

INFLUENCIA DE LA RELACIÓN MASA/ÁREA EN LAS PROPIEDADES DE CERÁMICAS DE PZN-5PT-5BT

CLAUDIA FERNANDA VILLAQUIRÁN RAIGOZA*

RESUMEN

Cerámicas del sistema $0,90\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,05\text{PbTiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ (PZN-5PT-5BT), fueron obtenidas a partir de polvos cerámicos con fase perovskita mayoritaria, el cual fue sintetizado a partir del método de la Columbita. Los polvos fueron conformados en muestras en forma cilíndrica con dos relaciones masa/área diferentes. Las pastillas fueron sinterizadas en un rango de temperaturas de 1040 a 1150 °C por un tiempo de 1 h, en un ambiente rico en óxido de plomo. El porcentaje de fase perovskita tanto para los polvos como para las muestras (tanto en la superficie como en el interior) fue obtenido a partir de los espectros de difracción de rayos-X. La microestructura de las muestras fue analizada por microscopía electrónica de barrido. Fue observado que la relación masa/área tiene una gran influencia en la estabilización de la fase perovskita en el proceso de sinterización, puesto que un mayor contenido de masa por unidad de área favorece la estabilización de dicha fase en este proceso.

PALABRAS CLAVES: PZN-5PT-5BT; cerámicas ferroeléctricas; relación masa/área; sinterización.

INFLUENCE OF MASS/AREA RELATION IN THE PROPERTIES OF PZN-5PT-5BT CERAMICS

ABSTRACT

$0,90\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,05\text{PbTiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ (PZN-5PT-5BT) ceramic powders, with majority perovskite phase, were synthesized using the columbite method. These powders were shaped into cylindrical pellets, which had two different mass/area ratios. The pellets were sintered within 1040 and 1150°C during one hour and under a rich lead oxide atmosphere. The percentage of perovskite phase, for both powders and ceramics (surface and interior), was obtained by X-rays diffraction spectrum, where it was observed that ceramic samples present higher percentage of perovskite phase and the highest density value when sintered at 1100 °C during one hour. Morphology was analyzed using scanning electron microscopy. It revealed that the mass/area ratio influences the stabilization of the perovskite phase within the sintering process, the bigger the content of mass for area unit the more stable the perovskite phase.

KEYWORDS: PZN-5PT-5BT; ferroelectric ceramics; mass/area relation; sintering.

* Física, Universidad del Valle. Magíster en Física, Universidad de Oriente, Venezuela. Dra. em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos. Profesora titular, Universidad del Cauca, Popayán. Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos, Cytemac. Correo electrónico: gure@unicauca.edu.co

Historia artículo

Artículo recibido 11-X-2012

Aprobado 17-IV-2013

Discusión abierta hasta 01-VI-2014

INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MASSA/ÁREA SOBRE AS PROPRIEDADES DE CERÂMICA PZN-5PT-5BT

RESUMO

Cerâmicas do sistema $0,90\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0,05\text{PbTiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ (PZN-5PT-5BT), foram obtidas a partir de pós cerâmicos com fase perovskita maioritária, o qual foi sintetizado a partir do método da Columbita. Os pós foram conformados em mostras em forma cilíndrica com duas relaciones massa/área diferentes. As pastillas foram sinterizadas numa faixa de temperaturas de 1040 a 1150 °C por um tempo de 1 h, num ambiente rico em óxido de chumbo. A percentagem de fase perovskita tanto para os pós como para as mostras (tanto na superfície como no interior) foi obtido a partir dos espectros de difracção de raios-X. A microestrutura das mostras foi analisada por microscopia electrónica de varredura. Foi observado que a relação massa/área tem uma grande influência na estabilização da fase perovskita no processo de sinterização, já que um maior conteúdo de massa por unidade de área favorece a estabilização de dita fase neste processo.

PALAVRAS-CÓDIGO: PZN-5PT-5BT; cerâmicas ferroelétricas; massa/área; sinterização.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos con estructura perovskita basados en óxido de plomo han sido objeto de intensas investigaciones en las pasadas décadas, debido a sus excelentes propiedades eléctricas, las cuales son usadas en numerosas aplicaciones en el campo de la electrónica y microelectrónica (Thongmee *et al.*, 2012). Lima-Silva *et al.* (2004), Kim *et al.* (2011) y Reznitchenko *et al.* (2012) reportaron que el niobato de zinc y plomo (PZN) es un material ferroeléctrico relaxor con excelentes propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y electrostrictivas; estas propiedades hacen que sea un óptimo candidato para el uso en capacitores multicapa, transductores y actuadores como fue reportado por Kuwata *et al.* (1982), Mael *et al.* (2010), entre otros. Sin embargo, es muy difícil obtener PZN monofásico con fase perovskita, por el método de reacción en estado sólido convencional, como fue reportado por Kumar *et al.* (1992). La reacción en estado sólido entre los óxidos constituyentes resulta siempre en la formación de una o más fases del tipo pirocloro, cuya presencia en un cuerpo cerámico sinterizado degrada las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas, debido a su baja constante dieléctrica (k está en el rango de 130 a 200). La inestabilidad del PZN hace que sea difícil su síntesis por el método convencional, debido a esto se han realizado muchos intentos para sintetizar polvos cerámicos de PZN, que posean como única fase la perovskita, para esto se han utilizado rutas novedosas y químicas, entre ellas están el método de sal fundida (Yan *et al.*, 2006), reacción por combustión (Sekar *et al.*, 1996),

