Estudio de PMN cerámico dopado con KNbO_3 y LiNbO_3 sintetizado por Pechini

A.A. CAVALHEIRO^A, M.A. ZAGHETE^A, C. O. PAIVA-SANTOS^B, M. CILENSE^A, J. A. VARELA^A.

^ALIEC y ^BLabcacc -Instituto de Química, UNESP, C.P 355, 14801-970, Araraquara, SP, Brasil.

El PMN pertenece a una clase especial de materiales conocido como ferroeléctricos relaxores. Posee gran eficacia volumétrica debido a su gran constante dieléctrica, siendo un perfecto candidato para la aplicación en capacitores multicapas. Su preparación es más ventajosa cuando se sintetiza por la ruta de la columbita. Las preparaciones de la columbita y del PMN se basaron en los métodos Pechini y Oxalato Parcial, respectivamente. Se ha estudiado los efectos de los dopantes KNbO_3 y LiNbO_3 añadidos a varias concentraciones. La idea esta basada en las correlaciones que estos tienen con BaTiO_3 y PbTiO_3 , respectivamente. El proceso entero se caracterizó mediante ATD/TG, DRX, MEB y determinación de la superficie específica de los polvos. El dopante LiNbO_3 promueve la pre-sinterización de las partículas de MN, reduciendo la superficie específica del polvo. No hay crecimiento de partícula, pero ocurre su alargamiento. En cambio, para el KNbO_3 ocurre crecimiento de partícula, pero los aglomerados son más blandos. El efecto causado por los dopantes durante la síntesis de los polvos de PMN es diferente a los producidos en el precursor. El precursor puro presenta tamaño medio de partícula de $0,2\mu\text{m}$, pero la adición de 5,0% molar de dopante produce la formación de aglomerados de $\sim 4\mu\text{m}$. La adición de LiNbO_3 produce partículas arredondeadas y pre-sinterización, mientras la adición de KNbO_3 no altera la forma de las partículas.

Palabras clave: Ferroeléctrico, Relaxor, PMN, Columbita, Pechini.

Study of KNbO_3 and LiNbO_3 -doped ceramic PMN synthesized by Pechini

PMN belongs to a special class of materials named relaxor ferroelectrics. It has high volumetric efficiency due to its high dielectric constant, which makes it in a perfect material for application in multilayer capacitors. When prepared the columbite route its preparation has many advantages. In this work, the preparations of columbite and PMN were done by Pechini and Partial Oxalate methods, respectively. The effects of the KNbO_3 and LiNbO_3 dopants added in various concentrations. The idea is founded on the correlations that they have with BaTiO_3 y PbTiO_3 , respectively. The whole process was supervised by TG/DTA, XRD, SEM and determination of the specific surface area of the powders. LiNbO_3 carries out the pre-sinterization of the particles, observed by a reduction in the surface area. There are not particle grow, but occur its lengthening. However, for KNbO_3 these particle growth, but the agglomerates are softer. The effect produced by the doping during the synthesis of the PMN powder is different from the one produced in the columbite precursor. Pure precursor shows an average particle size of $0,2\mu\text{m}$, but the addition of 5,0mol% of dopants carries out the formation of agglomerates close to $4\mu\text{m}$. LiNbO_3 addition carries out spherical particles and pre-sinterization, while KNbO_3 addition does not change the particles shape.

Keywords: Ferroelectric, Relaxor, PMN, Columbite, Pechini.

1. INTRODUCCIÓN

El niobato de Plomo y magnesio (PMN), con estequiometría $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, pertenece a una clase especial de materiales, denominado ferroeléctricos relaxores. La transición de fase es difusa (-50°C a $+50^\circ\text{C}$) y la temperatura de máxima constante dieléctrica (T_m) es -10°C . Además, puede ser usado en dispositivos electrostrictivos por poseer elevada tasa de deformación ($>0,1\%$) asociada a un pequeño tiempo de respuesta ($<1\text{ms}$). El PMN también posee una elevada constante dieléctrica (>20.000), dotándolo de gran eficacia volumétrica y haciéndolo un excelente candidato para uso en condensadores (1-4). Por tratarse de una cerámica con base en plomo, el PMN posee baja temperatura de sinterización ($\sim 1000^\circ\text{C}$), que añadido a las demás propiedades, permite su aplicación en condensadores multicapas, elevando todavía más la eficacia volumétrica, confirmando integridad a los electrodos y, consecuentemente, disminuyendo los costes de fabricación (5).

