

## EFEITO DO PROCESSO DE SÍNTESE SOBRE AS FASES E PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DO $Pb_3MgNb_2O_9$ (PMN)

Sergehi A. Julz e José A. Varela

Instituto de Química - UNESP - Cx. P. 355 - 14800 - Araraquara - SP

Elson Longo

Departamento de Química - UFSCar - Cx. P. 676 - 13560 - S. Carlos - SP

Recebido em 19/9/91, cópia revisada em 9/3/92.

PMN was obtained by using four different routes: a) solid state reaction of stoichiometric mixtures of PbO and  $MgNb_2O_6$ ; b) reaction of  $Pb(NO_3)_2$  with  $MgNb_2O_6$  (obtained from the reaction of  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  with 1mol% in excess of  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ); c) mixtures of magnesium nitrate (1mol% excess), lead nitrate and  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  followed by calcination; d) simultaneous precipitation from aqueous solution of magnesium nitrate (1mol% excess), lead nitrate and niobium ammonium oxalate. The obtained powder was calcined at temperatures ranging from 700 to 900°C and phases were characterized by XRD. Phase transformation was followed by DTA. The calcined powder was compacted and sintered at 1100°C for 1 and 6 hours. XRD measurements indicate that for all processes except process a lead to formation of monophase PMN after calcination at 800°C. Measurements of dielectric constant with temperature indicates that Curie temperature and dielectric constant at Curie point depend on the amount of impurities and on the precursors salts for PMN formation.

**Keywords:** Calcination, sintering; Curie temperature; dielectric.

### INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos com estrutura perovskita e ferrelétricos possuem alta constante dielétrica na temperatura de Curie. Esses materiais, possuindo o ponto de Curie próximo da temperatura ambiente, são largamente utilizados como capacitores, como é o caso do  $BaTiO_3$ <sup>1</sup>.

Com a miniaturização dos componentes eletrônicos, buscam-se capacitores com alta capacitância por unidade de volume. Desta forma, foram desenvolvidos os capacitores cerâmicos de multi-camadas. O dielétrico usado nestes capacitores, titanato de bário, apresenta o inconveniente de ser sintetizado a altas temperaturas (1350°C), exigindo eletrodos de metais nobres como paládio e platina<sup>2</sup>.

Os materiais cerâmicos com estrutura perovskita a base de chumbo possuem alta constante dielétrica e baixa temperatura de sinterização. Em particular, o  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN), que possui constante dielétrica acima de 20000, próxima à temperatura de Curie (-10°C), pode ser sintetizado a 900°C<sup>1-3</sup>.

A síntese do PMN, entretanto, não é tão simples, o que leva à formação de fases intermediárias estáveis, como o  $Pb_3Nb_2O_8$  ( $P_3N$ )<sup>4-5</sup>. A formação desta fase pirocloro, que degrada as propriedades dielétricas, depende das condições de síntese e das reatividades dos precursores<sup>6-7</sup>.

Com o objetivo de eliminar a fase pirocloro, vários métodos de preparação de PMN vêm sendo desenvolvidos. A obtenção deste composto através de óxidos precursores como MgO, PbO, e  $Nb_2O_5$  leva à formação de  $P_3N$ . Este problema foi resolvido em parte por Swartz e Shrout<sup>5</sup>, que utilizaram excesso de MgO (de 1 a 5 moles) para acelerar a formação do PMN.

Entretanto, a formação de PMN exige temperaturas relativamente altas (800-900°C) e tempos longos, o que, inevitavelmente, leva à perda de chumbo por evaporação. Sabe-se que a cinética de formação do  $P_3N$  é mais favorável do que a formação do PMN. Desta forma, uma maneira de contornar este problema é sintetizar o niobato de magnésio ( $MgNb_2O_6$ ) Columbita e reagir, posteriormente, com o PbO, para evitar a formação de  $P_3N$ <sup>5</sup>. Este método, com excesso de 1mol% em

MgO, leva à formação da fase única PMN. Entretanto, a cerâmica sinterizada a 1000°C tem baixa resistência mecânica.

A sintetização do  $P_3N$  e a posterior reação com MgO também foi testada<sup>8</sup>, mas com menor sucesso em termos de rendimento na formação da fase PMN. Outros processos de solução química, como sol-gel e complexação orgânica, têm sido utilizados, mas sempre há a necessidade de excesso de MgO para produzir PMN puro<sup>9-12</sup>.