sol-gel (Hayes *et al.*, 1987 y Fan *et al.*, 2002), flujo de PbO (Mulvihill *et al.*, 1996 y Touhtouh *et al.*, 2012) y el método de la columbita (Swartz y Shrout, 1982). La dificultad en obtener la fase perovskita requerida está relacionada con la inestabilidad termodinámica del PZN en un amplio rango de temperatura, ya que esta fase se descompone en una o más fases del tipo pirocloro y en una fase rica en óxido de zinc cuando se somete a tratamiento térmico entre 600 °C y 1.400 °C (Jang *et al.*, 1992). Alternativamente, la fase perovskita en el PZN puede ser estabilizada adicionando en cantidades apropiadas, compuestos que posean fase perovskita termodinámicamente estable, tales como PbTiO_3 (PT) (Wakiya *et al.*, 1995 y Touhtouh *et al.*, 2012), BaTiO_3 (BT) (Halliyal *et al.*, 1987; Xia and Yao, 2002; Yun and Wang, 2006; Huag *et al.*, 2013) and SrTiO_3 (ST) (Belsick *et al.*, 1987). De acuerdo con Wakiya *et al.* (1995), el BT posee un alto factor de tolerancia y una gran diferencia de electronegatividad, características que hacen de este compuesto un excelente aditivo para estabilizar la fase perovskita en el PZN; Pakawanit *et al.* (2013), logró estabilizar la fase perovskita en el PZN utilizando solo un 7% de BT. En este trabajo fueron obtenidos cuerpos cerámicos del sistema PZN-5PT-5BT, a partir de polvos con fase perovskita mayoritaria, sintetizados por reacción de estado sólido, utilizando el método de la columbita propuesto por Swartz y Shrout para la obtención de $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) con fase perovskita (Swartz and Shrout, 1982). Este método consta de dos pasos: en el primero se mezclan cantidades estequiométricas de MgO y Nb_2O_5 y se calcina a 1.000 °C para formar la



fase MgNb_2O_6 con estructura columbita; y en el segundo se hace reaccionar la columbita con el PbO a $900\text{ }^\circ\text{C}$, para formar el PMN. En este trabajo fueron obtenidos polvos cerámicos de PZN-5PT-5BT por el método de la columbita, con los polvos obtenidos fueron conformados cuerpos cerámicos con dos relaciones masa/área diferentes; en ellos fue analizado el efecto de esta relación, en la estabilidad de la fase perovskita durante la sinterización. Tanto los polvos obtenidos como los cuerpos cerámicos sinterizados fueron caracterizados por difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los polvos cerámicos con composición PZN-5PT-5BT, fueron obtenidos por reacción de estado sólido convencional, siguiendo el método de la columbita. Inicialmente fue obtenido el precursor columbita mezclando cantidades estequiométricas de óxidos de alta pureza de ZnO (Aldrich 99,9%) y Nb_2O_5 (CBMM > 99,8%). Estos óxidos fueron mezclados en alcohol isopropílico (PA-ACS - Labsynth Ltda.) durante 20 horas, usando bolas de zirconia. La mezcla fue secada al vacío a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y calcinada a $1.000\text{ }^\circ\text{C}$, en un horno mufla marca EDG modelo 3000, para formar la columbita $\text{Zn-Nb}_2\text{O}_6$. Luego, el precursor columbita fue mezclado con cantidades predeterminadas de PbO litargio (Aldrich 99,9+%), TiO_2 rutilo (Vetec 95+%) y BaTiO_3 (Aldrich 99,9+%). Estos óxidos fueron mezclados de nuevo durante 20 horas, en las condiciones antes descritas, la mezcla fue secada al vacío a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y calcinada a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, usando nitrógeno como atmósfera de calcinación, en un horno INTI-50 psi y $1.600\text{ }^\circ\text{C}$ fabricado por la empresa Maitec. Los polvos fueron conformados por prensado uniaxial e isostático, en muestras en forma de cilindro de 10 mm de diámetro y dos espesores diferentes (dos relaciones masa/área diferentes), que llamaremos MA1 y MA2, ya que las muestras tienen forma cilíndrica el área considerada es el área de la base por el espesor y como la base permanece constante en los dos tipos de muestra (10 mm), la variación del área es debida al cambio del espesor. Las muestras MA1 fueron conformadas usando 0,47 gramos de polvo, obteniéndose una relación masa/área de 0,22. Las muestras MA2 fueron conformadas usando 0,22 gramos de polvo, obteniéndose una relación masa/área de 0,12. Para la conformación de las muestras el polvo

