

## NOVA CLASSE DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS TRANSPARENTES COM ALTOS COEFICIENTES ELETROÓPTICOS: PLMN-PT

F. A. Londoño, J. A. Eiras e D. Garcia

Grupo de cerâmicas ferroelétricas, GCFerr, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos  
Rod. Washington Luiz, km 235. CEP: 13565905 – São Carlos-SP - Brasil  
flondono@df.ufscar.br

### RESUMO

*Cerâmicas de niobato de magnésio e chumbo (PMN) pertencem à classe de materiais ferroelétricos usados em diversas aplicações tecnológicas. Contudo é muito difícil produzir cerâmicas de PMN sem a formação de fases secundárias. Estudos recentes mostraram que a adição de PT e La permitem, respectivamente, estabilizar a fase perovskita e atingir-se a transparência da ordem das cerâmicas comerciais de PLZT. Neste trabalho, realizou-se a síntese de pós do sistema  $(1-x)\text{PLMN}-x\text{PT}$  em função de PT ( $11 \leq x \leq 15$ ), para 1% em mol de La. Encontrou-se apenas traços de fase pirocloro (2-3%) nos DRX, sem uma relação direta com a concentração do PT. Alta taxa de densificação e microestrutura homogênea foram alcançadas a partir de prensagem uniaxial a quente. A transmitância óptica passou por um máximo (até 55% em  $\lambda=632$  nm) para  $x=0,14$ . Coeficientes eletro-ópticos quadráticos tão altos quanto  $17,5 \times 10^{-16} \text{m}^2/\text{V}^2$  posicionam estes materiais como de melhor resposta electro-óptica entre os ferroelétricos.*

Palavras-chave: cerâmicas de PLMN-PT, transmitância óptica, coeficientes eletroópticos.

### INTRODUÇÃO

Niobato de magnésio e chumbo,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN), foi descoberto por Smolenskii e Agranovskaya enquanto estudavam um grande numero de compostos

tipo perovskitas (1). O PMN pertence à família de perovskitas complexas, sendo um importante material relaxor ferroelétrico com transição de fase difusa, elevados valores de coeficientes eletrostritivos e gigante valor de constante dielétrica, o qual faz deste material um importante candidato para a fabricação de capacitores multicamadas (2,3,4). Além desta aplicação, o PMN possui diversas características que fazem dele um material adequado para dispositivos ópticos e biomédicos (5). Contudo, as propriedades dielétricas, piezoelétricas e eletrostritivas do PMN podem ser melhoradas com a adição do titanato de chumbo (PT). A estabilização da fase perovskita também pode ser otimizada com essa adição, diminuindo assim a formação de fases parasitas (paraelétricas). No entanto, o aumento da concentração do PT promove uma diminuição gradual do comportamento relaxor do PMN, tornando a transição ferroelétrica mais normal (6).

Existem reportes que indicam a importância da adição de La em sistemas ferroelétricos, como o PZT, com o intuito de estudar as propriedades ópticas desses sistemas (7,8). Sendo assim, pode-se considerar que a adição de La no sistema PMN-PT pode potencializar suas propriedades ópticas e eletro-ópticas. Não obstante, as propriedades dielétricas das cerâmicas de PMN-PT podem ser fortemente prejudicadas por causa do aumento da formação da fase pirocloro ao adicionar La ao sistema (9). Um recente estudo realizado no GCFerr, permitiu concluir que a calcinação e densificação do sistema PLMN-PT em atmosfera rica em oxigênio permite eliminar a formação de fases secundárias tipo pirocloro, causadas pela incorporação do La nas cerâmicas do sistema PMN-PT.

O sistema PLMN-PT é um sistema que pertence à classe de cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT). CFT constituem uma classe de materiais de incontestável relevância para a indústria eletro-eletrônica (2,10). Um material eletro-óptico pode ser definido como um meio no qual uma informação elétrica pode ser transformada em informação óptica, e também no qual suas funções ópticas possam ser controladas através da aplicação de campos elétricos externos (11). Entre as principais aplicações das CFT é possível citar: dispositivos de armazenamento de imagem (holografia), *displays*, moduladores e filtros opticamente ativos, sensores, etc (2). Todas estas aplicações estão relacionadas principalmente com as propriedades ópticas e eletro-ópticas das CFT. Cerâmicas ferroelétricas podem

apresentar tanto o efeito eletro-óptico linear (Pockels), como o efeito eletro-óptico quadrático (Kerr). No caso, de cerâmicas com estrutura cúbica ou pseudo-cúbica, sem polarização previa, o coeficiente Kerr é quem prevalece (2).