El PMN cerámico exige una especial atención en su pre-

paración, una vez que la formación de las fases es dependiente de las energías de formación y de sus estabilidades térmicas. En consecuencia, metodologías y condiciones de síntesis adecuadas son indispensables (6-7). Para disminuir la pérdida de PbO , la temperatura de procesamiento debe ser disminuida y esto, requiere un polvo homogéneo y altamente reactivo. Cualquier alteración de los parámetros de síntesis puede promover la formación de una fase parásita estable, llamada pirocloro, que degrada las propiedades eléctricas y mecánicas del PMN. Usando la mezcla convencional de óxidos se produce la reacción preferencial entre los óxidos de plomo y niobio, conduciendo a la formación de la fase pirocloro, que es de difícil eliminación posterior (8-11).

En estos años se han buscado diversos métodos para la preparación de PMN cerámico sin fase pirocloro, pero todavía ninguno ha tenido tanto éxito como el método de la Columbita, ya que permite la preparación de PMN cerámico

con elevada concentración de fase perovskita. El punto clave para lograr esto es reaccionar primeramente el óxido de niobio con el óxido de magnesio, generando una fase estable denominada columbita. La inmovilización del óxido de niobio en la estructura columbita impide que él reaccione preferentemente con el óxido de plomo, debido a la gran reactividad que poseen entre sí, el que conduciría a gran cantidad de fase pirocloro. La reacción del óxido de plomo con el precursor columbita (MgNb_2O_6 - MN) permite ocurrir la formación de la fase perovskita en directo, pero el precursor MN debe presentar fase única y alta reactividad para que esta reacción resulte en gran cantidad de fase perovskita (12-13).

La ruta de la columbita puede ser utilizada igualmente con cerámicas mixtas, como PMN-PZT (14) o PMN-PT (15-16), con óptimos resultados. Las cerámicas mixtas son objeto de gran cantidad de estudios por diferentes técnicas (17-18) y la síntesis de gran parte de ellas por el uso del método de la columbita puede ser muy atractiva cuando se buscan materiales libres de fases parásitas y con microestructura controlada. En este contexto, se han estudiado los dopantes KNbO_3 y LiNbO_3 añadidos en el precursor columbita, donde se han observado influencias de la cristalización y cambios en el parámetro de red. Estos dopantes han sido introducidos por primera vez buscando efectos o mejoras en las propiedades del PMN basados en la correlación que hay con BaTiO_3 y PbTiO_3 , que han sido de gran uso en este material (19-20).

La preparación de los polvos cerámicos implica aspectos fundamentales como control químico, estequiométrico, de la nucleación de fases y adición de dopantes. Entre los métodos de síntesis en estudio, el método Pechini (21) viene mereciendo gran atención por que posibilita una perfecta homogeneidad química en la mezcla de cationes y mayor área específica en los polvos obtenidos. Este método, también llamado método de los precursores poliméricos, consiste en la quelación de cationes usando ácidos alfa-hidroxicarboxílicos (ej.: ácido cítrico), lo que permite una distribución uniforme de los cationes en la estructura polimerizada y consecuentemente, una elevada homogeneidad química (22). Además, cuando se compara a métodos físicos, el método Pechini tiene las ventajas de lograr un buen control estequiométrico y mayor homogeneidad química y estructural, pero a un costo más bajo que otros métodos químicos.