O objetivo deste trabalho é obter a fase PMN livre da fase pirocloro por vários processos e comparar as propriedades dielétricas das cerâmicas obtidas por meio desses processos.

### EXPERIMENTAL

A Tabela 1 mostra a origem e características dos precursores usados neste trabalho.

TABELA 1 - Precursores para síntese do PMN

Precursor	Origem	Área de sup.(m <sup>2</sup> /g)	Pureza (%)
$Nb_2O_5 \cdot nH_2O$	CBMM	125,0	99,0
$NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	CBMM	15,00	99,0
PbO	Quimibras	1,39	99,99
$Pb(NO_3)_2$	Quimibras	5,31	99,99
MgO	Baikolux	3,85	99,99
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Quimibras	-----	99,99

O PMN e as fases intermediárias foram obtidos por várias rotas, como descrito, abaixo:

#### a. Obtenção de PMN através de reação de estado sólido de óxidos

Uma mistura estequiométrica de MgO e  $Nb_2O_5$  foi homogeneizada, em meio acetona, por um agitador magnético du-

rante duas horas. Após evaporação do solvente, o pó foi cominuído em um almofariz por uma hora.

Através da calcinação desta mistura a 800°C por 4 horas, formou-se a columbita. Em seguida, a columbita foi misturada estequiometricamente com PbO e submetida ao mesmo tratamento anterior, sendo calcinada a 800°C por 4 horas.

**b. Obtenção do PMN através da reação da columbita (obtida a partir de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ ) e  $Pb(NO_3)_2$**

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  foram colocados estequiometricamente em almofariz eletromecânico, juntamente com excesso de 1mol% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , por uma hora. Após a homogeneização, a amostra foi calcinada a 600°C por uma hora para decomposição de nitratos e eliminação de água. Em seguida, o produto foi desagregado mecanicamente e calcinado a 700°C por quatro horas para obter a columbita ( $MgNb_2O_6$ ). A columbita foi homogeneizada com  $Pb(NO_3)_2$  por uma hora e calcinada a 800°C por quatro horas.

**c. Obtenção do PMN através de mistura em almofariz de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Pb(NO_3)_2$  e  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$**

Neste caso, todos os sais foram misturados em uma única etapa em almofariz eletromecânico por uma hora. Foi acrescentado um excesso de 1% em peso de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  à mistura no processo de homogeneização. A mistura foi calcinada a 800°C por quatro horas.

**d. Obtenção do PMN por precipitação simultânea de óxidos-hidróxidos a partir da solução de sais de magnésio, chumbo e nióbio em meio NaOH 2M**

Neste processo foram preparadas duas soluções aquosas dos sais precursores: uma contendo complexo amoniacal de nióbio,  $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ , e outra contendo  $Pb(NO_3)_2$  e  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (excesso de 1% em peso de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). Uma solução de NaOH 2M continuamente agitada recebeu estas duas soluções por gotejamento simultâneo e lento. Após a mistura total dos reagentes, a solução de NaOH 2M permaneceu agitada durante uma hora. Cessada a agitação, a solução resultante ficou em repouso até o sobrenadante tornar-se transparente. O sobrenadante foi analisado para verificar a presença de íons  $Pb^{+2}$  (com  $K_2CrO_4$ ), de íons  $Mg^{+2}$  (com KOH mais iodo líquido) e o ânion  $NO_3^-$  com difenilamina. O teste mostrou-se negativo, e o precipitado foi filtrado. Este foi lavado com solução de  $NH_4OH$  diluído para a eliminação dos íons  $Na^+$  e  $NO_3^-$  adsorvidos. Testes analíticos qualitativos foram realizados nas águas de lavagem do precipitado até não ser observada a presença desses íons. O precipitado lavado foi calcinado a 800°C para a obtenção do PMN.

Os pós obtidos pelos quatro processos descritos acima foram compactados em forma de pastilhas cilíndricas e prensados isostaticamente com pressão de 275 MPa. As pastilhas compactadas foram submetidas ao processo de sinterização em um forno elétrico, tipo tubo, com atmosfera ambiente. Antes de iniciar-se uma isoterma de sinterização as pastilhas, dentro de uma navícula fechada, foram pré-aquecidas a 400°C por trinta minutos, para estabelecer as condições iniciais de sinterização. As pastilhas foram então colocadas na região do forno com temperatura previamente escolhida para sinterização (1100°C).