Até agora, não têm sido encontrado nenhum estudo que analise as propriedades ópticas e eletro-ópticas de cerâmicas de PLMN-PT em função da concentração de PT, sendo assim, o objetivo deste trabalho é realizar um inédito estudo sobre as caracterizações microestrutural, estrutural, óptica, e eletro-óptica, das cerâmicas de  $(1-x)[\text{Pb}_{(1-y)}\text{La}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$  com  $0,11 \leq x \leq 0,15$  e  $y=0,01$ , obtidas através da técnica de prensagem uniaxial a quente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As cerâmicas e os pós investigados neste trabalho foram obtidos usando a fórmula:  $(1-x)[\text{Pb}_{(1-y)}\text{La}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]-x\text{PbTiO}_3$ , com  $0,11 \leq x \leq 0,15$  e  $y=0,01$ . Neste trabalho denominados PLMN-xPT com  $11 \leq x \leq 15$ . A síntese dos pós foi realizada pelo método da columbita (12), usando óxido de lantânio,  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Aldrich, pureza >99%), óxido de nióbio,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Alfa Aesar pureza 99.9+%), óxido de chumbo,  $\text{PbO}$  (MGK, pureza 99%), óxido de titânio  $\text{TiO}_2$  (Alfa Aesar, pureza 99.8%). Um primeiro tratamento térmico foi realizado ao hidróxido de carbonato de magnésio pentahidratado  $(\text{MgCO}_3)4.\text{Mg}(\text{OH})_2.5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, pureza 99%) a 1100 °C, com o objetivo de obter  $\text{MgO}$ . A fase columbita ( $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ) foi obtida a partir da reação estequiométrica entre os pós de  $\text{MgO}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a 1100 °C por 4h, em ar. Seguidamente,  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , (MN) foi moído em álcool isopropílico por 24 h, com apropriada quantidade de  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . O pó resultante foi secado e logo calcinado a 900 °C, por 4h, em um forno com controle de atmosfera a uma pressão de 200kPa em atmosfera de oxigênio.

Corpos cerâmicos transparentes de PLMN-xPT foram obtidos através de densificação por prensagem uniaxial a quente, utilizando-se uma prensa comercial Thermal Technology Inc. As amostras foram sinterizadas a 1250 °C por 4 h, sob a ação de uma pressão uniaxial de 6,2 MPa e em atmosfera parcial de  $\text{O}_2$ . Análises por difração de raios X (DRX) e MEV foram realizados tanto nos pós calcinados como nas cerâmicas densificadas. Cerâmicas foram cortadas e polidas opticamente,

com pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  para a realização das caracterizações ópticas, eletro-ópticas e microestruturais. Para estas últimas, as cerâmicas também foram submetidas a ataque térmico (1150  $^{\circ}\text{C}$ , por 1 min). No caso das medidas eletro-ópticas, eletrodos de prata foram colocados nos lados laterais das cerâmicas, sendo estas medidas obtidas usando a técnica Senarmot, maiores detalhes sobre esta técnica podem ser encontrados nas referências (13,14).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 1 podem ser vistos os DRX realizados a temperatura ambiente dos pós de PLMN-xPT com  $11 \leq x \leq 15$ , calcinados a 900 $^{\circ}\text{C}$  por 4h em atmosfera de oxigênio. É possível observar a formação de uma majoritária fase perovskita pseudo-cúbica (ficha padrão JCPDS 391488) reportada também nos trabalhos de Ningning e Kusumoto (15,16). Fase secundária tipo pirocloro  $\text{Pb}_{1,87}(\text{Mg}_{0,29}\text{Nb}_{1,71})\text{O}_{6,39}$  (ficha padrão JCPDS 370071) e não reagidas como  $\text{PbO}$  e  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  também foram detectadas. Nenhuma relação entre concentração de PT e formação de fase foi possível deduzir a partir destes difratogramas.