El objetivo de este trabajo ha sido investigar todo el proceso de síntesis del PMN cerámico preparado por el método Pechini y la ruta de la Columbita, mediante el estudio térmico y la caracterización física de los polvos, investigando, además, el efecto de la adición de los dopantes KNbO_3 y LiNbO_3 .

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Proceso de Síntesis

El MN fue preparado por el método Pechini. El pentóxido de niobio (Sigma-99,9%) se disolvió en ácido fluorhídrico y se precipitó como óxido de niobio hidratado por la adición de una disolución diluida de hidróxido de amonio. Después de la filtración y lavado hasta resultado negativo para el ion fluoruro, este óxido se disolvió en disolución de ácido cítrico (Merck-99,5%). Después de completada la disolución del óxido, se agregó etilen glicol (Merck-99,9%) para conducir a la esterificación. La relación molar metal:ácido cítrico:etilen glicol corresponde a 1:4:16.

Los citratos de magnesio y de litio se prepararon directa-

mente por la adición de sus carbonatos solubles, de litio (Carlo Erba-99,5%) y de magnesio (CQ-99,5%) en ácido cítrico y posterior esterificación. La sal biftalato ácido de potasio (Vetec-99,95%) fue descompuesta en medio de nitrato amónico (J.T. Baker-99,5%) a 350°C (23) y disuelta en agua destilada, siendo entonces transferida cuantitativamente a la disolución de los citratos precursores.

Las disoluciones patrón de niobio y magnesio citratos fueron mezcladas y homogeneizadas, teniendo como objetivo la formación de los precursores en estudio, donde se utilizó 5 concentraciones diferentes de dopantes, 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0% molar. Las disoluciones de los cationes citratos se condensaron por calentamiento hasta la formación de una resina de alta viscosidad y posteriormente fueron llevadas a la etapa de pre-calcinación a 410°C durante 2 horas para la formación de las resinas carbonizadas. Estas resinas fueron calcinadas en varias temperaturas hasta 900°C durante 2 horas. A cada etapa los polvos fueron triturados en mortero para reducir el grado de aglomeración.

Los polvos de MN fueron molidos en molino de atrición usando bolas de circona en medio de alcohol isopropílico. Se preparó una suspensión acuosa del polvo que contenía nitrato de plomo (Merck-99,95%) disuelto. Se adicionó una disolución de oxalato de amonio (CQ-99,5%), produciéndose la precipitación del oxalato de plomo sobre las partículas de MN. Este coprecipitado se decantó y se calcinó en dos etapas: la primera, a 400°C durante 2 horas, seguido de molienda y tamización y la segunda, a 800°C durante 2 horas. Esta metodología tiene el objetivo reducir a formación de aglomerados, pues la combustión del oxalato a 400°C hace con que ocurra la formación de muchos aglomerados. La molienda en este punto se vale del hecho de que estos aglomerados están todavía blandos, es decir, de fácil rompimiento y en la próxima etapa de calcinación a 800°C, se obtenga un polvo con mayor área específica.

2.2. Métodos de Caracterización

La formación de las fases MN y perovskita PMN se estudió por Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimetría (TG), utilizando un equipo de la marca Netsch - Thermische Analyse. El patrón fue la alfa alúmina, el termopar de Pt 10 (Pt/Pt-Rh 10%) y el flujo de aire sintético de 30 cm³/min.

La caracterización de las fases se hizo mediante difracción de rayos X utilizando un equipo de la marca Rigaku - Rotaflex (Anodo Rotatório) con radiación $\text{CuK}\alpha$. Para el refinamiento por el método de Rietveld se utilizó el programa DBWS-9804a (24-25).

