³ → Nb ₂ O ₅ ⁴	93,8 - >93,8	Aumento do estado de aglomeração
		adição de % moles MgO 0 → 17	95,6 - 100	Aumento da reactividade
	Peneiração	não → sim	78,8 - 93,8	
	Tamanho da tela do peneiro	30 μm → 40 μm	75,83 - 86,18	
	Tempo de moagem	12 → 16	78,8	
Preparação de Columbite (Calcinação)	Temperatura de aquecimento	900°C → 1000°C	81,36 - 93,31	Aumento do grau de reacção
	Número de ciclos	1 → 2	53,61 - 57,03	
	Velocidade de aquecimento	5 → 2,2	78,20 - 88,92	
	Atmosfera	ar → oxigénio	78,20 - 95,56	Prevenção da formação de fases secundárias

³ Nb₂O₅ comercial (Alcrich).

⁴ Nb₂O₅ preparado, o método de síntese encontra-se descrito na secção 4 do capítulo V.

O estudo do efeito da substituição das condições experimentais na etapa de mistura e desagregação permitiu concluir que:

- a utilização de Nb_2O_5 preparado quimicamente, leva à diminuição da quantidade de columbite formada contrariamente ao que seria de esperar, dada a reduzida área superficial apresentada pelo composto (130 vezes menor que a do composto comercial, tabela 17). A mistura de óxidos, MgO e Nb_2O_5 hidratado, levou à obtenção de diversas fases, como o $\text{Mg}_{0,66}\text{Nb}_{17,33}\text{O}_{29}$, $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, Nb_2O_5 e MgNb_2O_6 . O efeito negativo obtido deve-se ao elevado estado de aglomeração apresentado pelo composto calcinado, aglomerados com tamanho superiores a $7\ \mu\text{m}$.

- a adição de MgO leva a um aumento da quantidade de columbite formada. A existência de excesso de MgO promove a formação da fase de columbite, assegurando que todo o Nb_2O_5 existente se encontra sob a forma de MgNb_2O_6 . Nas análises experimentais realizadas foi possível a obtenção de um composto isento de Nb_2O_5 quando se utilizou um excesso de 17% moles de MgO na mistura inicial;

- a distribuição de tamanhos mais estreita, obtida a partir da peneiração, facilita a reacção da mistura de óxidos originando um aumento considerável da percentagem de columbite formada. É porém conveniente notar, que as condições óptimas de operação nesta etapa, foram obtidas quando se utilizou, para tamarização da mistura inicial e na mistura de óxidos, um almofariz de ágata. As misturas foram efectuadas em meio húmido, tendo sido utilizado álcool etílico suficiente para a mistura se tornar pastosa, evitando assim qualquer tipo de segregação das proporções iniciais da mistura. Os ensaios realizados onde se utilizaram, na etapa de mistura, moinhos de teflon e bolas de polietileno não permitiram o controlo reaccional; verificou-se a existência de perdas elevadas, não quantificadas, de material, o que levou a uma grande inconstância nos resultados obtidos;

É também notório o efeito verificado na substituição das condições experimentais na etapa de calcinação. Nesta etapa verifica-se que o aumento da temperatura de aquecimento, do número de ciclos de aquecimento e uma redução da velocidade de aquecimento e arrefecimento leva a um aumento da quantidade de columbite. A reacção de estado sólido entre Nb_2O_5 e MgO é facilitada em presença de oxigénio e leva a um aumento da percentagem de columbite formada. Deste modo evitam-se quaisquer problemas de contaminação que possam existir devido à reacção entre os precursores óxidos e substâncias existentes no ar.

Dado o elevado sucesso obtido por diversos autores com o método da columbite pretendeu-se, com este estudo, compreender qual a principal influência dos diferentes parâmetros de processamento na obtenção de uma fase de perovesquite, isenta de quaisquer fases secundárias.

Da tabela 50 concluiu-se que a utilização do método da columbite, pode levar à obtenção de uma fase monofásica constituída unicamente por perovesquite, quando os parâmetros de processamento se encontram otimizados, tabela 36.

A análise do efeito de substituição das condições experimentais na formação de PMN, durante a etapa de mistura/moagem, permitiu verificar que:

- a utilização de precursores preparados quimicamente, como o PbO e Nb₂O₅ hidratado, levou a um aumento da fase pretendida. Neste caso é notório, tal como foi referido anteriormente, que a utilização de PbO preparado na síntese do composto pretendido (quer no método convencional de mistura de óxidos quer no método da columbite) leva a um aumento da percentagem de perovesquite, assim como a um abaixamento da temperatura óptima de calcinação (T=750°C) o que se deve ao aumento de reactividade no PbO e no Nb₂O₅. Na utilização da mistura calcinada, de MgO com Nb₂O₅ hidratado, com PbO para obtenção de PMN, foi possível observar o desaparecimento de todas as fases iniciais e a formação de apenas duas fases, sendo a fase maioritária constituída por perovesquite acompanhada de uma fase minoritária de pirocloro;

- a adição de MgO leva a um aumento da quantidade de perovesquite formada no composto final. Este efeito benéfico deve-se ao facto de este óxido, em excesso, assegurar a disponibilidade do MgO para reagir com as partículas de pirocloro e PbO para formar a perovesquite;

- a etapa de peneiração, semelhante ao que acontece na aplicação do método da columbite, é benéfica para a obtenção de uma maior quantidade de fase de perovesquite. Do mesmo modo que na aplicação do método convencional, as condições óptimas de operação foram obtidas quando se substitui na etapa de mistura, a peneiração por uma desagregação efectuada com auxílio de um almofariz de ágata, evitando-se assim quaisquer possíveis alterações das proporções iniciais da mistura;

TABELA 50: Influência dos parâmetros de processamento na calcinação PMN através do método da columbite. Efeito da substituição das condições experimentais A pelas condições experimentais B.

Etapa do processamento	Parâmetros	A→B	% Perovskite (PMN)	Comentários
Mistura dos reagentes/ Moagem	Reagentes utilizados	MN-2,5. ³ → MN* -3,0. ⁴	69,28 - 72,00	Aumento da reactividade
		adição de % moles MgO 0 → 23	70,65 - 100	
	Peneiração	não → sim	33,09 - 70,65	Aumento da reactividade
	Tamanho da tela do peneiro	30 μm → 40 μm	70,31 - 84,36	
Calcinação	Temperatura de aquecimento	550°C → 750°C	4,15 - 84,36	Aumento do grau de reacção
		750°C → 870°C	84,36 - 83,69	
	Velocidade de aquecimento	10 → 3	83,69 - 85,76	Aumento do grau de reacção

³ columbite preparada a partir de MgO e Nb₂O₅ comerciais (B.D.H. e Alrich, respectivamente).

⁴ columbite preparada a partir de MgO comercial (B.D.H.) e Nb₂O₅ preparado, o método de síntese encontra-se descrito na secção 4 do capítulo V.

Na etapa de calcinação, concluiu-se que a percentagem da fase do tipo da perovesquite é máxima quando se utiliza uma temperatura de calcinação de 750°C e uma velocidade de aquecimento e arrefecimento reduzida, evitando deste modo eventuais perdas de PbO por volatilização e permitindo que o grau de conversão da reacção final seja máximo.

2. Sinterização e caracterização de compostos de PMN sinterizados

A utilização desta família de materiais como dieléctricos de condensadores multicamada faz-se na forma cerâmica. Por isso procede-se, nesta secção, a uma breve caracterização eléctrica dos compostos de PMN preparados e posteriormente sinterizados.

2.1. Sinterização

Na tabela 51 estão reunidas as informações e resultados relativos às composições das amostras de PMN, às percentagens de retracção linear e densidades após sinterização a 1200°C, durante 4 horas, de amostras preparadas de acordo com o método convencional e com o método da columbite.

Tabela 51: Características de sinterização das composições de PMN ($T_{sint}=1200^{\circ}C$, $t_{sint}=4$ horas).

Designação	Método utilizado	% PMN	% retracção linear	Densidade
P*+M+N-1.1	Convencional	19,2	9,17	6,9
P*+M+N-2.2		6,3	11,67	6,9
P*+M+N-3.3		8,8	11,67	7,0
P+MN-17	Columbite	86,9	12,5	7,5
P+MN-72		100	12,5	8,1

A análise da tabela 51 permite verificar que as composições com maior teor de perovesquite, como a amostra P+MN-17 e P+MN-72, preparadas pelo método da columbite, apresentam os valores mais elevados de percentagem de retracção linear. Seriam de esperar, conseqüentemente, para estas amostras, os maiores valores de densidade após sinterização, ou seja a maior densificação, o que é, no entanto, apenas observado para a amostra com 100% de fase de perovesquite. Relativamente às amostras preparadas pelo método convencional, que apresentam percentagens elevadas da fase de pirocloro, foram encontrados os mais baixos valores de percentagem de retracção. Estes valores reflectem o mais baixo grau de densificação do cerâmico, provavelmente relacionado com um processo de sinterização em presença de duas fases (pirocloro e perovesquite) e com as tensões que daí são geradas. Este facto torna-se mais evidente para a composição com 19,2% de perovesquite e 80,8% de pirocloro (amostra P*+M+N-1.1). Concordantemente, foram encontrados para estas amostras baixos valores de densidade.

Os resultados obtidos segundo o método da columbite estão de acordo com os obtidos por Swartz e Shroul¹⁰⁹ e Wang e Schulze¹¹¹, referidos na secção II.6 (tabela 14). Estes autores, analogamente aos resultados aqui obtidos, concluíram que o aumento do teor de MgO na etapa de calcinação favorece a transformação pirocloro/perovesquite formada durante a sinterização e conseqüentemente leva a um aumento da densidade do composto final.

2.2. Caracterização eléctrica

Como referido na revisão bibliográfica efectuada sobre a família das perovesquites complexas de chumbo (secção II.7.), os materiais em estudo são principalmente utilizados como dieléctricos de condensadores de multicamada. Para a sua caracterização eléctrica é necessário o conhecimento da permitividade dieléctrica, do factor de dissipação e da variação destes parâmetros com a temperatura e a frequência de medida.

De uma forma sucinta, pode-se dizer que os materiais ferroeléctricos relaxores diferenciam-se dos materiais ferroeléctricos clássicos por:

- (i) possuírem uma zona de transição de fase difusa dada graficamente por um pico arredondado que se estende ao longo de um intervalo de temperaturas;
- (ii) apresentarem uma dependência entre a temperatura correspondente ao máximo de permitividade e a frequência de medida;

A permitividade dielétrica relativa das composições estudadas foi calculada a partir dos valores de capacidade (C , faraday), assumindo um modelo de condensadores de pratos paralelos, e dado pela equação [1].

$$\epsilon_r = \frac{C \times d}{\epsilon_o \times A}$$

sendo ϵ_r a permitividade dielétrica relativa da amostra, ϵ_o a permitividade dielétrica do vácuo ($\epsilon_o = 8,854 \times 10^{-2} \text{ Fm}^{-1}$), A (m^2) a área dos condensadores de ouro e d (m) a espessura da amostra.

Os valores do factor de dissipação foram calculados a partir do conhecimento dos valores de condutância (G , siemens) e da capacidade dados pela expressão

$$\text{tg}\delta = \frac{G}{\omega \times C}$$

sendo ω a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, onde f representa a frequência de medida em hertz).

O efeito da fase de pirocloro na permitividade dielétrica do composto sinterizado foi analisado através das amostras P*+M+N-3.3, P+MN-17 e P+MN-72 por apresentarem, respectivamente, 8,8, 86,9 e 100% de perovesquite. Na tabela 52 encontram-se reunidas as características dielétricas mais relevantes das composições estudadas.

Tabela 52: Características dielétricas de PMN e de PMN com excessos de óxido de magnésio.

Designação	% PMN	Freq. kHz	$\epsilon_{r\text{máx}}$	$\epsilon_{r20^\circ\text{C}}$	$\text{tg}\delta_{\text{máx}}$	$T_{\text{máx}}$ (°C)
P*+M+N-3.3	8,8	10	968	951	---	---
		100	963	950	---	---
P+MN-17	86,9	10	10692	10613	---	-8
		100	10670	10606	---	-5
P+MN-72	100	10	16932	14628	0,0819	-9
		100	16135	14580	0,1073	-3

Da sua análise observa-se que os valores mais elevados de permitividade dieléctrica, quer à temperatura de transição ($\epsilon_{r\text{máx}} = 16932$, 10 kHz), quer à temperatura ambiente ($\epsilon_{r20^\circ\text{C}} = 14628$, 10 kHz), são obtidos para a amostra com 100% de fase de perovskite (P+MN-72). O valor de $\epsilon_{r\text{máx}}$ encontrado (16932, 10 kHz) bem como o da temperatura de transição (-9°C , 10 kHz) estão em concordância com os valores referidos na literatura¹¹¹.

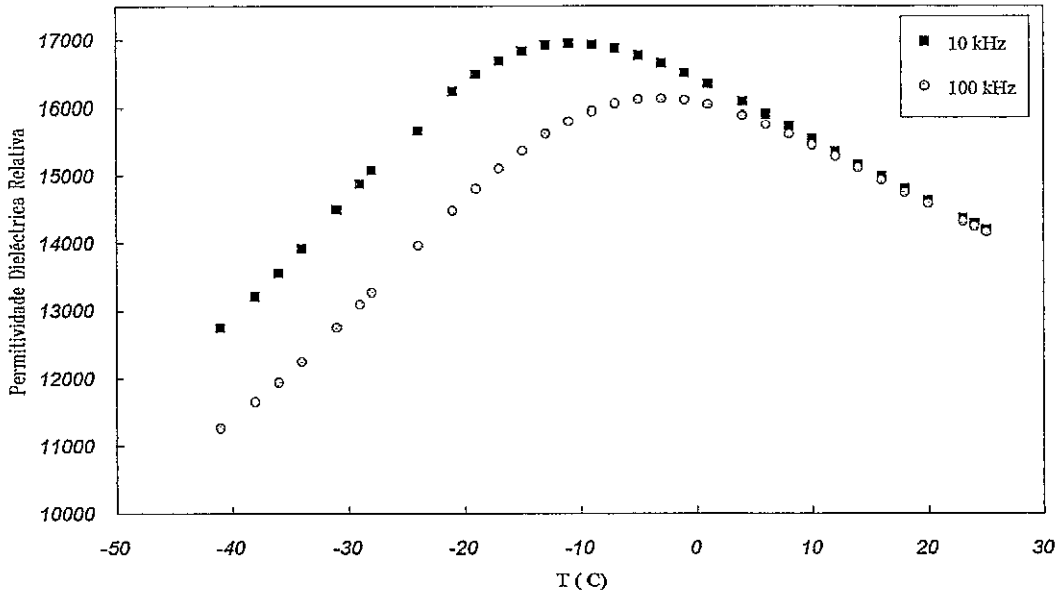
As amostras P+MN-17 e P*+M+N-3.3 reflectem, nas características dieléctricas, a presença da segunda fase que é marcadamente evidente na amostra com 91,2% de pirocloro. Assim a permitividade dieléctrica diminui, atingindo um mínimo de 963 para a amostra com maior teor de pirocloro.

As figuras 41, 42 e 43 ilustram a variação da permitividade dieléctrica relativa e do factor de dissipação, com a temperatura e com a frequência de medida para as amostras de PMN contendo diferentes percentagens da fase de pirocloro. Salienta-se da figura 41.a o comportamento relaxor de PMN, ou seja, uma transição de fase difusa ($\epsilon_r = f(t)$), com um máximo de permitividade de 16932, à temperatura de -9°C , e a dispersão com a frequência, acompanhada da deslocação da temperatura do máximo de permitividade, para temperaturas superiores (de -9°C para -3°C), à medida que a frequência medida aumenta. Para a gama de frequência utilizada (10 e 100 kHz) observou-se uma deslocação da temperatura de $\epsilon_{r\text{máx}}$ de 6°C , com o aumento da frequência.

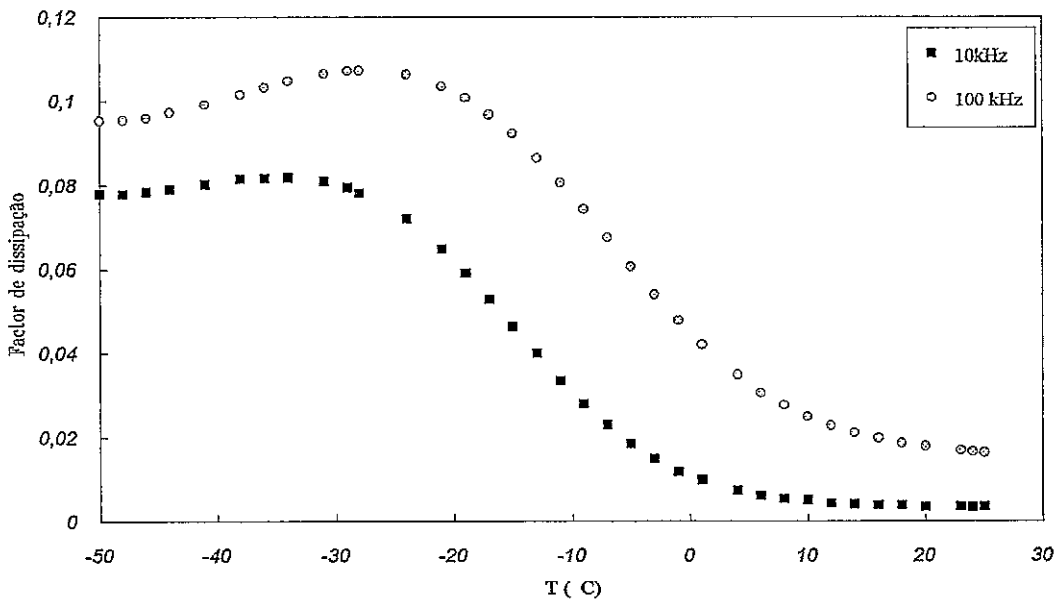
O comportamento relaxor das amostras de PMN pode, também, ser constatado na variação do factor de dissipação com a temperatura, para as diferentes frequências de medida. A título ilustrativo representou-se apenas a curva correspondente à amostra P+MN-72, figura 41b.

Em amostras de PMN, contrariamente ao comportamento observado para um ferroeléctrico clássico, no qual os máximos de permitividade dieléctrica e de perda dieléctrica ocorrem à mesma temperatura, o máximo de $\text{tg}\delta$ verifica-se para temperaturas inferiores (entre -38 e -34°C , para 10 kHz e entre -31 e -24°C , para 100 kHz), relativamente à temperatura de $\epsilon_{r\text{máx}}$ ($\approx -9^\circ\text{C}$ e $\approx -3^\circ\text{C}$ para 10 e 1000 kHz, respectivamente). Um comportamento idêntico foi encontrado para PFW e PNN, entre outros materiais ferroeléctricos relaxores^{3,29,57}.

Comparando as curvas entre si, verifica-se que com o aumento da percentagem da fase de pirocloro o comportamento relaxor de PMN, patente na amostra P+MN-72, que possui o maior teor de perovskite, se torna menos evidente, desaparecendo para a amostra com a maior percentagem de pirocloro, o que é justificado pelo carácter não ferroeléctrico desta última fase. À medida que o valor da percentagem da segunda fase aumenta, é possível observar valores mais baixos de $\epsilon_{r\text{máx}}$.



(a)



(b)

Figura 41: Variação da permissividade dielétrica relativa (a) e do factor de dissipação (b) em função da temperatura e frequência, para o P+Mn-72.

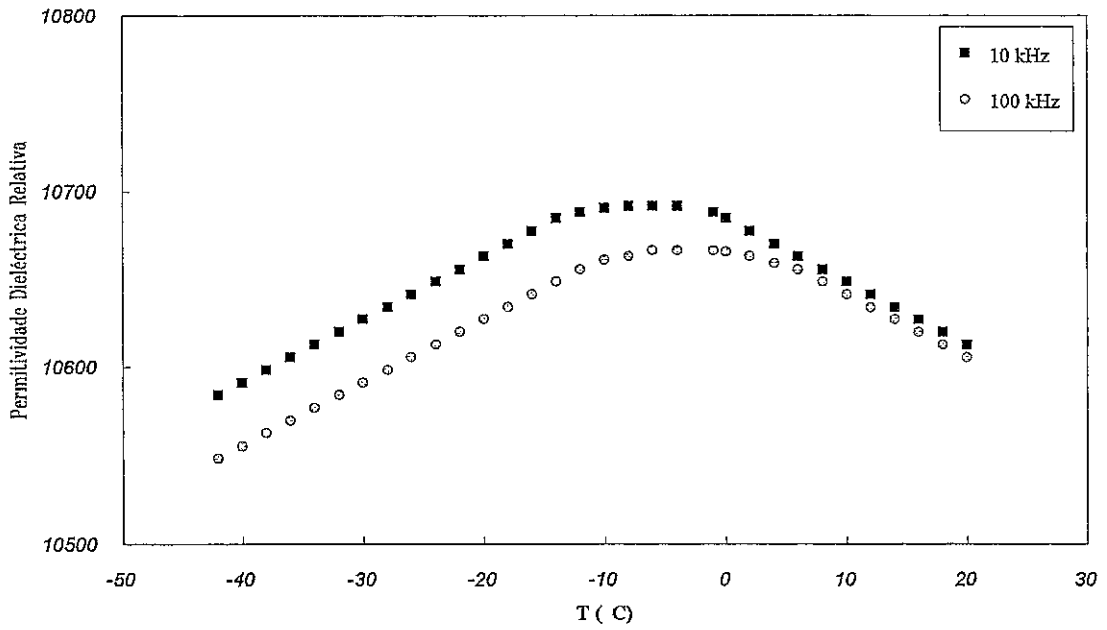


Figura 42: Variação da permissividade dielétrica relativa em função da temperatura e frequência, para o P+MN-17.

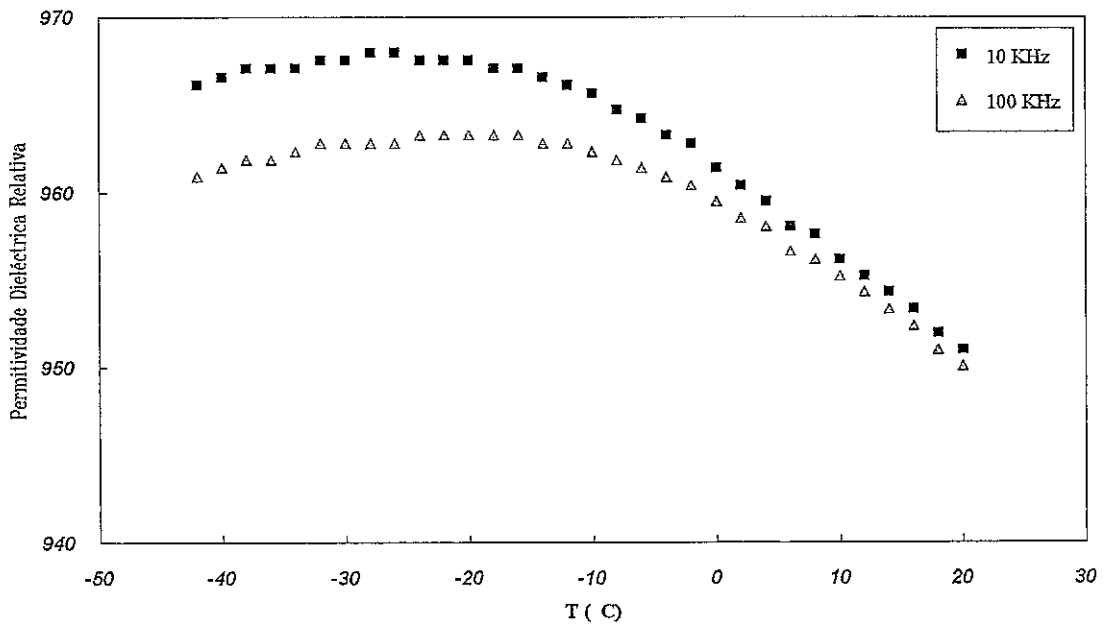


Figura 43: Variação da permissividade dielétrica relativa em função da temperatura e frequência, para o P*+M+N-3.3

Os resultados obtidos permitem ainda, e de acordo com o que é referido na literatura^{109,111}, constatar o efeito benéfico da adição de excesso de MgO. A amostra P+MN-72 contendo um excesso de 72% mol de MgO possui 100% da fase perovskite e conseqüentemente as "melhores" características dielétricas ($\epsilon_{r\text{máx}}=16932$, $T_{\text{máx}}=-9^{\circ}\text{C}$, a 10 kHz). Resultados determinados por Wang et al.¹¹¹, em condições experimentais idênticas, para composições P+MN-10% mol MgO ($\epsilon_{r\text{máx}}=17200$, $T_{\text{máx}}=-7^{\circ}\text{C}$, a 10 kHz) são semelhantes aos obtidos neste trabalho. A principal variação ocorre na temperatura de transição, mas esta diferença é explicada pelo excesso de MgO utilizado neste trabalho experimental, como foi referido na secção II.6.

3. Estudo estrutural das fases do tipo perovskite e pirocloro

Para um melhor conhecimento da influência da fase pirocloro nas propriedades do composto final, é necessário analisar quais os diferentes tipos de ambientes químicos existentes no material. Um estudo conjunto de RMN de ^{93}Nb e de difracção de raios X de pós efectuada a diferentes amostras permitiu a determinação de diferentes tipos de ambientes químicos e da estrutura final das fases existentes, por aplicação do método de Rietveld ao espectro de D.R.X.

3.1. Estudos por Espectroscopia de RMN

3.1.1. Fundamentos do método

O núcleo ^{93}Nb com um número quântico de spin do núcleo, I , igual a $9/2$, possuindo dez níveis de energia, figura 44.

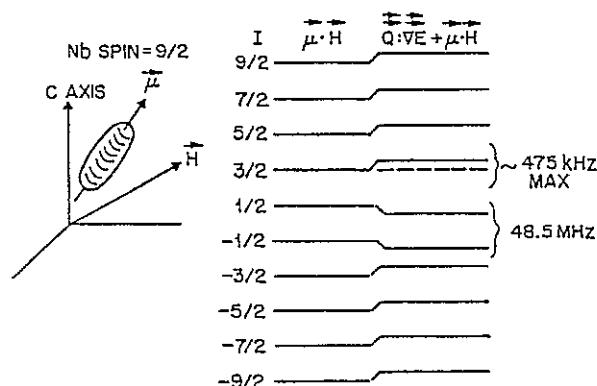


Figura 44: Diagrama esquemático dos níveis de energia para núcleos de nióbio com spin $9/2$. Figura adaptada da referência 149.

Os núcleos quadrupolares têm spin $I > 1/2$, e, devido ao facto de apresentarem uma distribuição de carga não esférico-simétrica, possuem um quadrupolo nuclear. A interacção quadrupolar é devida à interacção eléctrica entre o momento quadrupolar nuclear (eQ) e o gradiente de campo eléctrico (GCE) na posição do núcleo, criado pela distribuição de carga electrónica. Esta interacção é de natureza tensorial, podendo ser definida por dois parâmetros principais,

$$eq = V_{zz} \text{ e } \eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$$

em que V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} são os elementos principais do tensor que descreve o GCE.

Em consequência da interacção quadrupolar os níveis de energia magnética dos núcleos são perturbados, sendo necessário considerar para além da energia de Zeeman um segundo termo correspondente à energia quadrupolar. Quando esta é muito menor do que a energia de Zeeman os níveis de energia são calculados usando a chamada aproximação de primeira ordem. Se, como acontece frequentemente, a interacção de Zeeman for da mesma ordem de grandeza da interacção quadrupolar, é necessário considerar, para além da aproximação de primeira ordem, a aproximação (muito mais pequena) de segunda ordem.

Para núcleos quadrupolares de spin não inteiro (como o ^{93}Nb) a transição (dita central) entre os níveis de energia $m = 1/2$ e $m = -1/2$ é apenas afectada pela interacção quadrupolar de segunda ordem, enquanto que todas as outras transições (ditas satélites) são afectadas também em primeira ordem. Consequentemente, as linhas espectrais das transições satélites de sólidos amorfos ou policristalinos são muito mais largas (em geral não detectáveis) do que as linhas correspondentes à transição central. Por esta razão, quando se fala de um espectro de R.M.N. de sólidos (sem rotação segundo o ângulo mágico, M.A.S.) de, por exemplo, ^{93}Nb , referimo-nos, normalmente, apenas à transição central.

Nesta técnica de M.A.S. o rotor, que contém a amostra na forma de pó, é rodado a alta velocidade em torno de um eixo que faz com o campo magnético B_0 um ângulo de $54,7^\circ$, como é referido na secção V.6.3.4. A M.A.S. remove a interacção quadrupolar de primeira ordem e sob a sua acção as linhas das transições satélites partem-se em inúmeras bandas laterais de rotação (ecos do sinal que aparecem nos espectros a espaços múltiplos da frequência de rotação do rotor) que são bastante aguçadas embora, individualmente, de baixa intensidade. A interacção quadrupolar de segunda ordem não pode ser removida inteiramente pela M.A.S.: os sinais da transição central são aguçados apenas cerca de quatro vezes. No caso do ^{93}Nb é possível mostrar que cada banda lateral de rotação das transições satélite $m = 3/2 \leftrightarrow m = 5/2$ é cerca de dezoito vezes mais aguçada do que a linha da transição central correspondente¹⁷⁶. Por

vezes registam-se, para além da transição central, as bandas laterais de rotação daquelas transições satélite, procurando assim tirar partido da melhor resolução espectral destas.

3.1.2. Análise e discussão dos resultados de RMN

A preparação das misturas utilizadas foi efectuada a partir do método convencional, descrito na secção V.2.1.1., para as amostras, contendo as menores percentagens de perovesquite e a partir do método da columbite, referenciado na secção V.2.1.2., para a preparação das restantes amostras. O conhecimento quantitativo de cada fase existente nas diversas amostras foi efectuado por D.R.X. dos pós calcinados, o que permitiu a obtenção dos resultados dados pela tabela 53.

Tabela 53: Resultados obtidos em diversas amostras de PMN calcinadas.

	Método utilizado	% PMN	Condições de calcinação
P+M+N-0.0	Convencional	0,0	750°C/4h
P*+M+N-1.1		19,2	800°C/4h
P+M+N-2.2		34,4	870°C/10h
P+MN-0.3	Columbite	59,9	870°C/4h
P+MN-2.11		84,4	750°C/4h
P+MN-72		100,0	750°C/4h

O espectro de MAS de ^{93}Nb da transição central de Nb_2O_5 , figura 45 contém um pico e várias bandas laterais de rotação associadas. Esta ressonância foi tomada como referência para os desvios químicos de todos os espectros registados.

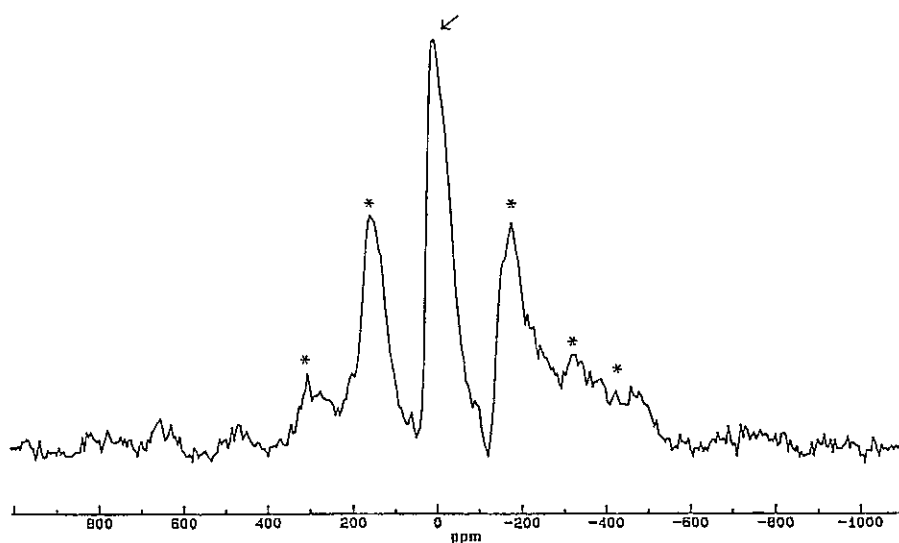


Figura 45: Espectro de RMN de ^{93}Nb de Nb_2O_5 , segundo o ângulo mágico.

Na figura 46 apresentam-se os espectros da transição central de pirocloro, de perovesquite pura e de amostras contendo estas duas fases. O pirocloro estudado dá um sinal largo a cerca de 224 ppm. As amostras contendo pirocloro e perovesquite dão dois sinais : (i) um largo a cerca de 224 ppm e (ii) um estreito a cerca de 330 ppm. A intensidade deste último aumenta relativamente à do primeiro à medida que as amostras se tornam mais ricas em perovesquite.

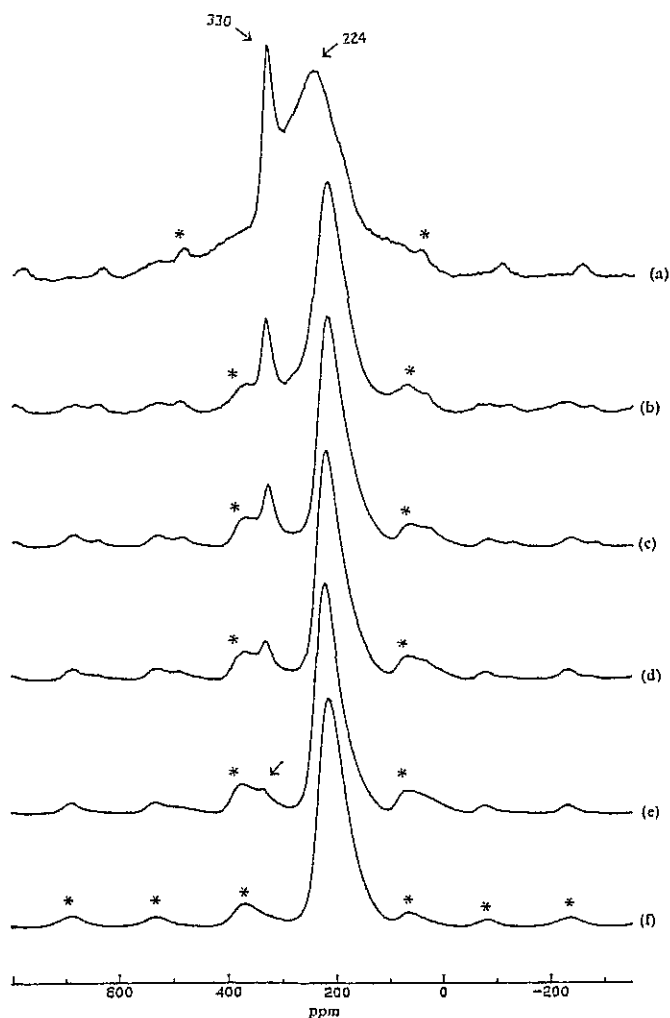


Figura 46: Espectros de RMN de ^{93}Nb para diferentes amostras, contendo perovesquite e pirocloro, com as seguintes abundâncias relativas de perovesquite (a) 100 %; (b) 84,4%; (c) 59,9%; (d) 34,4%; (e) 19,2% e (f) 0%.

A perovesquite pura dá dois sinais semelhantes, sendo, um deles um pico aguçado a 330 ppm bastante intenso. Uma vez que o ^{93}Nb é um núcleo quadrupolar é de esperar que a principal interacção anisotrópica, responsável pelo alargamento da transição central, seja a interacção quadrupolar de segunda ordem. Se assim for, uma linha larga está associada a ambientes locais de nióbio distorcidos (G.C.E. elevados), enquanto que uma linha estreita é devida a poliedros com baixa distorção (G.C.E. baixos ou seja simetria próxima da cúbica). Para procurar fazer uma atribuição mais detalhada

das duas ressonâncias e obter informação de índole química fizeram-se algumas experiências complementares. Na figura 47 mostram-se espectros registados com velocidades de rotação de 15 e 10 kHz e um espectro registado sem M.A.S. Verifica-se imediatamente que à medida que a velocidade de rotação aumenta o pico largo, a 224 ppm, se torna mais intenso. Isto apoia a ideia de que a linha larga é devida a nióbio em ambientes locais relativamente distorcidos pelas razões que se discutem a seguir.