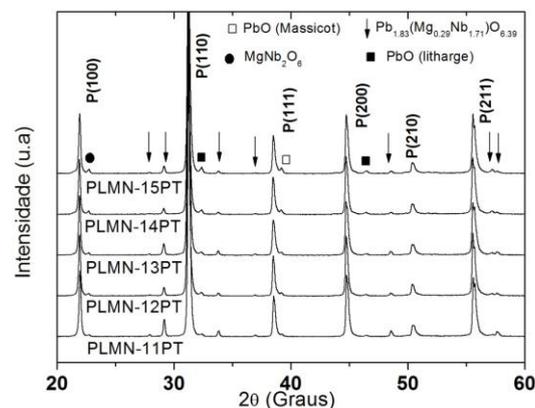


Figura 1. Difratogramas de DRX e identificação das fases formadas nos pós de PLMN-PT calcinados a 900 $^{\circ}\text{C}$ , por 4 h em atmosfera de oxigênio.

A figura 2 corresponde a MEV dos pós calcinados de PLMN-xPT com  $11 \leq x \leq 15$ , pode-se observar a formação de aglomerados e partículas de forma irregular com tamanho aproximado de 1  $\mu\text{m}$ , para todas as variações de

concentração de PT. Tamanho de partícula similar foi reportado por Panda e Sahoo na preparação de pós de PMN por métodos químicos (17). Contudo, não foi possível observar uma relação entre concentração do PT, formação de aglomerados, e tamanho de partícula. Fases secundárias não foram observadas nas micrografias BEI (não apresentadas aqui) realizadas nos pós de PLMN-xPT com  $11 \leq x \leq 15$ .

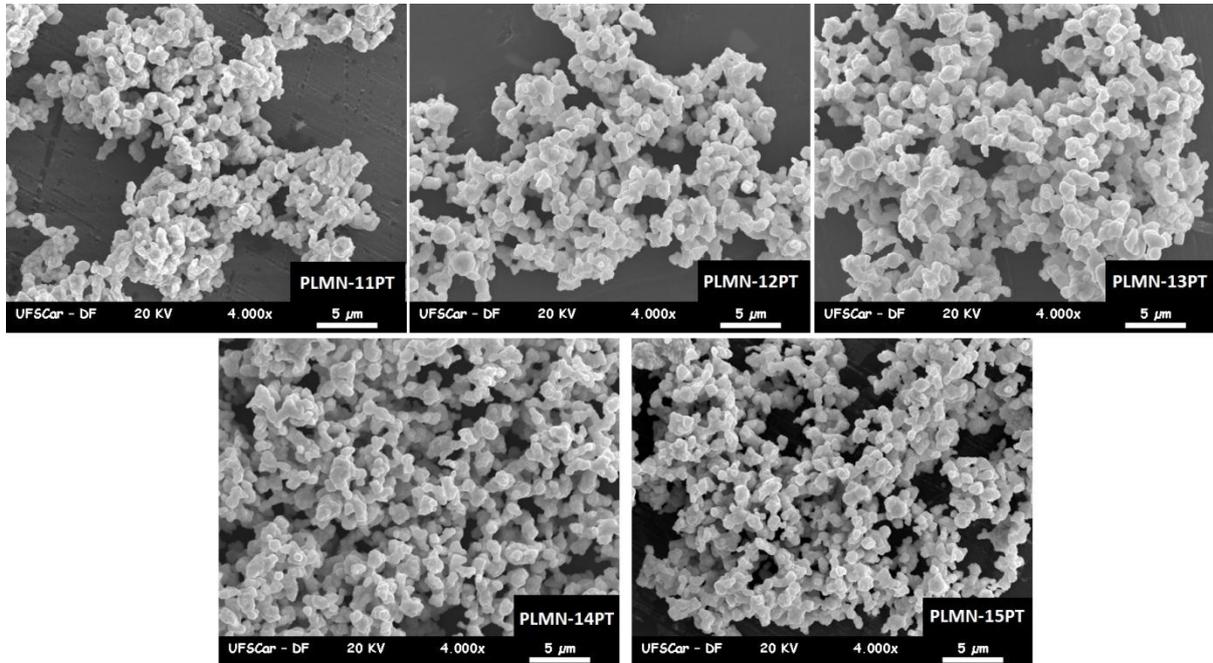


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura, para os pós; PLMN-xPT com  $11 \leq x \leq 15$  calcinados a 900°C, por 4 h em atmosfera de oxigênio.