Las superficies específicas de los polvos de MN antes y después de la molienda y de los polvos de PMN obtenidos después de la calcinación, fueron analizadas usando un equipo de la marca Micromeritics, modelo ASAP 2000 V2.04, técnica de adsorción de N_2 y método BET de análisis. Todas las muestras de MN y de PMN se investigaron utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido modelo Topcon SM-300.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, puede observarse la micrografía electrónica de barrido de la resina precursora de MN pre-calcinada a 410°C/2h. Hay grietas generadas por la contracción parcial de

Figura 1. Micrografías Electrónicas de Barrido de la resina precursora del MN carbonizada.

la resina ya carbonizada. Los fragmentos presentan tamaños de 20 a 200 μm . Después de fragmentada en mortero esta distribución de tamaños se reduce para entre 20 y 100 μm . Esta etapa es importante para reducir el rango de distribución de tamaños de partículas en el MN. La resina fragmentada fue llevada a las etapas de calcinación hasta 900°C/2h y los polvos obtenidos fueron caracterizados por BET, MEB, DRX y análisis cuantitativo de fases mediante el método de Rietveld.

En la Tabla I, se indican los valores de la superficie específica S_e , eficacia de la molienda Ef_m , densidad D y tamaños medios de partícula calculadas por B.E.T. $\bar{\phi}$ para los polvos de MN. Puede verse que la disminución en los valores de S_{e1} con el aumento de la concentración de dopante solo es considerable para la muestra K50, en el caso de las muestras dopadas con KNbO_3 , mientras que para las dopadas con LiNbO_3 , ocurre una disminución gradual con la concentración de dopante. Para los valores de S_{e2} y Ef_m este comportamiento se mantiene para ambos dopantes. Los valores de $\bar{\phi}$ fueron calculados tomando por base las densidades calculadas por el Método de Rietveld, mostrados en esta tabla también. Para ambos dopantes hay un aumento en los valores de den-

Figura 2. Micrografías Electrónicas de Barrido de las muestras a) K50 calcinada, b) K50 después de la molienda, c) L50 calcinada y d) L50 después de la molienda.

Figura 3. Análisis Térmico de los coprecipitados MN-PbC₂O₄, donde a) y b) son las TGs/dTGs de las muestras dopadas con KNbO₃ y LiNbO₃, respectivamente, y c) y d) son las ATDs de las muestras dopadas con KNbO₃ y LiNbO₃, respectivamente.

sidades para concentraciones menores y luego sufren disminución. Esto es debido al hecho de que el parámetro de red es afectado para pequeñas concentraciones de dopantes, pero la contribución en el peso molecular solamente ocurre para concentraciones más elevadas. Los difractogramas de rayos X no presentarán diferencias en forma o posición de los picos, correspondiendo a patrones ya descritos en la literatura (19,20) y por esto no son aquí presentados.

La efectividad de molienda para la muestra L50 es más significativa debido a naturaleza de las partículas, como se presenta en la Figura 2, referente a las micrografías electrónicas de barrido para algunas muestras de este sistema. Para la muestra L50 (2c), ocurrió mayor aglomeración, pero sin crecimiento de partículas, el que permitió romperlas con mayor eficacia en la molienda (2d). Hay que tener en cuenta que los valores de $\bar{\phi}$ presentados en la tabla I traen la contribución de la disminución de superficie específica advinida de los aglomerados, por esto se podría concluir equivocadamente que las muestras dopadas con LiNbO₃ exhiben crecimiento. En cambio, para muestra K50 (2a) ocurre crecimiento de partícula y consecuentemente el efecto de aglomeración disminuye, luego hay indicios de que el gran valor de Ef_m frente las demás muestras dopadas con KNbO₃ advén de la rotura de partículas con crecimiento anormal (2b).

El diferente comportamiento entre los dos sistemas puede ser asociado al diferente efecto causado en la morfología de los polvos de MN. La adición de potasio causa un aumento en el tamaño de partícula, mientras el dopado con litio acentúa la

TABLA I. VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA S_c , EFICACIA DE LA MOLIENTA Ef_m , DENSIDAD D Y TAMAÑOS MEDIOS DE PARTÍCULA CALCULADAS POR B.E.T. $\bar{\phi}$ PARA LOS POLVOS DE MN.