O R.M.N.-M.A.S. aguça a transição central cerca de quatro vezes *se e só se* a velocidade de rotação (medida em Hz) for semelhante à largura da linha espectral medida sem M.A.S. Se tal não acontecer a linha não é afilada e poderá ser tão larga que não é detectável, ou seja, reduz-se apenas a uma linha de base distorcida de área não mensurável.

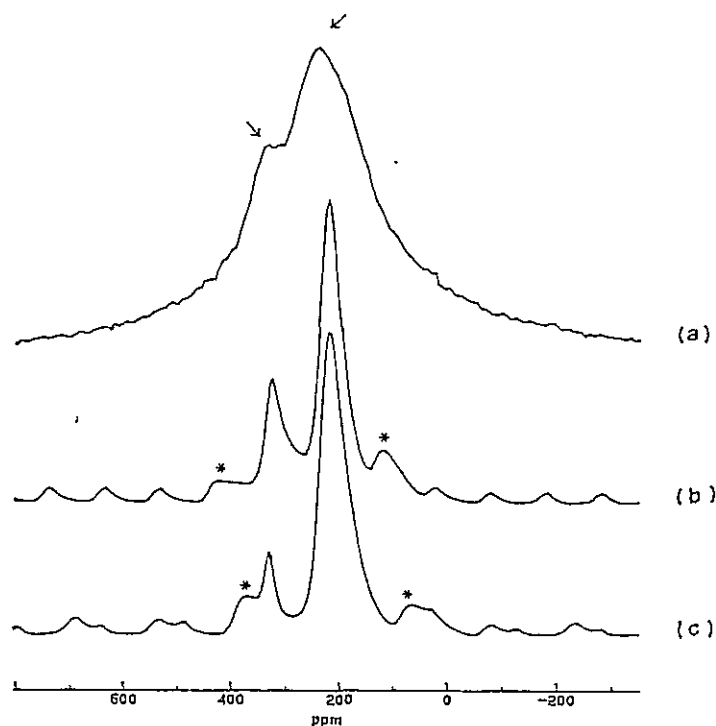


Figura 47: Espectros de R.M.N. de ^{93}Nb para a amostra contendo 59,9% de PMN (a) sem M.A.S.; (b) com M.A.S. 10 kHz e (c) com M.A.S. 15 kHz.

Nas amostras reais estão normalmente presentes ambientes locais de nióbio com graus de distorção variados (ou seja, existe uma dispersão de G.C.E.) que dão origem a muitas linhas espectrais, umas mais largas outras mais estreitas, mas que se sobrepõem produzindo-se uma linha larga. Assim, a uma dada velocidade de rotação, é possível que certos picos que compõem esta linha larga sejam aguçados e outros picos o não sejam, o que se traduz no registo de uma linha menos intensa. Isto traz como

consequência que, a baixas velocidades de rotação, a população de átomos de nióbio que origina a linha larga seja subestimada. Para a população de átomos de nióbio em ambientes pouco distorcidos e que origina a linha estreita este problema é muito menos importante. É por esta razão que à velocidade de 15 kHz a linha de 224 ppm surge muito mais intensa do que a 10 kHz.

Aquelas observações, feitas com uma mistura de fases, foi também constatada com a perovskite pura, figura 48. Nesta figura comparam-se, também, os espectros da transição central, registados em ambos os casos com uma velocidade de 15 kHz, mas usando-se impulsos de radiofrequência de diferentes durações, respectivamente de 0,7 μ s e de 4,0 μ s. Quando se usa um impulso de 4,0 μ s o sinal largo apresenta -se muito mais intenso que o sinal estreito. É possível mostrar que esta observação indica claramente que o sinal largo está associado a uma população que origina a linha mais estreita¹⁵⁰.

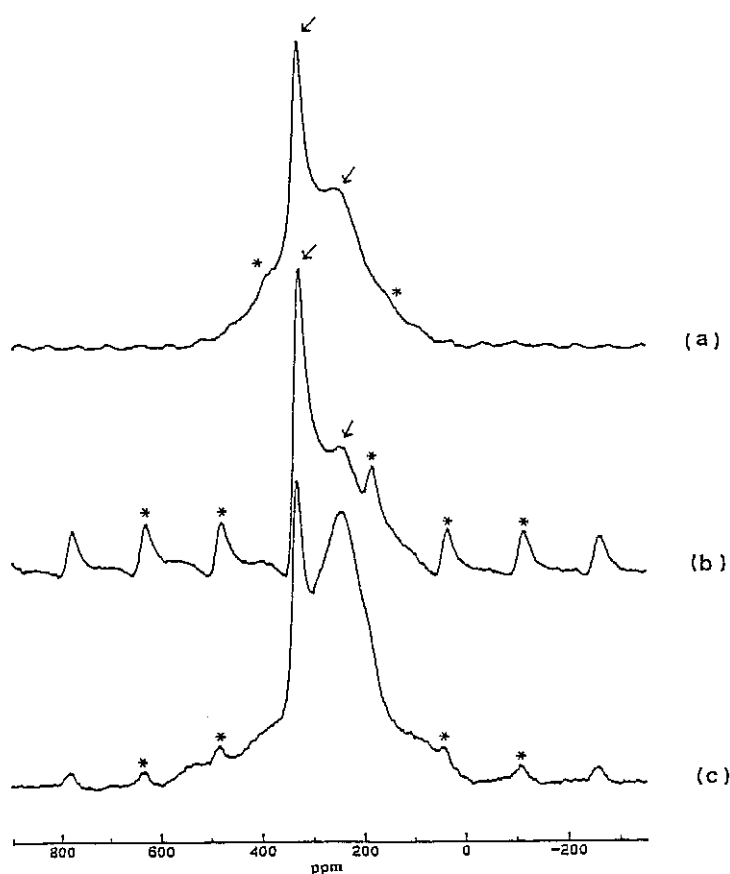


Figura 48: Espectros de RMN de ^{93}Nb para a amostra de perovskite pura com velocidades de rotação e implusos de radiofrequência de (a) 6 kHz e 0,7 μ s; (b) 14,5 kHz e 4 μ s; e (c) 14,5 kHz e 0,7 μ s.

Em resumo, a linha estreita a 330 ppm é atribuída a átomos de nióbio em ambientes locais com simetria próxima da cúbica enquanto que a linha larga a 224 ppm é devida a átomos de nióbio em ambientes locais relativamente distorcidos.

3.2. Determinação estrutural por aplicação do método de Rietveld

Um melhor conhecimento das diferentes fórmulas estruturais dos compostos formados e das possíveis alterações sofridas pelos parâmetros de malha é conseguido a partir da aplicação de um método de refinamento estrutural (método de Rietveld) ao difractograma experimental. No caso da estrutura da fase de pirocloro, é ainda possível, determinar a geometria de coordenação dos poliédros que a constituem, a partir do conhecimento da variação sofrida pelo parâmetro x do átomo de oxigénio. Para isso, foi utilizado o método de Rietveld que embora mais moroso, leva à obtenção de resultados dez vezes melhor que aquele em que é utilizado o silício policristalino, Si, como referência¹⁶². Para melhor interpretação dos resultados obtidos utilizou-se o princípio do método de Rietveld cujos fundamentos teóricos são apresentados na secção V.6.2.4.

3.2.1. Refinamento das estruturas

Para cada composição, foi feita uma medida muito precisa (as condições de medida utilizadas no difractómetro são dadas na tabela 23 da secção V.6.2.3.). Os compostos utilizados no estudo estrutural foram preparados de acordo com os métodos descritos na secção III.1.2.

Os parâmetros foram refinados usando o programa Pulverx¹⁴⁵, durante a aplicação do método de Rietveld e pela seguinte ordem:

- desvio do zero (reflexão e posição),
- ruído de fundo,
- factor de escala,
- largura da Gaussiana (parâmetro W) e Lorenziana (parâmetro Y),
- variação de θ , ângulo de Bragg, a partir dos parâmetros U e V ,
- coeficientes de orientação preferencial,
- parâmetro de assimetria do perfil do pico,
- factores de agitação térmica,
- parâmetro de posição x do átomo de oxigénio em O.

3.2.2. Análise e discussão dos resultados de D.R.X. obtidos após refinamento

Os valores dos factores de fiabilidade R_{wp} e de perfil R_p obtidos, após dez ciclos de refinamento, encontram-se na tabela 54. Na figura 49 estão representados os difractogramas experimentais e a diferença verificada entre os difractogramas calculados e os experimentais para as três misturas.

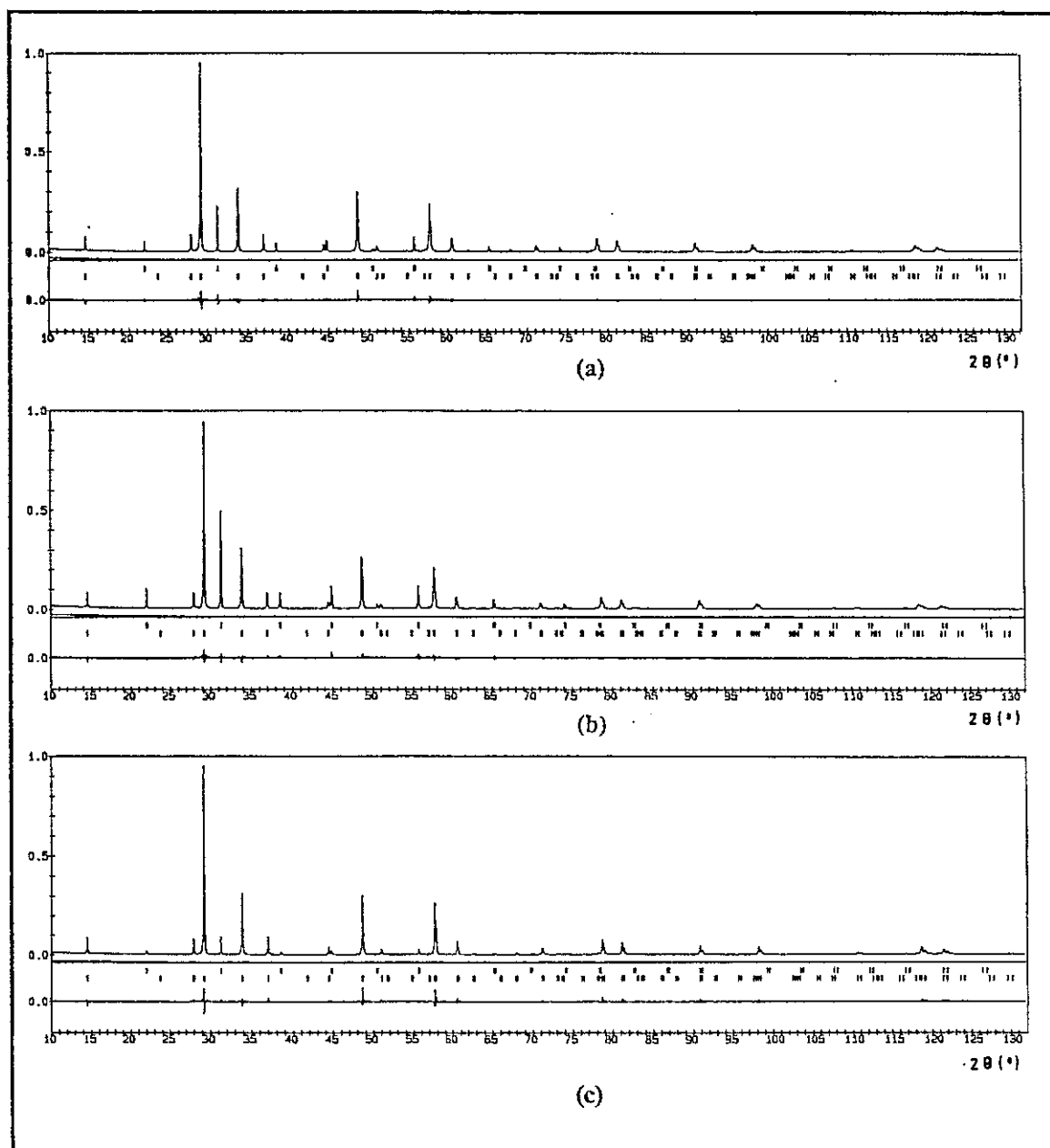


Figura 49: Representação dos difractogramas experimentais e das diferenças entre o difractograma calculado e o experimental para as misturas (a) P*+M+N-1.1, (b) P*+M+N-2.2 e (c) P*+M+N-3.3.

Tabela 54: Valores do factor R_{wp} e R_p obtidos nas amostras $P^*+M+N-1.1$, $P^*+M+N-2.2$ e $P^*+M+N-3.3$

	R_p	R_{wp}
$P^*+M+N-1.1$	8,66	12,29
$P^*+M+N-2.2$	10,50	14,67
$P^*+M+N-3.3$	11,30	14,63

Os valores obtidos para R_p e R_{wp} na primeira amostra são inferiores aos obtidos por Mathan *et al.*⁴⁵ ($R_p=9,6$, $R_{wp}=14,6$). Porém, estes são semelhantes aos obtidos nas últimas amostras.

As principais variações observadas encontram-se directamente ligadas aos valores de U, V e W, variáveis que se encontram relacionadas com o perfil dos picos sobre o espectro calculado. Os diferentes ensaios realizados para minimizar os valores finais obtidos nestas variáveis, tais como a determinação dos resíduos de precursores existentes, não levaram a resultados satisfatórios. Estas variações também podem ser devidas a problemas de orientação preferencial dos cristais mal resolvidos pelo programa, secção V.6.2.1.

Os parâmetros atómicos e estruturais refinados para cada uma das misturas estão apresentados na tabela 55.

Tabela 55: Valores dos principais parâmetros estruturais obtidos depois do refinamento.

Átomo	x	y	z	$B(\text{Å}^2)^*$		
				$P^*+M+N-1.1$	$P^*+M+N-2.2$	$P^*+M+N-3.3$
PEROVESQUITE						
Pb	0	0	0	3,337(2)	3,791(8)	3,058(4)
Mg	1/2	1/2	1/2	0,561(8)	0,974(6)	0,561(8)
Nb	1/2	1/2	1/2	1,189(1)	0,730(2)	1,189(1)
O	1/2	1/2	0	0,905(5)	0,572(2)	0,905(5)
PIROCLORO						
Pb	0	0	0	1,561(7)	1,553(6)	1,367(9)
Mg	1/2	1/2	1/2	1,533(2)	1,226(9)	1,845(3)
Nb	1/2	1/2	1/2	0,929(9)	0,866(4)	0,779(9)
O'	1/8	1/8	1/8	0,575(9)	1,076(9)	1,332(4)
O	0,4432(5)	1/8	1/8	2,354(6)	---	---
O	0,4459(1)	1/8	1/8	---	2,601(5)	---
O	0,4394(3)	1/8	1/8	---	---	1,892(8)

* O factor de temperatura isotrópico (Debye-Waller) é dado por: $T = \exp(-B \text{sen}^2 \theta / \lambda^2)$; onde B, λ e θ representam o factor de temperatura isotrópico, o comprimento de onda da radiação incidente e o ângulo entre os feixes incidentes e os planos reticulares da família hkl , respectivamente.

A geometria dos poliedros de coordenação obtidos para a estrutura do pirocloro nas diferentes amostras aproximam-se mais de 0,4375, valor limite para a coordenação hexaédrica e a que corresponde um poliedro de coordenação com a configuração de um octaedro regular, que de 0,375, valor limite que define a coordenação octaédrica expressa geometricamente como um cubo regular, figura 8 (secção II.3.2.). Isto está de acordo com os resultados obtidos com ajuda do programa Orffec (secção V.6.2.4.) no qual se verifica a existência de distâncias Nb(Mg-O) e Pb-O' muito pequenas que levam à deformação do cubo segundo a diagonal. Conclusões semelhantes foram obtidas por Wakiya⁵¹ a partir de um monocristal de pirocloro.

Os factores de escala, S, correspondentes a cada fase dão uma indicação sobre a relação das fases, tabelas 56 e 57 (Anexo C). Com efeito, os factores de estrutura teóricos são função do número de átomos contidos numa malha e os factores de escala do número de malhas presentes na amostra. Este número é obtido a partir da relação entre a massa da amostra e a massa de uma malha, dada pela equação [32].

$$\frac{N \times m}{Z \times M} \quad [32]$$

onde N- número de Avogrado,
 m- massa da amostra,
 M- massa molecular do composto,
 Z- multiplicidade.

A análise dos factores de escala obtidos por refinamento (tabelas 56 e 57, anexo C) permite concluir que há uma maior densidade atómica na malha da fase do tipo do pirocloro que na malha da fase do tipo da perovesquite.

Para uma mistura de fases, as percentagens mássicas são dadas matematicamente pela equação [33]¹⁵¹.

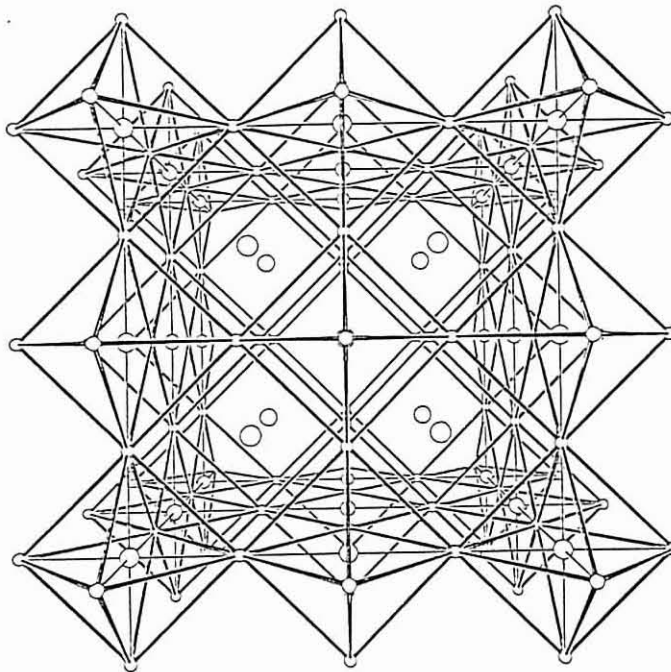
$$\%I = \frac{S_i \times M_i \times Z_i \times V_i}{\sum_j S_j \times M_j \times Z_j \times V_j} \quad [33]$$

A análise da tabela 58 permite verificar que as diferenças entre os valores da percentagem da fase de perovesquite calculadas por este método, Anexo C, e a obtida pela expressão [28], tabela 30, diferem apenas de um factor de aproximadamente 1,4 (dado pela razão existente entre as percentagens de perovesquite obtidas por ambos os métodos), o que é devido à boa calibração apresentada pelo aparelho e ao tipo de varrimento feito à amostra.

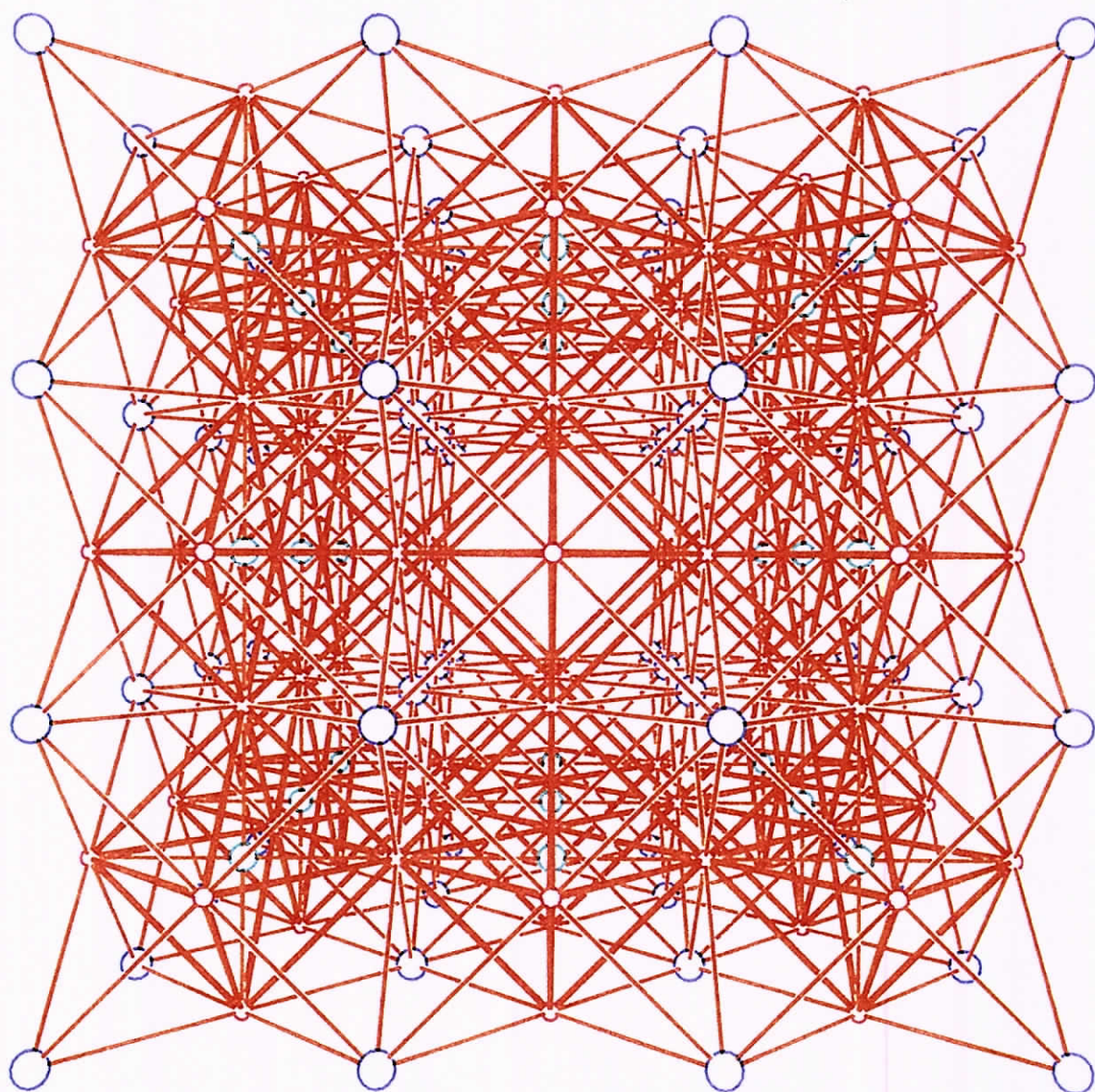
Tabela 58: Propriedades físicas da fase do tipo da perovesquite presente nas amostras P*+M+N-1.1, P*+M+N-2.2 e P*+M+N-3.3, obtidas por D.R.X. com e sem a aplicação do método de refinamento estrutural (Método de Rietveld).

	<i>Método de Rietveld</i>			<i>Intensidades dos Picos</i>		
	%PMN	a (Å)	ρ_f (g/cm ³)	%PMN	a (Å)	ρ_f (g/cm ³)
P*+M+N-1.1.	12,93	4,0468	7,975	19,20	4,0481	8,137
P*+M+N-2.2.	26,34	4,0455	8,153	34,38	4,0493	8,130
P*+M+N-3.3.	6,37	4,0467	8,157	8,76	4,0512	8,118

Embora as percentagens das diferentes fases existentes nas amostras analisadas possam variar, a respectiva fórmula estrutural não varia significativamente de uma amostra para outra. Como tal, escolheu-se a amostra P*+M+N-2.2. para se efectuar uma análise estrutural completa. As representações esquemáticas (figuras 50 a 52) da estrutura de cada uma das fases foram realizados com recurso ao programa Ortep (secção V.6.2.4.) e, os difractogramas experimentais para cada uma das fases representados na figura 53 foram calculados com ajuda do programa Lazy-Pulverx (secção V.6.2.4.).

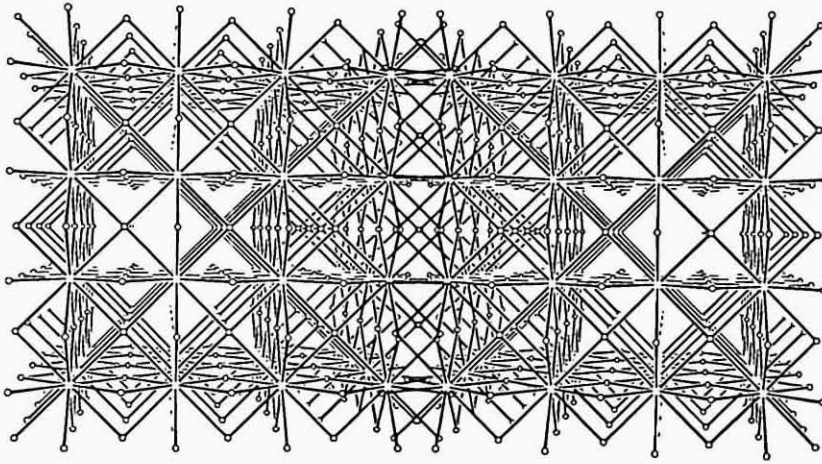


(a)

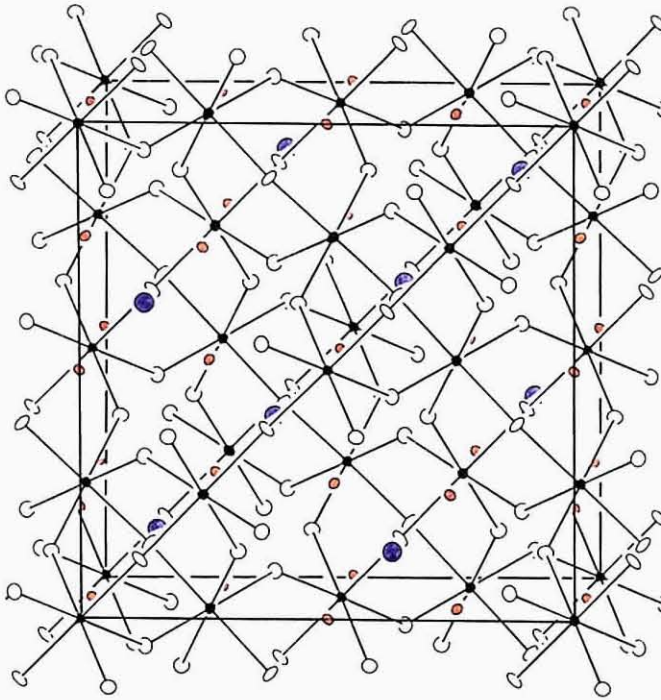


(b)

Figura 50: Representação de 9 células de perovesquite e das respectivas ligações envolventes: Pb situado na posição 1a, a azul; (Mg, Nb) situado na posição 1b, a verde; e O situado na posição 3c, a vermelho (a) com e (b) sem exclusão das ligações que envolvem as moléculas de oxigénio.



(a)



(b)

Figura 51: Diagrama estereoscópico de uma célula de pirocloro (a); representação em perspectiva de uma malha de de pirocloro com Pb situado na posição 16c, a preto, (Mg,Nb) situado na posição 16d, a vermelho, e O' situado na posição 8a, a azul. Desenho apresenta Pb (0,0,0) no canto inferior esquerdo (b).

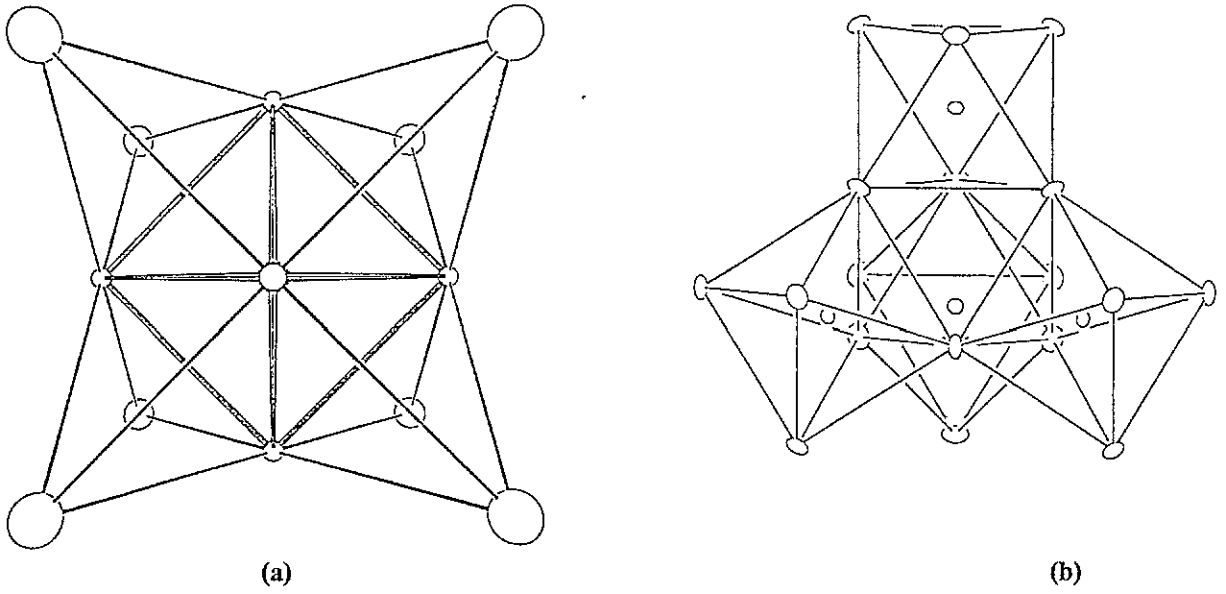


Figura 52: Representação em perspectiva de uma célula de perovskite (a); e de uma unidade de pirocloro (b).

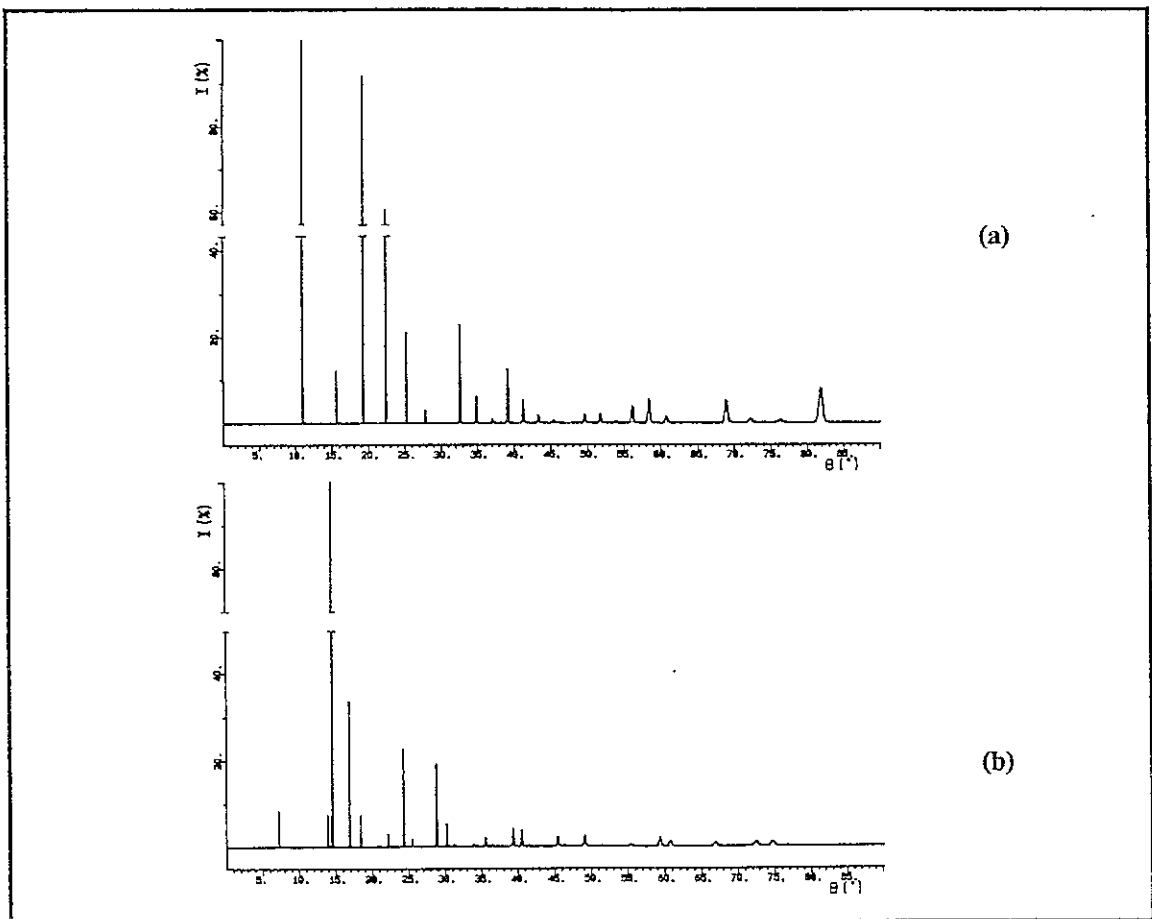


Figura 53: Difractograma experimental de (a) perovskite e (b) pirocloro.

3.3. Comparação dos resultados obtidos por R.M.N. e por D.R.X.

O conhecimento das diferentes fases estruturais por aplicação do método de Rietveld, efectuado na secção anterior 3.2., permite numa primeira análise explicar o porquê dos dois sinais verificados nos espectros de R.M.N. de ^{93}Nb , figura 46.

Um estudo comparativo feito a amostras contendo pirocloro e perovesquite, a partir do refinamento estrutural de difracção de raios X de pós, mostrou que, em cada composto, o nióbio está disposto num octaedro, NbO_6 , figura 54, e é semelhante em ambas as estruturas (a distância Nb-O, é menor no pirocloro -1,96 Å- do que na perovesquite -2,02 Å- o que pode explicar a diferença observada nos desvios químicos entre os dois compostos).

Outras razões para a diferença no sinal de R.M.N. podem encontrar-se na segunda camada de coordenação do Nb (constituída por átomos de chumbo) e na terceira camada (constituída pelos outros átomos de nióbio ou de magnésio).

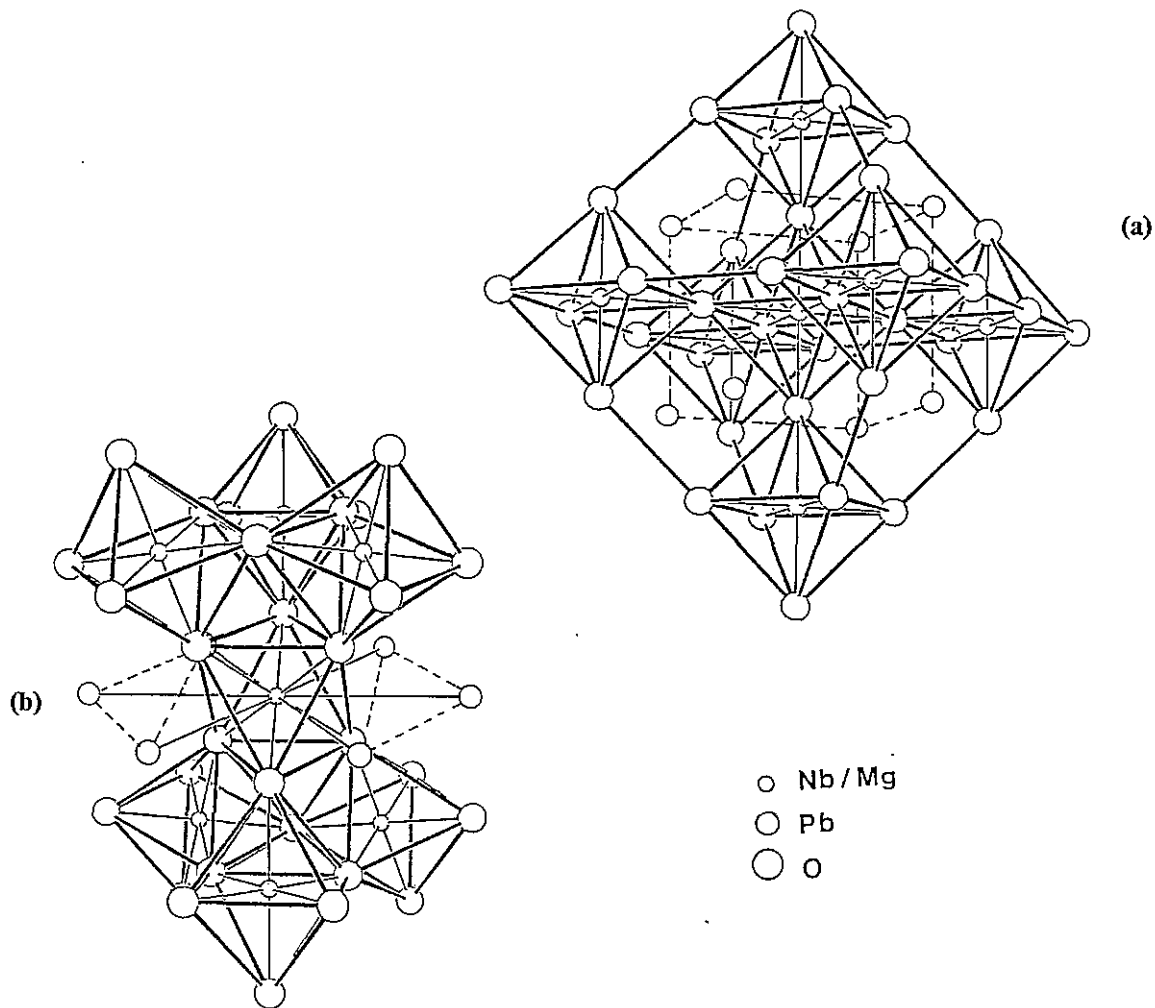


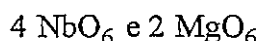
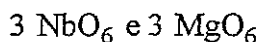
Figura 54: Representação das estruturas envolvidas dos átomos de nióbio na perovesquite (a) e no pirocloro (b).