fue mezclado con polivinil butiral (PVB, Butvar B98) diluido previamente en acetona (Mallinckrodt - grado analítico). Para garantizar la forma de las muestras, polvo + ligante fue sometido a prensado uniaxial (fue aplicada una presión de 4 MPa, por 4 minutos). Después, las muestras fueron sometidas a prensado isostático en frío (aplicando 20 MPa, durante 20 minutos), lo que garantiza un cuerpo compacto en verde homogéneo. Posteriormente, el ligante fue retirado de las muestras tratándolas térmicamente a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ por tres horas y posteriormente sinterizadas en aire, en un rango de temperaturas entre $1.040\text{ }^\circ\text{C}$ y $1.120\text{ }^\circ\text{C}$, por un tiempo de 1 hora en un horno marca EDG, modelo 3000. Para la sinterización, las muestras son colocadas en una base de alúmina y alrededor de ellas se coloca polvo cerámico de la misma composición, luego, la muestra y el polvo son tapados con un crisol el cual es adherido a la base con una mezcla de PbZrO_3 con exceso de ZrO , garantizando así una atmósfera rica en PbO . La densidad de las muestras fue medida utilizando el principio de Arquímedes, para lo cual fue utilizado un sistema comercial marca Sartorius, modelo YDK 01-OD, acoplado a una balanza Sartorius, modelo BP 210D. Los polvos y las muestras cerámicas fueron caracterizados por difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido. Los patrones de difracción fueron medidos en un difractómetro Siemens 5100 usando radiación CuK_α con 2θ en el rango de 20 a 60° . Para determinar el porcentaje de fase perovskita fue utilizada la siguiente expresión (Halliyal *et al.*, 1987):

$$\text{Perovskite phase (\%)} = \frac{I_{\text{pero}(110)}}{I_{\text{pero}(110)} + I_{\text{pyro}(220)}} \quad (1)$$

donde I_{pero} e I_{pyro} son las intensidades de los picos mayores de la fase perovskita (110) y la fase pirocloro (220), respectivamente.

La microscopía electrónica de barrido fue realizada tanto en la superficie como en el interior de las muestras. Para este análisis fue usado un microscopio electrónico marca Phillips modelo XL30-FEG.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1(a) es presentado el difractograma de rayos-X de los polvos cerámicos, obtenidos de la calcinación a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas en atmósfera de nitrógeno. Se

puede observar que la fase mayoritaria es la fase perovskita (~97%), este polvo solo contiene un 3% de fase pirocloro. La estabilización de la fase perovskita fue casi totalmente alcanzada en el polvo con la adición de 5% molar de BT. Además del BT, una atmósfera reductora también facilita la estabilización de la fase, como fue demostrado para el sistema PZN-10PT (Raigoza, 2008). En la figura 1(b) es presentada la micrografía de dicho polvo, para ello se utilizaron electrones retrodispersados; se puede observar que el polvo cerámico posee partículas monofásicas con tamaño promedio de 1 μm . Hasta el momento, en la literatura no ha sido reportado un porcentaje tan alto de fase perovskita para esta composición, en polvos obtenidos por el método de reacción de estado sólido. Así es que de los resultados podemos confirmar que el uso tanto de una atmósfera reductora (en nuestro caso nitrógeno), combinado con un material con fase perovskita estable (titanato de bario), permite la casi completa estabilización de la fase perovskita en polvos cerámicos basados en PZN-PT.

La inestabilidad de la fase perovskita en el PZN ha sido explicada por el fenómeno de repulsión estérica entre los cationes Pb^{2+} y Zn^{2+} , ya que el catión Pb^{2+} posee una protuberancia formada por el par de electrones $(6s)^2$ aislados, estos electrones se repelen con los cationes Zn^{2+} . La existencia de la repulsión entre los electrones $(6s)^2$ y el Zn^{2+} y no entre ellos y el Nb^{5+} se debe a que la energía de enlace entre el catión de mayor valencia Nb^{5+} y el O^{2-} es mayor que entre el O^{2-} y el Zn^{2+} . Esa protuberancia hace que los cationes Pb^{2+} no sean esféricos, la sustitución parcial de Pb^{2+} por Ba^{2+} , el cual posee forma esférica, hace que el efecto de repulsión estérica desaparezca alrededor del catión esférico (Wakiya *et al.*, 1995).