Muestra	S_c (m ² /g)		Ef_m (%)	D (g/cm ³)	$\bar{\phi}$ (nm)	
	Sin moler S_{c1}	Molido S_{c2}			Sin moler $\bar{\phi}_1$	Molido $\bar{\phi}_2$
MN	12,1	17,0	41	4,997	99	71
K01	10,5	16,7	59	4,998	114	72
K05	10,7	17,0	59	4,999	112	71
K10	10,3	16,6	61	4,997	117	72
K20	10,1	16,3	61	4,995	119	74
K50	5,9	12,0	103	4,992	204	100
L01	10,5	14,6	39	4,997	114	82
L05	10,2	13,8	35	4,999	118	87
L10	8,7	12,8	47	4,997	138	94
L20	6,2	10,3	66	4,994	194	117
L50	1,6	6,4	300	4,984	752	188

- El valor de Ef_m se calcula por la ecuación $Ef_m = 100 \cdot (A_{c2} - A_{c1}) / A_{c1}$

- El valor de $\bar{\phi}$ se calcula por la ecuación $\bar{\phi} = 6 \cdot 10^3 / D \cdot S_c$, considerándose las partículas como esferas perfectas.

aglomeración de las partículas. La rotura de las partículas en la molienda requiere mucha más energía que la desaglomeración del polvo. Así, para un polvo con gran cantidad de aglomerados es de esperar una mayor eficacia de molienda que para un polvo en que ocurrió crecimiento del tamaño de las partículas. Estos efectos están asociados a la naturaleza química de los dopantes y a sus radios iónicos, es decir, el pota-

a

b

c

Figura 4. Micrografías Electrónicas de Barrido para las muestras de los sistemas: a) PMN b) PK50, c) PL50.

TABLA II. PORCENTAJE DE FASE PEROVSKITA %Pe, VALORES DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA S_e , DENSIDAD D Y TAMAÑOS MEDIOS DE PARTÍCULA CALCULADAS POR B.E.T. $\bar{\phi}$ PARA LOS POLVOS DE PMN.

Muestra	%Pe	S_e (m ² /g)	D- (g/cm ³)	$\bar{\phi}$ - (nm)
PMN	95,5 (8)	4,0	7,940	189
PK01	93,9 (9)	2,5	7,941	302
PK05	94,8 (9)	2,7	8,032	277
PK10	96,2 (9)	2,2	7,922	344
PK20	94,7 (9)	2,9	7,961	260
PK50	96,2 (9)	2,6	7,930	291
PL01	96,2 (9)	4,3	7,939	176
PL05	96,1 (8)	4,5	7,974	167
PL10	95,9 (9)	2,4	7,973	314
PL20	96,1 (8)	2,2	7,988	341
PL50	94,9 (9)	1,3	7,978	579

- El valor de D se calcula por la ecuación $D = x_{Pe} \cdot d_{Pe} + x_{Pb} \cdot d_{Pb}$, donde x es la fracción molar de la fase y d su densidad calculada por el Método de Rietveld.

- El valor de $\bar{\phi}$ se calcula por la ecuación $\bar{\phi} = 6 \cdot 10^3 / D \cdot S_e$, considerándose las partículas como esferas perfectas.

sio sustituye el plomo mientras el litio sustituye el magnesio, debido a misma orden de magnitud de sus radios iónicos. Así, el dopaje con potasio hace con que el óxido de plomo esté libre para favorecer el crecimiento de partícula. Esto reduce la reactividad superficial, y consecuentemente, el efecto de aglomeración.