Para a caracterização das temperaturas de reações e formação de fases, as misturas de pó precursores foram submetidas a uma análise térmica diferencial (DTA), utilizando equipamento da BP Engenharia Indústria e Comércio Ltda, modelo RB-12, operando até a temperatura de 1200°C. Os pós de

PMN obtidos pelos quatro processos descritos foram caracterizados quanto à superfície específica através do uso de um sorptômetro de nitrogênio e do método BET, utilizando um medidor de área específica CG 2000 com fluxo de gás contínuo.

As fases presentes nos pós obtidos foram caracterizadas qualitativamente e quantitativamente por difração de raios-X, utilizando o equipamento HGZ/4B com registrador gráfico, usando radiação  $K\alpha$ -Cu com filtro de Ni. As quantidades de fase PMN foram determinadas pela relação<sup>5,6,11</sup>:

$$\% \text{ da fase PMN} = \left[ \frac{I_{PMN}}{I_{PMN} + I_{P_3N}} \right] \times 100 \quad (1)$$

em que I representa a altura dos picos de difração de raios-X com intensidade máxima, cujo índice refere-se às fases  $PMN = Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$  e  $P_3N = Pb_3 Nb_2 O_8$ .

O disco compacto obtido por prensagem isostática foi caracterizado quanto a densidade antes e após a sinterização, através de medidas de massa e volume por deslocamento de mercúrio. A microestrutura foi caracterizada em uma amostra fraturada através de um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-PIS.

As medidas de constante dielétricas, em função da temperatura, foram efetuadas com o uso de uma ponte de capacitância do tipo General Radio Co Modelo 1610. As amostras foram colocadas em um forno tipo tubo e a temperatura controlada de 25 a 200°C. Para medidas a baixas temperaturas (-120 a 25°C) foi utilizado um Dewar, com nitrogênio líquido e através do controle da altura da cela no líquido foram registradas temperaturas de -120 até 25°C, enquanto que se processava a leitura da capacitância.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A obtenção de compostos, a partir de reações no estado sólido, depende, basicamente, dos gradientes de potencial químico no sistema que produz um fluxo de matéria. Em se tratando de mistura de pós, esta grandeza termodinâmica é função de parâmetros relativos à homogeneidade química e de fatores geométricos, resultantes de interface sólido-gás e sólido-sólido. Daí, os resultados obtidos sugerem que a eficiência das reações sejam governadas por dois fatores: natureza química dos sais precursores e pelo método de mistura.

### a. Efeitos dos sais precursores na formação da columbita

A formação de columbita ( $MgNb_2O_6$ ) pode ser acompanhada por curvas de DTA. Utilizando-se MgO e  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ , verifica-se que embora o óxido de nióbio seja bem reativo, a temperatura que ocorre a formação da columbita é em torno de 600°C (Figura 1). Análise do difratograma de raios-X para amostras calcinadas a 700 e 800°C, por quatro horas (Figura 2), indicam que a formação da columbita não é completa para ambas as temperaturas (63 e 69% respectivamente). Este resultado é devido a pouca reatividade do MgO (área de superfície 3,8 m<sup>2</sup>/g). Por outro lado, quando se usa um precursor de magnésio mais reativo, como o  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , espera-se que a columbita se forme mais facilmente. A curva de análise térmica diferencial da mistura estequiométrica de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$  mostra que o pico indicativo da formação da columbita ocorre a 550°C (Figura 3). Através das curvas de difração de raios-X (Figura 4) é comprovado que a columbita se forma completamente a 700°C. Através dos resultados mostrados nas Figuras 2 e 4 pode-se inferir que os sais precursores têm grande influência na formação da columbita e, portanto, na formação do PMN.

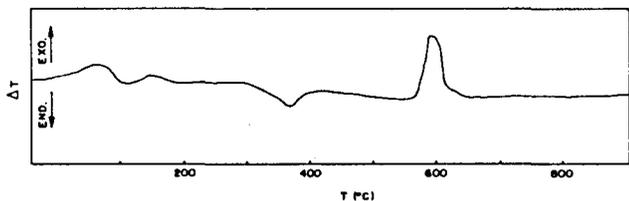


Figura 1. Curva de análise térmica diferencial da mistura MgO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Taxa de aquecimento = 17,5°C/min.