En la figura 2 se presentan, los porcentajes de fase perovskita (de la superficie de las muestras como son sinterizadas y de su interior) y también la densidad aparente de las mismas. Estos porcentajes son mostrados para las dos relaciones masa/área estudiadas (muestras con espesores diferentes), en la figura 2(a) se presentan estas relaciones para MA1 y en la figura 2(b) para MA2; del porcentaje de fase perovskita observado, se deduce que a la temperatura en la cual es realizada la sinterización, la fase perovskita que poseen las muestras en el inicio de este proceso (muestra en verde) se transforma en fase pirocloro, lo cual es más evidente en la superficie de las muestras; lo que puede ser debido a la mayor evaporación de PbO en esta parte de las muestras. De estos gráficos también se puede observar

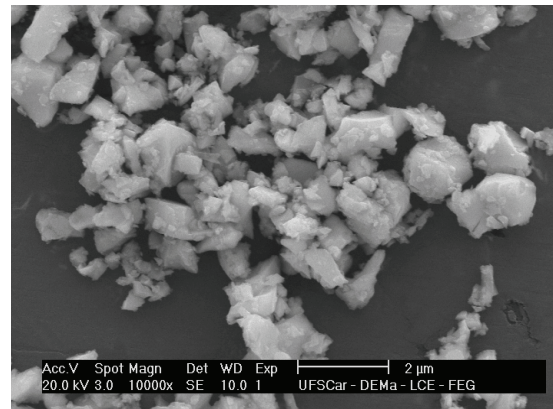
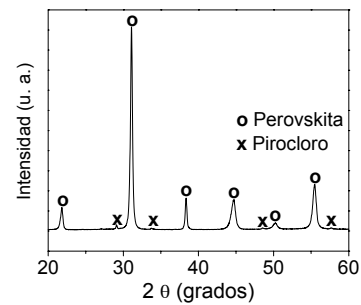


Figura 1. (a) Difracción de rayos-X de los polvos calcinados a 950 °C por 4 horas en una atmósfera de nitrógeno. (b) Microscopía electrónica de barrido usando electrones retrodispersados de estos polvos.

que la relación M/A tiene una gran influencia en la transformación de fase perovskita/pirocloro. Para un contenido de masa mayor, o sea mayor espesor (ya que el diámetro de los dos tipos de muestras es igual) la fase perovskita permanece estable con el aumento de temperatura dentro de las muestras. Para temperaturas superiores a los 1.100 °C la fase perovskita comienza a transformarse en pirocloro en la superficie de las muestras debido a la evaporación de óxido de plomo, pero en el interior la disminución es despreciable. Esto se debe a que el espesor de las muestras MA1 es mayor que el de las MA2, pudiéndose generar una capa de fase pirocloro que sirve de escudo e impide la evaporación de óxido de plomo, manteniendo la fase perovskita casi constante en su interior para todas las temperaturas de sinterización utilizadas. Para obtener los espectros de difracción del interior, se partieron las muestras en la región central propinándoles un golpe seco, luego la región interior de la muestra fue dispuesta en la parte central del porta-muestras del difractómetro. De las gráficas se puede observar que existe una temperatura óptima

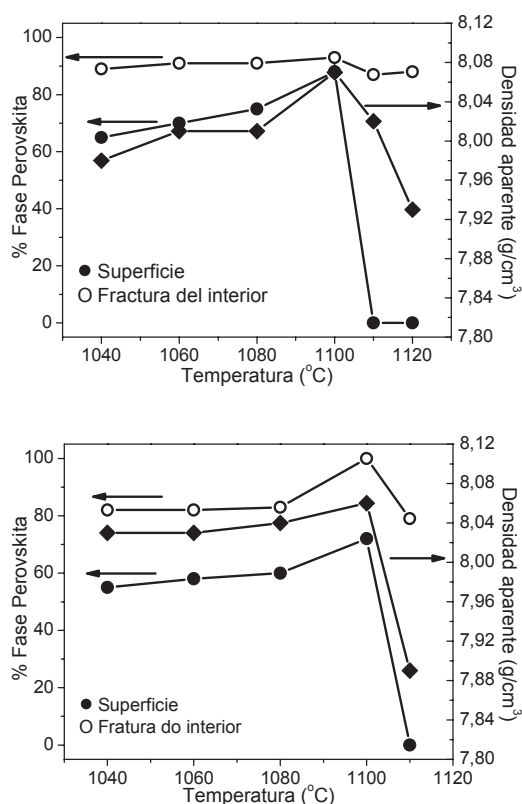


Figura 2. Porcentajes de fase perovskita de la superficie y del interior, y densidad aparente de las muestras sinterizadas para diferentes temperaturas por un tiempo de una hora en aire, para una relación masa/área (a) MA1 y (b) MA2

(1.100 °C) en la cual se alcanza un porcentaje máximo de la fase ferroeléctrica en el interior de los dos tipos de muestras, pero en la muestra que tiene una relación M/A menor, este porcentaje alcanza ~100%, solo para este valor de temperatura.