Assim as disposições dos átomos de chumbo na segunda camada são diferentes em ambos os compostos, pois, enquanto na perovesquite há 8 átomos de Pb que originam uma simetria cúbica, no caso do pirocloro, há somente um máximo de 6 átomos de Pb num plano equatorial.

As distâncias Nb-Pb apresentam uma ordem oposta às de Nb-O, sendo 3,749 Å no pirocloro e 3,504 Å na perovesquite. Porém, isto não pode explicar os dois sinais observados na perovesquite.

Analisando a terceira camada, Nb...(Nb, Mg), pode-se verificar que em ambos os compostos cada octaedro NbO₆ está rodeado por 6 octaedros. A forma de cada um destes 6 octaedros varia com o composto, sendo um octaedro perfeito na perovesquite, enquanto no pirocloro os compostos se distribuem segundo uma geometria a que está associada um eixo de rotação-reflexão (S₆).

Na *perovesquite* de fórmula Pb₂(Mg_{2/3}Nb_{4/3})O₆ há duas maneiras de se obter os seis octaedros:



Estes dois tipos de ambientes podem explicar os dois sinais observados na perovesquite. E como a *razão entre ambas as posições* é respectivamente 1:2, a intensidade do sinal de R.M.N. deve ter esta razão para que assim se possa atribuir cada sinal a cada tipo de ambiente.

No *pirocloro* de fórmula Pb_{1,83}(Mg_{0,29}Nb_{1,71})O_{6,39} os átomos de chumbo encontram-se muito mais afastados que na perovesquite (3,749 Å em vez de 3,504 Å) então mesmo que faltem alguns átomos de Pb a perturbação induzida é desprezável. A razão entre o número de átomos de Mg e Nb não corresponde a um número inteiro, pelo que qualquer tipo de ambiente pode ser encontrado desde 6 NbO₆ a 2 NbO₆ e a 4 MgO₆, o que leva a que uma mistura dos 4 sinais tenha de ser considerada. Mas contrariamente à perovesquite, os 6 octaedros vizinhos formam um ângulo de 70,5° com os eixos de rotação de grau três. Então somente a componente axial da perturbação devido à substituição dos átomos de Mg por Nb está presente na electrónica anisotrópica, sendo a componente radial desprezável. Além disso os eixos de rotação de grau três seguem quatro orientações diferentes (como num tetraédro) e uma média da anisotropia pode ser feita. Alguns argumentos atrás apresentados podem ser discutíveis, mas podem explicar o facto de existir um só sinal no pirocloro.

Nos resultados de R.M.N. a atribuição da linha larga pode ter uma interpretação interessante. Uma vez que as perovesquites estudadas são ricas em

chumbo (1,0Nb: 2,5Pb) é de esperar que a maior parte dos octaedros de NbO_6 tenham na sua vizinhança poliedros contendo chumbo. Este facto, por si só, contribuiria de forma determinante para a distorção dos poliedros de nióbio, deixando a simetria local de ser próxima da cúbica e originando elevados G.C.E., ou seja alargando o sinal R.M.N. A simetria local dos restantes poliedros de nióbio, que têm por vizinhos outros poliedros análogos, permanece cúbica ou próxima da cúbica, originando, portanto um sinal estreito. É importante notar que esta informação estrutural, sobre os dois diferentes ambientes locais, não pode ser obtida de maneira tão completa pelo refinamento de Rietveld dos difractogramas de raios X de pós. Porém, convém notar que os valores obtidos por R.M.N. são quase imediatos pois são directamente acessíveis pela experiência, enquanto que os obtidos por difracção de raios X resultam de um processo longo e delicado: uma medida precisa de difracção de cerca de 54 horas seguida de um tratamento por aplicação do método de Rietveld que necessita de 4 dias para a interpretação e cálculo dos resultados.

É importante quantificar em termos relativos as populações destes dois tipos de nióbio estrutural. Em princípio, as áreas dos picos estreito e largo são proporcionais às respectivas populações. No entanto, o problema da quantificação do sinal é, como já referimos, parcialmente complicado, mesmo quando pulsos muito curtos ($0,7 \mu\text{s}$) e de alta potência são usados. Uma simulação do espectro da perovesquite pura, figura 55, mostra que a área do pico a 224 ppm é de **cerca quatro a cinco vezes** a área do pico 330 ppm, permitindo assim uma estimativa das populações dos respectivos ambientes locais de nióbio. Esta desconvolução (e as áreas resultantes) tem várias limitações. Em primeiro lugar, foram usadas linhas Gaussianas (com um certo carácter Lorentziano) quando é sabido que o perfil de um sinal de um núcleo quadrupolar não é Gaussiano. A segunda limitação reside no facto de, mesmo com M.A.S. a 15 kHz, ser possível que certos ambientes locais de nióbio sejam tão distorcidos que a linha R.M.N. resultante não seja detectável (ou seja algum nióbio poderá ser "invisível" ao R.M.N.). Esta conclusão está de acordo com os estudos de M.E.T. efectuados por Shrouf *et al.*¹⁵² onde se verifica claramente a existência de regiões de PMN exibindo ordenação 1:1 dos catiões na posição B e de uma área circundante a estas regiões ordenadas que tem de ser necessariamente rica em Nb, figura 56, para que haja neutralidade de cargas em ambas as regiões. Este equilíbrio de cargas é conseguido através da existência de defeitos pontuais de cargas compensatórias que dentro das regiões ordenadas seriam as lacunas de oxigénio (defeitos mais favoráveis) e na área circundante lacunas de chumbo.

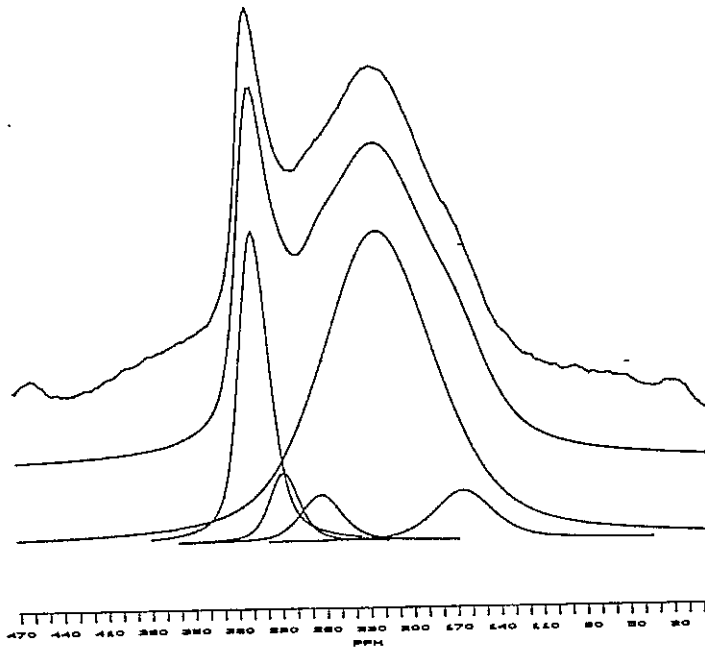


Figura 55: Simulação do espectro da perovskite pura.

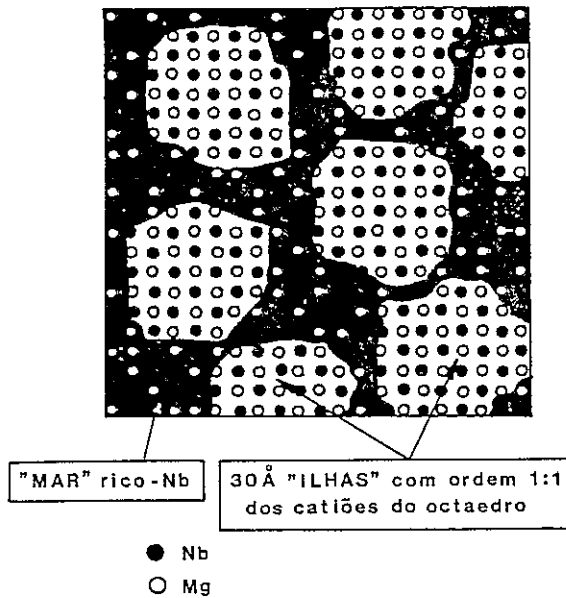


Figura 56: Representação esquemática da nanoestrutura do PMN mostrando regiões com ordenação 1:1 na posição B. Figura adaptada da referência 152.

Para além das amostras de perovskite, pirocloro e de misturas das duas fases, estudou-se, ainda, uma amostra de columbite, $MgNb_2O_6$ (figura 33b). O espectro de MAS registado, figura 57, contém não só a transição central, mas ainda, a transição $m=3/2 \leftrightarrow m=5/2$. Aquela é tão complexa que é impossível de interpretar. No entanto, o

exame detalhado das bandas laterais de rotação da transição satélite (ver expansão em figura 55) indica que estão presentes várias ressonâncias, ou seja, a amostra contém vários tipos de átomos de nióbio de natureza ainda não esclarecida. O exemplo da columbite mostra claramente o potencial da chamada espectroscopia de transições satélite.

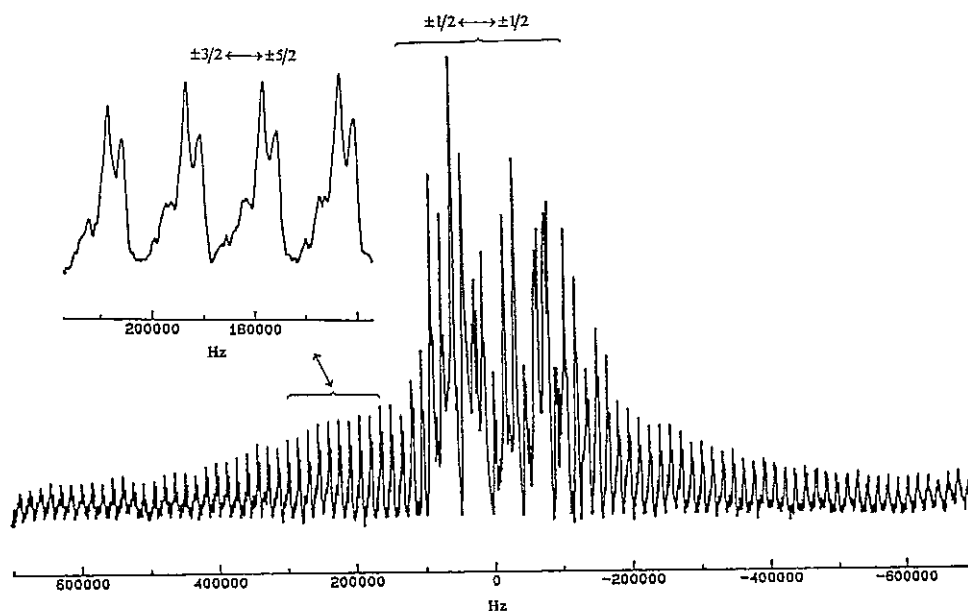


Figura 57: Espectros de RMN de ^{93}Nb de uma amostra de columbite pura.

IV. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE PRECURSORES MOLECULARES DE PMN

A preparação de compostos PMN por métodos do estado sólido e a partir da utilização de óxidos precursores traz bastantes problemas. Entre outros, referiu-se já a baixa reactividade apresentada pelos óxidos que dificulta a sua calcinação, a baixa reprodutibilidade e a dificuldade em obter elevados graus de pureza de PMN. Um método de solucionar este problema consiste na substituição destes óxidos precursores por compostos moleculares dos metais envolvidos.

Neste capítulo pretende-se dar uma perspectiva do trabalho preliminar desenvolvido na preparação de alguns compostos moleculares que podem ser utilizados na preparação de PMN. Procura-se, ainda desenvolver alguns aspectos de química de preparação de óxidos, os quais poderão ser úteis para a melhoria do método clássico de preparação de PMN.

1. Caracterização de óxido de chumbo obtido a partir de acetato de chumbo

Dado o tamanho e a geometria irregular apresentada pelo óxido de chumbo comercial optou-se pela sua obtenção a partir de um método químico que permita obter pós com uma geometria uniforme, com uma área superficial elevada e mais reactivos.

A preparação de PbO foi feita a partir de uma precipitação de uma acetato de chumbo em hidróxido de amónio. O estudo por várias técnicas de caracterização do pó de PbO obtido permitiu um conhecimento das suas características físicas finais.

A difracção de raios X efectuada ao composto final, figura 58b, permitiu verificar que esse composto apresenta uma boa cristalinidade. Da comparação deste difractograma com o difractograma teórico do PbO, figura 24b, conclui-se que o composto obtido não apresenta quaisquer vestígios dos seus precursores. A tabela 59 reúne os valores das intensidades e das distâncias interplanares observadas e teóricas.

Análises efectuadas pelo método volumétrico de absorção de gases, B.E.T., sobre a superfície específica do composto obtido e do óxido comercial permitiu concluir que o composto obtido apresenta uma área superficial 42,5 vezes menor do que o obtido

pelo óxido convencional, tabela 17 (secção III.1). A preparação do PbO, segundo este método, possibilitará a obtenção de pós com superfícies reactivas muito maiores.

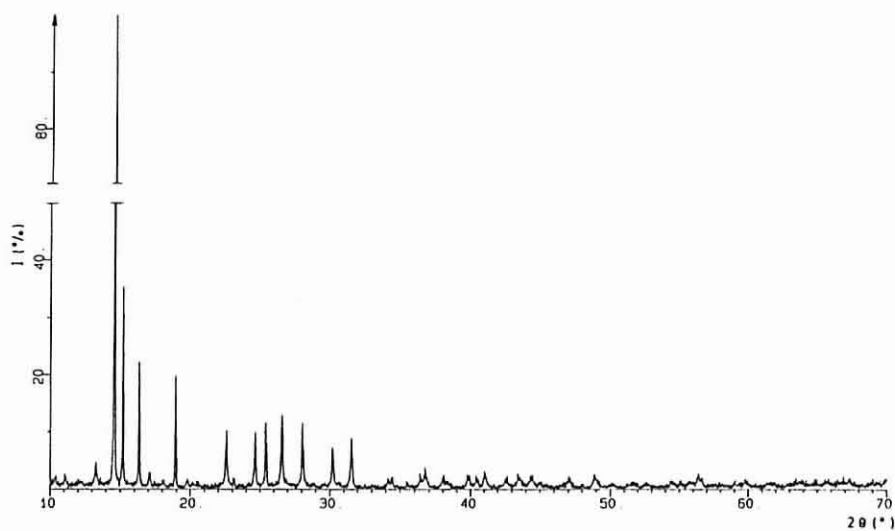
Tabela 59: Resultados da difracção de raios-X de amostra de PbO. (d- distâncias interplanares; I- intensidade da banda, relativamente aos valores observados (obs) e referenciados (ref) na ficha obtida no difractograma teórico da figura 24b).

h, k, l	d _{obs}	I _{obs}	d _{ref}	I _{ref}	h, k, l	d _{obs}	I _{obs}	d _{ref}	I _{ref}
1 1 0	4,0161	26,0	4,0159	31,5	3 1 1	1,7219	138	1,7242	168,3
1 1 1	3,0661	1000	3,0734	1000	1 3 1	1,6401	111	1,6409	129,3
2 0 0	2,9447	341	2,9455	244,5	2 2 2	1,5340	76	1,5367	104,3
0 2 0	2,7423	236	2,7445	209,9	1 1 3	1,4735	98	1,4797	92,7
0 0 2	2,3755	187	2,3875	159,3	0 4 0	1,3728	19	1,3722	13,2
2 1 1	2,2782	17	2,2803	14,7	4 1 1	1,3624	23	1,3632	14,9
2 2 0	2,0064	100	2,0080	139,6	4 2 0	1,2990	24	1,2977	20,9
3 0 0	1,9647	20	1,9637	11,8	3 3 1	1,2879	37	1,2889	42,9
2 0 2	1,8494	106	1,8547	114,0	4 0 2	1,2511	23	1,2535	18,6
2 2 2	1,7963	121	1,8013	106,0	3 1 3	1,2004	28	1,2063	39,3

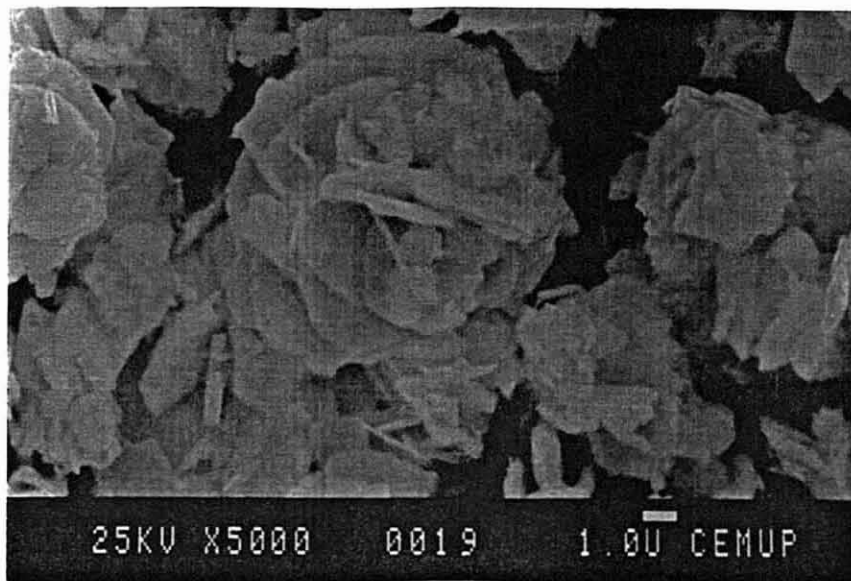
Para análise da morfologia e ao tamanho de grão, do composto obtido por via química e do óxido comercial, foi realizada uma microscopia electrónica de varrimento a partir da utilização de um detector de E.S. (Electrões Secundários) e que permitiu concluir o seguinte:

- o *pó convencional* (Merck), é constituído por sólidos de geometria semelhante à octaédrica de tamanhos variáveis entre 5 e 37,5 µm e algumas plaquetas de espessura aproximadamente igual a 1 µm e alturas variáveis, figura 24c. Estes encontram-se na maior parte da amostra aglomerados embora exista uma pequena quantidade do composto que se encontra disperso por toda a amostra;

- o *pó obtido por via química*, é constituído por finas plaquetas com aproximadamente 1 µm de espessura que se encontram aglomerados dando um aspecto bastante homogéneo a toda a amostra, figura 58b. O facto de ser constituído por compostos com este tipo de estrutura poderá trazer vantagens na preparação da perovesquite pretendida pois é um composto muito mais reactivo e com uma área superficial maior.



(a)



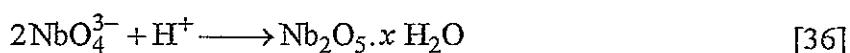
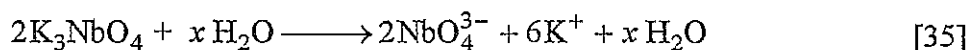
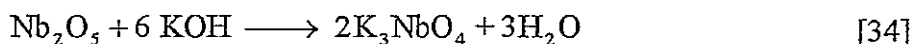
(b)

Figura 58: PbO preparado quimicamente : (a) fotografia obtida por MEV do pó e (b) difractograma de raios X.

2. Caracterização de óxido de nióbio hidratado

A obtenção de óxido de nióbio hidratado $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ¹⁵³ é geralmente efectuada em fluxos de potássio, dada a sua elevada solubilidade neste tipo de soluções.

Uma preparação típica envolve a fusão de óxido de nióbio com hidróxido de potássio. Sendo a formação do composto final explicada pelo seguinte mecanismo reaccional:



O estudo do pó obtido foi efectuado a partir de modo análogo ao PbO, do método de D.R.X. de pós, por A.T.G., espectroscopia de absorção no infravermelho, por M.E.V. e por B.E.T.

A identificação do produto obtido foi efectuada pelo método de difracção de raios X. Porém, a amostra não apresenta qualquer cristalinidade, é amorfa, não sendo portanto possível identificá-la por esta técnica.

A análise termogravimétrica foi efectuada no intervalo de temperaturas de 40 a 900°C, com uma velocidade de 10°C por minuto. No seu termograma, figura 59b, verifica-se uma grande variação de massa entre 41-228°C, com uma perda de 69,35%, e uma de valor igual a 4,26% entre 693-703°C, ou seja, verifica-se uma perda total de 73,69% que é aproximadamente igual à observada por R. Rohmer *et al.*¹⁵⁴, 75,6%. O termograma permite determinar o valor de $x=41$ para $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Foi também efectuado o registo dos espectros de absorção no infravermelho das amostras na forma de pó, do composto antes e após a calcinação, preparadas em pastilhas de brometo de potássio. Na figura 59c verifica-se que a banda mais intensa situada entre 500 e 1200 cm^{-1} é muito larga, com intensidade máxima correspondente ao número de onda 613 cm^{-1} . Esta banda é atribuída a vibrações correspondentes às ligações entre átomos de nióbio e átomos de oxigénio, por analogia com outros compostos com o mesmo tipo de ligações, por exemplo o Nb_2O_5 . As bandas na região de 3100 a 3600 cm^{-1} são devidas a água de estrutura, isto é, às moléculas de água que se encontram inseridas na própria rede cristalina $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sendo atribuídas às elongações antissimétrica e simétrica da ligação O-H. A banda a 1625 cm^{-1} é atribuída à deformação angular para o ângulo HOH dessa água de estrutura¹⁵⁵. As moléculas de água que possivelmente estejam adsorvidas na superfície do composto poderão também contribuir para absorção sensivelmente nas mesmas regiões do infravermelho que a água de estrutura. Verifica-se

uma diminuição da intensidade desta banda quando o composto é calcinado a uma temperatura de 900°C.

A análise da superfície específica feita ao composto obtido e ao óxido convencional a partir do método volumétrico da absorção de gases, B.E.T., permitiu concluir que o composto obtido apresenta uma área superficial 130 vezes menor do que o obtido pelo óxido convencional, tabela 17 (secção III.1), e, como tal, pós com elevadas superfícies reactivas.

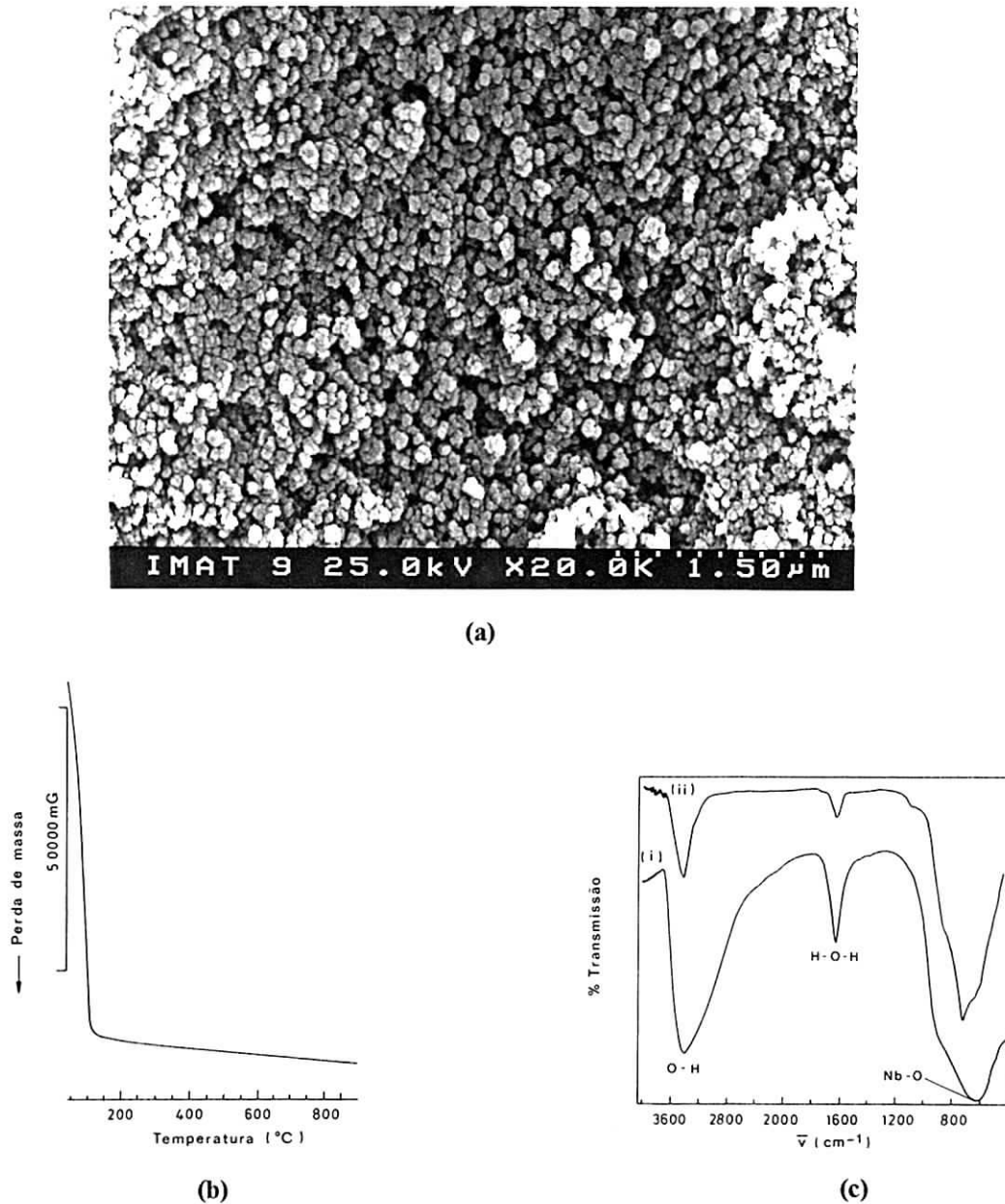


Figura 59: $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: (a) fotografia obtida por MEV do pó; (b) termograma e (c) espectro de infravermelho antes (i) e após calcinação (ii).

Relativamente à morfologia e ao tamanho de grão, do composto obtido por via química e do óxido convencional, a análise é efectuada por microscopia electrónica por varrimento com ajuda de um detector de E.S. permitindo verificar o seguinte:

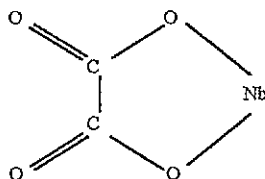
- o *pó convencional* (Aldrich), é constituído por grãos de geometria semelhante à de um cilindro irregular de tamanhos variáveis entre 2 e 21,4 μm e algumas plaquetas de espessura aproximadamente igual a 1 μm e alturas variáveis, figura 25c. Estes encontram-se heterogeneamente distribuídos na amostra como aglomerados constituídos na maior parte por plaquetas (de aproximadamente 82 μm) e/ou aglomerados constituídos por cilindros irregulares (de aproximadamente 47 μm) embora exista uma quantidade pequena de material de ambas as formas disperso por toda a amostra;

- o *pó obtido por via química*, é constituído por aglomerados de tamanhos variáveis (inferiores a 120 μm) constituídos por grãos muitíssimo finos com dimensões inferiores a 0,1 μm , figura 59a. O facto de ser constituído por compostos com este tipo de estrutura poderá trazer vantagens na preparação da perovesquite pretendida pois é um composto muito mais reactivo e com uma área superficial maior.

3. Oxotrioxalatoníobato de amónio

Os complexos dos iões metálicos, como o oxalato, são objecto de numerosos estudos. Uma síntese sobre todos os trabalhos publicados foi efectuada por Krishnamurty *et al.* em 1961¹⁵⁷.

O ião oxalato liga-se ao ião metálico, normalmente, como ligando bidentado. Em certos casos, os 4 átomos de oxigénio do ligando $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ podem ser envolvidos na ligação aos centros metálicos.



Tomou-se por base o método utilizado por Muller *et al.*¹⁵⁶ na preparação de oxalatoníobatos de sódio, e procurou-se variar alguns parâmetros que pudessem interferir

na pureza dos sólidos cristalinos obtidos. Para obtenção do composto pretendido é necessário satisfazer as seguintes condições :

- $2 < \text{pH} < 6$;
- $C_{\text{Nb}} \leq 2 \text{ M}$;
- $r_{\text{Nb}} \left\{ \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{Nb}^{5+}]} \text{ ou } \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{Nb}^{5+}]} \right\} \geq 3$.

Neste trabalho fez-se a síntese de pós de oxalato de Nb(V) pelo mesmo método, tendo como finalidade a optimização das condições de processamento que permitam a obtenção de um composto puro. Para isso variou-se a quantidade de ácido utilizado para a acidificação das soluções de niobato, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, assim como os precursores utilizados.

A preparação de oxotrioxalatonioabato de amónio foi feita a partir da solubilização de precursores como $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (preparada previamente, A1) ou $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B1). As amostras obtidas foram caracterizadas, utilizando a análise termogravimétrica, a análise elementar, a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho e o método de difracção de raios X de cristal único. Dada a complexidade desta última técnica de análise o seu estudo será descrito na secção posterior.

3.1. Caracterização dos pós obtidos

Análise termogravimétrica

Foi feita a análise termogravimétrica de todas as porções cristalinas obtidas durante a reacção de síntese e às duas amostras de óxido de nióbio hidratado preparadas (para determinação do número de moléculas de água de hidratação), no intervalo de 35 a 850°C, com uma velocidade de aquecimento de 10°C por minuto.

Para as amostras finais, A17 e B12, obtém-se o mesmo tipo de decomposições com o aumento da temperatura. Os termogramas destes compostos (figura 60b e 60c) são idênticos, e diferentes do termograma relativo ao seu precursor $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (amostra A1, figura 60a), evidenciando fundamentalmente duas perdas de massa correspondentes à desidratação do composto e à decomposição do composto molecular em Nb_2O_5 .

A título de exemplo ilustrativo é feito o estudo do termograma da amostra A17. Nesta amostra as perdas de massa mais acentuadas verificam-se entre 68-153°C (variação máxima de massa a 136°C) e entre 153-207°C (variação máxima de massa a 194°C). A

perda verificada até aos 207°C corresponde à desidratação do composto, com perda de uma mole de água e de três moles de NH₃ por mole de composto. A partir do termograma não é possível a identificação separadamente da perda de NH₃ e de H₂O, já que esta é feita simultaneamente. Segue-se a decomposição até aos 600°C, com perda de massa correspondente a duas moles de oxalato por mole de composto, com obtenção de Nb₂O₅ para temperaturas superiores a 600°C, tabela 60.

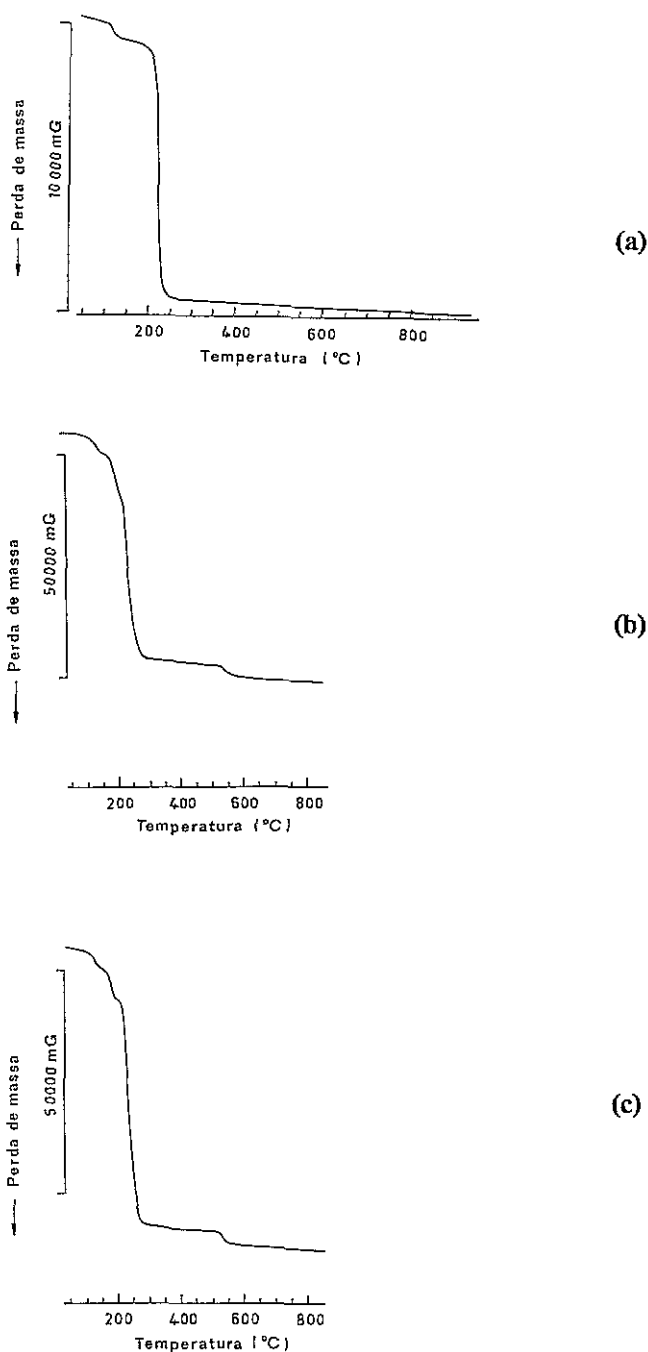


Figura 60: Termogramas de (a) (NH₄)₂C₂O₄.H₂O (amostra A1), (b) amostra A17 relativas à 1ª experiência e (c) amostra B12, relativa à 2ª experiência.

Tabela 60: Resultados experimentais da ATG relativos à 1ª e 2ª experiência do oxalato de Nb(V).

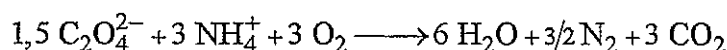
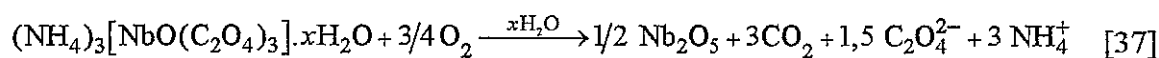
Designação das Amostras	Perda de massa (%)
A17 (74,5%)	4,2 (68-153°C)
	10,9 (153-207°C)
	51,5 (207-303°C)
	2,3 (303-516°C)
	4,0 (516-598°C)
	1,6 (598-850°C)
B12 (73,3%)	2,3 (73-155°C)
	4,3 (155-185°C)
	3,3 (185-203°C)
	57,1 (203-316°C)
	1,3 (316-509°C)
	3,6 (509-577°C)
	1,4 (577-850°C)

Analogamente à determinação efectuada por Muller *et al.*¹⁵⁶ para complexos de oxalatoníobatos de sódio foi estimada a percentagem de perdas de peso de complexos de oxalatoníobatos de amónio, tabela 61.

Tabela 61: Percentagem de perda de peso teórico existente nas possíveis estruturas.