Los coprecipitados MN-PbC₂O₄ se analizaron por ATD/TG (simultánea). En la figura 3a y 3b, se presentan las curvas TG y dTG para todos los sistemas. Para las muestras pura y dopada con LiNbO₃ (3b) ocurre solamente una pérdida de peso con inicio en 270°C y término en 400°C, asociada al desprendimiento de CO₂ y CO. En las curvas ATD correspondientes (3d) se observa dos picos endotérmicos pequeños (al inicio de la pérdida de peso y otro al final) y un pico exotérmico grande entre ellos. Estos son asociados a la absorción de oxígeno en el caso del primer pico endotérmico, para dar inicio a la combustión (pico exotérmico grande) y a la descomposición de PbCO₃, en el segundo pico endotérmico (al final de las transformaciones). Para las muestras dopadas con KNbO₃ (3a y 3c), todas las transformaciones están desplazadas para temperaturas por encima de la correspondiente al puro. En las curvas dTG para los precursores dopados con KNbO₃ (3a) ocurre además de las otras transformaciones, una ganancia de peso en torno de 410°C. Esta transformación está asociada a absorción de oxígeno para la combustión de materia orgánica conteniendo iones potasio. Esto explica también la menor energía asociada a combustión en la etapa anterior para los precursores dopados con KNbO₃ cuando comparado a los precursores puro y dopado con LiNbO₃.

Este comportamiento diferenciado para los diferentes dopantes esta asociado a sus naturalezas químicas. El litio forma óxidos simples del tipo M₂O y, en condiciones normales, el potasio forma un óxido del tipo MO₂, o súper óxido. Además, el óxido de potasio (K₂O) es muy soluble en agua, al contrario de los demás óxidos y sus carbonatos son más estables con la temperatura (26-28).

Los polvos calcinados a 800°C/2h fueron caracterizados por BET, MEB y DRX. En la Tabla II, se indican los resultados del porcentaje de fase perovskita %Pe, valores de la superficie específica S_e , densidad D y tamaños medios de partícula calculadas por B.E.T. $\bar{\phi}$ para los polvos de PMN. Por los resultados del ACF, se tiene que la cantidad de fase perovskita varia mucho para las muestras dopadas con KNbO₃. Para las muestras dopadas con LiNbO₃ permanecen prácticamente inalterada para todas las concentraciones con excepción de la muestra PL50.

Estos resultados indican que cuando se promueve el dopaje con KNbO_3 , la sustitución del plomo por potasio afecta fuertemente la cantidad de fase perovskita. Esto ocurre debido a más factores, como la sustitución del plomo en su sitio por el potasio, causando la liberación de plomo en el borde de grano, que reacciona con el niobio añadido como dopante. En el momento de la coprecipitación parte del potasio migra para el coprecipitado y actúa de forma distinta. Debido a la cinética de disolución, una pequeña variación en el intervalo de tiempo entre la preparación de la suspensión y la coprecipitación, diferentes cantidades de potasio se sitúan en el MN y en el precipitado de oxalato de plomo, causando fluctuación composicional. Estas variaciones también se pueden ver en los valores de S_c , D y $\emptyset$ para estas muestras. Para las muestras dopadas con LiNbO_3 ocurre reducción significativa en los valores de S_c a partir de la muestra PL10, y a pesar de los valores de D variar, los valores de $\emptyset$ son crecientes con la concentración a partir de la muestra PL10.

La cantidad de fase perovskita varía con la cantidad de aglomerados de MN y sus tamaños, que quedan mismo después de la molienda. Además de esto, los valores de la superficie específica para polvos con base de plomo, como el PMN, están fuertemente afectados por el grado de aglomeración de las partículas. En general, no ocurre crecimiento de las partículas cuando el tratamiento térmico es llevado a cabo por debajo de la temperatura de formación de fase líquida PbO y, esto puede ser verificado en las micrografías electrónicas de barrido de los polvos.