En los dos tipos de muestras la densidad aumenta con el aumento de la temperatura y alcanza un valor máximo donde el porcentaje de fase perovskita es mayor (debido a que la densidad de la fase perovskita es mayor que el de la fase pirocloro). Para temperaturas mayores a 1.100 °C, la fase perovskita se degrada en fase pirocloro. Para una temperatura de 1.100 °C, la cantidad de fase perovskita que contiene la muestra MA2 se refleja también en el aumento de su densidad, lo que hace que esta muestra presente translucidez.

En las micrografías presentadas en las figuras 3 y 4 se observan las superficies de las muestras como

son sinterizadas para las relaciones MA1 y MA2, respectivamente, para diferentes temperaturas de sinterización, (a) 1.040 °C, (b) 1.080 °C, (c) 1.100 °C y (d) 1.120 °C. Se observa que cuando la muestra es sinterizada a 1.040 °C y 1.080 °C coexisten las fases perovskita y pirocloro y una fase líquida de PbO, en la superficie de estas, la cual fue identificada por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). A 1.100 °C, la presencia de fase pirocloro es casi nula para la muestra MA1 y casi imperceptible para la muestra MA2; de estas micrografías de superficie, es clara la dependencia de la transformación de fase perovskita-pirocloro con la cantidad de masa que tiene la muestra por unidad de área (región expuesta al ambiente), pues en la muestra MA1 esta transformación es más evidente que en MA2. Para temperaturas mayores a 1.100 °C las micrografías muestran partículas de pirocloro de gran tamaño para las dos relaciones masa/área. De estas observaciones podemos concluir que cuando la fase pirocloro está compuesta por partículas con tamaño menor a 1 μm, y hay una fase líquida presente, la cual envuelve partículas con fases pirocloro y perovskita, las primeras tienen la capacidad de diluirse en las partículas con fase ferroeléctrica, por tanto, la fase líquida sirve como medio para que las pequeñas partículas de pirocloro experimenten un re-arreglo que implica su transformación en la celda unitaria, lo que permite su transformación en fase perovskita. Es como si en esta temperatura pudiera generarse un re-ordenamiento atómico en la estructura pirocloro, permitiendo así su transformación a la fase perovskita. Es así como a 1.100 °C la fase perovskita es mayoritaria, como se mostró en el patrón de difracción de rayos-X (figura 1(a)). A temperaturas superiores a 1.100 °C, la fase perovskita se transforma totalmente en grandes partículas de pirocloro; esto es debido a la volatilización de PbO a esta temperatura, especialmente en la superficie. La transformación de fase es similar para los dos tipos de muestras, pero el proceso de disolución es más notorio en las muestras con mayor cantidad de masa.

En las micrografías de la figura 5 son presentadas las microestructuras del interior de las muestras sinterizadas a 1.040 °C (a y b), y a 1.100 °C (c y d), para una relación MA1 (a y c) y MA2 (b y d). Puede observarse que en todos los casos hay una mezcla de fractura inter y transgranular. En las muestras sinterizadas a 1.040 °C