Decomposição Química	Perda de peso (%)
$(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ 499,20 g/mol 132,91g/mol	73,4
$(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ 445,14 g/mol 132,91g/mol	70,1
$(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ 409,10 g/mol 132,91g/mol	67,5
$(\text{NH}_4)[\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5$ 444,98 g/mol 265,82g/mol	40,3
$(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 1/2 \text{Nb}_2\text{O}_5$ 321,08 g/mol 132,91g/mol	58,6

Comparando os resultados experimentais obtidos para A17 e B12 verifica-se que os compostos preparados possuem uma percentagem de perda de peso semelhante a $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e a $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$. As diferenças existentes (1-3%) podem ser devidas à humidade residual da amostra inicial. Com base nos resultados obtidos, pode sugerir-se como reacção global de decomposição do composto a reacção [37].



Análise elementar

A determinação da quantidade de nióbio existente em todas as amostras foi efectuada a partir da análise pelo método de indução por plasma (M.I.P.) Os resultados das duas experiências encontram-se na tabela 62.

Tabela 62: Resultados experimentais e teóricos relativos à percentagem de nióbio existente nos diferentes compostos.

	Amostras/Compostos	% Nióbio
Experimental	A17	18,6
	B12	20,7
Teórico	$(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,9
	$(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	18,6
	$(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	23,6
	$(\text{NH}_4)[\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20,1
	$(\text{NH}_4)[\text{NbO}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	61,3

Com base nos resultados obtidos na tabela 62 verifica-se que o composto formado na amostra A17, possui uma percentagem de nióbio igual ao do composto $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e na amostra B12, o composto formado apresenta uma percentagem semelhante à do composto $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Espectroscopia de absorção no infravermelho

Foram registados espectros de absorção no infravermelho das amostras cristalinas, preparadas em pastilhas de brometo de potássio. Os espectros dos complexos preparados são dados pela figura 61.

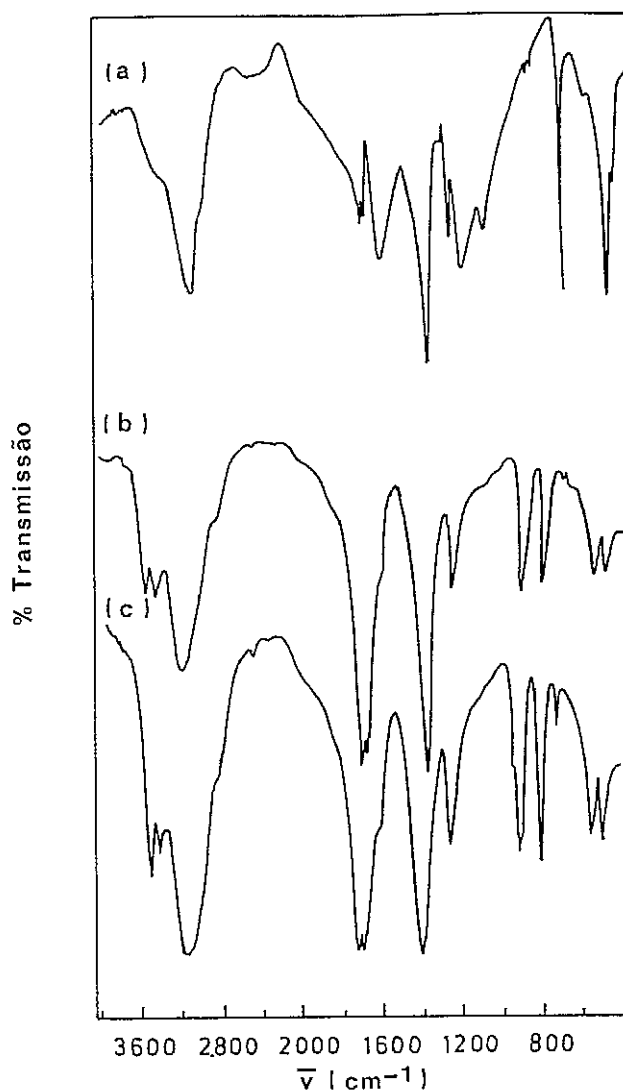
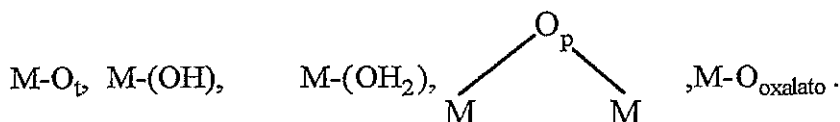


Figura 61: Espectros de infravermelho obtidos para as amostras (a) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (amostra A1), (b) amostra A17 relativas à 1ª experiência e amostra B11, relativa à 2ª experiência.

Dada a complexidade apresentada pelos espectros de absorção destes compostos a interpretação foi feita considerando o anião complexo $[\text{MO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ no seu conjunto

constituído por $20 \times 3 - 6 = 54$ vibrações normais, algumas inactivas em infravermelho. Nestas condições, se considerarmos as vibrações que originam os diferentes "constituintes" do anião complexo, torna-se possível a fixação da simetria "local" de certos agrupamentos de átomos. Distinguem-se assim as bandas atribuídas à "parte orgânica" do anião, isto é, essencialmente aos agrupamentos de oxalatos, e as devido à "parte inorgânica" do anião. Estas ligações são do tipo:

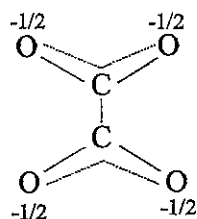


Parte orgânica

Comparando diversos espectros dos complexos de oxalato verifica-se que a maior parte das bandas tem a mesma posição, a uma dezena de cm^{-1} e apresentam desdobramentos próximos. Ao contrário, outras bandas, menos numerosas, são características de cada complexo. Estas últimas podem ser atribuídas numa primeira aproximação à "parte inorgânica", diferente de um anião complexo para outro.

Por eliminação, pode-se atribuir a primeira série de bandas às vibrações das coordenações oxálicas. Verifica-se que elas diferem de forma significativa das vibrações do ião livre de oxalato no $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Os espectros de infravermelho deste último, nas variadas bandas situadas abaixo de 300 cm^{-1} e atribuídas às deformações fora do plano a 5 bandas intensas, estão de acordo com as previsões feitas para o ião livre de $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ de simetria D_{2h} .



Vibrações activas
em I.V.: $1B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$

A cada uma destas vibrações do ião livre $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ corresponde uma vibração - *activa ao mesmo tempo em Infravermelho e Raman*- do grupo oxálico coordenando o metal central, figura 60.

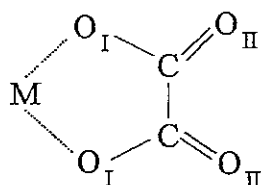


Figura 62: Ilustração das vibrações activas existentes no grupo oxálico coordenado com o metal central, M. Figura adaptada da referência 156.

Para o modelo de simetria do grupo oxálico coordenado com o metal central, C_{2v} , prevê-se $3 \times 7 - 6 = 15$ vibrações normais, nas quais 11 ocorrem no plano do anel fechado ($6A_1 + 5B_2$) e 4 fora deste plano ($2B_1 + 2A_2$).

Uma análise em coordenadas normais dos iões complexos $[\text{MO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ permitiu atribuir as bandas dos espectros a 11 vibrações "planas" do anel, figura 62. Foi então possível, com base nestas conclusões, fazer-se a indexação das bandas até 400cm^{-1} .

Em conclusão, pode-se dizer que todos os agrupamentos oxálicos presentes nos complexos são coordenados com o metal central. Com efeito, sobre nenhum dos espectros aparecem as bandas características dos iões livres $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ou HC_2O_4^- juntamente com as que são devidas às vibrações do anel, figura 62.

Por outro lado, o facto da "parte orgânica" do espectro variar muito pouco quando se passa de um complexo $[\text{M}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ a $[\text{MO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ prova que as interacções entre os agrupamentos oxálicos coordenados ou mesmo o átomo central nos complexos $[\text{MO}(\text{OH}_2)(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ e $[\text{MO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ são muito fracas.

Parte inorgânica

Duas destas bandas estão já atribuídas, dado que provêm das vibrações das ligações $\text{M-O}_{\text{oxalato}}$ determinada no modelo dado na figura 62: $\nu_4(A_1)$ e $\nu_{11}(B_2)$.

O modelo de vibração A_1 é uma combinação das vibrações de valência $\nu(\text{M-O}_{\text{ox}})$ e $\nu(\text{C-C})$ e dá origem a um duplete a $545\text{-}480\text{ cm}^{-1}$ o que mostra a ligeira interacção existente entre os grupos oxálicos deste complexo.

A vibração do tipo $\nu_{11}(B_2)$ corresponde unicamente às elongações das ligações $\text{M-O}_{\text{oxalato}}$ (banda de infravermelho $370\text{-}440\text{ cm}^{-1}$). A posição média destas bandas, a cerca de 410 cm^{-1} , permite numa primeira aproximação avaliar a constante de força, a distância e a ordem das ligações de coordenação do M-O_I (figura 62).

O carácter covalente parcial da ligação M-O_I traduz-se pelo enfraquecimento e alongamento de M-O_I em relação à ligação C-O no ião livre $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e pelo fortalecimento e encurtamento de C=O_{II} . A comparação entre os complexos oxálicos e o oxalato de amónio, na região $1800\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$ permitiu verificar que as frequências $\nu_{\text{as}}(\text{C=O}_{II})$

aumentam de cerca de 1630 a 1715 cm^{-1} quando se passa de um oxalato simples a um oxalato complexo, ainda que as frequências $\nu_s(\text{C-O})$ diminuam de cerca de 1400 a 1250 cm^{-1} .

Relativamente à vibração metal central-oxigénio, anião complexo, verifica-se a existência de uma banda intensa situada a 905-900 cm^{-1} devido à vibração de valência $\nu(\text{Nb=O}_t)$.

Tabela 63: Identificação das bandas de absorção no infravermelho de amostras de complexos de oxalatoníobatos de amónio (me - banda de intensidade muito elevada, e - banda de intensidade elevada, m - banda de intensidade média, f - banda de intensidade fraca, o - ombro).

Amostra	A1		A17		B12	
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$						
H_2O	3427,30	o	3539,60	m	3537,24	m
			3445,08	m	3441,77	m
$^{14}\text{NH}_4^+$	3141,86	me	3190,46	me	3187,18	me
H_2O					2869,70	o
$\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$	1721,37	me	1712,90	e	1713,65	e
$\nu_1(\text{A1})$	1702,08	me	1689,75	e	1691,47	e
	1629,75	e				
H-O-H	---		1610,52	o	1611,23	o
$^{14}\text{NH}_4^+$	1401,20	e	1394,62	e	1395,42	e
C-O;C-C						
$\nu_s(\text{C-O})+\delta(\text{O-C=O})$,	1278,73	m	1249,95	me	1242,08	me
$\nu_8(\text{B2})$						
$\nu_s(\text{C-O})+\delta(\text{O-C=O})$,	1225,68	me	---		---	
$\nu_8(\text{B2})$	1106,11	m				
$\nu(\text{Nb=O}_t)$	---		900,81	e	904,56	e
$\delta_{\text{as}}(\text{O-C=O})$	720,37	e	800,51	e	803,30	e
$\nu_9(\text{B2})$						
$\nu(\text{Nb-O-Nb})$	---		717,56	f	719,41	m
$\nu(\text{Nb-O}_{\text{ox}})+(\text{C-C})$,	587,40	o	542,03	me	547,82	me
$\nu_4(\text{A1})$						
$\nu_{10}(\text{B2})$	500,50	e	480,31	me	484,10	me
$\nu_{11}(\text{B2})$	415,64	o	---		---	

Na tabela 63 é feita a identificação das bandas de absorção no infravermelho das amostras A1, A17 e B12. A análise desta tabela permite verificar existência nas amostras A17 e B12 de bandas intensas características da formação de um complexo oxálico de estrutura molecular $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$:

- da vibração M-O_t a cerca de 902 cm⁻¹;
- das vibrações M-O_{ox} e C-C situadas a cerca de 545 a 580 cm⁻¹ (constituída por um duplete);
- da vibração C=O_{II} a cerca de 1713 cm⁻¹;
- da vibração C-O_I a cerca de 1246 cm⁻¹.

3.2. Discussão dos resultados

As análises efectuadas quer por A.T.G., tabela 60 e 61, por M.I.P., tabela 62, e por espectroscopia de absorção no infravermelho, tabela 63 permitem concluir que a composição das amostras preparadas, A17 e B12, são dadas por um complexo do tipo $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ contendo uma molécula de água de hidratação, tabela 64.

Tabela 64: Percentagem de nióbio e perda de peso verificada nas amostras da A17 e B12 relativas à 1^a e 2^a experiência, respectivamente.

Valores	Amostras/Compostos	%Nióbio (plasma)	%Perda de peso (A.T.G.)
Experimentais	A17*	18,6	74,5
	B12	20,7	73,3
Teóricos	$(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	18,6	73,2
	$(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,9	70,1
	27,6% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 72,4% $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	18,6	73,4

* as espécies químicas existentes na amostra A17 foram confirmadas por D.R.X. de cristal único, permitindo constatar a existência de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e de $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A análise da tabela 64 permite concluir que as grandes diferenças existentes entre os valores experimentais e teóricos se tornam mais evidentes na análise termogravimétrica. Porém, estas diferenças podem ser atribuídas à humidade existente nos cristais formados dado verificarem-se no início desta análise, a cerca de 70-150°C, correspondente à decomposição do composto por perda de água e de amónio.

4. Estudo cristalográfico do complexo oxotrioxalatonioabato de amónio e composto de oxalato de amónio

Com a finalidade de se efectuar um estudo tão completo quanto possível dos compostos de nióbio (V) preparados no capítulo anterior foi efectuada uma análise estrutural por difracção de raios X de cristal único dos compostos obtidos.

4.1. Recolha dos dados cristalográficos

Os dados de difracção de raios X para os dois compostos foram obtidos com um difractómetro automático Enraf-Nonius CAD-4, referido na secção V.6.1.3.

Os cristais incolores de oxalato de amónio e o complexo oxálico apresentam uma forma de agulhas (0,4×0,25×0,25 mm) e tabulares (0,51×0,32×0,48 mm), respectivamente. Cada monocristal foi cuidadosamente seleccionado com a finalidade de se proceder à sua análise cristalográfica.

A matriz de orientação e os valores iniciais dos parâmetros da célula unitária foram calculados por indexação de 25 reflexões hkl (rotina INDEX) resultantes de uma pesquisa sistemática do espaço recíproco para ângulos de Bragg θ à volta de 8° (rotina SEARCH). As dimensões da célula unitária foram determinadas a partir das 25 reflexões centradas e intensas, por refinamento de mínimos quadrados, para valores de θ entre $7 < \theta < 22$ e $4,5 < \theta < 16,9$, para os **compostos 1** e **2**, respectivamente.

A leitura das intensidades difractadas foi efectuada pelo modo de varrimento $\omega/2\theta$, para valores de $\theta \leq 40$, tendo os índices de Miller h, k, l variado respectivamente de $-1 \rightarrow 14$, $-1 \rightarrow 18$, $-1 \rightarrow 6$ para o **composto 1**, e $-14 \rightarrow 14$, $-23 \rightarrow 23$, $0 \rightarrow 13$ para o **composto 2**. O tempo máximo usado na leitura de cada reflexão foi de 60 s. Ao longo da recolha de dados foram efectuados controlos de intensidade, com intervalos de 3600 s, e de orientações após cada 100 reflexões medidas.

As intensidades difractadas, para ambos os compostos, foram corrigidas para efeitos de Lorentz e de polarização. As intensidades do **composto 2** foram ainda corrigidas empiricamente para efeito de absorção¹⁵⁸, tendo-se obtido os valores de 0,674 e de 0,777 para os factores de transmissão mínimo e máximo, respectivamente. Os dados cristalográficos assim como os parâmetros experimentais mais relevantes, usados na recolha de dados, são apresentados na tabela 65.

Tabela 65: Dados cristalográficos para os compostos obtidos.

Composto	1	2
Fórmula molecular	$(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_3 [\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Peso molecular (g/mol)	178,189	890,19
Sistema cristalino	ortorrômbico	triclinico
Grupo espacial	$P2_12_12$	$P\bar{1}$
a (Å)	8,033(2)	8,134(1)
b (Å)	10,304(8)	12,817(2)
c (Å)	3,797(3)	7,672(2)
α (°)	---	98,32(2)
β (°)	---	109,06(2)
γ (°)	---	78,18(1)
V (Å ³)	314,3(4)	737,4(3)
Z	2	2
d_{calc} (g/cm ³)	1,498	2,00
$F(000)$	152	444
Dimensões (mm)	0,4 × 0,25 × 0,25	0,51 × 0,32 × 0,48
Temperatura (K)	293	293
λ (Å)	0,71073	0,71073
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ (cm ⁻¹)	1,5	8,6
Modo de varrimento	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Largura do ângulo de varrimento ($\Delta\omega$) (°)	0,73+0,78 tg θ	0,73+0,78 tg θ
Tempo máximo de leitura (s)	60	60
Limites de hkl	$h -1 \rightarrow 14, k -1 \rightarrow 18$ $l -1 \rightarrow 6$	$h -14 \rightarrow 14, k -23 \rightarrow 23$ $l 0 \rightarrow 13$
Limites de 2θ (°)	40	40
Nº de relexões medidas	1252	7915
Nº de reflexões únicas	1162	5850
Nº de reflexões usadas	964 com $I > 3\sigma_I$	5593 com $I > 2\sigma_I$
Decaimento durante a recolha	desprezável	desprezável
R	0,038	0,025
wR^2	0,041	0,065
S	0,307	1,041

$$R = \left(\frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \right); \quad wR^2 = \left[\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum F_o^2} \right]^{1/2}$$

$S = \left[\frac{\sum (F_o^2 - F_c^2)^2}{(N_o - N_v)} \right]^{1/2}$ onde N_o é o número de observações e N_v o número de parâmetros refinados.

4.2. Resolução e refinamento

A resolução e refinamento das estruturas foram efectuadas com os programas Shelxs-86¹⁵⁹ e Shelx-93¹⁶⁰, respectivamente. Os factores de dispersão atómica e os termos de dispersão anómala foram obtidos a partir das Tabelas Internacionais²⁵. Os diagramas moleculares apresentados foram realizados com o programa Ortep¹⁶¹. Todos os cálculos computacionais foram efectuados no computador Alliant VFX-80 no CNRS em Toulouse.

4.2.1. Oxalato de amónio monohidratado

As ausências sistemáticas observadas no eixo $h00$ com $h=2n+1$ e no eixo $0k0$ com $k=2n+1$ eram consistentes com o grupo espacial para $P2_12_12$. A estrutura foi resolvida por métodos directos, sendo possível a obtenção das coordenadas dos átomos de C, O e N.

Os átomos de hidrogénio foram introduzidos no refinamento em posições calculadas para uma geometria idealizada e as suas coordenadas foram refinadas com factores isotrópicos de grupo (tabela 67) e com distâncias O-H e N-H constrangidas a 0,93 e 0,98Å, respectivamente.

O refinamento final de 58 parâmetros com 964 reflexões que satisfaziam o critério $I > 3\sigma_I$ convergiu para valores residuais $R = 0,038$ e $R_w = 0,041$ por minimização da função $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. O esquema de atribuição de pesos utilizado foi $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (0,1929 \times P)^2 + 0,76 \times P]$ com $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \times F_c^2) / 3$, tendo permitido uma boa análise estatística. No último ciclo o desvio máximo observado nas posições atómicas era de $0,001\sigma$, e no mapa de Fourier correspondente a densidade electrónica residual encontrava-se entre $-0,36$ e $0,28 \text{ eÅ}^{-3}$.

As coordenadas atómicas finais dos átomos não hidrogénio são representados na tabela 66, enquanto que na tabela 67, encontram-se os parâmetros térmicos anisotrópicos dos mesmos átomos. As coordenadas finais e os factores de temperatura isotrópicos de grupo para os átomos de hidrogénios são dados na tabela 68.

Tabela 66: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e factores de temperatura equivalente ($\times 10^4$) para os átomos não hidrogénio do composto $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Átomo	x	y	z
O(1)	3816(1)	1407,9(7)	26(3)
O(2)	2982,1(9)	-587,9(7)	1417
C	4079(1)	232,8(8)	708(3)
N(1)	1129(1)	2263,7(8)	4251(3)
O(3)*	0	0	8143(4)

* O(3) representa o átomo de oxigénio da água de hidratação.

Tabela 67: Factores de temperatura anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O(1)	21,8(3)	19,3(3)	40,05(4)	5,2(2)	6,0(3)	6,9(3)
O(2)	17,5(3)	25,6(3)	43,1(4)	-2,0(2)	0,4(3)	10,2(3)
C	15,5(3)	18,5(3)	20,5(3)	1,7(3)	1,1(3)	1,1(3)
O(3)	19,9(4)	30,8(5)	34,1(6)	0,0(3)	0,(2)	2
N(1)	23,7(3)	21,9(3)	24,0(3)	-3,9(3)	0,4(3)	0,4(3)

O expoente do factor de temperatura tem a forma:

$$2\pi[U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2 U_{12} hk a^* b^* + 2 U_{13} kl a^* c^* + 2 U_{23} kl b^* c^*]$$

Tabela 68: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e factores de temperatura isotrópicos de hidrogénio ($\text{Å}^2 \times 10^3$) do composto $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Átomo	x	y	z	U_{iso}
H(5)	86(3)	-22(3)	965(6)	42(3)
H(1)	67(2)	152(2)	547(5)	42(3)
H(2)	33(3)	267(2)	272(5)	42(3)
H(3)	205(2)	203(2)	264(5)	42(3)
H(4)	149(2)	293(2)	595(6)	24(3)

4.2.2. Complexo oxotrioxalatonioabato (V) de amónio

Os parâmetros da célula unitária e o padrão de difracção observado encontravam-se de acordo com os grupos espacial $P\bar{1}$ ou $P1$ do sistema cristalino triclinico. No entanto, com base na análise estatística do Shelxs-86¹⁵⁹ foi escolhido o grupo espacial $P\bar{1}$ sendo a estrutura confirmada posteriormente com sucesso neste grupo.

Na resolução e nos primeiros ciclos de refinamento da estrutura utilizaram-se 5850 reflexões únicas que satisfiziam o critério $I > 2\sigma_I$. A posição do átomo de nióbio foi encontrada por resolução de uma síntese de Patterson enquanto que as posições dos átomos de carbono, oxigénio e azoto foram localizados por sucessivos ciclos de sínteses de diferenças de Fourier e subsequentes refinamentos de mínimos quadrados de matriz completa.

Seguidamente, foram atribuídos parâmetros térmicos anisotrópicos aos átomos não de hidrogénio. Uma síntese de diferenças de Fourier, então calculada, revelou que as coordenadas dos átomos de hidrogénio dos grupos O-H e N-H foram refinadas com um factor de temperatura isotrópico de grupo ($U_{iso}=0,069(3)$) e com distâncias O-H e N-H constrangidas a 0,73 e 0,96Å, respectivamente, tabela 71.

Na fase final de refinamento obtiveram-se valores residuais de $R = 0,025$ e $R_w = 0,065$ para 262 parâmetros refinados com o esquema de atribuição de pesos $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0323 \times P^2 + 0,22P)]$ com $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \times F_c^2)/3$. A função minimizada foi $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. No último ciclo de refinamento o desvio máximo observado nas posições atómicas era de $0,034\sigma$, e no último mapa de diferença de Fourier a densidade electrónica residual encontrava-se entre $-0,52$ e $0,89$ e Å^{-3} .

As coordenadas atómicas finais para os átomos não hidrogénio são representados na tabela 69, enquanto que na tabela 70 são apresentados os factores de temperatura anisotrópicos referentes aos mesmos átomos. Os valores das posições atómicas finais e os factores de temperatura isotrópicos de grupo para os átomos de hidrogénio são dados na tabela 71.

Tabela 69: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) para os átomos não hidrogénio do complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Átomo	x	y	z
Nb	3207,5(1)	2076,4(1)	5401,5(2)
O(1)	4921(2)	1178,5(9)	4907(2)
O(2)	1800(2)	985(1)	5871(2)
O(3)	1323(2)	59(1)	7852(2)
O(4)	4214(2)	1792,3(9)	8303(2)
O(5)	3874(2)	1067(1)	10603(2)
O(6)	1056(1)	1836,6(9)	3041(2)
O(7)	-587(2)	2286(1)	209(2)
O(8)	3131(2)	3122,7(9)	3422(2)
O(9)	1754(2)	3709(1)	640(2)
O(10)	1624(1)	3485,1(9)	6307(2)
O(11)	1563(2)	5221(1)	7242(3)
O(12)	4976(1)	3153,1(8)	6788(2)
O(13)	5206(2)	4825(1)	7818(3)
C(1)	2078(2)	686(1)	7485(2)
C(2)	3502(2)	1208(1)	8975(2)
C(3)	652(2)	2373(1)	1616(2)
C(4)	1922(2)	3154(1)	1851(2)
C(5)	2321(2)	4328(1)	6910(3)
C(6)	4335(2)	4113(1)	7199(3)
N(1)	6141(2)	3072(1)	1491(3)
N(2)	7787(2)	408(1)	8133(2)
N(3)	1410(2)	6026(1)	2527(3)
O(14)*	7927(2)	1987(2)	4787(3)

* O(14) representa o átomo de oxigénio da água de hidratação.

Tabela 70: Factores de temperatura anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para o complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Nb	198(1)	223(1)	211(1)	-83	62	-30
O(1)	284(5)	271(5)	297(5)	-46(4)	105(4)	8(4)
O(2)	350(6)	442(7)	271(5)	-243(5)	37(4)	72(5)
O(3)	429(7)	556(8)	409(7)	-270(6)	96(6)	134(6)
O(4)	352(6)	339(5)	221(5)	-164(4)	53(4)	10(4)
O(5)	495(8)	451(7)	235(5)	-143(6)	123(5)	17(5)
O(6)	275(5)	304(5)	249(5)	-137(4)	30(4)	45(4)
O(7)	342(6)	406(6)	305(6)	-147(5)	-32(5)	57(5)
O(8)	310(5)	325(5)	263(5)	-151(4)	69(4)	40(4)
O(9)	488(8)	468(7)	340(6)	-206(6)	53(6)	132(6)
O(10)	219(4)	298(5)	366(6)	-80(4)	125(4)	-34(4)
O(11)	366(7)	307(6)	78(1)	-17(5)	229(7)	-68(7)
O(12)	201(4)	245(4)	333(5)	-84(3)	66(4)	-17(4)
O(13)	377(8)	379(8)	141(2)	-213(6)	37(1)	-36(1)
C(1)	267(6)	335(7)	287(7)	-103(5)	93(5)	45(5)
C(2)	273(6)	276(6)	240(6)	-54(5)	107(5)	-3(5)
C(3)	250(6)	263(6)	260(6)	-73(5)	73(5)	5
C(4)	297(6)	257(6)	265(6)	-83(5)	101(5)	16(5)
C(5)	251(6)	291(6)	366(8)	-76(5)	118(6)	-13(6)
C(6)	242(6)	274(6)	439(9)	-97(5)	127(6)	-58(6)
N(1)	368(8)	345(7)	478(9)	-119(6)	108(7)	-95(7)
N(2)	296(6)	317(6)	330(7)	-48(5)	89(5)	49(5)
N(3)	257(6)	433(8)	446(9)	-34(6)	120(6)	77(7)
O(14)	372(7)	55(1)	68(1)	-78(7)	247(8)	4(8)

O expoente do factor de temperatura tem a forma:

$$2\pi[U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2 U_{12} hk a^* b^* + 2 U_{13} kl a^* c^* + 2 U_{23} kl b^* c^*]$$

Tabela 71: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e factores de temperatura isotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos de hidrogénio do complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Átomo	x	y	z	Uiso (\AA^2)
H(1)	715(4)	173(2)	466(5)	69(3)
H(2)	868(4)	162(2)	470(5)	69(3)
H(3)	537(3)	353(2)	189(4)	69(3)
H(4)	572(4)	261(2)	35(3)	69(3)
H(5)	672(4)	261(2)	237(4)	69(3)
H(6)	702(3)	341(2)	144(4)	69(3)
H(7)	866(3)	-2(2)	771(4)	69(3)
H(8)	674(3)	66(2)	703(4)	69(3)
H(9)	753(4)	-7(2)	876(4)	69(3)
H(10)	807(4)	101(2)	869(4)	69(3)
H(11)	61(4)	602(2)	129(3)	69(3)
H(12)	243(3)	580(2)	204(4)	69(3)
H(13)	174(4)	659(2)	323(4)	69(3)
H(14)	118(4)	564(2)	298(4)	69(3)

4.3. Discussão da geometria dos complexos

4.3.1. Análise da estrutura cristalina do oxalato de amônio monohidratado

Os valores das distâncias e ângulos de ligação para os átomos não hidrogênio do composto $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ encontram-se na tabela 72.

Tabela 72: Distâncias de ligação e ângulos de ligação do composto $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

<i>Distâncias médios de ligação l(Å)</i>			
O -C	1,253(6)	N -H	0,979(5)
N (1)-O (1)	2,830(1)	O (3)-H (5)	0,93(2)
<i>Ângulos médios de ligação/(°)</i>			
O (1)-C -O (2)	125,29(9)	H -N -H	109,86(7)
O -C -C	117,36(3)	N (1)-H (3)-O (1)	172(2)

O estudo cristalográfico realizado por difração de raios X revelou que a célula unitária da estrutura cristalina do composto é constituída por dois anões $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, quatro catiões NH_4^+ e duas moléculas de água. Na figura 63 é apresentado um diagrama estereoscópico mostrando o empacotamento destas espécies na célula unitária com o esquema usado na numeração do composto.

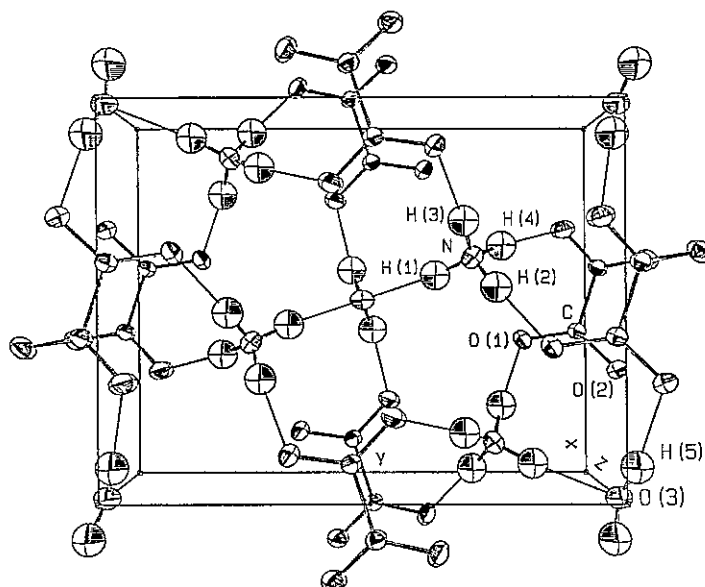


Figura 63: Diagrama estereoscópico da célula unitária $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mostrando o empacotamento das moléculas de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ e de H_2O na célula unitária segundo z.

Para análise das ligações de hidrogénio na estrutura cristalina do complexo $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, as distâncias intermoleculares entre átomos doadores e os átomos aceptadores de hidrogénio inferiores a 3,0 Å foram consideradas indicadoras destas ligações. Porém, para avaliar a existência ou ausência de uma ligação de hidrogénio foram também tidos em consideração os ângulos destas ligações. Estes parâmetros estruturais são dados na tabela 73.

Tabela 73: Distâncias e ângulos intermoleculares indicadores de possíveis ligações de hidrogénio para o composto $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

<i>Distâncias de ligação l(Å)</i>			
C...C (b)	1,556(1)	N (1)...O (2)c	2,849(1)
N (1)...O (3)a	2,907(1)	O (3)...O (2)c	2,766(1)
N (1)...O (1)b	2,822(1)		
<i>Ângulos de ligação l(°)</i>			
O (1)-C ...C (b)	117,22(8)	N (1)-H (2)...O (1)b	175(2)
O (2)-C ...C (b)	117,49(8)	N (1)-H (4)...O (2)c	170(2)
H (5)-O (3)...H (5)a	104(2)	O (3)-H (5)...O (2)c	162(2)
N (1)-H (1)...O (3)a	174(2)		

Operações de simetria que relacionam os átomos designados como átomos de referência a (x,y,z)
a: -x, -y, -z; b: 0.5-x, 0.5+y, -z; c: 0.5+x, 0.5-y, -z.

Na célula unitária os átomos de oxigénio do anião $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ estão envolvidos em ligações de hidrogénio entre os aniões oxalato e os catiões amónio e entre os aniões oxalato e a molécula de água. No composto descrito o ângulo de torção O-C=C-O (figura 63) é de 27,5°, muito diferente do valor ideal 180°, o que resulta de efeitos de interacções intermoleculares resultantes do empacotamento destas moléculas na estrutura cristalina. Os valores dos ângulos de torção existentes no composto são dados na tabela 74.

Tabela 74: Ângulos de torção para o complexo $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

<i>Ângulos de torção (°)</i>			
O (1)-C-C (b)-O (1b)	-153,2(1)	O (1)-C-C (b)-O (2b)	27,5(2)
O (2)-C-C (b)-O (1b)	27,5(2)	O (2)-C-C (b)-O (2b)	-151,9(1)

4.3.2. Análise da estrutura cristalina do oxotrioxalatoníobato (V) de amónio

Os valores das distâncias e dos ângulos de ligação para os átomos não hidrogénio do complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ encontram-se na tabela 75 e os respectivos ângulos de torção na tabela 76. A estrutura tridimensional do complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ conjuntamente com o esquema usado na numeração dos átomos é apresentado na figura 64.