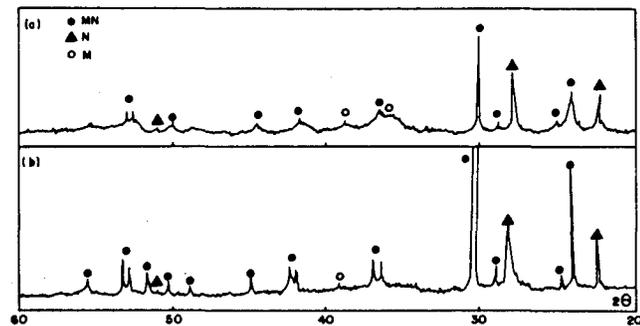


Figura 2. Difratoograma de raios-X do MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> obtido pela mistura de MgO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e calcinado durante 4h: a) 700°C e b) 800°C.

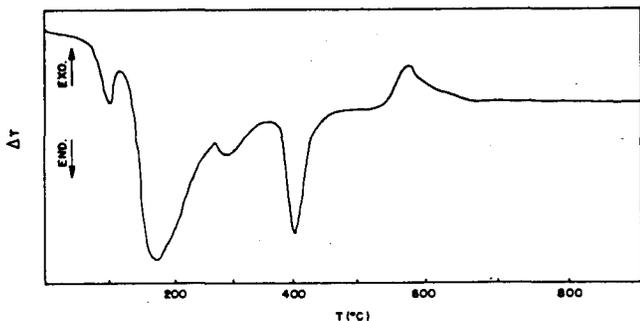


Figura 3. Curva de análise térmica diferencial da mistura Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O. Taxa de aquecimento = 17,5°C/min.

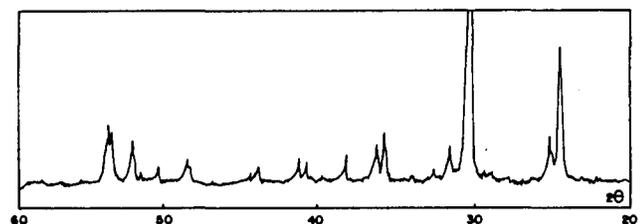


Figura 4. Difratoograma de raios-X do MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> obtido pela mistura de Mb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O e calcinada a 700°C durante 4h.

#### b. Efeito do sal de chumbo na formação do PMN através da reação com a columbita

Considerando que a columbita formada a 800°C, através das reações de óxido de magnésio e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O, não foi completa, a mistura deste pó com PbO e calcinação a 800°C levou a formação de 90% de PMN e 10% P<sub>3</sub>N. O pó obtido após esta reação em estado sólido é pouco reativo, (Área Superficial=0,70 m<sup>2</sup>/g) o que leva a formação da fase P<sub>3</sub>N. Após a sinterização de pastilhas obtidas desse pó à 1100°C por 1 hora verificou-se que a quantidade de fase PMN decresce para 80% devido, provavelmente, à evaporação do PbO. Esta suposição é reforçada quando se considera que na sinterização, a essa mesma temperatura, mas por 6 horas, a quantidade de

fase PMN decresce para 75%.

A obtenção da columbita pela mistura de nitrato de magnésio e óxido de nióbio foi completa a 700°C. Dessa forma, a reação desta fase com nitrato de chumbo deve formar o PMN mais facilmente, visto que os nitratos possuem reatividade térmica maior que os óxidos. Quando se mistura o pó de columbita com o nitrato de chumbo e calcina-se a 800°C verifica-se que há formação de 100% da fase PMN. O pó obtido, entretanto, também possui baixa reatividade para síntese (Área Superficial=0,7 m<sup>2</sup>/g).