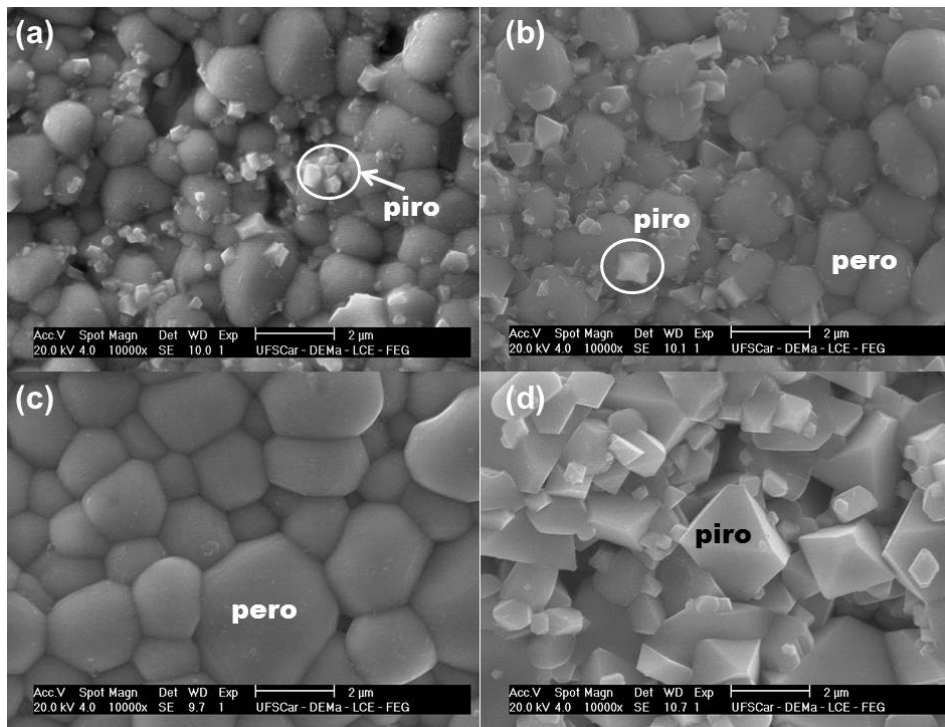


Figura 3. MEB de las superficies de las muestras con una relación MA1, como son sinterizadas a una temperatura de (a) 1.040 °C, (b) 1.080 °C, (c) 1.100 °C e (d) 1.120 °C por un tiempo de 1 hora.

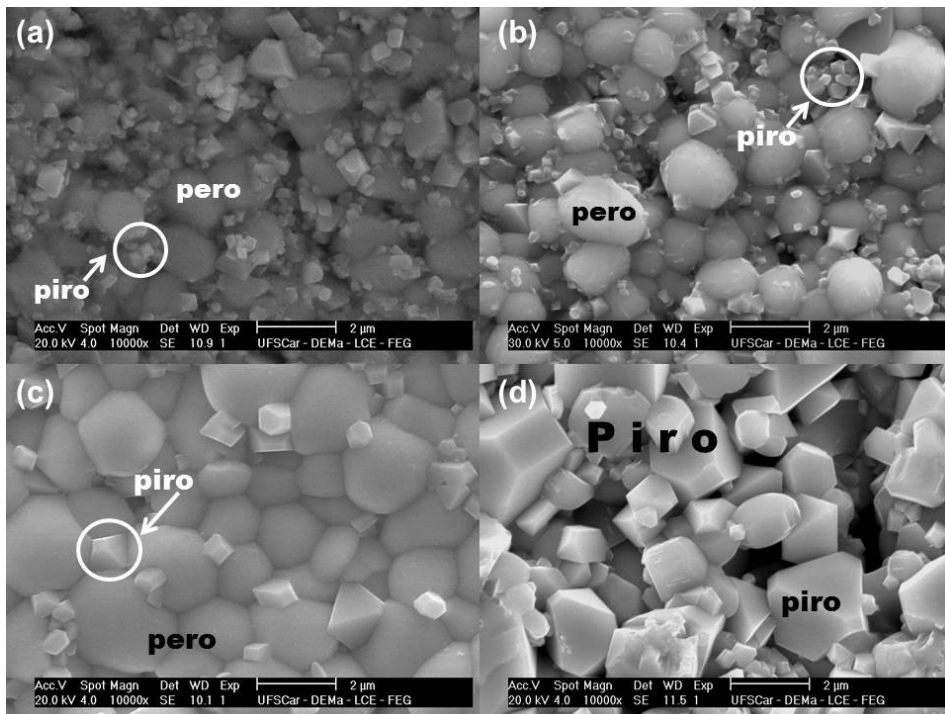


Figura 4. MEB de las superficies de las muestras con una relación MA2, como son sinterizadas a una temperatura de (a) 1.040 °C, (b) 1.080 °C, (c) 1.100 °C y (d) 1.120 °C por un tiempo de 1 hora.

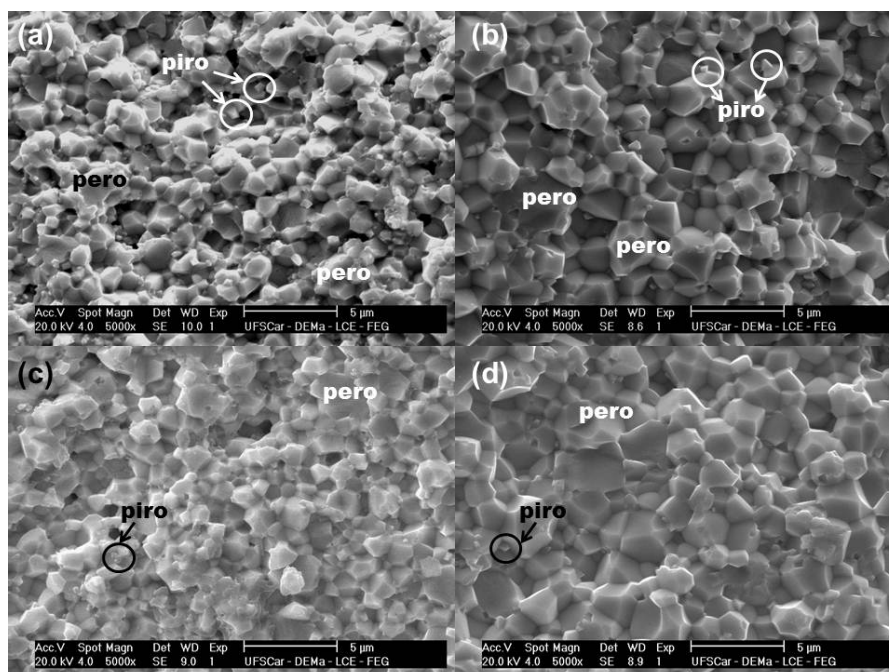
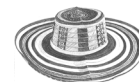