Tabela 75: Distâncias de ligação e ângulos de ligação para o complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

<i>Distâncias de ligação l(Å)</i>			
Nb-O (1)	1,724(1)	O -C	1,249(5)
Nb-O	2,134(6)	C -C	1,536(9)
O (1)-O (14)	2,876(3)	O -H	0,72(8)
O (1)-N (2)	2,920(2)	N -H	0,918(5)
<i>Ângulos de ligação l(°)</i>			
O (1)-Nb-O (2)	99,07(6)	O (4)-Nb-O (12)	71,59(5)
O (1)-Nb-O (4)	92,18(6)	O (6)-Nb-O (8)	79,59(5)
O (1)-Nb-O (6)	102,49(5)	O (6)-Nb-O (10)	89,82(5)
O (1)-Nb-O (8)	92,37(5)	O (6)-Nb-O (12)	143,50(5)
O (1)-Nb-O (10)	163,82(6)	O (8)-Nb-O (10)	81,22(5)
O (1)-Nb-O (12)	89,77(5)	O (8)-Nb-O (12)	72,67(5)
O (2)-Nb-O (4)	71,77(5)	O (10)-Nb-O (12)	74,17(5)
O (2)-Nb-O (6)	69,85(5)	Nb-O-C	120,3(4)
O (2)-Nb-O (8)	142,26(5)	O-C-O	122,3(6)
O (2)-Nb-O (10)	94,98(5)	O-C-C	117,1
O (2)-Nb-O (12)	142,55(5)		
O (4)-Nb-O (6)	140,53(5)	H-N-H	109,4(3)
O (4)-Nb-O (8)	143,93(5)	H(1)-O(14)-H(2)	114(3)
O (4)-Nb-O (10)	84,62(5)	O(14)-H(1)-O(1)	166(3)

Tabela 76: Ângulos de torção para o complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

<i>Ângulos de torção (°)</i>			
O-Nb-O-C		O (4)-Nb-O (12)-C (6)	-100,7(1)
O (1)-Nb-O (2)-C (1)	91,2(1)	O (6)-Nb-O (12)-C (6)	56,0(2)
O (4)-Nb-O (2)-C (1)	1,9(1)	O (8)-Nb-O (12)-C (6)	74,4(1)
O (6)-Nb-O (2)-C (1)	-168,7(1)	O (10)-Nb-O (12)-C (6)	-11,1(1)
O (8)-Nb-O (2)-C (1)	-162,9(1)	Grupo oxálico I	
O (10)-Nb-O (2)-C (1)	-80,8(1)	C (2)-C (1)-O (2)-Nb	0,4(2)
O (12)-Nb-O (2)-C (1)	-10,4(2)	C (1)-C (2)-O (4)-Nb	5,9(2)
O (1)-Nb-O (4)-C (2)	-103,3(1)	O (3)-C (1)-O (2)-Nb	-179,7(2)
O (2)-Nb-O (4)-C (2)	-4,5(1)	O (2)-C (1)-C (2)-O (4)	-4,0(2)
O (6)-Nb-O (4)-C (2)	9,5(2)	O (2)-C (1)-C (2)-O (5)	175,8(2)
O (8)-Nb-O (4)-C (2)	159,7(1)	O (3)-C (1)-C (2)-O (4)	176,1(2)
O (10)-Nb-O (4)-C (2)	92,6(1)	O (3)-C (1)-C (2)-O (5)	-4,1(3)
O (12)-Nb-O (4)-C (2)	167,7(1)	Grupo oxálico II	
O (1)-Nb-O (6)-C (3)	-89,9(1)	C (4)-C (3)-O (6)-Nb	1,3(2)
O (2)-Nb-O (6)-C (3)	174,9(1)	C (3)-C (4)-O (8)-Nb	-0,7(2)
O (4)-Nb-O (6)-C (3)	160,8(1)	O (6)-C (3)-C (4)-O (8)	-0,4(2)
O (8)-Nb-O (6)-C (3)	-1,3(1)	O (6)-C (3)-C (4)-O (9)	178,9(2)
O (10)-Nb-O (6)-C (3)	79,5(1)	O (7)-C (3)-C (4)-O (8)	-179,9(2)
O (12)-Nb-O (6)-C (3)	17,1(2)	O (7)-C (3)-C (4)-O (9)	-0,6(3)
O (1)-Nb-O (8)-C (4)	103,4(1)	Grupo oxálico III	
O (2)-Nb-O (8)-C (4)	-4,7(2)	C (6)-C (5)-O (10)-Nb	-10,2(2)
O (4)-Nb-O (8)-C (4)	-159,6(1)	C (5)-C (6)-O (12)-Nb	9,6(2)
O (6)-Nb-O (8)-C (4)	1,1(1)	O (10)-C (5)-C (6)-O (12)	0,5(3)
O (10)-Nb-O (8)-C (4)	-91,5(1)	O (10)-C (5)-C (6)-O (13)	-177,9(2)
O (12)-Nb-O (8)-C (4)	-167,6(1)	O (11)-C (5)-C (6)-O (12)	-179,3(2)
O (2)-Nb-O (10)-C (5)	155,0(1)	O (11)-C (5)-C (6)-O (13)	-2,3(3)
O (4)-Nb-O (10)-C (5)	83,9(1)		
O (6)-Nb-O (10)-C (5)	-135,2(1)	O (5)-C (2)-C (4)-Nb	-173,9(1)
O (8)-Nb-O (10)-C (5)	-62,8(1)	O (7)-C (3)-C (6)-Nb	-179,1(1)
O (12)-Nb-O (10)-C (5)	11,5(1)	O (9)-C (4)-C (8)-Nb	180,(1)
O (1)-Nb-O (12)-C (6)	167,0(1)	O (11)-C (5)-C (10)-Nb	169,6(2)
O (2)-Nb-O (12)-C (6)	-88,3(2)	O (13)-C (6)-C (12)-Nb	-172,1(2)

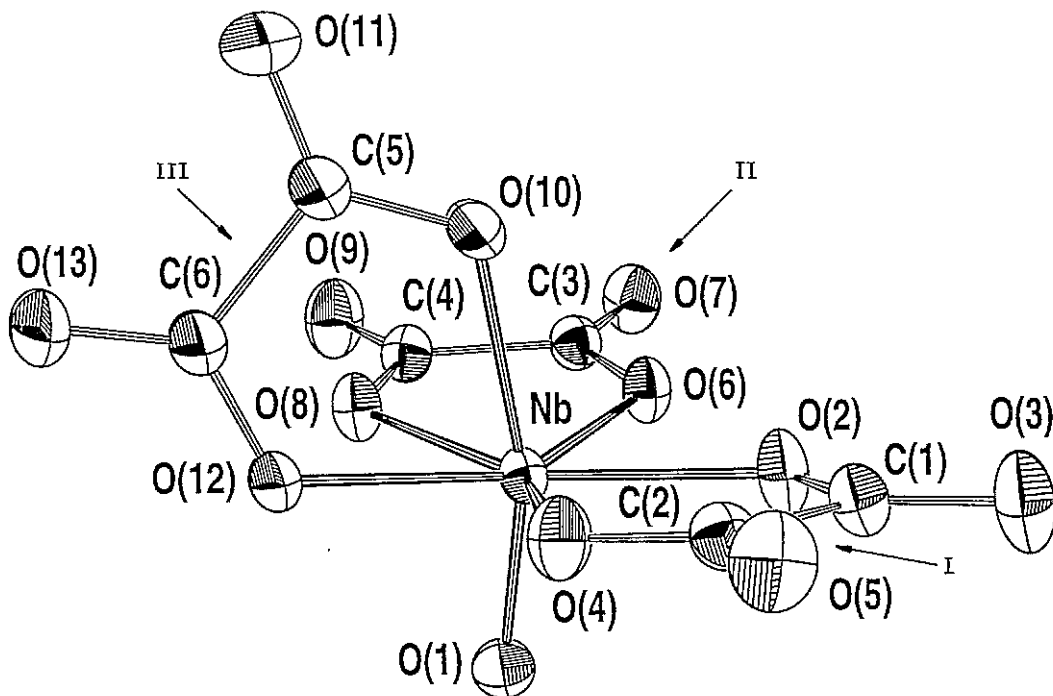


Figura 64: Estrutura molecular do complexo $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$.

A célula unitária é constituída por dois aniões complexos $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ rodeado por seis catiões complexos $[\text{NH}_4]^+$ e por duas molécula de água. Os catiões de $[\text{NH}_4]^+$ encontram-se intercalados entre os aniões complexos. A molécula de água encontra-se rodeada por dois átomos de oxigénio e dois átomos de azoto provenientes do grupo oxálico formando um tetraedro deformado. Na figura 65 é apresentado um diagrama estereoscópico mostrando o empacotamento destas moléculas na célula unitária.

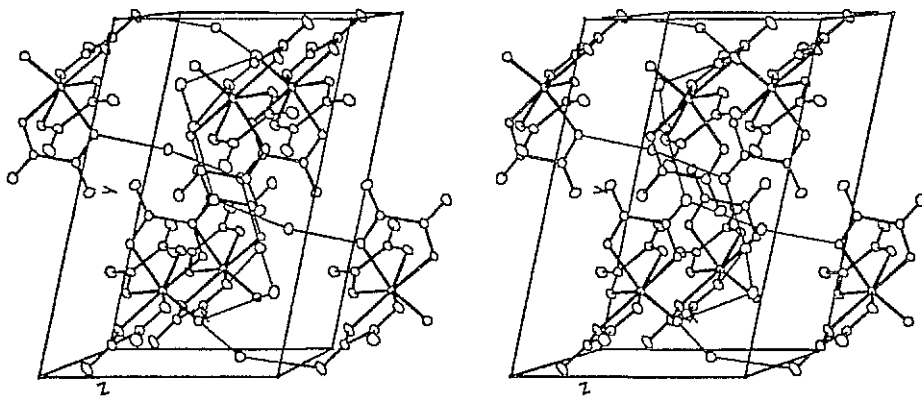


Figura 65: Diagrama estereoscópico do complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mostrando o empacotamento das moléculas de $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ e de H_2O na célula unitária.

A geometria de coordenação em torno do átomo de nióbio pode ser descrita como uma pirâmide de base pentagonal. O plano basal da pirâmide é formado por cinco átomos de oxigénio de dois anões oxalato. As posições apicais são ocupadas pelos átomos de oxigénio O(10) e O(1). O átomo de nióbio encontra-se 0,19 Å acima do plano de mínimos quadrados definido pelos átomos O(12), O(4), O(2), O(6) e O(8) na direcção do átomo de O(1). Porém, este poliedro apresenta deformações apreciáveis relativamente a uma bipirâmide pentagonal ideal com simetria D_{5h} , como se pode observar a partir dos valores registados na figura 66 e tabela 77. Com efeito, os cinco átomos em posição equatorial afastam-se significativamente do plano [O(12) O(4) O(2) O(6) O(8)] (desvio médio: 0,04 Å). Consequentemente, a distância do átomo de oxigénio O(1) está mais próxima do centro metálico do que o átomo de oxigénio O(10). A distância do átomo de oxigénio O(1) é apenas de 1,724 Å enquanto que a do átomo O(10) é de 2,161 Å. Estas ligações axiais apresentam um ângulo de 5 e 11° com a normal ao plano do pentágono. Desta maneira a interacção estérea entre o oxigénio O(1) e os cinco oxigénios situados no plano base é fraca. É também possível verificar que o ângulo O(12)-Nb-O(10) é ligeiramente superior no grupo oxálico situado perpendicularmente ao plano base (74,175°) o que leva a uma ligeira diminuição dos dois ângulos Nb-O-C (~118°) formados neste grupo.

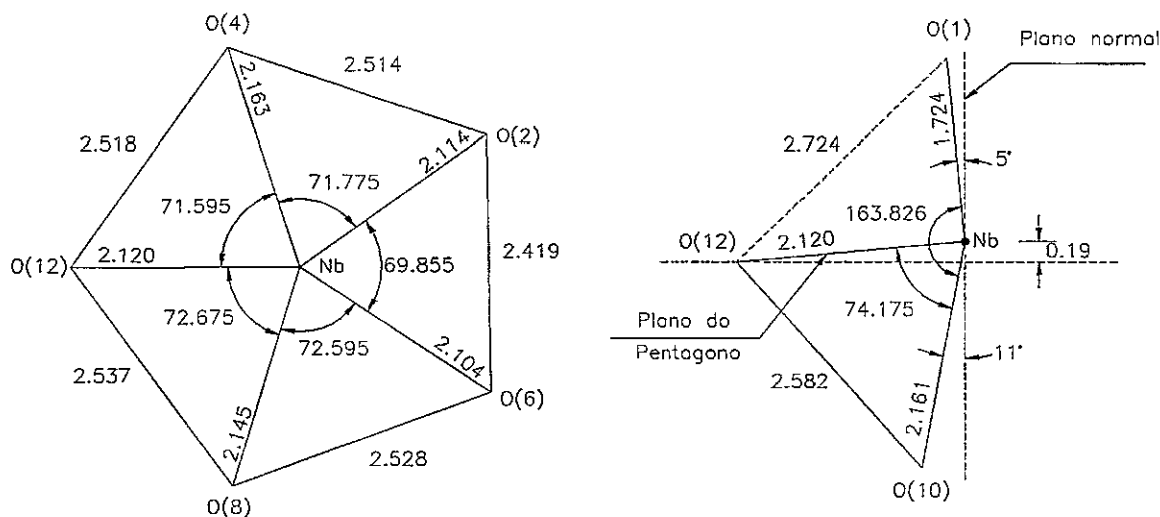


Figura 66: Características do poliedro de coordenação, o valor dos comprimentos de ligação e ângulos de ligação foi retirados da tabela 77.

As ligações existentes entre o átomo de nióbio e os átomos de oxigénio apicais são de dois tipos: uma ligação dupla Nb-O(1) e uma ligação simples Nb-O(10). O valor da ligação dupla Nb-O(1) (1,724 Å) é semelhante ao valor registado para um complexo

semelhante por Mathern *et al.*¹⁵⁷ (Nb-O=1,71 Å) sendo ainda comparável ao obtido por Flynn e Stucky¹⁵⁷ para o ião $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ (Nb-O=1,77 Å).

Tabela 77: Comprimentos de ligação e ângulos de ligação que definem a bipirâmide pentagonal ideal.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>			
Nb-O (1)	1,724(1)	Nb-O (2)	2,114(1)
Nb-O (4)	2,163(1)	Nb-O (6)	2,104(1)
Nb-O (8)	2,145(1)	Nb-O (10)	2,161(1)
Nb-O (12)	2,120(1)		
<i>Ângulos de ligação (°)</i>			
O (1)-Nb-O (10)	163,82(6)	O (6)-Nb-O (8)	79,59(5)
O (2)-Nb-O (4)	71,77(5)	O (8)-Nb-O (12)	72,67(5)
O (2)-Nb-O (6)	69,85(5)	O (10)-Nb-O (12)	74,17(5)
O (4)-Nb-O (12)	71,59(5)		

Para análise das ligações de hidrogénio na estrutura cristalina do complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, as distâncias intermoleculares entre átomos doadores e aceitadores de hidrogénio inferiores a 2,5 Å foram consideradas indicadoras destas ligações, e são apresentadas na tabela 78 .

Na estrutura cristalina todos os átomos de hidrogénio dos iões amónio encontram-se ligados através de ligações de hidrogénio aos átomos de oxigénio dos ligandos oxalato e da molécula de água. O átomo de oxigénio O(1), referido anteriormente, é o único que se encontra ligado por ligações de hidrogénio ao agrupamento NbO. A rede complexa de ligações de hidrogénio existente leva a uma estrutura tridimensional com direcções preferenciais $[0\ 0\ 1]$ e $[1\ \bar{1}\ 0]$.

Comparando o complexo oxotrioxalaoniobato de amónio (**composto 2**) com o ligando livre (**composto 1**) verifica-se que as ligações do anião oxalato C-C, C-O são semelhantes. Como foi anteriormente referido o ângulo de torção apresentado pelo ligando livre entre os átomos O-C=C-O é de cerca de 27,5° enquanto que os grupos oxálicos do **composto 2** apresentam uma geometria quase planar (com ângulos de torção nos grupo oxálico I, II e III de -4,0°, -0,4° e 0,5°, respectivamente).

Tabela 78: Distâncias e ângulos intermoleculares indicadores de possíveis ligações de hidrogénio para o complexo $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

<i>Distâncias de ligação l(Å)</i>			
O (3)···N (2)a	2,893(2)	O (7)···N (1)g	3,065(3)
O (3)···N (2)b	3,045(2)	O (11)···N (1)i	3,015(2)
O (4)···N (1)c	2,919(2)	O (13)···N (1)i	2,739(2)
O (5)···N (2)b	2,962(3)	Nb···Nbd	5,574(8)
O (6)···N (2)d	2,944(2)	N (13)···N (3)i	2,829(3)
O (7)···N (2)e	2,984(2)		
O (7)···N (3)f	3,055(3)	H···O	2,131(7)
<i>Ângulos de ligação (°)</i>			
N (1)-H (3)···O (13)i	134(3)	N (2)-H (9)···O (5)b	159(2)
N (1)-H (4)···O (4)k	162(3)	N (2)-H (9)···O (3)b	122(2)
N (1)-H (5)···O (14)	163(2)	N (2)-H (10)···O (7)l	166(3)
N (1)-H (6)···O (11)i	142(3)	N (3)-H (11)···O (9)f	155(3)
N (2)-H (7)···O (3)j	137(2)	N (3)-H (13)···O (14)i	167(3)
N (2)-H (7)···O (6)d	126(3)	N (3)-H (12)···O (13)i	155(3)
N (2)-H (8)···O (1)	175(3)	O (14)-H (2)···O (2)j	149(3)

Operações de simetria que relacionam os átomos designados como átomos de referência a (x,y,z)

a: $-1+x, y, z$; b: $1-x, -y, 2-z$; c: $x, y, 1+z$; d: $1-x, -y, 1-z$; e: $-1+x, y, -1+z$; f: $-x, 1-y, -z$; g: $-1+x, y, z$; h: $x, 1-y, 1-z$; i: $1-x, 1-y, 1-z$; j: $1+x, y, z$; k: $x, y, -1+z$; l: $1+x, y, 1+z$.

A análise efectuada permitiu concluir que a modificação efectuada ao método de Muller leva à obtenção de um complexo de nióbio puro num menor número de fracções. Estudos efectuados a partir da decomposição e do espectro de infravermelho do complexo associados à determinação estereoquímica do composto nióbio, permitiram também concluir que o complexo preparado é o oxotrioxalatoniobato de amónio monohidratado de fórmula molecular $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, na qual o nióbio se encontra heptacoordenado.

V. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, numa primeira parte, são descritos os processos utilizados na preparação de pós e dos cerâmicos de materiais do tipo PMN e de precursores moleculares destes compostos. Seguidamente é feita uma breve descrição das principais técnicas experimentais aplicadas, bem como das condições experimentais utilizadas na caracterização dos materiais.

1. Reagentes químicos

Os materiais precursores utilizados para a síntese destes materiais cerâmicos são constituídos pelos seus óxidos e precursores complexos destes materiais. Na tabela 79 encontram-se resumidamente especificadas as principais características das matérias primas utilizadas. As principais impurezas presentes nos materiais de partida são de um modo geral constituídas por:

- 5 % de perdas a 1000°C;
- 0,5% SO₄;
- 0,1 % Cl;
- 0,1 % Fe;
- 0,1 % P;
- < 0,1 % Al.

Tabela 79: Caracterização das matérias primas utilizadas na preparação de PMN e na preparação de precursores moleculares.

Composto	Estrutura	Pureza	Fabricante
Pb(CH ₃ COO) ₂ .3H ₂ O	-	light 99,99%	BDH
PbO	Ortorrômbico	99%	MERCK
NH ₄ OH	-	99%	MERCK
Nb ₂ O ₅	Monoclínico	99,9%	ALDRICH
MgO	Cúbico	light 92,3%	BDH
(COOH) ₂ .2H ₂ O	Monoclínico	99%	PANREAC
NH ₃	Líquido	extra puro	MERCK
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ .H ₂ O	Ortorrômbico	99,5%	MERCK

2. Síntese e sinterização de materiais do tipo PMN

2.1. Calcinação

Os materiais cerâmicos baseados em $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, preparados neste trabalho, foram adicionados a partir de uma razão estequiométrica entre os iões metálicos, igual à do material que se pretende preparar designado por P+M+N ($\text{PbO}+\text{MgO}+\text{Nb}_2\text{O}_5$) e por P+MN ($\text{PbO}+\text{MgNb}_2\text{O}_6$) e P+MN-x% mol MgO quando utilizado o método convencional e o método da columbite, respectivamente.

2.1.1. Método Convencional

Os compostos foram adicionados usando uma razão estequiométrica entre os iões metálicos, igual à do material que se pretende preparar, utilizando como precursores Nb_2O_5 , PbO e MgO comerciais e PbO preparado laboratorialmente (o seu método de preparação encontra-se descrito na secção 3). Em seguida, adicionou-se uma solução de álcool etílico na quantidade suficiente para tornar a mistura pastosa. A mistura foi deixada a agitar em cubas de teflon com bolas de polietileno, durante 12 horas, num moinho planetário (Fritsch - Pulverisette, modelo 05202).

Seguidamente a mistura foi seca numa estufa a 100°C até o pó se encontrar completamente seco. Após secagem, a mistura foi retirada da cuba. Nesta etapa verificaram-se grandes perdas de material uma vez que este encontrava-se ligado de tal modo às bolas de polietileno que a sua separação se tornou extremamente difícil. Depois de retirado o pó foi desagregado num almofariz de ágata, passado numa tela de $44\ \mu\text{m}$, verificando-se aqui perdas embora menores que as anteriores. As amostras, colocadas num cadinho de alumina fechado, colocado sobre uma barquinha refractária, foram introduzidas num forno horizontal (figura 67), utilizando as condições referidas na tabela 21 (secção III.1.2.1.).

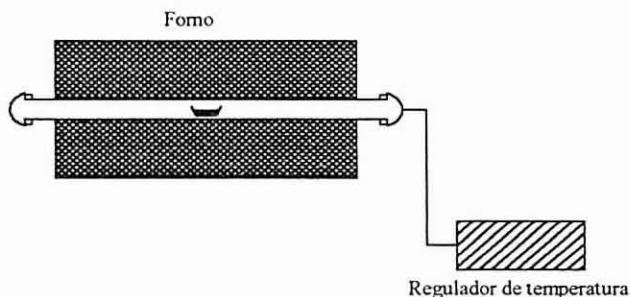


Figura 67: Esquema do forno tubular com um enrolamento de Cromel-Alumel ligado por meio de um termopar Cr-Al a um controlador 821 da Eurotherm.

2.1.2. Método da Columbite

São unânimes os diferentes investigadores ao afirmarem que, pelo método da columbite, se consegue reduzir significativamente a presença da fase com estrutura do tipo pirocloro sendo possível a obtenção, em alguns casos, de perovesquites de PMN na forma monofásica.

De uma forma genérica, pode-se dizer que este método se baseia numa pré-reacção de MgO e Nb₂O₅ para formar o composto MgNb₂O₆, com a estrutura da columbite, antes da reacção com o PbO.

Para síntese de MgNb₂O₆ adicionou-se Nb₂O₅ a MgO, numa relação estequiométrica Mg/Nb igual e superior à do composto a preparar, a partir da equação [38].



Numa etapa inicial foram efectuadas várias experiências, com base na recolha bibliográfica feita, permitindo assim verificar a influência dos parâmetros de processamento na formação de PMN. Este estudo consistiu na alteração das composições e condições do processo de preparação, tabela 32 (secção III.1.2.2.2.), e na avaliação do seu efeito na natureza das fases formadas. O esquema do forno tubular utilizado é dado pela figura 67.

Numa segunda fase, foi efectuado por D.R.X. a avaliação quantitativa do teor de Nb₂O₅ existente na columbite calcinada a partir do método do padrão interno¹⁶². À quantidade de Nb₂O₅, MgO e mistura final calcinada foi adicionado 10% do padrão Si (sílicio policristalino, 2θ = 28,45°). Realizaram-se ensaios de D.R.X. a cada uma das misturas por medição da altura dos picos de difracção máxima de cada um dos compostos, I_a, e a intensidade do pico de difracção padrão, I_p. A partir da determinação destes valores foi determinada a percentagem em peso de Nb₂O₅ e MgO existente na mistura final obtendo-se %Nb₂O₅=9,5 e %MgO=0. Concluiu-se então que, para obter columbite pura, é necessário adicionar aproximadamente mais 72% mol MgO à mistura inicial (MN - 72). As condições utilizadas para calcinação da mistura são apresentadas na tabela 80.

Tabela 80: Determinação da quantidade exacta de MgO em excesso a adicionar a Nb_2O_5 para se obter columbite pura (utilizando Si como referência) com utilização de um almofariz de ágata para homogeneizar a mistura. Retirada das tabelas 32 e 33.

Nº de Calcinações	Designação da amostra	Reagente	Condições de calcinação			% Col
			Vel. de aqueci.	Patamar	Vel. de arrefeci.	
1ª	MN-0.2	$\text{MgO}^1 + \text{Nb}_2\text{O}_5^1$	5°C/min	1200°C/ 18h	lentamente	95,56
2ª	MN-72	adição de 9,5% peso MgO	3,2°C/min	1200°C/ 18h	lentamente	100 ¹

Seguidamente, e depois de conhecidas as melhores condições de preparação e de calcinação foi preparada columbite isenta de Nb_2O_5 , MN-17 mol%MgO (MN-17). As condições que levaram a obtenção da fase de columbite isenta de quaisquer precursores são dadas na tabela 81.

Tabela 81: Preparação de columbite. Variação do patamar de aquecimento considerando as restantes condições de calcinação constantes (velocidade de aquecimento de 2,2°C / min, deixado arrefecer lentamente). Retirada das tabelas 32 e 33.

Nº de Calcinações	Designação das amostras	Reagentes	Patamar de aqueci. (°C / h)	% Col
1ª	MN-12	$\text{MgO}^1 + \text{Nb}_2\text{O}_5^1$ + 11,5% mol de MgO	1000/ 2	98,1
2ª	MN-12.1	adição de mais 5,5% mol de MgO	1000/ 2	98,3
3ª	MN-12.2	----	1050/ 2	98,9
4ª	MN-17	----	1100/ 2	100

Nestas duas últimas experiências, os precursores iniciais foram previamente peneirados com um peneiro com uma malha de 40 μm para redução e uniformização do tamanho da partícula facilitando assim a reacção, antes da calcinação. Depois da mistura dos dois pós, procedeu-se novamente a uma moagem (mas unicamente com o almofariz de ágata) durante várias horas, evitando assim, qualquer tipo de contaminação e/ou alteração das proporções iniciais da mistura. Estas foram efectuadas numa atmosfera seca para evitar qualquer eventual problema de contaminação. Como tal, foi feita uma

¹ Determinado a partir da expressão [30]. Contudo, como a mistura possui $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, calculando a percentagem de columbite tendo em conta este valor a partir da expressão

$$\% \text{ Col} = \frac{(I_{131})_{\text{Col}}}{(I_{131})_{\text{Col}} + (I_{200})_{\text{MgO}} + (I_{100})_{\text{Nb}} + (I_{104})_{\text{MN}}} \times 100\% \text{ obtém-se } 96,6\%.$$

montagem experimental, apresentada na figura 68, que permite o controlo da atmosfera reaccional (oxigénio seco).

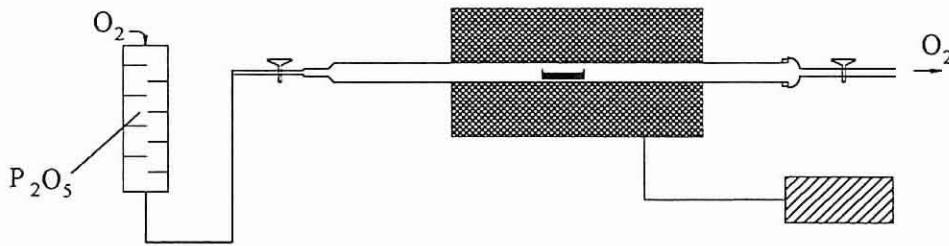


Figura 68: Dispositivo experimental - esquema do forno tubular.

O procedimento final utilizado para obtenção de PMN, foi semelhante ao anterior. As condições experimentais utilizadas são dadas na tabela 35 (secção III.1.2.2.3.).

Após a calcinação, todas as amostras foram desagregadas num almofariz de ágata e guardadas num excicador.

A sequência de reacções formadas durante a preparação de PMN por ambos os métodos foi identificada por D.R.X. de pós. Algumas das amostras preparadas foram também identificadas por B.E.T. e M.E.V. e com a finalidade de um melhor conhecimento das fases estruturais formadas foi feito um estudo conjunto de R.M.N. ^{93}Nb e de D.R.X. de pós (utilizando medidas muito precisas e o método de Rietveld, descrito na secção 6.2.). Uma breve introdução a estas técnicas é feita na secção 6.

A formação de fases durante as calcinações foi seguida por análises de D.R.X. aos pós calcinados, num equipamento Philips, modelo PW1840, utilizando radiação de cobre, filtro de níquel e condições standard de operação. A identificação das fases foi efectuada por comparação dos espectros obtidos com as fichas de D.R.X. indexadas por JCPDS¹⁴⁴.

Os resultados relativos às características de calcinação (% de columbite, % de perovesquite, densidade teórica, tamanho do cristal, superfície específica) são apresentadas na secção III.1.2.

2.2. Prensagem

Utilizando uma prensa hidráulica, Carver Laboratory Press e um molde circular de aço, o pó moído foi prensado unidireccionalmente em discos circulares de 10 e 6 mm de diâmetro. Foi utilizada uma pressão de 200 MPa ($\phi = 10$ mm) e 50 MPa ($\phi = 6$ mm), que corresponde à força limite do molde.

2.3. Sinterização

A sinterização das pastilhas cilíndricas de PMN preparadas por diferentes métodos, tabela 82, foi efectuada num forno tubular Termolab com controlador programável Eurotherm e com controlo da atmosfera oxidante, figura 69.

Legenda:

- 1- válvula de agulha
- 2- borbulhas com dimetilftalato
- 3- o' rings verdes
- 4- tubo de trabalho - alumina $\phi_{ext} = 42$ mm
- 5- forno
- 6- porta - amostras - alumina
- 7- tubo de suporte do porta - amostras
- 8- termopar da amostra (Pt - Rd (0 - 13))
- 9- lâ de caulino
- 10- registador

- a - pastilha a sinterizar
- b - cadinho de alumina
- c - tampa de alumina
- d - folha de platina
- e - asa de platina
- f - gancho de arame para introduzir e retirar o porta- amostras

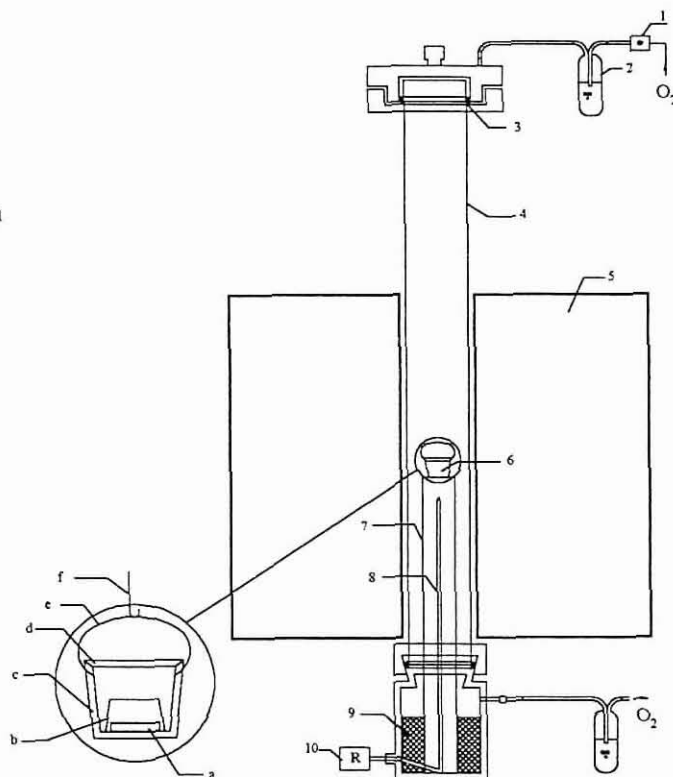


Figura 69: Esquema do forno de sinterização.

As condições utilizadas para a sinterização das pastilhas foram as seguintes:

- Velocidade de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$): 3
- Velocidade de arrefecimento: arrefecimento lentamente até T_{amb}

- Temperatura de sinterização (°C): 1200
- Tempo de sinterização (h): 4
- Fluxo de oxigénio (bolhas/min): ≈ 200

Tabela 82: Resultados obtidos nas amostras de PMN antes de sinterização.

Identificação da amostra	Método utilizado	% Perovesquite	Condições de calcinação
P*+M+N-1.1	Convencional	19,20	800°C/4h
P*+M+N-2.2		34,38	870°C/10h
P*+M+N-3.3		8,79	900°C/16h
PMN-17	Columbite	98,9	750°C/4h
PMN-72		100	750°C/4h

Após sinterização, foram medidas as retracções lineares das amostras, pela variação do seu diâmetro, utilizando uma craveira.

As densidades das amostras sinterizadas foram determinadas pelo princípio de Arquimedes, utilizando uma balança analítica, Metler H 34 e mercúrio como líquido de referência e a partir da expressão da densidade geométrica, descrito na secção 6.9.

Os resultados relativos às características de sinterização (% de retracção linear e densidade) são apresentadas na secção III.2.

2.4. Medidas eléctricas

2.4.1. Preparação das amostras

As amostras sinterizadas foram desbastadas com lixas de SiC, até uma espessura compreendida entre 0,6 e 1 mm e as faces tornadas paralelas.

Sobre as amostras, envolvidas por plásticos com furos circulares de 5,4 mm ($\phi = 10$ mm) e 2,0 mm ($\phi = 6$ mm), foram depositados eléctrodos de ouro, em ambas as faces. A deposição foi efectuada com auxílio de um electrodepositador, Polaron Equipment Limited, S.E.M. Coating Unit, E5000, nas seguintes condições de trabalho:

- tensão 1,2 kV;
- vazio primário;

- gás : ar introduzido até uma intensidade de corrente superior a 7 mA;
- tempo de deposição de 5 minutos.

A resistência eléctrica dos eléctrodos após deposição foi medida com um multímetro de laboratório.

2.4.2. Medidas de capacidade e conductância

A medida de capacidade (C) e da condutância (G) das amostras em estudo foi efectuada por meio de uma ponte de impedâncias Hewlett-Packard, modelo HPLCZ-4277A. Foi utilizado um sistema criogénico de arrefecimento com gás de hélio, Air Product Displex e um controlador/programador de temperatura Scientific Instrument modelo 9650.

As medidas foram efectuadas a uma frequência de 10 e 100 kHz utilizando uma tensão fixa de 1V (fonte interna da ponte) e a uma velocidade de aquecimento de 1 Kmin^{-1} .

3. Síntese de óxido de chumbo a partir de acetato de chumbo

Pós ultrapuros de óxido de chumbo (II) amarelo na forma ortorrômbica podem ser obtidos a partir da precipitação de uma solução de acetato de chumbo em hidróxido de amónio num recipiente de poliestireno. São utilizados recipientes de poliestireno com a finalidade de evitar possíveis contaminações com sílica libertada pelos recipientes de vidro.

O sólido precipitado foi lavado a uma temperatura de 40°C de modo a eliminar completamente os vestígios de acetato ainda existentes. Após a sua nova sedimentação procedeu-se à remoção da quantidade de água resultante da suspensão. Esta operação foi repetida duas vezes.

Os pós preparados foram identificados por D.R.X. de pós, B.E.T. e M.E.V., o equipamento utilizado nestes dois últimos métodos de análise é descrito na secção 6. Foi possível, assim, a comparação entre compostos preparados e os compostos comerciais. Os resultados relativos às características físicas (tamanho do cristal, superfície específica, pureza do composto) são apresentadas na secção IV.1.

4. Síntese de óxido de nióbio hidratado

Uma preparação típica¹⁵³ consiste na fusão de 2 g ($7,524 \times 10^{-3}$ mol) de Nb_2O_5 em 25 g (0,4457 mol) de KOH, num bico de Bunsen, utilizando um cadinho de níquel destapado. Primeiro colocou-se o KOH que se deixou fundir completamente, adicionando-se depois, lentamente, o Nb_2O_5 . A solução formada, de cor branca, foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente. Com auxílio de pequenas porções de H_2O destilada (~10 ml) retirou-se o sólido formado do cadinho de níquel. Seguidamente, a solução aquosa obtida foi aquecida até à solubilização total do sólido. Filtrou-se a solução quente com ajuda de uma placa porosa para reter unicamente as partículas maiores e alguns resíduos provenientes do cadinho. Adicionou-se HCl (4 M) até se obter uma solução de pH=2, verificando-se, após a adição de algumas gotículas de HCl, a precipitação imediata de um composto branco, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Deixou-se sedimentar o precipitado durante ~15 horas, sendo este seguidamente centrifugado (devido ao reduzido tamanho das partículas do precipitado) e lavado repetidas vezes com H_2O .

A identificação do composto final foi idêntica à utilizada na caracterização descrita na secção 3. Neste caso utilizou-se também a espectroscopia I.V. para caracterização estrutural, e A.T.G. para determinação do número de águas de hidratação do composto. Os resultados relativos às características físicas (tamanho do cristal, superfície específica, pureza do composto) são apresentadas na secção IV.2.

5. Síntese de oxalatos de Nb(V)

Os cristais de oxotrioxalatonioato de amónio foram preparados segundo o método descrito por Muller *et al.*¹⁵⁶ e/ou segundo um novo método obtido por modificação do método descrito por Muller *et al.*. No primeiro método, solubilizou-se, a quente, 7,91g ($8,173 \times 10^{-3}$ mol) de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$ em 100 ml de uma solução aquosa de 20% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A1), preparada previamente. No segundo método fez-se reagir 3,7g ($8,173 \times 10^{-3}$ mol) de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ com 4,43g ($3,12 \times 10^{-2}$ mol) de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B1), isto é, n moles de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ com $6 \times n$ moles de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Porém, para se obter uma solução límpida houve necessidade de se adicionar 98,3 ml de $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com uma concentração de $3,1 \times 10^{-2}$ M.

A solução obtida (pH=3 e 2,2 na 1ª e 2ª experiência, respectivamente) foi deixada a arrefecer à temperatura ambiente obtendo-se cristais incolores que foram filtrados com ajuda de uma placa porosa e lavados várias vezes em álcool. Seguidamente procedeu-se à sua secagem colocando os cristais num excicador sobre P_2O_5 . O líquido

resultante do filtrado foi levado ao evaporador rotativo até se notarem novamente o aparecimento dos primeiros cristais e seguidamente foi deixado ao ar. Os resultados experimentais são dados pelas tabelas 83 e 84.