A figura 3 corresponde aos DRX realizados à temperatura ambiente dos corpos cerâmicos de PLMN-xPT com  $11 \leq x \leq 15$  densificados por prensagem uniaxial a quente, (PUQ). Para todas as concentrações de PT se observou a formação da fase perovskita com simetria romboédrica (pseudo-cúbica) segundo a ficha padrão JCPDS 391488. Nenhuma fase secundária foi observada nos diferentes difratogramas das cerâmicas densificadas neste trabalho. Isto pode ser considerado como o primeiro indício da alta qualidade das amostras cerâmicas analisadas neste trabalho. Os parâmetros de rede, assim como as densidades teóricas (determinadas através dos difratogramas de DRX), densidades aparentes relativas, e tamanho de grão estão listados na tabela I. As amostras alcançaram densidades muito próximas à densidade ideal, confirmando a potencialidade do procedimento de PUQ empregado para a obtenção de corpos cerâmicos transparentes. Observa-se uma

diminuição nos valores de densidade aparente e densidade teórica em função do aumento de PT, possivelmente causado por uma maior quantidade de PT nas amostras, permitindo uma maior volatilização deste composto, não obstante, este fato ainda não foi totalmente compreendido.

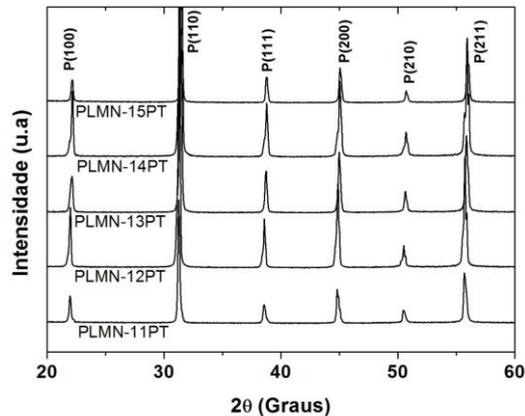


Figura 3. Difratomogramas de DRX das cerâmicas de PLMN-xPT com  $11 \leq x \leq 15$ , densificadas por prensagem uniaxial a quente a  $1250^{\circ}\text{C}$  por 4 h, em atmosfera de oxigênio.

Tabela I. Parâmetros de rede ( $a$ ), densidades teóricas ( $\rho_t$ ), densidades aparentes relativas ( $\rho_a$ ) e tamanho de grão ( $\sigma$ ) para as cerâmicas de PLMN-PT.

Amostra	$a(\text{Å})$	$\rho_t(\%)$	$\rho_a(\text{g/cm}^3)$	$\sigma(\mu\text{m})$
PLMN-11PT	4,0809	99,6	$8,15 \pm 0,02$	$9,06 \pm 1,10$
PLMN-12PT	4,0369	99,6	$8,15 \pm 0,02$	$8,92 \pm 0,46$
PLMN-13PT	4,0117	99,3	$8,12 \pm 0,02$	$8,54 \pm 0,56$
PLMN-14PT	4,0096	99,0	$8,10 \pm 0,02$	$8,49 \pm 0,79$
PLMN-15PT	4,0083	98,9	$8,09 \pm 0,02$	$8,51 \pm 0,47$

As micrografias SEM das cerâmicas de PMN-11PT, PLMN-13PT e PLMN-15PT polidas e atacadas termicamente podem ser vistas na figura 4. Nessa figura se podem observar microestruturas uniformes, com grãos orientados aleatoriamente e praticamente, sem porosidade. O tamanho médio de grão para as cerâmicas densificadas nesta pesquisa está listado na tabela I. A partir dos dados desta tabela

é possível intuir que o tamanho médio de grão tende a diminuir com o aumento da concentração de PT. Fases secundárias não foram observadas nas micrografias BEI (não apresentadas aqui), realizadas nas cerâmicas de PLMN-xPT com  $11 \leq x \leq 15$ .