En la Figura 4 se observan las micrografías para el polvo de PMN puro y dopado con 5,0% molar de dopantes. En la micrografía 4a puede verse el polvo de PMN puro, donde se observan partículas con un tamaño de aproximado de 0,5 μm . En general, no se observan grandes aglomerados como ocurre cuando se tiene 5,0% mol de dopante (4b y 4c). La formación de aglomerados alrededor de 4 μm para las muestras K50 y L50 indica que el dopante provoca la aglomeración de partículas en los polvos de PMN. Otra alteración que ocurre con la adición de dopantes está en la forma de las partículas. Cuando se compara con el polvo de PMN puro, las partículas de los polvos dopados con litio tienen sus partículas redondeadas y más fuertemente unidas. En los aglomerados del polvo de PMN dopado con 5,0% molar de KNbO_3 no ocurre alteración en la forma de las partículas y los aglomerados no son tan fuertemente unidos. Después de calcinados, los polvos de PMN de las muestras PL20 y PL50 presentaron coloración pálida, diferente al tono amarillo de los polvos de PMN, así como sinterización parcial del polvo que queda en los crisoles. Esto se puede explicar por lo hecho de que el litio sustituye el magnesio en su sitio, haciendo con que este reaccione con el niobio añadido como dopante. Esta reacción produce MN y esto demanda plomo para formación de PMN. Como se observó para la muestra PL50, la falta de plomo extra para la formación de PMN lleva a la formación de pirocloro.

4. CONCLUSIÓN

La presencia del litio durante la esterificación y descomposición del poliéster no altera el mecanismo de formación de la fase columbita y promueve la pre-sinterización de las partículas de MN, reduciendo la superficie específica del polvo. No hay crecimiento de partícula, pero ocurre su alargamiento. Mientras tanto, la presencia de potasio en el precursor altera las temperaturas de formación de las fases en el intermedio MN- PbO , promueve el crecimiento de partícula, pero los aglomerados son más blandos. El MN puro presenta tamaño medio de partícula de 0,2 μm , pero la adición de 5,0% molar de dopante produce la formación de aglomerados de ~4 μm .

El efecto en los polvos de PMN es menos pronunciado, pero presenta un valor menor con relación al polvo puro. Las partículas de PMN no experimentan crecimiento cristalino y no aparecen aglomeradas para ninguna concentración de KNbO_3 . En concentraciones superiores a 2,0% molar de LiNbO_3 , ocurre la pre-sinterización de las partículas de PMN, con la ventaja de que no hay crecimiento de partícula. Además, hay producción de partículas arredondeadas y pre-sinterización, mientras la adición de KNbO_3 no altera la forma de las partículas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la FAPESP.