Tabela 83: Resultados experimentais da 1ª experiência do complexo de Nb-oxalato.

Amostras	Tempo de cristalização(dia)	Massa obtida (g)/ pH
A11	1*	2,76/ 3
A12	14*	2,69/ 3
A13	12*	3,07/ 3
A14	17*	0,45/ 3,1
A15	12*	0,58/ 3,1
A16	8	1,33/ 3,1
A17	4*	0,70/ -

* - Não foi levado ao evaporador rotativo.

Tabela 84: Resultados experimentais da 2ª experiência do complexo de Nb-oxalato.

Amostras	Tempo de cristalização(dia)	Massa obtida (g)/ pH
B21	21	3,55/ 2,2
B22	5*	0,75/ 2,2

* - Não foi levado ao evaporador rotativo.

A identificação do composto final foi idêntica à utilizada na caracterização descrita na secção 3. Porém neste caso para análise estrutural do composto utilizou-se o método de difracção de raios X do cristal único, uma breve análise deste método é feita na secção 6. Os resultados relativos às características de físicas são apresentadas no capítulo IV.

6. Técnicas de caracterização

Nesta secção pretende-se dar uma breve noção dos mais importantes métodos de caracterização utilizados bem como dos principais fundamentos teóricos que lhes estão associados.

6.1. Difracção de raios X num monocristal

A análise estrutural de um cristal único é baseada na difracção resultante da interacção da matéria com uma das seguintes radiações: raios X, neutrões ou electrões. Os raios X são dispersos pelos electrões dos átomos, os neutrões pelos núcleos e os electrões pelo campo eléctrico resultante da distribuição de carga numa molécula. Em geral, a teoria de difracção é idêntica para os três tipos de radiação¹⁶³.

6.1.1. Lei de Bragg

A interacção dos raios X com a matéria é um fenómeno complexo que pode compreender fenómenos de absorção, emissão e dispersão.

Segundo Bragg, o fenómeno de difracção (dispersão) é baseado na reflexão da radiação incidente pelos planos da rede cristalina. Cada reflexão é gerada por vários planos de rede pertencentes à mesma família¹⁶⁴. Os átomos responsáveis pela difracção estão localizados em planos paralelos igualmente espaçados. Estes planos cortam os eixos da célula em fracções: 1/1, 1/2, ..., 1/n.

Na figura 70 pode observar-se que as reflexões de Bragg são equivalentes às reflexões produzidas por um espelho, em que o ângulo incidente, θ , é igual ao ângulo de reflexão. Duas ondas só se encontram em fase se a diferença de percurso entre elas for igual a um número inteiro de comprimento de onda é dado pela expressão [39].

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad [39]$$

em que d_{hkl} , λ e θ representam respectivamente, o espaçamento existente entre os planos (hkl) adjacentes, o comprimento de onda da radiação incidente e o ângulo entre o feixe incidente e os planos da família hkl . Esta equação é conhecida pela lei de Bragg.

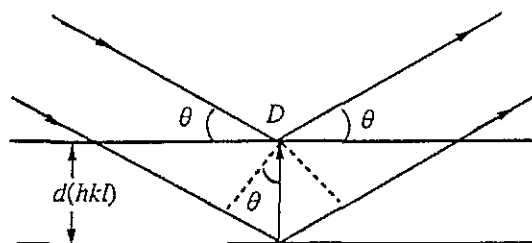


Figura 70: Reflexão dos raios X em dois planos de rede pertencentes à mesma família de índices. Figura adaptada da referência 165.

O feixe de radiação incidente ao penetrar num cristal origina a reflexão simultaneamente de reflexões de um grande número de planos de rede pertencentes a várias famílias. Contudo, as ondas difractadas que não satisfazem à equação [39] são destruídas por interferência. De acordo com a equação de Bragg, para uma mesma família de planos, podem ser observadas reflexões de primeira ordem ($n=1$), segunda ordem ($n=2$), etc. Se a ordem da reflexão for incluída na definição cristalográfica de d_{hkl} então a equação de Bragg transforma-se na expressão [40].

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \text{ sen } \theta \quad [40]$$

Esta permite a determinação dos parâmetros de rede da célula unitária (hkl).

6.1.2. Factor de estrutura

Neste ponto pretende-se abordar de um modo sucinto como é possível calcular teoricamente as intensidades dos raios difractados.

A intensidade observada numa dada reflexão hkl é o resultado da combinação da radiação dispersa numa dada direcção por todos os átomos da estrutura cristalina. Se se admitir que a nuvem electrónica de cada átomo tem uma simetria esférica e não se sobrepõe à dos átomos adjacentes, então a radiação difractada numa dada direcção por um cristal é obtida somando as ondas dispersas por cada átomo individualmente, tendo em conta as diferenças de fase¹⁶⁴. Contudo, a medição desse valor só necessita de ser efectuada para uma célula unitária, pois esta é uma fracção representativa da estrutura cristalina, dado que, as ondas dispersas por células unitárias adjacentes encontram-se em fase, desde que satisfeita a equação de Bragg. Tendo em conta todas as simplificações

mencionadas anteriormente, a equação que permite a determinação do factor de estrutura numa célula unitária constituída por N átomos é dada pela expressão [41].

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N g_j \exp(i\phi_j) \quad [41]$$

em que $F(hkl)$ representa o factor de estrutura. O ângulo ϕ_j representa a diferença de fase de uma onda dispersa na direcção hkl por um átomo localizado numa célula unitária na posição x_j, y_j e z_j (x_j, y_j e z_j são as coordenadas fraccionárias do átomo j) relativamente a uma onda dispersa na mesma direcção por um átomo situado na origem e é dado pela equação [42].

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad [42]$$

onde (xyz) são os parâmetros de coordenação dos átomos e (hkl) a escala de reflexão (ou índices de Miller). Este ângulo representa a diferença de fase de uma onda dispersa na direcção hkl por um átomo localizado numa célula unitária na posição x_j, y_j e z_j (x_j, y_j e z_j são as coordenadas fraccionárias do átomo j) relativamente a uma onda dispersa na mesma direcção por um átomo situado na origem¹⁶⁴.

O termo g_j representa a influência das vibrações térmicas de um átomo na radiação por ele dispersa e pode ser descrita pela equação [43].

$$g_j = f_j \exp\left[-B_j (\sin\theta/\lambda)^2\right] \quad [43]$$

o termo B_j é o factor de temperatura isotrópico do átomo j e f_j representa a amplitude das ondas dispersas por cada átomo individualmente, sendo designado como factor de dispersão atómica. Este factor depende da natureza do átomo, da direcção de dispersão, do comprimento de onda da radiação usada e do movimento térmico dos átomos.

Substituindo as expressões [42] e [43] na equação [41] obtém-se a equação [44].

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp\left[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \times \exp\left[-B_j (\sin\theta/\lambda)^2\right] \quad [44]$$

sendo N o número de átomos da célula unitária.

A medida da intensidade de cada reflexão hkl é proporcional ao quadrado do factor de estrutura definido pela equação [41] e que se traduz matematicamente na equação [45].

$$I(hkl) = K \times |F(hkl)|^2 \times (Lp) \times (Abs) \times (Ext) \quad [45]$$

em que K é um factor escalar proporcional ao número de células no cristal; Abs é o factor que corrige a absorção da radiação X pelo cristal; Ext é o factor que corrige a extinção da radiação X pelo cristal; Lp é um factor geométrico. Este factor, conhecido por *Factor de polarização de Lorentz*, resulta da combinação de dois factores: o *factor de Lorentz (L)* que permite a correcção da influência da geometria de leitura nas intensidades; e o *factor de polarização (p)* que permite a correcção da influência da polarização dos feixes incidentes e difractados na geometria de leitura¹⁶⁵;

O conjunto de equações apresentadas neste ponto é a base da análise estrutural por difracção de raios X.

6.1.3. Registo dos dados

O difractómetro de cristal único é um instrumento que, devido à sua elevada precisão, é utilizado na recolha de dados de difracção de compostos.

O difractómetro é constituído basicamente por uma fonte de raios X, um detector, um gonióstato e um computador.

A *fonte de raios X* utilizada é constituída por um gerador de alta voltagem e por uma ampola com um ânodo de molibdénio, cuja radiação monocromática, Mo-K α ($\lambda=0,71069$ Å), foi obtida com um cristal monocromador de grafite.

O *detector* usado é de cintilação. Neste, por excitação de um material fluorescente, os raios X produzem um feixe de luz visível que é medido com um fototubo¹⁶³. O detector move-se apenas no plano equatorial e, de acordo com a lei de Bragg, forma um ângulo 2θ com o feixe incidente.

O *goniómetro* orienta o cristal de modo a que os raios X difractados possam ser interceptados pelo detector. O tipo de difractómetro de quatro círculos utilizado, possui um goniómetro k , cujos quatro círculos estão dispostos de acordo com uma geometria k (w, k, ϕ e 2θ), figura 71.

Os eixos do difractómetro CAD-4 são representados num referencial cartesiano definido pelos vectores de base x, y e z e permitem o cálculo da matriz de orientação do cristal no difractómetro o que levará à determinação do posicionamento do cristal e detector, de modo a satisfazer a condição de difracção pretendida.

O computador encontra-se associado ao difractómetro o que permite o controlo dos movimentos do gonióstato e do cristal nas condições desejadas e o armazenamento dos dados de difracção.

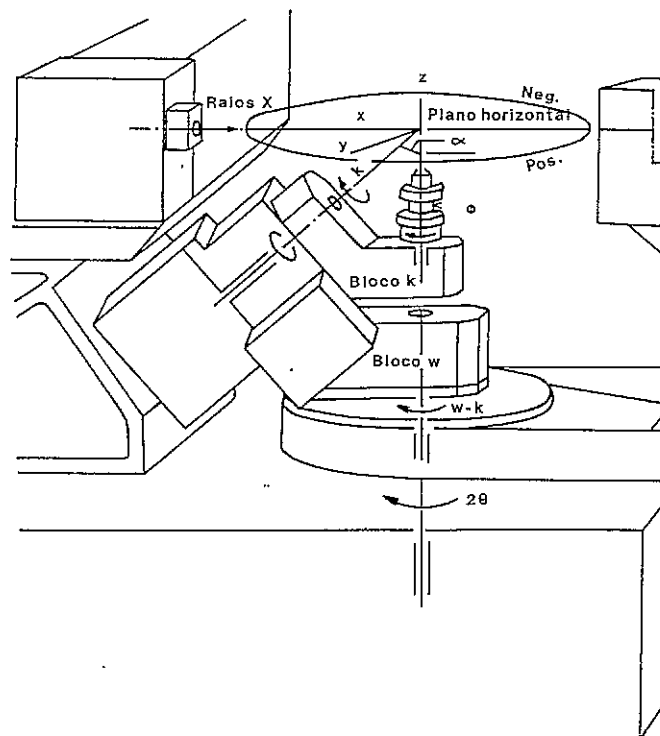


Figura 71: Esquema do goniómetro de geometria k do modelo CAD-4. Figura adaptada da referência 165.

Os dados cristalográficos dos compostos descritos na secção IV.4 foram obtidos num difractómetro de cristal único e num detector de área do sistema CAD-4 da Enraf-Nonius.

6.1.4. Escolha do cristal

A escolha do monocristal deve ser feita tendo em conta o seu aspecto (tamanho, forma). Assim, de uma maneira geral, foram eliminados todos os cristais que possuíam:

- *tamanhos de partículas*

- ◆ *demasiado pequenas*, originando um alargamento dos raios de reflexão,
- ◆ *demasiado grandes*, levando à extinção dos raios de reflexão, devido à oposição de fases (compostos agrupados com maclas);

- *orientações preferenciais*;

- *cortes nos cristais*, levando ao alargamento do perfil do difractograma proveniente da não observação;

e que permitam a *absorção* da radiação X pelo cristal ou a *difracção múltipla* de uma radiação.

6.1.5. Recolha e tratamento das intensidades das reflexões *hkl*

Basicamente, a estratégia utilizada para a recolha dos dados cristalográficos e tratamento das intensidades das reflexões *hkl* num cristal único pode ser sistematizada pelos seguintes passos:

1. Averiguar a qualidade do cristal através da análise do perfil de algumas reflexões encontradas, de acordo com os critérios mencionados anteriormente, secção 6.1.4. Caso estes não sejam satisfeitos é necessário seleccionar outro cristal e repetir todo o procedimento.
2. Após encontrar um número de reflexões satisfatório, obtidos a partir de uma recolha rápida de 25 reflexões para ângulos de 2θ elevados, proceder à determinação preliminar da matriz de orientação e dos valores iniciais dos parâmetros da célula unitária.
3. A partir da lista de reflexões obtida no passo 2 seleccionar um conjunto de reflexões intensas que abranjam as diferentes zonas medidas pelo difractómetro de quatro círculos. Após estas reflexões terem sido centradas, proceder ao refinamento por mínimos quadrados dos seus ângulos 2θ , obtendo-se os parâmetros para a célula unitária e para a matriz de orientação com mais precisão.
4. Se possível, transformar a célula unitária encontrada noutra com simetria mais elevada. Proceder à análise das ausências sistemáticas.
5. Seleccionar o modo de varrimento, a velocidade de varrimento através da análise cuidadosa do perfil de algumas reflexões, e o tempo máximo de leitura.
6. Seleccionar as reflexões para o controle de intensidade, a partir da selecção das reflexões mais intensas, e de orientação, escolhendo reflexões com valores de χ muito diferentes.
7. Definir o intervalo de valores do ângulo 2θ em que se irá efectuar a leitura das reflexões.
8. Inicializar a leitura dos dados.
9. Terminada a leitura de dados, efectuar a recolha dos dados e proceder ao tratamento das intensidades das reflexões *hkl* através da correção para os efeitos de Lorentz e polarização e da correcção empírica da absorção, caso seja necessária.

6.1.6. Resolução e refinamento de uma estrutura cristalina

O objectivo de uma análise estrutural é obter a distribuição da densidade electrónica da célula unitária a partir dos dados de difracção, ou seja, a partir das intensidades difractadas. A expressão [46] permite o cálculo da densidade electrónica e é obtida por aplicação de transformadas de Fourier, equação [44].

$$\rho(x, y, z) = \frac{|F(000)|}{V_c} + \frac{2}{V_c} \sum_{h \geq 0} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi(hkl)] \quad [46]$$

em que V_c é o volume da célula unitária, (x, y, z) as coordenadas da densidade electrónica num ponto qualquer da célula unitária, $\phi(hkl)$ o ângulo de fase e o termo $|F(000)|$ representa o número total electrões na célula unitária.

A determinação das posições dos átomos da célula unitária é possível de ser calculada se forem conhecidos os valores de $\phi(hkl)$ e do módulo do factor de estrutura $|F(hkl)|$ para cada reflexão hkl , admitindo que as posições dos átomos coincidem com o centro da sua densidade electrónica. Uma vez que os valores de $|F(hkl)|$ podem ser calculados directamente a partir das intensidades difractadas, é apenas necessário a determinação dos valores dos ângulos de fase para cada reflexão, $\phi(hkl)$ para a determinação da densidade electrónica.

O cálculo de fase, $\phi(hkl)$, em compostos de baixo peso molecular é efectuado por dois modos diferentes: método do átomo pesado e os métodos directos.

O método de Patterson¹⁶⁵, ou do átomo pesado, permite a resolução de estruturas contendo átomos pesados e um número considerável de átomos leves.

As coordenadas dos átomos pesados são obtidas através de uma síntese de Patterson sendo apenas necessário o conhecimento das intensidades difractadas, dado que a distância entre os átomos é proporcional às intensidades difractadas.

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V_c} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos[2\pi(hx + ky + lz)] \quad [47]$$

$P(u, v, w)$ é uma série de Fourier que tem como coeficientes os valores de $|F(hkl)|^2$ e $\phi(hkl)$ iguais a zero; (u, v, w) representam as coordenadas de um vector definido pelas coordenadas (x_i, y_i, z_i) e (x_j, y_j, z_j) dos átomos i e j da célula unitária.

Uma vez conhecidas as posições do átomo pesado, as posições atômicas dos restantes átomos da estrutura são determinadas por ciclos sucessivos de Fourier, equação [46], ou de sínteses de diferenças de Fourier.

Os métodos directos¹⁶⁵ fundamentam-se no facto de que as intensidades das reflexões contêm informação estrutural e de que a densidade electrónica num ponto da célula unitária nunca é nula. São utilizados quando todos os átomos da estrutura contribuem equitativamente para a dispersão. Segundo estes métodos, numa primeira aproximação, o mapa das densidades electrónicas com os valores $\phi(hkl)$, obtem-se estimando as fases das reflexões com base nas relações de probabilidade entre factores de estrutura normalizados.

Os modelos estruturais obtidos pelo método do átomo pesado ou por métodos directos representam sempre uma primeira aproximação da estrutura real do composto. As posições dos novos átomos são efectuadas a partir de sínteses sucessivas de Fourier ou de diferenças de Fourier.

Durante o refinamento de uma estrutura são refinadas as posições atômicas dos átomos não de hidrogénio, os factores de temperatura dos átomos e um factor de escala global. Na fase inicial do refinamento os parâmetros de agitação térmica dos *átomos não de hidrogénio* consideram-se que as vibrações térmicas são descritas por elipsóides esféricas (refinamento isotrópico). Porém, nas fases finais de refinamento são substituídos por outros que descrevem de uma forma mais aproximada, as vibrações térmicas dos átomos, os elipsóides anisotrópicos (refinamento anisotrópico). O factor de temperatura é dado pela expressão [48].

$$T = \exp \left[-2\pi \sum_i \sum_j a_i^* a_j^* U_{ij} h_i h_j \right] \text{ com } B_{\text{eq}} = 8\pi^2 \bar{u}^2, \quad \bar{u}^2 = (u_1^2 u_2^2 u_3^2)^{1/3} \quad [48]$$

As posições dos *átomos de hidrogénio* são refinadas geralmente com factores de temperatura isotrópicos quando são localizadas a partir de mapas de diferenças de Fourier. Quando estes mapas não as revelam são introduzidos no refinamento em posições calculadas para uma geometria idealizada.

O método dos mínimos quadrados é o método geralmente usado no refinamento das estruturas, desde que o número de parâmetros a refinar seja superior ao número de reflexões observadas. Nos últimos ciclos de refinamento, os parâmetros estruturais devem ser refinados até à convergência, sendo assim mínima a quantidade dada pela equação [49].

$$\sum_{hkl} w (k|F_o| - |F_c|)^2 \quad [49]$$

onde F_o e F_c são respectivamente os factores de estrutura observados e calculados; $k = \sum_{hkl} |F_c| / \sum_{hkl} |F_o|$ é um factor de escala apropriado para a correcção de F_o ; w é o factor ponderal atribuido à reflexão observada F_o .

A precisão da estrutura modelo depende da minimização da expressão [49]. A convergência efectuada no refinamento e que permite a aferição da qualidade da estrutura obtida pode ser verificada através dos factores de concordância R e R_w dada pelas equações [50] e [51], respectivamente.

$$R = \frac{\sum_{hkl} w |k|F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} k|F_o|} \quad [50]$$

$$R_w = \left[\frac{\sum_{hkl} w (k|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_{hkl} w k^2 F_o^2} \right]^{1/2} \quad [51]$$

O equipamento utilizado e todos os cálculos computacionais foram efectuados num computador Alliant VFX/80 do laboratório do CNRS de Toulouse.

6.2. Difracção de raios X de pós

A análise estrutural de pós é, do mesmo modo que na difracção de um cristal único, baseada na difracção, que resulta da matéria na forma das seguintes radiações: raios X, neutrões e electrões.

6.2.1. Registo dos dados

As intensidade dos picos foram registados sobre dois difractómetros automáticos Seifert MZ6. Estes dois aparelhos, “ θ/θ ” (figura 72) e “ $\theta/2\theta$ ” (figura 73), diferem na sua geometria e no trajecto dos raios X.

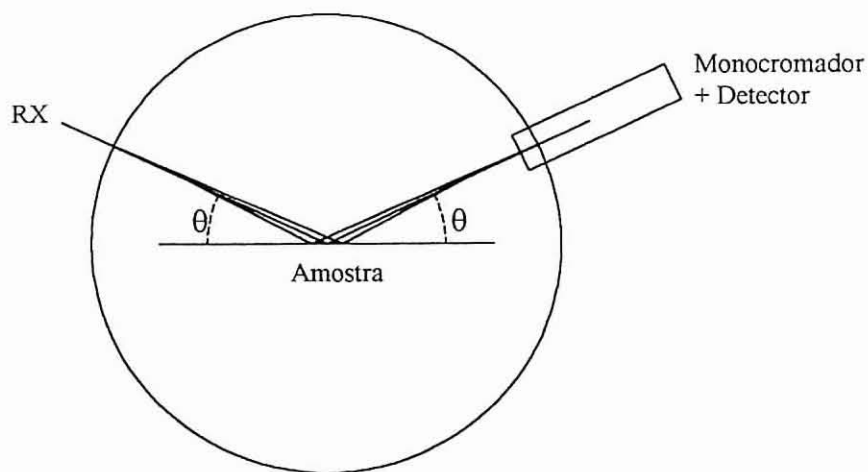


Figura 72: Esquema do princípio do difractómetro “ θ/θ ”.

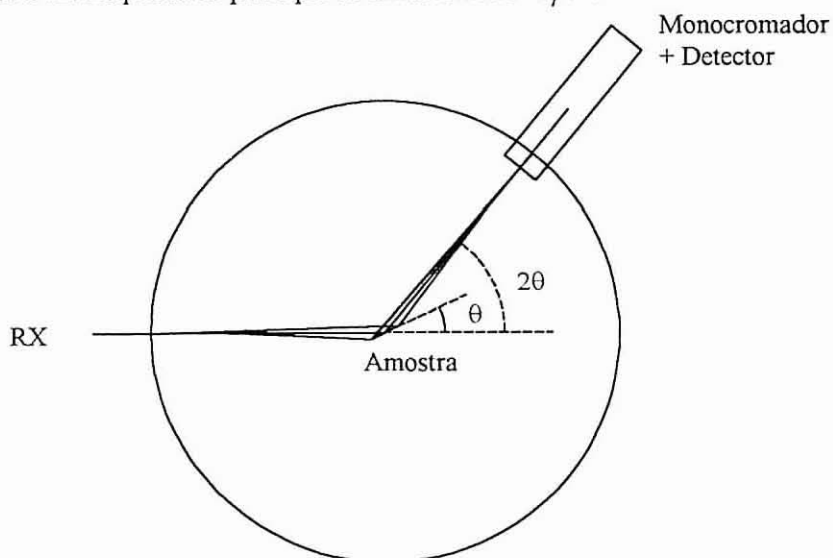


Figura 73: Esquema do princípio do difractómetro “ $\theta/2\theta$ ”.

O difractómetro é constituído basicamente por uma fonte de raios X, um detector e um computador.

A fonte de raios X utilizada é constituída por um gerador de alta voltagem e por uma ampola com um ânodo de cobre, cuja radiação monocromática Cu-K α ($\lambda=0,71069$ Å), foi obtida com um cristal monocromador de grafite (no difractómetro “ θ/θ ”) e de níquel (no difractómetro “ $\theta/2\theta$ ”).

O detector de pós possui um princípio de funcionamento semelhante ao do cristal único. No detector “ θ/θ ” (figura 72) a fonte de raios X tem um movimento de rotação θ e o detector de cintilação encontra-se também animado de um movimento de rotação θ , mas em sentido inverso. A amostra permanece no plano horizontal durante toda a medida. Em contrapartida, no detector “ $\theta/2\theta$ ” é a amostra e o detector de cintilação que possuem um movimento de rotação no mesmo sentido de θ e 2θ , respectivamente.

O computador (IBM/PS2) encontra-se associado ao difractómetro comandando todas as suas operações e permite o tratamento dos resultados dos picos do espectro e sua comparação com os espectros obtidos numa base de dados (JCPDS¹⁴⁴ na CD-ROM do computador).

6.2.2. Preparação da amostra

Na preparação da amostra a utilizar deve-se ter em conta o seu aspecto (tamanho e forma). Duma maneira geral, foram utilizadas amostras constituídas por esferas com 0,05 a 0,3 mm de diâmetro. A colocação do pó no porta amostras foi feito de maneira a não serem criadas orientações preferenciais, o que poderia falsear os resultados obtidos. Os porta amostras utilizados foram escolhidos de modo a não apresentarem nenhum ruído de fundo, que poderia provocar:

- i. a difusão da amostra e dos materiais que a circundam;
- ii. a fluorescência de raios X;
- iii. a efeitos de Compton, efeito que é devido à existência de ondas acústicas e ópticas;
- iv. a termos difusionais.

6.2.3. Determinação e tratamento das intensidades das reflexões *hkl*

A estratégia utilizada para a obtenção de reflexões que permitam a determinação de resultados exploráveis depende unicamente da qualidade da própria amostra (morfologia e quantidade de pó), das condições de preparação da amostra (mencionadas na secção 6.2.2.) e das condições de medida (fendas de divergência e tempos de pausa). Esta pode ser sistematizada do seguinte modo:

1. Colocar na cabeça do difractómetro o porta amostras que contém a amostra a ser estudada.
2. Seleccionar o modo de varrimento, a velocidade de varrimento e do tempo máximo de leitura de cada reflexão tendo em conta a qualidade do composto a analisar.
3. Definir o intervalo de valores do ângulo 2θ em que se irá efectuar a leitura das reflexões.
4. Iniciar a leitura dos dados.

O difractograma obtido é uma representação da intensidade dos raios X difractados que representa um mapa dos índices de Miller (hkl) em função de 2θ ou θ , dependendo do tipo de aparelho utilizado. Esta técnica de difracção fornece apenas uma representação média da estrutura do pó em análise, mas pode ser utilizada em análise qualitativa, permitindo a determinação da sua estrutura cristalina. Esta última análise é possível desde que sejam aplicados os métodos de resolução de estrutura mencionados posteriormente na secção 6.2.4. A análise destes difractogramas feita pelo método da "impressão digital"¹⁶⁴ (método de análise directa), baseia-se no facto de que cada substância origina o seu difractograma de raios-X característico. Esta técnica permite a identificação das amostras, por comparação dos dados dos difractogramas obtidos (d_{hkl}, I_{hkl}) com as tabelas publicadas na literatura¹⁴⁴. A quantificação das diferentes fases presentes na amostra pode também ser possível (geralmente com algumas dificuldades experimentais) por comparação das intensidades das linhas características de cada fase.

Os difractogramas dos compostos apresentados na secção III.1.1. e III.1.2.2. foram registados sobre o difractómetro Seifert θ - θ numa região entre 5-80°, e os compostos descritos na secção III.1.2.1., onde foi necessário uma análise mais precisa, foram registados num difractómetro Seifert θ - 2θ utilizando tempos de contagem variando de 19 a 37 segundos e com um passo de 0,01° em 2θ .

A medida da intensidade de uma reflexão hkl é determinada pelo somatório das contribuições de todas as reflexões de Bragg vizinhas da reflexão calculada e o ruído de fundo, expressão [52].

$$I(hkl)_{2\theta} = \sum \left\{ D_{2\theta} \times E_{2\theta} \times P_{2\theta} \times \left[m |F(hkl)|^2 \right] \right\} + BF_{2\theta} \quad [52]$$

em que

D são os termos correctivos dependendo unicamente do difractómetro,

E são os termos correctivos dependendo unicamente da amostra,

m é a multiplicidade de uma reflexão (hkl) em cada valor de θ ,

P é a função perfil da reflexão,

BF é o ruído de fundo,

F é o factor de estrutura, definido na secção 6.1.2.

O termo correctivo (D) que depende unicamente do difractómetro é função:

i. do zero do difractómetro,

- ii. da contaminação do feixe incidente que nos raios X pode dar origem às radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, figura 74, e que nos neutrões origina uma contaminação $\lambda/2$,
- iii. do termo de Lorentz de raios X e neutrões,
- iv. do termo de Polarização de raios X e neutrões magnéticos,
- v. da repartição de energia do feixe incidente $\delta\lambda$ (dá a resolução do difractograma),
- vi. da divergência do feixe incidente,
- vii. do alargamento do ângulo,
- viii. da variação do fluxo incidente com o tempo.

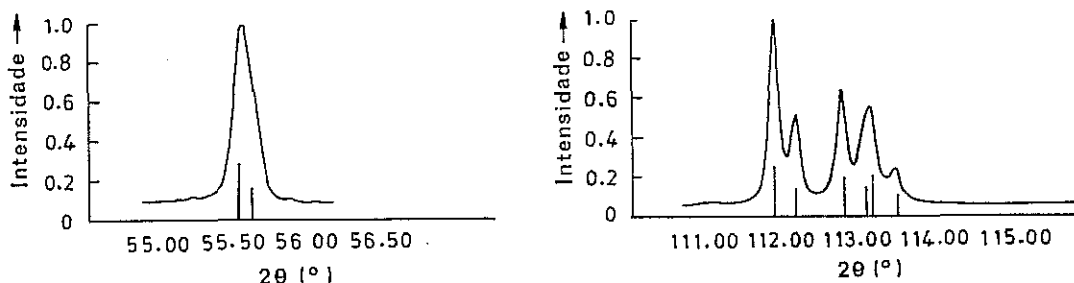


Figura 74: Exemplo de difractogramas contendo as radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$.

A *função perfil (P)* é dada por um termo matemático que permite a aproximação dos efeitos dos parâmetros instrumentais aos dos parâmetros da amostra dando origem a um perfil calculado muito próximo do experimental. O perfil seleccionado é aplicado a todas as fases constituintes da amostra. Geralmente, as expressões utilizadas para o definir possuem uma forma Gaussiana, de Lorentz ou são formadas por uma mistura destes dois perfis, e são função do ângulo de Bragg, 2θ .

Na prática verifica-se que a utilização de um perfil adequado permitirá a visualização e determinação das áreas de picos que inicialmente se encontravam encobertos, figura 75. Por exemplo um aumento de θ para o mesmo valor de λ (por exemplo, $Cu\alpha_1$ e $Cu\alpha_2$) leva a um aumento da energia e conseqüentemente a um alargamento dos picos. Teoricamente, este facto pode ser explicado a partir da aplicação directa da lei de Bragg, ou seja, aplicando derivadas a ambos os membros da equação [40] e substituindo $2d_{hkl} = \lambda/\text{sen}\theta$ obtém a expressão [53].

$$\frac{d\theta}{\text{tg}\theta} = \frac{d\lambda}{\lambda} \quad [53]$$

Onde se pode verificar, por que razão é fundamental a determinação de um perfil de variação em função do ângulo de Bragg adequado para o difractograma em análise, pois só assim é possível conseguir obter uma boa resolução do espectro.

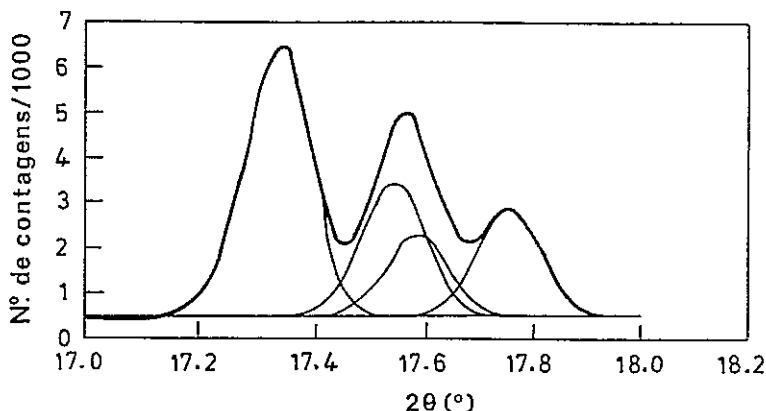


Figura 75 : Difractograma de uma amostra com picos encobertos.

Os principais problemas na aplicação deste método surgem quando no difractograma experimental se encontram presentes picos inseparáveis e/ou cristalites que não são esféricas.

6.2.4. Resolução e refinamento da estrutura

A resolução da estrutura da amostra é possível a partir da aplicação de dois métodos diferentes ou de ambos: método de Rietveld e/ou método de Pauley/ Parrish. No presente trabalho aplicou-se apenas o método de Rietveld.

O princípio data dos anos 1967-1969 em que Rietveld^{166,167} descrevia um método de refinamento por comparação dos difractogramas neutrônicos experimentais e calculados. Este baseava-se na simulação de um difractograma tendo em conta não só a intensidade dos picos de difracção de Bragg mas a intensidade total em cada ponto do diagrama. Posteriormente, o método foi refinado, introduzindo outros parâmetros relativos à amostra e às condições de medida, para melhor serem compreendidos os dados obtidos por difracção de raio X.

O programa utilizado DBW (3.2S versão 8804a) é uma versão melhorada do programa original feito por Wiles *et al.*¹⁶⁸ O princípio, baseado no método de Rietveld, consiste na comparação do difractograma experimental com o difractograma calculado a

partir dos parâmetros cristalográficos e procura minimizar a sua diferença através do método dos mínimos quadrados dado pela função [54].

$$R = \sum w_i |Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc})| \quad [54]$$

onde $Y_i(\text{obs})$ e $Y_i(\text{calc})$ são respectivamente as intensidades observadas e calculadas no ponto i , e w_i é o factor ponderal no ponto i . O calculo do valor $Y_i(\text{calc})$ é efectudado a partir da expressão [55].

$$Y_i(\text{calc}) = Y_i(\text{dif}) + Y_i(\text{bf}) \quad [55]$$

em que $Y_i(\text{dif})$ e $Y_i(\text{bf})$ representam a intensidade difractada e a intensidade do ruído de fundo, respectivamente.

Para a aplicação deste método não é necessário um conhecimento preciso da célula, mas sim uma indexação de todo o espectro.

O processo de refinamento consiste em ajustar os diferentes valores dos parâmetros utilizados, procurando obter o melhor acordo entre os difractogramas experimentais e calculados. O factor que permite aferir a qualidade da estrutura obtida, informando-nos sobre a qualidade da simulação efectuada, é o factor de fiabilidade R_{wp} e é dado pela expressão [56].

$$R_{wp} = 100 \times \left\{ \frac{w_i [Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc})]^2}{w_i [Y_i(\text{obs})]^2} \right\}^{1/2} \quad [56]$$

Os parâmetros a aferir são de *ordem geométrica*, tais como:

- o factor de escala;
- o desvio do zero (de reflexão e posição);
- o ruído de fundo;
- a largura do perfil dos picos;
- os parâmetros de assimetria;
- os coeficientes de orientação preferencial;
- os coeficientes de transparência e de deslocamento da amostra;
- os parâmetros de rede;

ou de *ordem atômica* como

- as posições atômicas;
- a razão de ocupação;
- os factores de agitação térmica.

O equipamento utilizado e todos os cálculos computacionais foram efectuados num computador Alliant VFX/80 do laboratório do CNRS de Toulouse.

As condições experimentais de medida utilizada em todas as amostras são dadas na tabela 23.

Tabela 23: Condições de medidas utilizadas no difractómetro.

T (°C)	20		
Intervalo de medida (°)	5-25	25-50	50-80
Passo (°)	0,01	0,01	0,01
Duração do passo (s)	19	28	37

Nos diversos programas disponíveis sobre o computador Alliant VFX/80 do laboratório foi possível o estudo cristalográfico dos monocristais e dos espectros experimentais de pós obtidos. Entre eles citamos :

- **Lazy-Pulverx** que permite a partir dos parâmetros de rede e das posições atómicas simular o difractograma teórico¹⁴⁵.

- **Pulverx** permite o refinamento dos parâmetros de ordem geométrica e atómica experimentais por aplicação do método Rietveld¹⁴⁴.

- **Treor** que a partir dos dados experimentais (distância ou ângulo de Bragg) determina os parâmetros de rede e a indexação das reflexões observadas¹⁶⁹.

- **HKLGEM** possibilita o cálculo a partir dos parâmetros de rede de todas as reflexões sem nenhum critério de exclusão¹⁷⁰.

- **Celref** em que é utilizado refinamento dos parâmetros de rede a partir da indexação das reflexões experimentais¹⁷¹.

- **Ortep** permite o desenho das moléculas ou dos cristais¹⁶¹.