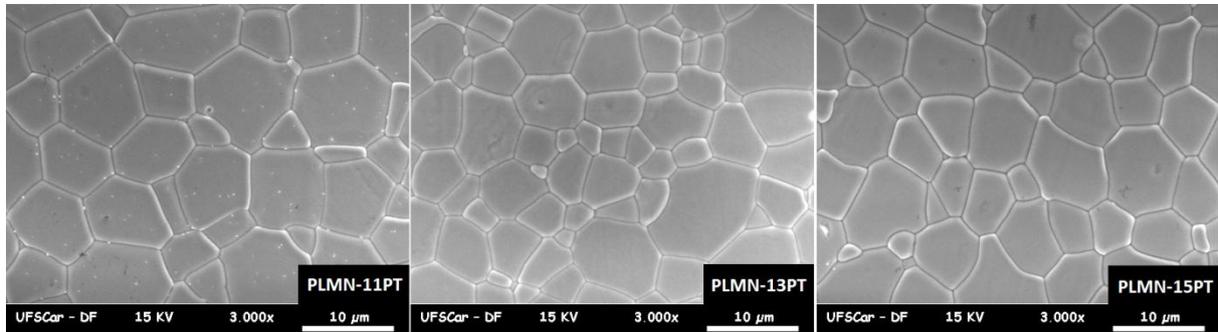


Figura 4. Micrografias (SEI) das cerâmicas PLMN-11PT, PLMN-13PT e PLMN-15PT, densificadas por prensagem uniaxial a quente a 1250°C por 4 h, em atmosfera de oxigênio.

A figura 5 mostra a fotografia de uma cerâmica ferroelétrica de PLMN-PT, obtida por prensagem uniaxial a quente.



Figura 5. Exemplo típico de uma cerâmica ferroelétrica de PLMN-14PT, polida opticamente após prensagem a quente, com espessura de 630 μm.

A figura 6 apresenta as curvas de transmitância, em função do comprimento de onda da luz incidente, na região do visível ao infra-vermelho próximo, para as cerâmicas de PLMN-PT, desenvolvidas neste trabalho. Nota-se um aumento na transmitância com o aumento do comprimento de onda para todas as cerâmicas, comportamento e valores de transmitância similares são reportados por Abe e Kakegawa em amostras de PLZT (18). Destaca-se a maior transmitância da

cerâmica PLMN-14PT, e a menor transmitância da amostra PLMN-11PT para comprimentos de onda maiores a 480 nm. A transmitância das amostras PLMN-12PT e PLMN-13PT é praticamente igual. A diferença de transmitância entre estas amostras pode estar relacionado com maior redução de excesso de PbO nos contornos de grão em função do aumento da concentração do PT, como reportado por Londoño em cerâmicas de PLT (19) (resultado coerente com a diminuição de densidade em função do aumento de PT), entretanto, isto não justificaria a menor transmitância da amostra PLMN-15PT. Sem embargo, pode-se atribuir o comportamento da transmitância da cerâmica PLMN-15PT à possível aparição de centros espalhadores de origem intrínseca (19), (espalhamento por causa dos domínios ferroelétricos) que podem ser potencializados a partir dessa concentração de PT.

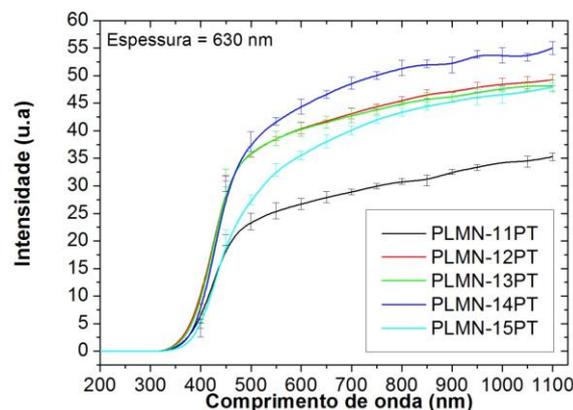


Figura 6. Transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente, a temperatura ambiente, para as amostras de PLMN-xPT com  $11 \leq x \leq 15$ , prensadas uniaxialmente a quente. Amostras polidas opticamente e com 630  $\mu\text{m}$  de espessura.