BIBLIOGRAFIA

1. G. H. Haertling. "Ferroelectric Ceramics: History and Technology". J. Am. Ceram. Soc. 82 [4] 797-818 (1999).
2. M. A. Akbas, P. K. Danies. "Domains Growth in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Perovskite Relaxor Ferroelectric Oxides". J. Am. Ceram. Soc. 80 [11] 2933-2936 (1997).
3. I. Takeuchi, H. Chang, C. Gao, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, R. P. Shama, M. J. Downes, T. Venkatesan. "Combinatorial Synthesis and Evaluation of Epitaxial Ferroelectric Libraries". Appl. Phys. Lett. 73 [7] 894-896 (1998).
4. W. Sakamoto, T. Yogo, A. Kawase, S.-I. Hirano. "Chemical Processing of Potassium-Substituted Strontium Barium Niobate Thin Films Through Metallo-Organics". J. Am. Ceram. Soc. 81 [10] 2692-2698 (1998).
5. M. Villegas. Bol. "Materiales Cerámicos Ferroelectricos relaxores basados en PbO ". Soc. Esp. Ceram. Vidr. 31 [6] 473-483 (1992).
6. A. A. Cavalheiro, M. A. Zaghete, C. O. Paiva-Santos, J. A. Varela, E. Longo. "Influence of Synthesis and Processing Parameters of the Amount of Perovskite PMN". Mat. Res. 2 [4] 255-260 (1999).
7. A. A. Cavalheiro, M. A. Z. Bertochi, J. A. Varela. "Influência do Oxalato de Amônio na Formação do Precursor Columbita Obtido Pelo Método Pechini". Cerâmica, 45 [292/293] 56-60 (1999).
8. J. C. Piquete, S. E. Forsythe. "A non-Linear Material Model of Lead Niobate (PMN)". J. Acoust. Soc. Amer. 101 [1] 289-296 (1997).
9. M. Lejeune, J. P. Boilot. "Influence of Ceramic Processing in Dielectric Properties of Perovskite Type Compound $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ". Ceramic International. 8 [2] 119-122 (1982).
10. M. Lejeune, J. P. Boilot. "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskites: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ". Ceramic International. 8 [3] 99-103 (1982).
11. S. L. Swartz, T. R. Shrout. "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate". Mat. Res. Bull. [17] 1245-1250 (1982).
12. H. Horowitz. "Low-Temperature Synthesis Route to MgNb_2O_6 ". J. Am. Ceram. Soc. 71 [5] 250-251 (1988).
13. M. C. S. Cavaco, M. A. P. Santos, E. R. Leite, L. C. Carvalho, E. Longo, J. A. Varela. "Influência dos Parâmetros de Processo na Síntese de PZT Dopado com Nb e Sr - Via Oxalato Parcial". Anais 37° C. B. C. Curitiba/PR, Brazil. 717-724 (1993).
14. M. Villegas, J. R. Jurado, C. Moure, P. Duran. "Perovskite phase Formation in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 System by the Columbite Route". J. Mater. Sci. [30] 1391-1396 (1995).
15. M. Villegas, J. F. Fernandez, C. Moure, P. Duran. "Preparation, Microstructural development and Dielectrics Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ Multilayer Ceramic Capacitors". J. Mater. Sci. Vol. [29] 4999-5004 (1994).
16. J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate, A. Safari. "Effect of Composition on the Electromechanical Properties of (1-X) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - XPbTiO_3 Ceramics". J. Am. Ceram. Soc. 80 [4] 957-964 (1997).
17. M. Villegas, J. F. Fernandez, C. Moure, P. Duran. "Processing and properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbZrO_3 - PbTiO_3 Ceramic Relaxors". J. Mater. Sci. [29] 1090-1096 (1994).
18. Z.-Y. Chang, R. S. Katiyar, X. Yao, A. S. Bhalla. "Temperature Dependence of the Dielectric Constant of Relaxor Ferroelectrics". Phys. Rev. 57 [14] 8166-8177 (1998).
19. A. A. Cavalheiro, M. A. Zaghete, M.T.S. Giotto, M. Cilenso, J. A. Varela, Y.P. Mascarenhas. "Structural Characterization of Li-MN Doped Powders Prepared by Pechini's Method". Key Eng. Mat. 189-191, 27 (2001).
20. A. A. Cavalheiro, M. A. Z. Bertochi, C. O. Paiva-Santos, J. A. Varela. "Effect of the addition of potassium or lithium on the columbite precursor microstructure". Mat Res. 3 [4] 1 (2001).
21. M. P. Pechini. "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Methods Using the Same to Form a Capacitor". USA patent no. 3330697 (11-07-1967).
22. J.-H. Ho, K.-S. Liu, I.-N. Lin. "Synthesis of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Perovskite by the Alkoxide Method". J. Mater. Sci. [30] 3936-3943 (1995).
23. M. M. A. Sekar, A. Halliyal. "Low-Temperature Synthesis, Characterization, and Properties of Lead-Based Ferroelectric Niobates". J. Am. Ceram. Soc. 81 [2] 380-388 (1998).
24. H. M. Rietveld. "Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures". J. Appl. Cryst. [10] 65-71 (1969).
25. R. A. Young, A. C. Larson, C.O. Paiva-Santos. "User's Guide to Program DBWS-9807 for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns". School of Physics - Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332 (USA) 1998.
26. O. A. Ohlweiler. "Química Inorgânica", pp. 429-475 [2] Ed. USP, São Paulo (Brasil) 1972.
27. O. A. Ohlweiler. "Química Analítica Quantitativa". Vol. 2, 4ª ed. Livros Técnicos e Científicos-S/A. Rio de Janeiro (Brasil) 1974.
28. J. D. Lee. «Fundamentos da Química Inorgânica». pp. 60-72 Editora Edgar Blücher Ltda - Ed. USP, São Paulo (Brasil) 1971.

Recibido: 11.01.01 / Aceptado: 28.01.02