- **Shelxl-86, Shelxs-93** são programas que permitem a resolução e refinamento da estrutura do cristal, respectivamente^{159,160}.

- **Orffec** permite o cálculo das distâncias e dos ângulos a partir dos dados obtidos.

6.3. Ressonância Magnética Nuclear (R.M.N.)

O fenómeno de ressonância magnética nuclear (R.M.N.) foi descoberto em 1947 nos laboratórios de Felix Bloch, na Universidade de Stanford e de Edward M. Purcell, na Universidade de Harvard. Desde então a espectroscopia de R.M.N. de alta resolução tornou-se uma das técnicas mais poderosas na determinação da estrutura e dinâmica

moleculares em diversos campos da química de compostos líquidos ou em solução. Embora a importância da R.M.N. de sólidos fosse reconhecida desde o início, certas dificuldades experimentais na obtenção de espectros de R.M.N. de sólidos com resolução suficiente impediram, durante muito tempo, um desenvolvimento semelhante ao verificado com a R.M.N. do estado líquido. Contudo, avanços recentes permitiram o desenvolvimento de uma técnica que possibilita a análise detalhada da estrutura de uma vasta gama de materiais sólidos¹⁵⁰.

6.3.1. Estados de spin nuclear

O momento angular de spin nuclear é um vector de intensidade P dada pela expressão [57].

$$P = \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad [57]$$

onde I é o número quântico de spin nuclear e $\hbar = h/2\pi$ a constante de Planck reduzida. Porém, como o momento angular é uma propriedade vectorial para a sua descrição total, necessita da quantificação da sua direcção. Ao longo de uma direcção arbitrária, por exemplo z , a maior componente mensurável pode ser obtida através da expressão [58].

$$P_z = \hbar m_I \quad [58]$$

sendo P_z a componente do momento angular de spin nuclear e m_I o número quântico direccional. Segundo a mecânica quântica pode tomar os valores seguintes

$$m_I = I, I-1, 0, -I \quad [59]$$

Existem portanto $2I+1$ valores possíveis para m_I .

6.3.2. Interação de Zeeman

Na ausência de um campo magnético a energia de um núcleo livre é independente do número quântico magnético m_I ¹⁵⁰. Contudo, quando sujeito a um campo magnético B_0 aplicado ao longo da direcção z , um momento magnético nuclear, m , possui uma energia dita de Zeeman

$$E = -\mu \cdot B_0 = -\mu_z B_0 \quad [60]$$

O momento magnético nuclear, μ , é proporcional ao momento angular,

$$\mu = \gamma P \quad [61]$$

onde γ é a razão magnetogírica. Substituindo as expressões [58] e [61] em [60] obtém-se

$$E = -\gamma m_I B_0 \hbar \quad [62]$$

Há, portanto, $2I+1$ níveis de energia não degenerados.

6.3.3. Interações nucleares no estado sólido

O R.M.N. de ^{93}Nb de alta resolução foi utilizado no estudo dos sólidos. Este núcleo tem spin nuclear de $9/2$, e portanto duas interações anitrópicas assumem particular relevo, o desvio químico e a interação quadrupolar.

As interações nucleares anisotrópicas que têm interesse para o R.M.N. do estado sólido são as seguintes:

- ♦ interação de Zeeman (\hat{H}_Z) do momento magnético do núcleo com o campo magnético;
- ♦ interações dipolares magnéticas directas dipolo-dipolo (\hat{H}_D) entre os diferentes spins (homonuclear e heteronuclear);
- ♦ interações indirectas de acoplamento entre os momentos dos electrões (homonuclear e heteronuclear), (\hat{H}_{SC});
- ♦ interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente do campo eléctrico na posição do núcleo (\hat{H}_Q); esta interação só é observável para spin nuclear superior a $1/2$;
- ♦ interação de protecção magnética nuclear (desvio químico para não metais e desvio de Knight para metais), (\hat{H}_{CS}).

O Hamiltoniano geral que descreve as interações de um núcleo de spin I no estado sólido (não metais) é dado pela soma de,

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_D + \hat{H}_{SC} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{CS} \quad [63]$$

As principais diferenças verificadas entre os espectros de R.M.N. de um sólido e de um líquido são dadas pelos valores dos termos hamiltonianos:

- num líquido os termos \hat{H}_D e \hat{H}_Q são nulos e os termos \hat{H}_{CS} e \hat{H}_{SC} representam uma média das interacções;
- num sólido o termo \hat{H}_{SC} é quase nulo perante os outros termos o que não se verifica na R.M.N. do líquido.

Com os aparelhos actuais trabalhando em campo forte, o termo de Zeeman, \hat{H}_{SC} , é, em geral, predominante e os outros termos são tratados como perturbações.

6.3.4. Rotação segundo o ângulo mágico (M.A.S.)

A anisotropia do desvio químico e as interacções dipolar e quadrupolar de primeira ordem dependem do factor geométrico $(3 \cos^2 \theta - 1)$ que é nulo para $\theta = 54,74^\circ$, ou quando θ varre toda a gama de ângulos de forma a que o valor médio no tempo de $\cos^2 \theta$ seja $1/3$, como acontece no caso de soluções líquidas e gases. Para sólidos, e no caso da interacção dipolar, se se puser a amostra em rotação em torno do ângulo mágico, figura 76, a média temporal de θ para todos os vectores internucleares r_{ij} dá origem a um valor $\theta = 54,74^\circ$ e os campos locais desaparecem. A frequência de rotação deve ser comparável à largura do espectro obtido sem MAS. Se se rodarem as amostras a baixa frequência obtém-se um espectro em que o pico isotrópico está rodeado por séries de bandas laterais de rotação, separadas do pico central por um múltiplo inteiro da frequência de rotação, cujas intensidades reflectem, aproximadamente, o perfil da interacção anisotrópica.

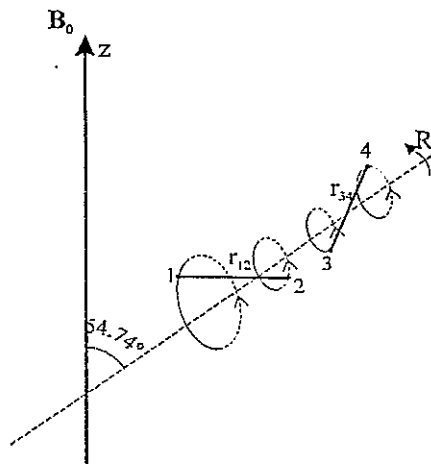


Figura 76: Rotação segundo o ângulo mágico: $\langle \theta_{12} \rangle = \langle \theta_{34} \rangle = 54,74^\circ$. Figura adaptada da referência 172.

6.3.5. Experiência típica de R.M.N.

Uma experiência típica de R.M.N. baseia-se no comportamento do momento magnético de certos núcleos (núcleos com $I > 0$) sob a acção de um campo magnético externo, constante ou alternado, no campo local criado pelos núcleos circundantes e pela distribuição da carga electrónica à volta do núcleo. Estes núcleos podem ser assemelhados a pequenas barras magnéticas que se alinham quando colocadas num campo magnético. Fundamentalmente, uma experiência deste tipo pode ser dividida em três passos:

- i. A preparação do sistema sob a influência de um campo magnético externo constante B_0 ;
- ii. A criação de uma perturbação definitiva do sistema através de uma irradiação contínua ou pulsada por um campo magnético oscilante B_1 ;
- iii. Detecção da resposta criada pelo sistema depois da perturbação, e registo do espectro.

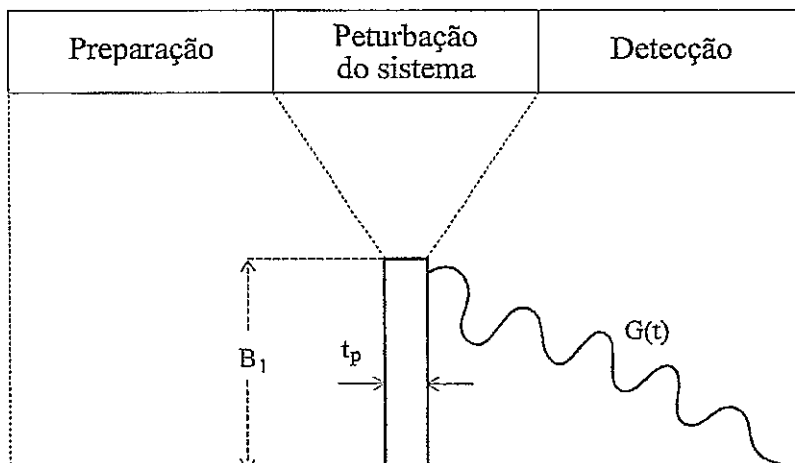


Figura 77: Diferentes passos numa experiência de R.M.N. Figura adaptada da referência 150.

No *primeiro passo* da experiência obtém-se uma magnetização de equilíbrio M_0 a partir do alinhamento de uma fracção de momentos nucleares a precessar em torno da direcção de B_0 (figura 78). M_0 é apenas uma pequena fracção do valor máximo possível, dado que, mesmo para os campos magnéticos mais elevados ($B_0 < 15T$), a energia de Zeeman, ou seja, a energia de um momento magnético nuclear num campo magnético externo B_0 é menor que a energia térmica kT (k - constante de Boltzmann, T - temperatura do banho térmico envolvente, ou, temperatura da rede). Actualmente, a possibilidade de utilizar diferentes técnicas de R.M.N. com transformadas de Fourier e de pulsos, permite

o registo de um espectro de uma maneira muito mais eficiente, permitindo a resolução do problema anterior.

A principal diferença existente entre a espectroscopia R.M.N. e todas as outras formas de espectroscopia, reside no facto de a separação dos níveis de energia dependerem do campo magnético aplicado.

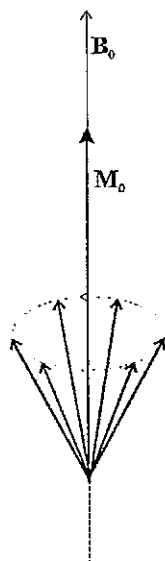


Figura 78: Magnetização de equilíbrio M_0 . Figura adaptada da referência 150.

No *segundo passo* da experiência, é criada uma perturbação a partir da aplicação de uma série de pequenos impulsos de radiofrequências separados por intervalos de tempo pequenos e iguais.

No *terceiro passo* a resposta no domínio do tempo, dada pelo sistema a seguir a cada pulso, é registada e guardada no computador. A transformada de Fourier do sinal acumulado no domínio tempo fornece o espectro de R.M.N. no domínio das frequências (figura 79) com uma razão sinal/ruído normalmente melhorado significativamente, em comparação com o espectro obtido com o mesmo tempo de medida pelo método convencional de onda contínua.

É de notar que decaimentos curtos dão origem a sinais mais largos que decaimentos mais longos.

O aparelho utilizado é um espectrómetro BRUKER MSL-400P com um campo $B_0=9,4T$ (400 MHz). Os estudos foram realizados com amostras estáticas e em rotação segundo o ângulo mágico. A referência utilizada para o ^{93}Nb foi a ressonância do Nb_2O_5 sólido.

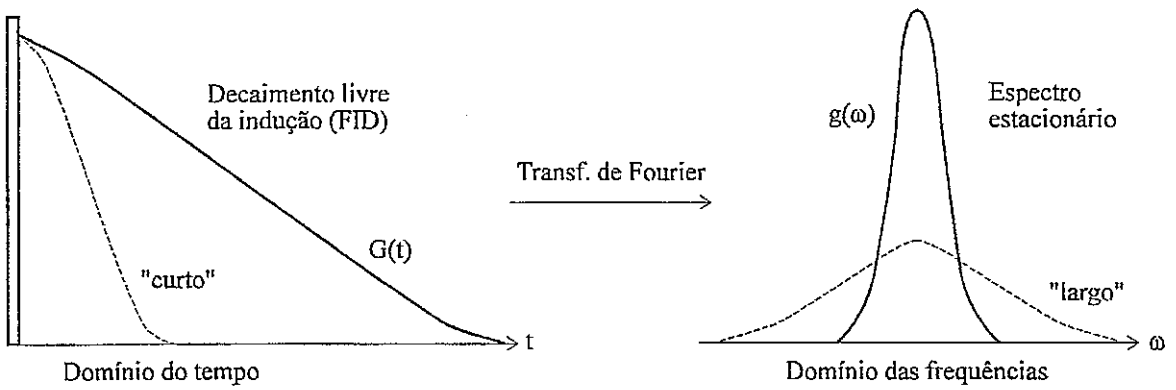


Figura 79: Aplicação de transformadas de Fourier num espectro de R.M.N. Figura adaptada da referência 150.

6.4. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (I.V.) é um método importante de caracterização estrutural pois dá informação sobre as ordens de longa e curta distância existentes na molécula. Esta radiação permite transições, numa molécula, entre os níveis de energia rotacional e vibracional numa elevada gama de estados electrónicos.

Uma onda electromagnética (O.E.M.) é composta por oscilações sinusoidais perpendiculares nos campos magnéticos e eléctricos. Ambos os campos de um plano polarizado O.E.M. podem ser representados por

$$A = A_0 \text{sen}(2\pi\nu t + 2\pi kx) \quad [64]$$

onde A_0 é a amplitude, ν é a frequência em unidade de hertz, t é o tempo em segundos, $k = 1/\lambda$ é o número de onda e x é a posição. k e x , e ν e t são variáveis conjugadas, isto é, são governadas pelo princípio de incerteza de Heisenberg. A equação [64] mostra que o espectro pode ser registado em qualquer domínio definido por uma das quatro variáveis k , x , ν e t que são variáveis conjugadas totalmente equivalentes. O que sugere que a informação contida num espectro de frequência, $F(\nu)$, deve ser obtido a partir da medição da intensidade, $f(t)$, no domínio tempo. Semelhantes medidas são obtidas na intensidade espectral, $g(x)$, como função da posição x , em vez de $G(k)$.

Num espectrómetro de espectrometria de infravermelho com transformadas de Fourier (F.T.I.R.) a única parte variável é a posição, x , do movimento do espelho que constitui a parte final do interferómetro (figura 80). Portanto o espectro, $g(x)$, é registado como uma função da variável de posição x . As transformadas de Fourier de $g(x)$ dão origem ao espectro mais convencional de infravermelho, $G(k)$, como função do número

de onda, k . Porém, a medição $g(x)$ necessita uma determinação precisa da posição. O papel do laser He-Ne, construído no instrumento de F.T.I.R., é determinar o valor de x dentro da precisão desejada.

O interferómetro de Michelson é constituído por três componentes: feixe de difracção, o espelho fixo e o móvel.

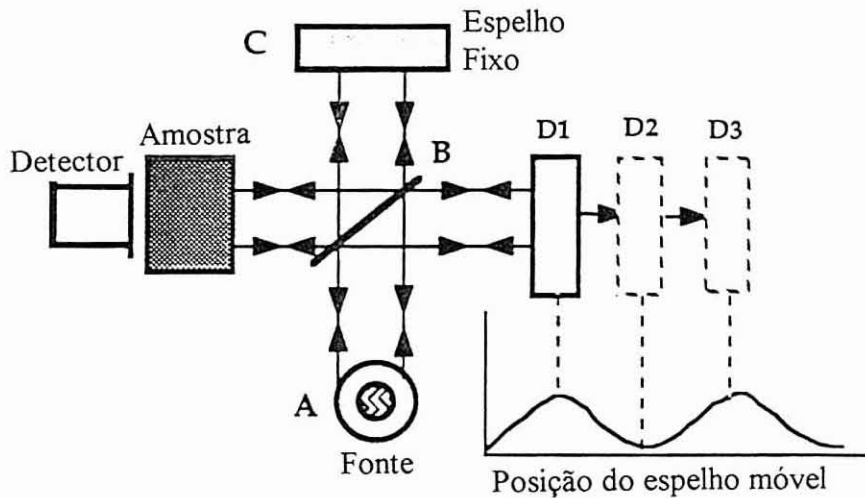


Figura 80: Interferómetro de Michelson. Figura adaptada da referência 173.

A radiação obtida a partir da banda incidente da fonte de infravermelho, A, é directamente enviada para o interferómetro que choca no feixe de difracção, B. O feixe de difracção é constituído por um fino filme de germânio que permite a transmissão de aproximadamente 50% da luz, através do filme direccionada para o espelho fixo, C. O restante da luz é reflectida e dirigida para o conjunto de espelhos móveis, D. Como os dois feixes são reflectidos fora da superfície dos dois espelhos, eles recombinam-se no feixe de difracção onde ocorre a interferência construtiva e destrutiva, dependendo da posição do espelho móvel relativamente ao espelho fixo. Antes de atingir o detector, o feixe resultante passa através da amostra, onde é feita uma absorção selectiva. Porém, as absorções mostram lacunas na distribuição da frequência mas aplicando as transformadas de Fourier obtem-se o espectro de absorção. O interferómetro pode ser visto como um meio de descodificação de frequências numa forma que possa ser observada pelo detector. A maior vantagem do F.T.I.R. relativamente a um espectrómetro convencional é a velocidade de aquisição e o melhoramento do sinal de ruído.

As amostras foram diluídas em KBr numa proporção de 1:100 e seguidamente prensadas. As pastilhas obtidas foram utilizadas na obtenção dos espectros. Estes foram registados entre uma gama de $4000-400\text{ cm}^{-1}$ num espectrofotómetro do tipo PERKIN

ELMER 683 e MATTSON POLARIS (com transformadas de Fourier), com auxílio de um computador IBM PS/2 que permite um posterior tratamento dos resultados obtidos.

6.5. Microscopia Electrónica de Varrimento (M.E.V.)

O princípio básico de funcionamento do M.E.V. baseia-se no varrimento da superfície da amostra por um feixe electrónico finamente focado, onde simultaneamente as radiações emitidas em cada ponto, vão ser colectadas por detectores (figura 81) adequados a cada tipo de radiação, e que se encontram colocados na vizinhança da amostra. Estas dão origem a um sinal eléctrico que vai permitir a construção da imagem, ponto por ponto, através da modulação do brilho em cada ponto pelo sinal emitido pela amostra, ou seja, a resolução do M.E.V. e E.M.P.A. (microanálise de probabilidade electrónica E.D.S.) é determinada pelo tamanho do spot, à saída, através de vários mecanismos de formação de contraste.

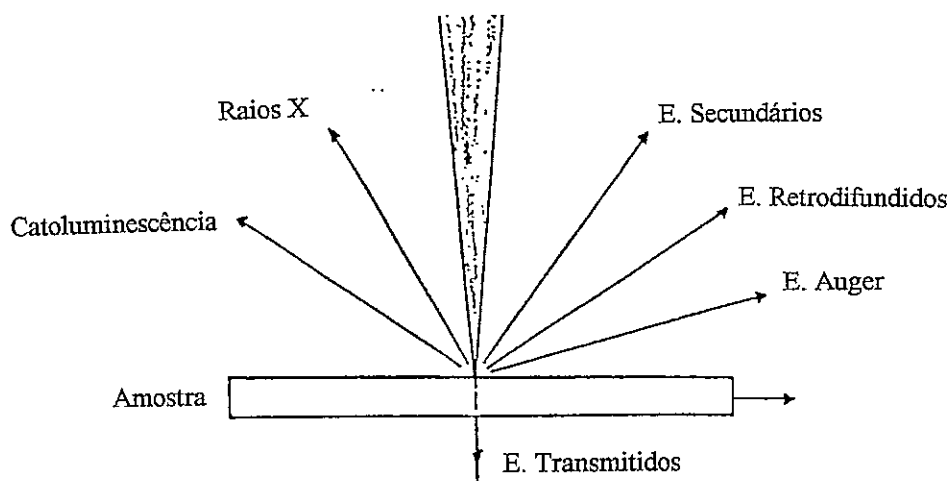


Figura 81 : Radiações emitidas pela amostra. Figura adaptada da referência 174.

As observações por microscopia electrónica por varrimento foram efectuadas num aparelho JEOL JSM-35C, do C.E.M.U.P., Porto, e HITACHI S-4100, do Dep.^{to} de Eng.^a Cerâmica e do Vidro, Aveiro, com a voltagem e ampliação indicadas na parte inferior das respectivas microfotografias.

As análises qualitativas foram realizadas no microscópio electrónico de varrimento HITACHI S-4100 ao qual se encontra acoplado um espectrómetro de dispersão de energias (E.D.S.). O microscópio possui ainda um sistema de aquisição directa de dados que permite o registo dos espectros de raios X ou a sua visualização num terminal de vídeo.

6.6. B.E.T.

A determinação da superfície específica da amostra foi efectuada de acordo com o método volumétrico de adsorção de gases mais conhecido por B.E.T. (iniciais dos seus criadores)¹⁷⁵.

Na determinação do valor da superfície específica a partir do B.E.T. é utilizado N₂ líquido como adsorvido. O equipamento utilizado foi um Quantasorb Surface Area Analyzer no departamento de Cerâmica da Universidade de Aveiro.

6.7. Análises térmicas

Análise Termogravimétrica (A.T.G.)

A termogravimetria, ou análise termogravimétrica (A.T.G.)¹⁷⁷, é uma técnica através da qual a variação de massa (devido à decomposição ou oxidação) de uma substância, num ambiente aquecido ou arrefecido, a uma velocidade controlada, é medida e registada em função do tempo ou da temperatura. Para este trabalho utilizou-se A.T.G. unicamente para detecção e determinação da desidroxilação nos diversos compostos. O estudo da perda de massa foi seguida durante toda a subida de temperatura a uma velocidade de 5°C/min até 850°C. Esta variação foi efectuada numa termobalança Mettler M3 acoplada a um processador Mettler TC10A.

Análise Térmica Diferencial (A.T.D.)

A Análise Térmica Diferencial (A.T.D.)¹⁷⁷ é uma técnica que consiste no aquecimento, a velocidade constante, de uma amostra, juntamente com uma substância inerte (neste caso de alumina Al₂O₃), onde é feito o registo das diferenças de temperatura entre o padrão inerte e a amostra em estudo. As variações de temperatura impostas à amostra, provocam variações físico-químicas, acompanhadas de transformações endo ou exotérmicas permitindo identificar as temperaturas a que as reacções ocorrem.

As análises foram realizadas num equipamento de análises térmicas desenvolvido no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro. Utilizou-se Al₂O₃ calcinada a 1700°C, como material de referência, e uma velocidade de aquecimento de 5°C/min, até uma temperatura de 950°C.

6.8. Análise elementar

A determinação da quantidade de K e Nb existentes nos diferentes compostos moleculares preparados, foi conseguida pelo método de indução por plasma M.I.P., utilizando um espectrofotómetro de marca Jobin Yvon, JY70 plus, existente no laboratório de Central de Análises da Universidade de Aveiro.

6.9. Determinação das massas volúmicas

O valor da densidade em verde e/ou após sinterização é dado pela expressão da densidade geométrica:

$$d_{\text{geom}} = \frac{\text{peso da pastilha}}{\text{volume da pastilha}} = \frac{P}{\pi \times e \times (\phi/2)^2} \quad [65]$$

onde

- P é o peso da pastilha em verde e/ou sinterizada,
- e é a espessura da pastilha em verde e/ou sinterizada,
- ϕ é o diâmetro da pastilha em verde e/ou sinterizada.

O cálculo da densidade relativa é dado pela razão entre a densidade geométrica da pastilha e a densidade teórica, 8,13 g/cm³, equação [66].

$$\rho_{\text{geom}} = \frac{d_{\text{geom}}}{8,13} \quad [66]$$

O valor da densidade após sinterização pode também ser dado pela densidade por imersão em mercúrio. O cálculo destes valores foi efectuado com o auxílio de uma montagem experimental, apresentada na figura 82.

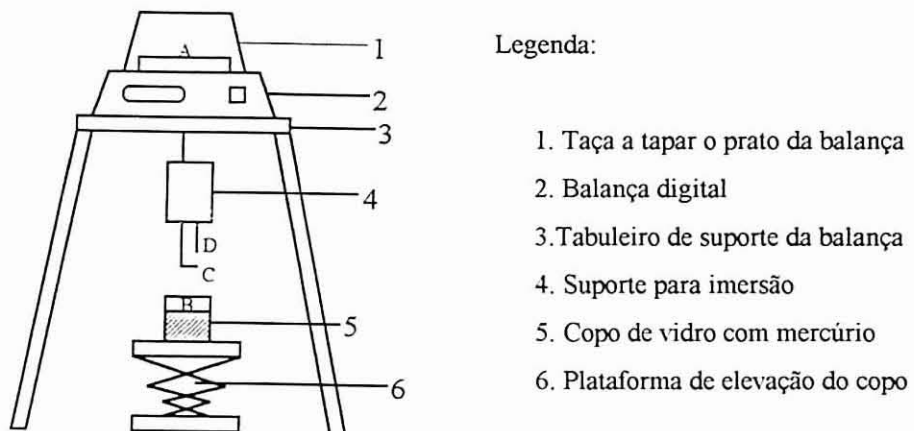


Figura 82 : Esquema da balança de mercúrio utilizada na medição de densidades.

Experimentalmente este método consiste nos seguintes passos:

1. Eleva-se o copo com mercúrio (com a sua superfície limpa) até que a superfície do mercúrio toque o espigão D. Deixa-se o valor pesado estabilizar e tara-se a balança. Levantando 1 coloca-se a amostra na superfície do mercúrio em A e obtém-se M_1 .
2. Baixa-se o copo e coloca-se a amostra na superfície do mercúrio em B. Sobe-se o copo novamente, até atingir D de modo a que a amostra fique imersa no mercúrio devido à pressão exercida por C. Deixa-se a balança estabilizar durante aproximadamente 30 minutos para eliminar a almofada de ar que rodeia a amostra e obtém-se M_2 .

A expressão que possibilita a determinação da densidade por imersão em mercúrio, d , é dada pela expressão [67].

$$d = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \times \rho_{\text{Hg}} \quad [67]$$

em que $\rho_{\text{Hg}} = 13,6 \text{ g/cm}^3$.

VI. CONCLUSÕES

1. Para se conseguir uma optimização das propriedades finais de cerâmicos do tipo PMN é necessário o conhecimento das reacções de formação do material, de forma a minimizar o efeito da presença de segundas fases e maximizar a reprodutibilidade das características finais do cerâmico.

1.1. Dos estudos de síntese da perovesquite complexa do tipo do PMN realizadas neste trabalho interessa salientar o seguinte:

(i) A síntese monofásica do composto de PMN não foi conseguida, com facilidade, nem usando o método convencional de mistura de óxidos nem pelo método da columbite, tendo sido, normalmente, obtida uma mistura de fases, do tipo da perovesquite e do pirocloro.

(ii) A formação da fase com estrutura do pirocloro, pelo método convencional de mistura de óxidos, está associada fundamentalmente a perdas de materiais na etapa de mistura e por volatilização de óxido de chumbo na etapa de calcinação, dando origem a compostos cuja estrutura, estudada pelo método de Rietveld, é semelhante à do $\text{Pb}_{1,83}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$. Porém, nas condições óptimas de operação (temperatura e tempo de calcinação de 870°C e 10 horas, respectivamente) verifica-se que a substituição de PbO comercial por PbO preparado quimicamente origina um aumento da razão perovesquite/pirocloro de cerca de 12,3%, denotando assim o efeito benéfico da utilização de precursores mais reactivos, mesmo quando utilizado o método clássico de mistura de óxidos.

(iii) A formação do material pelo método da columbite leva à obtenção de uma mistura de fases, constituída maioritariamente pela fase de perovesquite e uma pequena quantidade da fase do tipo do pirocloro. A eliminação total desta segunda fase é conseguida através da utilização de excessos de MgO. As condições óptimas que levaram à obtenção da fase de perovesquite pura

envolvem numa primeira fase a obtenção de columbite pura, e só posteriormente, a síntese de PMN.

1.2. As melhores condições de operação obtidas através do estudo são as seguintes:

(i) *Preparação de columbite pura*

- etapa de mistura e desagregação: utilização de um excesso 17% moles de MgO na mistura inicial, de óxidos mais reactivos (por exemplo, Nb_2O_5 preparado quimicamente) e de tamarização dos óxidos precursores e da mistura inicial num almofariz de ágata;
- etapa de calcinação: adopção de um patamar de aquecimento de 1100°C durante 2 horas, de 4 ciclos de aquecimento, de uma velocidade de aquecimento e arrefecimento de $2,2^\circ\text{C}/\text{min}$ e de uma atmosfera de oxigénio.

(ii) *Síntese de PMN*

- etapa de mistura e desagregação: utilização de óxidos mais reactivos (por exemplo, PbO preparado quimicamente) e de tamarização dos óxidos pré-reagidos e PbO e da mistura inicial num almofariz de ágata;
- na etapa de calcinação: adopção de um patamar de aquecimento de 750°C durante 4 horas e de uma velocidade de aquecimento e arrefecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.3. A sequência reaccional observada no aquecimento do sistema constituído por uma mistura de columbite e óxido de chumbo compreende a decomposição parcial de MgNb_2O_6 , a 330°C , que leva à formação de fases de pirocloro; a decomposição posterior dá origem à fase de perovesquite, a 580°C .

2. Os estudos das propriedades cristalográficas em compostos de PMN, preparados neste trabalho segundo o método convencional e da columbite, constituídos por estruturas do tipo pirocloro e perovesquite, permitiram as seguintes observações:

2.1. Existe uma grande diferença de densidade electrónica na malha da fase de pirocloro relativamente à de perovesquite, que foi verificada a partir do refinamento (estrutural) dos resultados de difracção de raios X.

2.2. As fases de perovskite e de pirocloro apresentam uma estrutura cúbica com parâmetro de rede 4,05 Å e 10,60 Å, respectivamente. A fase de pirocloro é constituída por dois tipos de poliedros de coordenação para os cátions Pb, dada por um octaedro regular, e Mg/Nb, dada por um "pseudo cubo" fortemente deformado.

2.3. A partir de espectros de R.M.N. de ^{93}Nb foi possível detectar a presença da fase de pirocloro nos compostos preparados e identificar os dois tipos de ambientes de Nb(V) existentes na perovskite, que poderão estar relacionados com a formação de zonas com e sem cachos de Nb(V).

3. Os estudos das propriedades dieléctricas de cerâmicos de PMN preparados segundo o método convencional e da columbite, confirmaram as propriedades ferroeléctricas relaxoras apresentadas por PMN. Em particular deve salientar-se as observações seguintes:

3.1. A presença, no cerâmico composto por cerca de 100% de perovskite, de uma transição de fase difusa.

3.2. A exibição, nesse mesmo material, de dispersão dieléctrica da permitividade e do factor de dissipação com a frequência de medida, dependente da temperatura, e apresentando um máximo de permitividade dieléctrica relativa de 16932 a -9°C .

3.3. A alteração do comportamento eléctrico com o aumento da percentagem de pirocloro, o qual origina aumento de características não ferroeléctricas degradando-se, assim, as propriedades dieléctricas de cerâmicos de PMN.

4. Os estudos relativos ao desenvolvimento de métodos de preparação de precursores moleculares permitem salientar o seguinte:

4.1. A reactividade elevada apresentada pelos compostos precursores preparados é evidenciada, através do efeito benéfico, que estes possuem quando utilizados na síntese de PMN.

4.2. A síntese e determinação das estruturas do complexo oxotrioxalatoniofato de amónio, $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e do composto de oxalato de amónio, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Referências Bibliográficas

1. "Introduction to Ceramics", W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, John Wiley and Son, London, 2ª Edição (1976).
2. T. R. ShROUT, S. L. Swartz, M. J. Haun, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 808 (1984).
3. M. P. Kassarjian, *M. S. Thesis*, Pennsylvania State University, University Park (1984).
4. M. Cantagrel, *L'Ind. Céram.*, **813**, 94 (1987).
5. I. Burn, *J. Mat. Sci.*, **17**, 1398 (1982).
6. I. Burn, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**, 501 (1971).
7. T. R. ShROUT, A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 704 (1987).
8. I. Burn, G. M. Maher., *J. Mat. Sci.*, **10**, 633 (1975).
9. Y. Sakabe, K. Minai, K. Wakino, *Jap. J. Appl. Phys.*, **20**, 147 (1981).
10. Y. Sakabe, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1338 (1987).
11. K. Okazaki, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 1946 (1988).
12. K. Furukawa, S. Fujiwara, N. Kikachi, O. Iizawa, H. Tanaka, *U.S. Patent* 4 216 102, 1980.
13. H. Ohuchi, J. Mitsuo, *Jap. Pat. Sho* 59 107959, 1984.
14. J. Sakabe, J. Hamaji, *U.S. Patent* 4 339544, 1982.
15. J. M. Wheeler, *U.S. Patent* 2 126 575, 1984.

16. J. M. Wheeler, D. A. Jackson, *U.S. Patent* 2 127 187 A, 1984.
17. H. D. Pack, A. E. Brown, *U.S. Patent* 4 550 088, 1985.
18. J. Isuta, *Jap. Pat. Sho* 59 203759, 1984.
19. M. Villegas, *Tese de Doutoramento*, Antonomous University, Madrid (1993).
20. "*Ceramic Material for Electronics*", M. Dekker, R. C. Buchanan, New York (1986).
21. G. Fisher, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 636 (1987).
22. I. N. Venevtsev, G. S. Zhdanov, *Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser.*, **21**, 277 (1957).
23. N. Mathan, E. Husson, G. Calvarin, A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, **26**, 1167 (1991).
24. P. Bonneau, E. Husson, A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, **24**, 201 (1989).
25. "*International Tables for X-ray Crystallography*", T. Hahn, Volume A Space-Group Symmetry, 2^a Ed., Theo Halin, International Union of Crystallography, O. Reidel Publishing Company.
26. "*Piezoelectric Ceramics*", B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Academic Press, New York (1971).
27. "*Structures, Properties and Preparation of Perovskite- Type Compounds*", F. S. Galasso, Pergamon Press, Oxford, 1^a Edição (1969).
28. T. R. Shrout, U. Kumar, M. Megherhi, N. Yang, S. J. Jang, *Ferroelectrics*, **97**, 263 (1989).
29. V. A. Bokov, I. E. Myl'nikova, *Sov. Phys.-Solid State*, **3**, 613 (1961).
30. L. E. Cross, S. J. Jang, R. E. Newnham, *Ferroelectrics*, **23**, 187 (1980).
31. S. Noruma, K. Uchino, *Ferroelectrics*, **41**, 117 (1982).

32. G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, S. N. Popov, *Sov. Phys.-Solid State*, **2**, 2584 (1961).
33. R. E. Newnham, *J. Jap. Ceram. Soc.*, **99**, 829 (1991).
34. M. Lejeune, J. P. Boilot, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 493 (1985).
35. C. E. Wheeler, B. G. Pazol, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 117 (1991).
36. S. J. Jang, L. E. Cross, K. Uchino, S. Nomura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 209 (1981).
37. Y. Nakajima, T. Hayashi, I. Hayashi, K. Uchino, *Japan J. Appl. Phys.*, **24**, 235 (1985).
38. S. M. Gupta, A. R. Kulkarni, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 1295 (1993).
39. L. F. Francis, Y. Oh, D. A. Payne, *J. Mat. Sci.*, **25**, 5007 (1990).
40. P. Bonneau, E. Husson, A. Morell, *Euro-Ceramics*, vol **2**, 345 (1991).
41. E. Husson, L. Abello, A. Morell, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 539 (1990).
42. A. Verbaere, Y. Piffard, Z. G. Yé, E. Husson, *Mat. Res. Bull.*, **27**, 1227 (1992).
43. A. W. Hewat, *J. Phys. C. Solid State Phys.*, **6**, 2559 (1973).
44. G. Burns, F. H. Dacol, *Solid State Commun*, **48**, 853 (1983).
45. N. Mathan, E. Husson, G. Calvarin, J. R. Gavarrri, A.W. Hewat, A. Morell, *Phys. Condens. Matter*, **3**, 8159 (1991).
46. P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, J. R. Gavarrri, A.W. Hewat, A. Morrel, *J. Solid State Chem.*, **91**, 350 (1991).
47. R. D. Shannon, A. W. Sleight, *Inorganic Chemistry*, **7**, 1649 (1968).
48. O. Knop, F. Brisse, *Canadian Journal of Chemistry.*, **50**, 3649 (1972).