Medidas eletro-ópticas usando a técnica Senarmont (13,14) foram realizadas para todas as cerâmicas. A partir dessas medidas foi possível calcular o coeficiente eletro-óptico quadrático, Kerr, para cada uma das concentrações de PT. Os valores destes coeficientes são apresentados na tabela II. A comparação destes resultados com aqueles reportados na literatura (20,21) demonstram a alta qualidade das amostras obtidas, abrindo desta forma novas frentes de pesquisas e perspectivas com relação ao uso destas cerâmicas como parte de dispositivos eletro-ópticos.

Comparando os resultados apresentados na tabela II, com os reportados na literatura, é possível observar que as amostras de PLMN-PT densificadas neste trabalho apresentam coeficientes eletro-ópticos quadráticos da ordem dos apresentados pelo PLZT (20) e até aproximadamente duas vezes mais elevado que o apresentado nas cerâmicas comerciais de PLZT quando comparadas com as cerâmicas PLMN-12PT e PLMN-13PT. Tal característica faz do PLMN-PT um material promissor como elemento ativo em dispositivos eletro-ópticos em substituição ao PLZT.

Tabela II. Coeficiente eletro-óptico quadrático Kerr e (&&&&) das cerâmicas de PLMN-PT.

Amostra	Coeficiente Kerr $\times 10^{-16}$ $\text{m}^2/\text{V}^2$	Erro no coeficiente Kerr $\times 10^{-18}$ $\text{m}^2/\text{V}^2$
PLMN-11PT	6,2	2,6
PLMN-12PT	17,5	3,6
PLMN-13PT	20,7	8,7
PLMN-14PT	10,8	2,3
PLMN-15PT	10,8	2,4

## CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentados resultados inéditos referentes à obtenção e caracterização de cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLMN-xPT com  $11 \leq x \leq 15$ . O emprego da técnica de densificação assistida por pressão uniaxial a quente possibilitou a obtenção de cerâmicas com ótimas propriedades microestruturais, estruturais, óticas e eletro-ópticas em relação aos encontrados na literatura. Cerâmicas do sistema PLMN-PT apresentaram características ópticas e eletro-ópticas que as fazem surgir como fortes candidatas a uma família de CFT, inclusive com coeficientes eletro-ópticos maiores aos apresentados pelas CFT de PLZT.

A transmitância das cerâmicas de PLMN-PT, prensadas uniaxialmente a quente, foi fortemente dependente da concentração do PT, devido possivelmente à redução de fase de PbO nos contornos de grão, a qual não foi detectada através da técnica de DRX.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES, FAPESP, FUNDAYACUCHO e CNPq pelo suporte financeiro. À Dra. Y. P. Mascarenhas do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo pelo uso do laboratório de DRX. Aos técnicos Natalia Zanardi e Francisco Jose Picon pelo suporte técnico.

## REFERÊNCIAS

- 
- 1 GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparation of perovskite**. Oxford: Pergamon Press, 1969.
  - 2 UCHINO, K. **Ferroelectric Devices**. Marcel Dekker: New York, 2000
  - 3 UCHINO, K. Electrostrictive Actuators: materials and Applications. **American Ceramic Society Bulletin**, v.65, p.647-652, 1986
  - 4 SHANNIGRAHI, S.; YAO, K. Thermal annealing effects on the structural and electrical properties of PMN-PZ-PT ternary thin films deposited by sol-gel process. **Journal of the European Ceramic Society**, v.25, p.759-765, 2005
  - 5 MOHAN, D.; PRASAD, R.; BANERJEE, S. Effect of post sinter annealing on the dielectric constants of PMN and PFN. **Ceramic International**, v.27, p.243-246, 2001
  - 6 HILTON, A. et al. Annual Report for the Naval Research, The Material Research Laboratory (PSU), v.II (Feb/1990 – Jan/1991).
  - 7 HAERTLING, G. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. **Journal of American Society**, v.82, n.4, p.797-818, 1999
  - 8 COMYN, T.; TAVERNOR, A. Modification of mechanical properties in PMNT 90:10 by substitution with La. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, n.12, p.2035-2038, 2000