Figura 5. Microscopía electrónica de barrido correspondiente a la fractura del interior de las muestras sinterizadas a una temperatura (a), (b) 1.040 °C y (c), (d) 1.100 °C, para una relación M/A de (a), (c) MA2 e (b) e (d) MA1. El tiempo de sinterización fue de 1 hora.

es notable la presencia de porosidad, la cual es casi nula cuando la temperatura de sinterización se incrementa a 1.100 °C. Las partículas de pirocloro (partículas pequeñas) presentes en las muestras sinterizadas a 1.040 °C están ubicadas casi en su totalidad en los bordes de grano, por ser esta región más reactiva que el interior de los mismos. Cuando es aumentada la temperatura de sinterización a 1.100 °C estas partículas desaparecen casi totalmente, disolviéndose en las partículas que poseen fase perovskita. Ya que en los bordes de grano la reactividad es mayor, las pequeñas partículas con fase pirocloro pueden reacomodar sus átomos dentro de la estructura, permitiendo que esta se diluya en un macroconjunto de redes con fase perovskita, como el tamaño de los granos que poseen fase perovskita es mayor que los que tienen fase pirocloro. El tamaño de grano también aumenta con el aumento de la temperatura para las dos muestras con relación M/A diferentes.

4. CONCLUSIONES

Fue comprobado que una atmosfera reductora, tal como el nitrógeno, ayuda a la estabilización de la

fase perovskita en el sistema PZN. También se comprobó que el titanato de bario es un excelente aditivo para estabilizar la fase perovskita en el PZN, lo que confirma la estabilidad de los compuestos con estructura perovskita basado en el factor de tolerancia y en la diferencia de electronegatividad. De las micrografías se puede observar que los granos de pirocloro con tamaño menor que 1 μm y coexistiendo con una fase líquida, tienen la capacidad de experimentar una reacomodación en su estructura cristalina, permitiendo que esta se diluya dentro de un “monocristal” (grano) con fase perovskita.

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece a la Universidad del Cauca por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación, a los investigadores Ducinei García y José Antonio Eiras del grupo de Cerámicas Ferroeléctricas (Departamento de Física) y a la Dra. Ruth H. G. A. Kiminami (Departamento de Engenharia de Materiais) de la Universidad de Sao Carlos, Brasil por el apoyo brindado durante esta investigación y a la Companhia Brasileira

de Metalurgia e Mineração (CBMM) por la donación del pentóxido de niobio utilizado en este estudio.