49. M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao, *Prg. Solid State Chem.*, **15**, 56 (1963).
50. F. Pors, R. Marchand, Y. Laurent, *J. of Solid State Chem.*, **107**, 39 (1993).
51. N. Wakiya, A. Saiki, N. Ishizawa, K. Shinozaki, N. Mizutani, *Mat. Res. Bull.*, **28**, 137 (1993).
52. M. Faucher, P. Caro, *J. of Solid State Chem.*, **12**, 1 (1975).
53. G. Vetter, F. Queyroux, J. C. Gilles, *Mat. Res. Bul.*, **13**, 211 (1978).
54. R. S. Roth, *J. Res. N.B.S.*, **56**, 17 (1956).
55. O. Knop, F. Brisse, L. Castelliz, Sutarno, *Canadian Journal of Chemistry.*, **43**, 2812 (1965).
56. J. Galy, P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, **6**, 1300 (1971).
57. G. A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, *Sov. Phys. Solid State*, **1**, 1429 (1959).
58. A.I. Agranovskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser.*, 1271 (1960).
59. R. S. Roth, *J. Research Nat. Bur. Standards*, **62**, N°1, 27 (1959).
60. I. I. Adrianova, A. A. Berezhnoi, E. Nefedora, V. A. Pizmennyi, Yu. V. Popov. K. Skoryakova, *Optical Spectroscopy*, **36**, 547 (1974).
61. T.R. Shrout, S. L. Swartz, *Mat. Res. Bull.* , **18**, 663 (1983).
62. S. J. Jang, K. Uchino, S. Nomura, L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **27**, 31 (1980).
63. J. Chen, A. Gorton, H. M. Chan, M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C-303 (1986).
64. E. Goo, T. Yamamoto, K. Okazaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C-188 (1986).
65. M. Inada, *Jap. Natl. Tech. Rept.*, **27**, 95 (1977).

66. M. Lejeune, J. P. Boilot, *Ceram. Int.* , **8**, 99 (1982).
67. J. P. Guha, H. U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C-287 (1986).
68. M. Orita, H. Satoh, K. Aizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3261 (1992).
69. S. Chen, C. Wang, S. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2506 (1991).
70. K. Katayama, M. Abe, T. Akiba, *Ceram. Int.* , **15**, 289 (1989).
71. F. Chaput, J. P. Boilot, M. Lejeune, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1335 (1989).
72. D. Mohan, *J. Mat. Sci. Let.*, **12**, 564 (1993).
73. M. J. Kim, E. Matijevic', *J. Mat. Res.*, **6**, 840 (1991).
74. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B25, 925 (1969) e B26, 1046 (1970).
75. A. Halliyal, U. Kumar, R. E. Newnham, L. E. Cross, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 671 (1987).
76. T. R. Gururaja, A. Safari, A. Halliyal, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1601 (1986).
77. O. Furukawa, S. Fujiwana, T. Ogasawara, *Proceedings of Japan-US Study Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics*, P.T.-4 (1982).
78. K. Katayama, M. Abe, T. Akiba, *J. Europ. Ceram. Soc.* , **5**, 183 (1989).
79. S. L. Swartz, T. R. Shrout, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 1245 (1982).
80. G. A. Smolenskii, A. I. Agranovskaya, S.N. Popov, V.A. Isupov, *Sov. Phys. Tech. Phys.*, **3**, 1981 (1958).
81. J. Chen, M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 68 (1990).
82. M. Lejeune, J. P. Boilot, *Ferroelectrics* , **54**, 191 (1984).
83. F. Galasso, L. Katz, R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 820 (1959).

84. M. Holmes, R. E. Newnham, L. E. Cross, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 872 (1979).
85. M. Granahan, M. Holmes, W. A. Schulze, R. E. Newnham, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-68 (1981).
86. S. H. Cho, J. V. Biggers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 743 (1983).
87. R. Balachandran, T. R. L. Kutty, *Mater. Chem. Phys.*, **10**, 287 (1984) [referenciado em 100].
88. J. H. Choy, J. S. Yoo, B. W. Kim, S. T. Hong, J. Korean, *Ceramic Society*, **33**, 326 (1988) [referenciado em 100].
89. A. Wantanabe, H. Haneda, Y. Moriyoshi, S. Shirasaki, S. Kuramoto, H. Yamamura, *J. Mat. Sci.*, **27**, 1245 (1992).
90. K. Okazaki, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**, 1946 (1988).
91. K. Okuwada, M. Imai, K. Kakuno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1271 (1989).
92. K. Okuwada, S. Nakamura, M. Imai, K. Kakuno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1153 (1990).
93. P. Ravindranathan, S. Komarneni, A. S. Bhalla, R. Roy, L. E. Cross, *Ceramic Transactions.*, Ceramic Powder Science, Ed. by G. L. Messing, Jr. E. R. Fuller, H. Hausner. The Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, **vol 1**, 182 (1988)[referenciado em 100, 91].
94. P. Ravindranathan, S. Komarneni, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1024 (1990).
95. L. F. Francis, Y. Oh, D. A. Payne, *J. Mat. Sci.*, **25**, 5007 (1990).
96. P. Ravindranathan, S. Komarneni, A. Bhalla, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2996 (1991).
97. L. F. Francis, D. A. Payne, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 3000 (1991).

98. I. Baukens, P. H. Duvigneaud, F. Chaput, J. P. Boilot, *Third Euro- Ceramics*, vol 2, 97 (1993).
99. P. Griesmar, G. Papin, C. Sanchez, J. Livage, *J. Mat. Sci. Letters*, 9, 1288 (1990).
100. J. Choy, J. Yoo, S. Kang, S. Hong, D. Kim, *Mat. Res. Bull.*, 25, 283 (1990).
101. A. Larbot, H. Bali, M. Rafiq, A. Julbe, C. Guizard, L. Cot, *J. of Non-Crys. Sol.*, 147&148, 74 (1992).
102. D. Mohan, *J. of Mat. Sci. Letters*, 12, 564 (1993).
103. O. Furukawa, Y. Yamashita, M. Harata, T. Takahashi, K. Inagaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, 98 (1985).
104. M. Lejeune, J. P. Boilot, *Ceram. Int.* , 9, 119 (1983).
105. H. S. Horowitz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, C-250 (1988).
106. S. J. Butcher, M. Daghish, *Third Euro-Ceramics*, vol 2, 121 (1993).
107. K. Reichert, F. Schlenkrich, *Third Euro-Ceramics*, vol 2, 103 (1993).
108. M. Lejeune, J. P. Boilot, *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64, 679 (1986).
109. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze, L. E. Cross, *J. Am. Ceram. Soc.* , 67, 311 (1984).
110. D. H. Kang, K. H. Yoon, *Ferroelectrics*, 87, 255 (1988).
111. H. C. Wang, W. A. Schulze, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 825 (1990).
112. J. P. Guha, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, C-86 (1985).
113. S. L. Swartz, G. O. Dayton, D. K. Laubscher, *Proceed. 6th IEEE Int. Symo. Applied Ferroelectrics*, Lehigh University, 153 (1986).
114. O. Wiener, *Abh. Sachs. Akad. Wiss.*, 32, 509 (1912).

115. K. Uchino, S. Nomura, A. Amin, L. P. Chang, L. E. Cross, R. E. Newnham, *Jap. J. Appl. Phys.*, **19**(7), L398 (1980).
116. N. Setter, L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **51**, 4356 (1980).
117. N. Setter, L. E. Cross, *J. Mat. Sci.*, **15**, 2478 (1980).
118. C. G. F. Stenger, F. L. Scholten, A. J. Burgraaf, *Solid State Comm.*, **32**, 989 (1979).
119. C. G. F. Stenger, A. J. Burgraaf, *Phys. Status. Solidi.*, **61**, 275 (1980).
120. F. Chu, M. Daglish, N. Setter, *Third Euro-Ceramics*, vol 2, 91 (1993).
121. M. P. Harmer, J. Chen, P. Peng, H. M. Chan, H. M. Smyth, *Ferroelectrics*, **97**, 263 (1989).
122. L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **76**, 241 (1987).
123. N. Mathan, E. Husson, A. Morell, *J. Mat. Sci.*, **25**, 427 (1990).
124. G. A. Smolenskii, *Ferroelectrics*, **53**, 129 (1984).
125. K. Uchino, *J. Jap. Ceram. Soc.*, **99**, 829 (1991).
126. N. W. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, **52**, 1419 (1990).
127. V. A. Bokov, I. E. Myl'nikova, *Sov. Phys.-Solid State*, **2**, 2428 (1961).
128. N. Setter, L. E. Cross, *Ferroelectrics*, **37**, 551 (1981).
129. M. Villegas, J. R. Jurado, C. Moure, P. Duran, *J. of Mat. Sci.*, **29**, 1090 (1994).
130. A. W. Tavernor, N. W. Thomas, *J. of European Am. Ceram. Soc.*, **13**, 121 (1994).
131. C. A. Randall, S. A. Bhalla, T. R. Shrout, L. E. Cross, *J. Mat. Res.*, **5**, 829 (1990).

132. Q. Wang, X. W. Zhang, B. L. Gu, *Acta Physica Sinica*, **38**, 1748 (1989).[referenciado em 133].
133. Z. Wu, Z. Gui, L. Li, X. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **72**, 5822 (1992).
134. A. D. Hilton, D. J. Barber, C.A. Randall, T.R. Shrout, *J. Mat. Sci.*, **25**, 3461 (1990).
135. K. Park, M. Wuttig, D. Viehland, *J. Mat. Sci.*, **29**, 1284 (1994).
136. A. Morell, *Euro-Ceramics*, vol **2**, 355 (1989).
137. J. P. Guha, D. J. Hong, H. U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.* , **71**, C-152 (1988).
138. V. A. Isupov, *Bull. Acad. Sci. USSR Phys. Ser.*, **47**, 136 (1983).
139. "Crystal Structures", Wyckoff, W. G. Ralph, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 2ª Edição, a) vol **1**, 85-94; b) vol **2**, 390-403; c) vol **3** 363-365 (1985).
140. "Inorganic Crystal Structures", B. D. Hyde, S. Anderson, Wiley Interscience, John Wiley & Sons Inc., 24-7, 115, 257-64, (1989).
141. "Structure Reports", Oosthoek's, Utrecht, (a) **11**, 238-9 (1951); (b) **29**, 305-7 (1972).
142. G. A. Smolenskii, *J. Phys. Soc. Jap.*, **28**, 26 (1970).
143. M. Feruya, T. Mori, A. Ochi, S Saito, S. Takahashi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **31**, 3139 (1992)
144. "Powder Diffraction File: Inorganic Phases", JCPDS International Centre for Diffraction Data, U.S.A. (1989).
145. K. Yvon, W. Jetsko e E. Pathe, *Lazy-Pulverx Program*, University of Geneva, Switzerland (1977).
146. "Phase Diagrams for Ceramists", E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, Edit. and Published by The American Ceramic Society, 117 (1964).

147. "Phase Diagrams for Ceramists", R. S. Roth, J. R. Dennis, H. F. McMurdie, vol. VI, Edit. and Published by The American Ceramic Society, 124 (1964).
148. "Raios X no Estudo dos Materiais", C. F. Gomes, Universidade de Aveiro(1979).
149. D. C. Douglass, G. E. Peterson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1),49 (1986).
150. "High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites", G. Engelhardt e D. Michel, Wiley, New York (1987).
151. R. J. Hill, C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.*, **20**, 467 (1987).
152. T. R. ShROUT, W. Huebner, C. A. Randall, A. D. Hilton, *Ferroelectrics*, **93**, 361 (1989).
153. M. Lehne, M. H. Goetz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 334 (1961).
154. R. Rahmer, J. Guerchais, *Bull. de la Soc. Chim. de France*, **4**, 317 (1961).
155. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", K. Nakamoto, 2ª Ed., Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, New York (1963).
156. M. Muller, J. Dehand, *Bull. de la Soc. Chim. de France*, **8**, 2837 (1971).
157. G. Mathern, R. Weiss, *Acta Cryst.*, **B27**, 1610 (1971).
158. N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst.*, **A39**, 198 (1983).
159. G. M. Shelorick, "Program for Crystal Structure Determination", SHELX-86, 1-42 (1986).
160. G. M. Shelorick, "SHELX-93", University of Göttingen (1994).
161. C. K. Johnson, "ORTEP II", Report ORNL 5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (1976).
162. L. V. Azároff, R. J. Donahue, "Laboratory experiments in X-Ray crystallography", McGraw-Hill Book Co (1969).

163. V. Félix, *Tese de Doutoramento*, Instituto Superior Técnico; Lisboa (1993).
164. "Crystallography and its Applications", L. S. D. Glasser, Van Nostrand Reinhold, London (1977).
165. "Manual de Operação do difractómetro ENRAF-NONIUS CAD-4", Enraf-Nonius, Delft (1988).
166. H. M. Rietveld, *Acta Cryst.*, **22**, 151 (1967).
167. H. M. Rietveld, *J. Appl.*, **2**, 65 (1969).
168. D. B. Wiles, A. Sakthivel e R. A. Young, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 149 (1981).
169. P. E. Werner, *Z. Kryst.*, **120**, 375 (1964).
170. J. M. Savariaut, *Programme HKLGEN* (1986).
171. J. Laugier, A. Filhol e J. M. Savariaut, *CELREF Program* (1977).
172. R. Freeman, "Handbook of Nuclear Magnetic Resonance", Longman (1987).
173. M-K. Ahn, *J. Chem.*, **66**, 802 (1989).
174. C. Sá e A. B. Magalhães, "A microscopia electrónica de varrimento e microanálise por raios X", Tecnometal (1982).
175. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
176. A. Samoson, *Chem. Phys. Lett.*, **119**, 29 (1985).
177. R. C. Mackenzie, "Differential Thermal Analysis", Academic Press, London and New York, 2ª Edição (1970).

Anexo A. Intensidades e distâncias interplanares

Tabela 24: Intensidades e distâncias interplanares observadas na amostra P*+M+N-1.1.

h, k, l	d_{hkl}	I	Indexação	h, k, l	d_{hkl}	I	Indexação
1 1 1	6,1136	81	pirocloro	3 1 0	1,2796	23	perovesquite
1 0 0	4,0439	54	perovesquite	7 5 1	1,2257	9	pirocloro
3 1 1	3,1948	90	pirocloro	5 5 5	1,2241	12	pirocloro
2 2 2	3,0591	1000	pirocloro	6 6 2	1,2160	71	pirocloro
1 1 0	2,8600	237	perovesquite	8 4 0	1,1853	59	pirocloro
4 0 0	2,6494	331	pirocloro	2 2 2	1,1681	11	perovesquite
3 3 1	2,4315	92	pirocloro	7 5 3	1,1639	10	pirocloro
1 1 1	2,3355	45	perovesquite	3 2 1	1,0816	48	perovesquite
4 2 2	2,1632	7	pirocloro	6 6 6	1,0203	5	pirocloro
2 0 0	2,1045	7	MgO	9 5 3	0,9889	4	pirocloro
3 3 3	2,0400	40	pirocloro	4 1 1	0,9537	9	perovesquite
2 0 0	2,0231	59	perovesquite	8 8 0	0,9372	12	pirocloro
4 4 0	1,8739	310	pirocloro	9 5 5	0,9266	6	pirocloro
2 1 0	1,8094	16	perovesquite	4 2 0	0,9052	7	perovesquite
5 3 1	1,7918	30	pirocloro	973	0,8979	11	pirocloro
2 1 1	1,6517	78	perovesquite	10 6 2	0,8961	34	pirocloro
5 3 3	1,6165	14	pirocloro	8 8 4	0,8836	25	pirocloro
6 2 2	1,5981	253	pirocloro	3 3 2	0,8628	7	perovesquite
4 4 4	1,5300	71	pirocloro	11 5 3	0,8518	5	pirocloro
5 5 1	1,4839	10	pirocloro	12 4 0	0,8381	18	pirocloro
2 2 0	1,4306	28	perovesquite	4 2 2	0,8261	7	perovesquite
5 5 3	1,3801	12	pirocloro	10 6 6	0,8086	17	pirocloro
8 0 0	1,3252	31	pirocloro	12 4 4	0,7991	16	pirocloro
7 3 3	1,2952	7	pirocloro	5 1 0	0,7937	10	perovesquite

Tabela 25: Intensidades e distâncias interplanares observadas na amostra P*+M+N-2.2.

h, k, l	d_{hkl}	I	Indexação	h, k, l	d_{hkl}	I	Indexação
1 1 1	6,1190	88	pirocloro	7 5 1	1,2243	10	pirocloro
1 0 0	4,0451	112	perovesquite	6 6 2	1,2167	62	pirocloro
3 1 1	3,1969	89	pirocloro	8 4 0	1,1857	50	pirocloro
2 2 2	3,0614	1000	pirocloro	2 2 2	1,1681	13	perovesquite
1 1 0	2,8607	524	perovesquite	7 5 3	1,1653	11	pirocloro
4 0 0	2,6510	327	pirocloro	3 2 1	1,0815	48	perovesquite
3 3 1	2,4324	89	pirocloro	6 6 6	1,0204	34	pirocloro
1 1 1	2,3360	87	perovesquite	4 0 0	1,0119	7	perovesquite
5 1 1	2,0409	38	pirocloro	4 1 1	0,9539	13	perovesquite
2 0 0	2,0233	121	perovesquite	3 3 0	0,9513	9	perovesquite
4 4 0	1,8747	278	pirocloro	8 8 0	0,9372	12	pirocloro
2 1 0	1,8092	29	perovesquite	9 7 1	0,9267	7	pirocloro
5 3 1	1,7918	26	pirocloro	4 2 0	0,9048	10	perovesquite
2 1 1	1,6517	125	perovesquite	9 7 3	0,8977	14	pirocloro
5 3 3	1,6174	15	pirocloro	10 6 2	0,8964	31	pirocloro
6 2 2	1,5989	223	pirocloro	8 8 4	0,8837	22	pirocloro
4 4 4	1,5310	64	pirocloro	3 3 2	0,8629	8	perovesquite
5 5 1	1,4845	10	pirocloro	11 5 3	0,8517	5	pirocloro
2 2 0	1,4306	50	perovesquite	12 4 0	0,8383	16	pirocloro
5 5 3	1,3809	11	pirocloro	4 2 2	0,8262	9	perovesquite
3 0 0	1,3480	7	perovesquite	10 6 6	0,8086	15	pirocloro
8 0 0	1,3259	33	pirocloro	12 4 4	0,7996	16	pirocloro
7 3 3	1,2961	8	pirocloro	5 1 0	0,7935	13	perovesquite
3 1 0	1,2795	29	perovesquite				

Tabela 26: Intensidades e distâncias interplanares observadas na amostra P*+M+N-3.3.

h, k, l	d_{hkl}	I	Indexação	h, k, l	d_{hkl}	I	Indexação
1 1 1	6,1225	90	pirocloro	8 2 2	1,2492	4	pirocloro
1 0 0	4,0482	22	perovesquite	7 5 1	1,2235	11	pirocloro
3 1 1	3,1966	88	pirocloro	6 6 2	1,2157	79	pirocloro
2 2 2	3,0613	1000	pirocloro	8 4 0	1,1849	64	pirocloro
1 1 0	2,8623	96	perovesquite	2 2 2	1,1684	5	perovesquite
4 0 0	2,6501	329	pirocloro	7 5 3	1,1632	9	pirocloro
3 3 1	2,4317	96	pirocloro	6 6 4	1,1298	4	pirocloro
1 1 1	2,3372	17	perovesquite	9 3 1	1,1111	5	pirocloro
4 2 2	2,1637	7	pirocloro	3 2 1	1,0815	46	perovesquite
5 1 1	2,0396	44	pirocloro	9 3 3	1,0652	6	pirocloro
2 0 0	2,0239	21	perovesquite	6 6 6	1,0196	43	pirocloro
4 4 0	1,8737	318	pirocloro	9 5 3	0,9880	4	pirocloro
2 1 0	1,8100	8	perovesquite	11 1 1	0,9553	4	pirocloro
5 3 1	1,7915	31	pirocloro	3 3 0	0,9537	4	perovesquite
6 2 0	1,6760	6	pirocloro	8 8 0	0,9366	13	pirocloro
2 1 1	1,6523	27	perovesquite	9 7 1	0,9259	6	pirocloro
5 3 3	1,6163	11	pirocloro	10 6 1	0,9086	5	pirocloro
6 2 2	1,5978	279	pirocloro	4 2 0	0,9050	5	perovesquite
4 4 4	1,5298	75	pirocloro	10 6 2	0,8957	41	pirocloro
7 1 1	1,4841	10	pirocloro	8 8 4	0,8831	29	pirocloro
2 2 0	1,4309	10	perovesquite	11 5 3	0,8511	5	pirocloro
7 3 1	1,3797	12	pirocloro	12 4 0	0,8378	20	pirocloro
8 0 0	1,3248	34	pirocloro	4 2 2	0,8261	5	perovesquite
7 3 3	1,2949	6	pirocloro	10 6 6	0,8080	19	pirocloro
3 1 0	1,2798	8	perovesquite	12 4 4	0,7987	18	pirocloro

Tabela 38: Intensidades e distâncias interplanares observadas na amostra PMN-17.

h, k, l	d_{hkl}	I	Indexação	h, k, l	d_{hkl}	I	Indexação
1 0 0	4,0500	204	perovesquite	6 2 2	1,5998	39	pirocloro
3 1 1	3,1884	21	pirocloro	4 4 4	1,5342	15	pirocloro
2 2 2	3,0686	179	pirocloro	2 2 0	1,4312	80	perovesquite
1 1 0	2,8621	1000	perovesquite	3 1 0	1,2799	56	perovesquite
4 0 0	2,6580	38	pirocloro	6 6 2	1,2184	15	pirocloro
3 3 1	2,4370	13	pirocloro	8 4 0	1,1878	11	pirocloro
1 1 1	2,3374	153	perovesquite	2 2 2	1,1683	18	perovesquite
2 0 0	2,0245	199	perovesquite	3 2 1	1,0816	39	perovesquite
4 4 0	1,8737	39	pirocloro	10 2 2	1,0227	9	pirocloro
2 1 0	1,8103	42	perovesquite	4 1 1	0,9539	23	perovesquite
2 1 1	1,6523	216	perovesquite	3 3 0	0,9517	10	perovesquite
5 3 3	1,6112	25	pirocloro	4 2 0	0,9048	18	perovesquite

Tabela 39: Intensidades e distâncias interplanares observadas na amostra PMN-72

h, k, l	d_{hkl}	I	Indexação	h, k, l	d_{hkl}	I	Indexação
1 0 0	4,0396	254	perovesquite	3 0 0	1,4303	66	perovesquite
1 1 0	2,8567	1000	perovesquite	3 1 0	1,2792	81	perovesquite
1 1 1	2,3340	204	perovesquite	3 1 0	1,2796	45	perovesquite
2 0 0	2,0222	288	perovesquite	2 2 2	1,1680	27	perovesquite
2 1 0	1,8085	60	perovesquite	3 2 1	1,0814	59	perovesquite
2 1 1	1,6510	228	perovesquite	3 2 1	1,0813	34	perovesquite
2 2 0	1,4302	118	perovesquite	4 1 1	0,9539	27	perovesquite

Anexo B. Cálculo do parâmetro reticular (a_0) e da densidade experimental (ρ_{exp})

A determinação dos valores experimentais do parâmetro reticular (a_0) e da densidade experimental (ρ_{exp}) é efectuada utilizando o método de razões de $\text{sen}^2\theta$, expressão [29]. Segundo esta expressão, quaisquer duas reflexões (h_1, k_1, l_1) e (h_2, k_2, l_2) dum material com simetria cúbica, verificadas para os ângulos de Bragg θ_1 e θ_2 , devem satisfazer as equações:

$$\text{sen}^2\theta_1 = \frac{n^2 \times \lambda^2}{4 \times a_0^2} \times (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)$$

$$\text{sen}^2\theta_2 = \frac{n^2 \times \lambda^2}{4 \times a_0^2} \times (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)$$

dividindo a 1ª equação pela 2ª obtém-se :

$$\frac{\text{sen}^2\theta_1}{\text{sen}^2\theta_2} = k \times \frac{m_1}{m_2}$$

onde k é uma constante e representa $\frac{\lambda^2}{4 \times a_0^2}$, e m_1 e m_2 são números inteiros que representam as somas quadráticas dos índices de Miller.

O método da indiciação baseado nas razões de $\text{sen}^2\theta$ consiste essencialmente na selecção das razões inteiras mais simples entre os valores experimentais de $\text{sen}^2\theta$, com exclusão dos inteiros (7, 15, 23, 28, ...) aos quais não correspondem somas quadráticas de índices de Miller.

As tabelas 27-29, 40 e 41 mostram a indiciação das reflexões por aplicação do método dos $\text{sen}^2\theta$ e no cálculo dos valores experimentais de a_0 e de ρ_{exp} . E os valores teóricos para as duas fases são dados na tabela abaixo indicada.

	Pb ₂ (Mg _{0,67} Nb _{1,33}) O ₆	Pb _{1,83} (Mg _{0,29} Nb _{1,71}) O _{6,39}
peso molecular/ g mol ⁻¹	650,253	647,322
volume (V)/ Å ³	65,94	1191,02
a_0 / Å	4,04	10,6
ρ_t / g cm ⁻³	8,18	7,22
Z	0,5	8

Tabela 27: Cálculo do parâmetro reticular (a_0) e de ρ_{exp} para a amostra P*+M+N-1.1.

d_{hkl}	$\sin^2\theta$	$n \times k$	h, k, l
4,0439	0,036285	$1 \times 0,036285$	1 0 0
2,8600	0,072541	$2 \times 0,036271$	1 1 0
2,3355	0,108787	$3 \times 0,036262$	1 1 1
2,0231	0,144974	$4 \times 0,036244$	2 0 0
1,8094	0,181235	$5 \times 0,036247$	2 1 0
1,6517	0,217510	$6 \times 0,036252$	2 1 1
1,4306	0,289928	$8 \times 0,036241$	2 2 0
1,2796	0,362413	$10 \times 0,036241$	3 1 0
1,1681	0,434877	$12 \times 0,036240$	2 2 2
1,0816	0,507165	$14 \times 0,036226$	3 2 1
0,9537	0,652304	$18 \times 0,036239$	4 1 1
0,9052	0,724158	$20 \times 0,036208$	4 2 0
0,8628	0,797011	$22 \times 0,036228$	3 3 2
0,8261	0,869399	$24 \times 0,036225$	4 2 2
0,7937	0,941972	$26 \times 0,036230$	5 1 0

Cálculo de a_0 :

$k=0,036228$ (média dos três últimos valores) e $\lambda\alpha\text{Cu}=1,5418 \text{ \AA}$. Da fórmula quadrática do sistema cúbico, resulta que

$$a_0 = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4 \times k}} = 4,0502 \text{ \AA}.$$

Então, $V= 66,4400 \text{ \AA}^3$.

Como o volume de Z , número de átomos ou moléculas contidos numa malha geométrica é dado por

$$Z = \frac{V \times \rho_{\text{exp}}}{M \times 1,6602}$$

e $Z=0,5$ obtém-se $\rho_{\text{exp}}= 8,124 \text{ gcm}^{-3}$.

Tabela 28: Cálculo do parâmetro reticular (a_0) e de ρ_{exp} para a amostra P*+M+N-2.2.

d_{hkl}	$\sin^2\theta$	$n \times k$	h, k, l
4,0451	0,036263	1×0,036263	1 0 0
2,8607	0,072507	2×0,036254	1 1 0
2,3360	0,108739	3×0,036246	1 1 1
2,0233	0,144941	4×0,036235	2 0 0
1,8092	0,181274	5×0,036255	2 1 0
1,6517	0,217490	6×0,036248	2 1 1
1,4306	0,289940	8×0,036243	2 2 0
1,3480	0,326563	9×0,036285	3 0 0
1,2795	0,362449	10×0,036245	3 1 0
1,1681	0,434869	12×0,036239	2 2 2
1,0815	0,507320	14×0,036237	3 2 1
1,0119	0,579541	16×0,036221	4 0 0
0,9539	0,652151	18×0,036231	4 1 1
0,9513	0,655618	18×0,036423	3 3 0
0,9048	0,724793	20×0,036240	4 2 0
0,8629	0,796913	22×0,036223	3 3 2
0,8262	0,869343	24×0,036223	4 2 2
0,7935	0,942362	26×0,036245	5 1 0

Do mesmo modo obtêm:

$k=0,036230$ média dos três últimos valores.

$a_0 = 4,0501 \text{ \AA}$; $V = 66,4350 \text{ \AA}^3$.

$\rho_{\text{exp}} = 8,125 \text{ g cm}^{-3}$.

Tabela 29: Cálculo do parâmetro reticular (a_0) e de ρ_{exp} para a amostra P*+M+N-3.3.

d_{hkl}	$\sin^2\theta$	$n \times k$	h, k, l
4,0482	0,036207	$1 \times 0,036207$	1 0 0
2,8623	0,072423	$2 \times 0,036212$	1 1 0
2,3372	0,108623	$3 \times 0,036208$	1 1 1
2,0239	0,144855	$4 \times 0,036214$	2 0 0
1,8100	0,181115	$5 \times 0,036223$	2 1 0
1,6523	0,217339	$6 \times 0,036223$	2 1 1
1,4309	0,289804	$8 \times 0,036226$	2 2 0
1,2798	0,362251	$10 \times 0,036225$	3 1 0
1,1684	0,434658	$12 \times 0,036222$	2 2 2
1,0815	0,507260	$14 \times 0,036233$	3 2 1
0,9537	0,652381	$18 \times 0,036243$	3 3 0
0,9050	0,724533	$20 \times 0,036227$	4 2 0
0,8261	0,869472	$24 \times 0,036228$	4 2 2

Obtem-se:

$k=0,036233$, média dos três últimos valores.

$a_0 = 4,0499 \text{ \AA}$; $V = 66,4252 \text{ \AA}^3$.

$\rho_{\text{exp}} = 8,126 \text{ gcm}^{-3}$.

Tabela 40: Cálculo do parâmetro reticular (a_0) e de ρ_{exp} para a amostra PMN-17

d_{hkl}	$\sin^2\theta$	$n \times k$	h, k, l
4,0500	0,036175	1×0,036175	1 0 0
2,8621	0,072438	2×0,036219	1 1 0
2,3374	0,108605	3×0,036202	1 1 1
2,0245	0,144766	4×0,036192	2 0 0
1,8103	0,181055	5×0,036211	2 1 0
1,6523	0,217342	6×0,036224	2 1 1
1,4312	0,289694	8×0,036212	2 2 0
1,2799	0,362207	10×0,036221	3 1 0
1,1683	0,434719	12×0,036227	2 2 2
1,0816	0,507181	14×0,036227	3 2 1
0,9539	0,652144	18×0,036230	4 1 1
0,9517	0,655121	18×0,036396	3 3 0
0,9048	0,724761	20×0,036234	4 2 0

Obtem-se:

$k=0,036230$ média dos três últimos valores.

$a_0 = 4,0501 \text{ \AA}$; $V = 66,4350 \text{ \AA}^3$.

$\rho_{\text{exp}} = 8,125 \text{ g cm}^{-3}$.

Tabela 41: Cálculo do parâmetro reticular (a_0) e de ρ_{exp} para a amostra PMN-72

d_{hkl}	$\sin^2\theta$	$n \times k$	h, k, l
4,0396	0,036361	1×0,036361	1 0 0
2,8567	0,072708	2×0,036354	1 1 0
2,3340	0,108927	3×0,036309	1 1 1
2,0222	0,145108	4×0,036277	2 0 0
1,8085	0,181416	5×0,036283	2 1 0
1,6510	0,217682	6×0,036280	2 1 1
1,4302	0,290101	8×0,036263	2 2 0
1,2792	0,362596	10×0,036260	3 1 0
1,1680	0,434916	12×0,036243	2 2 2
1,0814	0,507432	14×0,036245	3 2 1
0,9539	0,652140	18×0,036230	4 1 1

Cálculo de a_0 e ρ_{exp} :

$k=0,036239$ média dos três últimos valores.

$a_0 = 4,0496 \text{ \AA}$; $V = 66,409 \text{ \AA}^3$.

$\rho_{\text{exp}} = 8,128 \text{ gcm}^{-3}$.

Anexo C. Fórmulas empíricas e percentagens da fase do tipo da perovesquite e do tipo do pirocloro

Para a determinação da fórmula empírica do composto e das percentagens existentes de cada uma das fases é necessário conhecer-se o número de ocupação, N_i , relativo a cada átomo, dado pelas files de aquisição de dados do método de Rietveld, e o número de átomos i em cada célula²⁵. No caso das amostras estudadas estamos perante uma mistura binária constituída por duas fases do tipo: da perovesquite e do pirocloro, os dados necessários para a determinação estrutural das suas fórmulas empíricas encontram-se nas tabelas 55 e 56.

Tabela 56: Determinação da fórmula empírica da fase do tipo da perovskite.

Número de Átomos Existentes na Célula: 48

Fórmula Teórica : $Pb_2 (Mg_{0,67}Nb_{1,33}) O_6$ com $M = 650,25348 \text{ g mol}^{-1}$

Multiplicidade (Z):

$$Z = \frac{\text{n}^\circ \text{ total de átomos na célula i da fórmula empírica}}{\text{n}^\circ \text{ total de átomos na célula i da fórmula teórica}} = 0,5$$

Número Total de Átomos Existentes numa Célula:

 $\text{n}^\circ \text{ total de átomos existentes na célula i} = N_i \times \text{n}^\circ \text{ de átomos existentes na célula}$

Átomo	P*+M+N-1.1.	P*+M+N-2.2.	P*+M+N-3.3.
Pb	0,963	0,998	1,0
Mg	0,327	0,336	0,327
Nb	0,667	0,667	0,667
O	3,045	3	3,045

Sendo a fracção mássica (m_j): $m_j = S_j(Z_j M_j V_j)$

- Determinação da Percentagem de Perovskite Existente

	P*+M+N-1.1.	P*+M+N-2.2.	P*+M+N-3.3.
Fórmula Empírica	$Pb_{1,93} (Mg_{0,65}Nb_{1,33}) O_{6,09}$	$Pb_2 (Mg_{0,67}Nb_{1,33}) O_6$	$Pb_2 (Mg_{0,65}Nb_{1,33}) O_{6,09}$
Deficiência de Carga	-0,36	0	-0,22
Massa Molar (M), g mol^{-1}	636,70309	650,25348	651,20639
S_{pero}	$0,398 \times 10^{-4}$	$0,218 \times 10^{-4}$	$0,206 \times 10^{-4}$
V_{pero}	$4,0468^3$	$4,0455^3$	$4,0467^3$
m_j	0,8397	0,4693	0,4445
% Perovskite	12,927	26,341	6,374

Tabela 57: Determinação da fórmula empírica da fase do tipo da pirocloro.

Número de Átomos Existentes na Célula: $48 \times 4 = 192$ Fórmula Teórica : $\text{Pb}_{1,83} (\text{Mg}_{0,25}\text{Nb}_{1,71}) \text{O}_{6,39}$ com $M = 647,32207 \text{ g mol}^{-1}$ Multiplicidade (Z): $Z = 8$

Número Total de Átomos Existentes numa Célula

Átomo	P*+M+N-1.1.	P*+M+N-2.2.	P*+M+N-3.3.
Pb	14,327	14,118	14,300
Mg	1,978	2,339	2,371
Nb	13,670	13,628	13,626
(O+O')	3,233+48	3,658+48	3,233+48

Determinação da Percentagem de Pirocloro Existente

	P*+M+N-1.1.	P*+M+N-2.2.	P*+M+N-3.3.
Fórmula Empírica	$\text{Pb}_{1,83} (\text{Mg}_{0,25}\text{Nb}_{1,75}) \text{O}_{6,54}$	$\text{Pb}_{1,83} (\text{Mg}_{0,30}\text{Nb}_{1,77}) \text{O}_{6,7}$	$\text{Pb}_{1,83} (\text{Mg}_{0,3}\text{Nb}_{1,74}) \text{O}_{6,55}$
Deficiência de Carga	-0,16	-0,28	-0,13
Massa Molar (M), g mol^{-1}	652,46416	658,09962	652,91259
S_{piro}	$0,909 \times 10^{-6}$	$0,209 \times 10^{-6}$	$0,105 \times 10^{-5}$
V_{piro}	$10,6030^3$	$10,6046^3$	$10,5981^3$
m_j	5,6558	1,3122	6,5286
% Pirocloro	87,073	73,659	93,626