- 
- 9 GUPTA, S. M.; VIEHLAND, D. Role of Charge compensation mechanism in La-modified  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$  ceramics: Enhanced ordering and pyrochlore formation. ***Journal of applied physics.***, v.80, n.10, p.5875-5883, 1996
- 10 HAERTLING, G. Ferroelectric ceramics: History and technology. ***Journal of the American Ceramic Society.***, v.82, n.4, p.797-818, 1999
- 11 LEVINSON, M. ***Electronic Ceramics: Properties, Devices and Applications.*** New York: Marcell Dekker Inc., 1984
- 12 SWARTZ, L.; SHROUT, T. R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. ***Materials Research Bulletin*** ., v.17, n.10, p.1245-1250, 1982
- 13 YAMAMOTO, J. K. ***Growth and characterization of ferroelectric single crystal fibers produced by the laser-heated pedestal growth technique.*** 1990, 226p. Ph. D. Thesis (Doctor of Philosophy) – The Pennsylvania State University, Michigan.
- 14 LU, Y. ***High Acousto-optic and Electro-optic Effects in Relaxor Ferroelectric Single Crystals and Related Device Development.*** 2001, 212p. Ph. D. Thesis (Doctor of Philosophy) – The Pennsylvania State University, Michigan
- 15 NINGNING, W. e al. Relaxor behavior of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  ceramics. ***Chinese Science Bulletin.***, v.54, n.7, p.1267-1275, 2009
- 16 KUSUMOTO, K.; SEKIYA, T. Processing and properties of  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$  solid solution from PbO and MgO - excess compositions. ***Materials Research Bulletin.***,v.33, n.9, p.1367-1375, 1998
- 17 PANDA, P. K.; SAHOO, B. Preparation of pyrochlore free PMN powder by semi-wet chemical route. ***Materials Chemistry and Physics.***, v.93, p.231-236, 2005
- 18 ABE, Y.; KAKEGAWA, K. Fabrication of optically transparent lead lanthanum zirconate titanate  $((\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3)$  ceramics by a three-stage-atmosphere-sintering technique. ***Journal of the American Ceramic Society.***, v.85, n.2, p.473-475, 2002
- 19 LONDOÑO, F. A. ***Processamento e Caracterização de Cerâmicas Eletro-ópticas do sistema ferroelétrico  $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$***  2006, 99p. Dissertação de mestrado (Mestre em Física) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 20 UCHINO, K. Electro-optic ceramics and their display application. ***Ceramics International.***, v.21, p.309-315, 1995
- 21 HAERTLING, G. H.; LAND, C. E. Hot-pressed  $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ferroelectric ceramics for electrooptic applications. ***Journal of the American Ceramic Society.***, v.54, n.1, p.1-11, 1971

## NEW CLASS OF TRANSPARENT FERROELECTRIC CERAMICS WITH HIGH ELECTROOPTIC COEFFICIENT: PLMN-PT

### ABSTRACT

*Lead magnesium niobate ceramics (PMN) belong to the class of ferroelectric materials used in various technological applications. However is very difficult to produce a single phase material consisting of only the perovskite structure. Recent studies have shown that the addition of PT and La permit, respectively, to stabilize the perovskite phase and to achieve transparency of the order of commercial PLZT ceramics. In this work was realized powder syntheses of the system (1-x)PLMN-xPT in function of PT ( $0,11 \leq x \leq 0,15$ ), for 1% mol of La. It was found only traces of pyrochlore phase (2-3%), without a direct relationship with the concentration of PT. The results revealed a homogeneous microstructure, high density for all the compositions densified in hot pressed. High optical transmittance for  $x=0,14$  was found (55% in  $\lambda=632$  nm). Quadratic electro-optic coefficients as high as  $12 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$  position these ceramics as the best response among the electro-optic ferroelectric.*

Key-words: PLMN-PT ceramics, optical transmittance, electrooptic coefficients.