REFERENCIAS

- Belsick J. R.; Halliyal A.; Newnham R. E. and Kumar U. (1987). "Phase relations and dielectric properties of ceramics in the system PZN-ST-PT". *Journal of American Ceramic Society*. vol. 66. pp. 664-667.
- Fan H.; Lee S-H.; Yoon Ch-B.; Park G-T.; Choi J-J. and Kim H-E. (2002). "Perovskite structure development and electrical properties of PZN based thin films". *Journal of the European Ceramic Society*. vol. 22. pp. 1699-1704.
- Guennou M.; Dammak H.; Dje ´mia P.; Moch P. and Pham-Thi M. (2010). "Electromechanical properties of single domain PZN-12%PT measured by three different methods". *Solid State Sciences*. vol. 12. No. 3. pp. 298-301.
- Halliyal A.; Kumar U.; Newnham R. E. and Cross L. E. (1987). "Dielectric and ferroelectric properties of ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3\text{-PbTiO}_3$ system". *Journal of the American Ceramic Society*. vol. 70. No. 21. pp. 119-124.
- Halliyal A.; Kumar U.; Newnham R. and Cross L. E. (1987). "Stabilization of the perovskite phase and dielectric properties of ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ system". *American Ceramic Society Bulletin*. vol. 66. No. 4. pp. 671-676.
- Hayes J. M.; Gururaja T. R.; Geoffroy G. L. and Cross L. E. (1987). "Sol-gel processing of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.09\text{PbTiO}_3$: stabilization of the perovskite phase". *Materials Letters*. vol. 5. No. 10. pp. 396-400.
- Jang H. M.; Oh H. S. and Moon J. H. (1992). "Thermodynamic Stability and Mechanisms of Formation and Decomposition of Perovskite $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ prepared by the PbO flux method". *Journal of American Ceramic Society*. vol. 75. pp. 82-88.
- Kim D. H.; Kojima S. and Ko J-H. (2011). "A micro-Brillouin scattering study on relaxor ferroelectric $\text{Pb}[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ single crystals with $x=0.07$ ". *Current Applied Physics*. vol. 11. No. 3. pp. S167-S170.
- Kumar U.; Cross L.E. and Halliyal A. (1992). "Pyroelectric and electrostrictive properties of (1-x-y) PZN-x BT-yPT solid solutions". *Journal of American Ceramic Society*. vol. 75. No. 8. pp. 2155-2164.
- Kuwata J.; Uchino K. and Nomura S. (1982). "Dielectric and Piezoelectric Properties of $0.91\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.09\text{PbTiO}_3$ single Crystal". *Japanese Journal of Applied Physics*. vol. 21. No. 9. pp. 1298-302.
- Lima-Silva J. J.; Guedes, I.; Mendes F. J.; Ayala, A. P.; Lente M. H.; Eiras J. A. and García, D. (2004). "Phase diagram of the relaxor $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ investigated by dielectric and Raman spectroscopies". *Solid State Communications*. vol 131. pp. 111-114.
- Mulvihill M. L.; Park S. E.; Risch G.; Li Z.; Uchino K. and Shrout T. R. (1996). "The role of processing variables in the flux growth of lead zinc niobate-lead titanate relaxor ferroelectric single crystals". *Japanese Journal of Applied Physics*. vol. 35. No. 2. pp. 3984-3990.
- Pakawanit P.; Ngamjarurojana A.; Prasatkhetrararn A. and Ananta S. (2013). "Characterization of $0.93\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.07\text{BaTiO}_3$ ceramics derived from a novel $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ B-site precursor". *Ceramics International*. vol. 39. No. 1. pp. S325-S329.
- Raigoza C. F. V. (2008). "Influência dos parâmetros de síntese e de processamento na formação e estabilização da fase perovskita no sistema cerâmico 0,90PZN-0,10PT". Tese de Pós-graduação. Universidade Federal de São Carlos.
- Reznitchenko L. A.; Verbenko I. A.; Razumovskaya O. N.; Shilkina L. A.; Bokov A. A.; Miller A. I. and Talanov M. V. (2012). "Preparation, structure and piezoelectric properties of PZN-PMN-PT ceramics in the composition range of large PZN concentrations". *Ceramics International*. vol. 38. No. 5. pp. 3835-3839.
- Sekar M. A.; Halliyal A. and Patil K. C. (1996). "Synthesis, characterization and properties of lead-based relaxor ferroelectrics". *Journal of Materials Research*. vol. 11. No. 5. pp. 1210-1218.
- Swartz S. L. and Shrout T. R. (1982). "Fabrication of perovskite lead magnesium niobate". *Materials Research Bulletin*. vol. 17. No. 10. pp. 1245-1250.
- Thongmee N.; Watcharapasorn A.; Hoffman M. and Jiansirisomboon S. (2012). "Ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics". *Ceramics International*. vol. 38. No. 1. pp. S205-S209.
- Touhtouh S.; Hajjaji A.; Boughaleb Y.; Benkhouja K.; Arbaoui A.; Rguiti M. and Guyomar D. (2012). "Stability of tetragonal <001> oriented PZN-12PT single crystals". *Optical Materials*. vol. 34. No. 10. pp. 1625-1629.
- Wakiya N.; Ishizawa N.; Shinomki K. and Mizutani N. (1995). "Thermal stability of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PZN) and consideration of stabilization conditions of perovskite type compounds". *Materials Research Bulletin*. vol. 30. No. 9. pp. 1121-1131.
- Xia F. and Yao X. (2002). "Postsintering annealing induced extrinsic dielectric and piezoelectric responses in lead-zinc-niobate-based ferroelectric ceramics." *Journal of Applied Physics*. vol. 92. No. 5. pp. 2709-2716.
- Yang Z.; Li H.; Zong X. and Chang Y. (2006). "Structure and electrical properties of PZT-PMS-PZN piezoelectric ceramics". *Journal of the European Ceramic Society*. vol. 26. pp. 3197-3202.
- Yun S. and Wang X. (2006). "Preparation of PZN-PT-BT ferroelectric ceramics by modified two-step method". *Materials Chemistry and Physics*. vol. 98. pp. 62-65.