#### c. Efeito da columbita na formação do PMN

Devido à grande reatividade dos nitratos, é conveniente verificar qual o efeito da formação prévia da columbita sobre a formação da fase PMN quando se usa nitratos como sais precursores. Desta forma, usou-se a mesma composição anterior, porém misturou-se, estequiometricamente, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O com Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O, e obteve-se uma curva DTA (Figura 5). Analisando a curva desta figura verifica-se que o pico exotérmico a 550°C corresponde à formação da columbita, enquanto que o pico exotérmico a 750°C sugere a formação do PMN. Deve-se notar que, neste caso, a exemplo do anterior, a fase PMN se formou a temperatura inferior, quando comparado com a mistura de óxidos. Entretanto, quando se calcina este pó a 800°C, verifica-se que, além da fase PMN (98%), existe um pouco de fase P<sub>3</sub>N. Este resultado pode ser explicado sob o ponto de vista cinético. Quando se parte de MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> e Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para a formação do PMN, deve-se considerar a decomposição abaixo:



Assim sendo, esta reação diminui a probabilidade da formação de Pb<sub>3</sub>(Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), visto que o Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> deve decompor-se antes de reagir com o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Por outro lado, partindo-se de nitratos, há a formação de PbO, MgO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> antes da reação da formação do MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Entretanto, durante o aquecimento deste pó a 800°C, não houve tempo suficiente para a reação completa de formação da columbita, de tal forma que MgO e PbO livres podem reagir, formando a fase P<sub>3</sub>N, que é cineticamente mais favorável.

Deve ser salientado que o pó PMN obtido pela calcinação direta da mistura de precursores nitratos, possui a mesma área de superfície observada nos pós obtidos pelos processos anteriores (Área Superficial = 0,7 m<sup>2</sup>/g). Entretanto, quando este pó é compactado e sinterizado a 1100°C por 1 e 6 horas, verifica-se que a pequena quantidade de fase P<sub>3</sub>N (2%) praticamente se transforma em PMN.

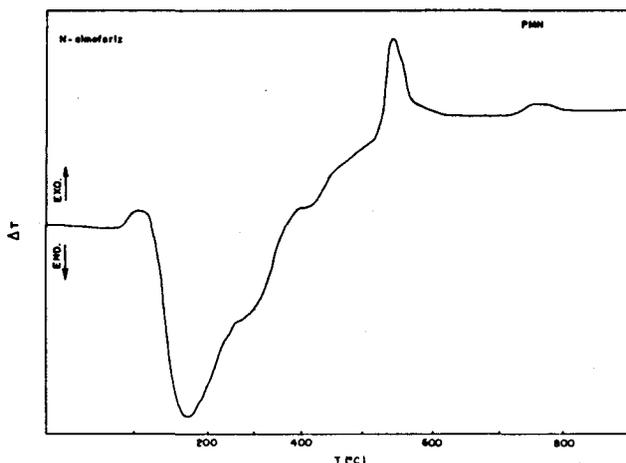


Figura 5. Curva de análise térmica diferencial da mistura em atmosfera de sais Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O. Taxa de aquecimento = 17,5°C/min.

#### d. Precipitação simultânea de óxidos-hidróxidos para formação do PMN

A precipitação simultânea em óxidos-hidróxidos de chumbo, magnésio e nióbio, fornece uma mistura mais íntima dos cátions, porém não afetando significativamente a temperatura de formação do PMN (700-750°C). A curva DTA do precipitado (Figura 6), mostra os picos de eliminação da água e de decomposição dos hidróxidos e os de formação da columbita a 450°C (exotérmico) e de formação do PMN ao redor de 700°C (exotérmico).

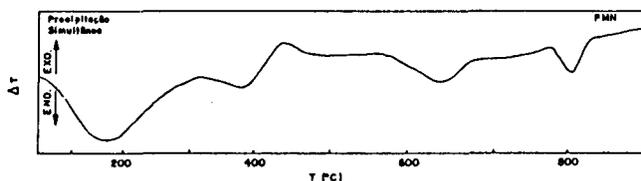


Figura 6. Curva de análise térmica diferencial do precipitado de óxidos-hidróxidos de magnésio, nióbio e chumbo obtido por precipitação simultânea. Taxa de aquecimento = 17,5 °C/min.

Pós desse precipitado calcinado a 800°C mostram a formação de uma fase única PMN, conforme verificado no difratograma da Figura 7. O pó assim obtido apresenta reatividade bem maior do que aqueles obtidos por processos anteriores (Área Superficial=1,36 m<sup>2</sup>/g). Pastilhas obtidas com esse pó, por sinterização a 1100°C, revelam a presença da fase única PMN (Figura 7).

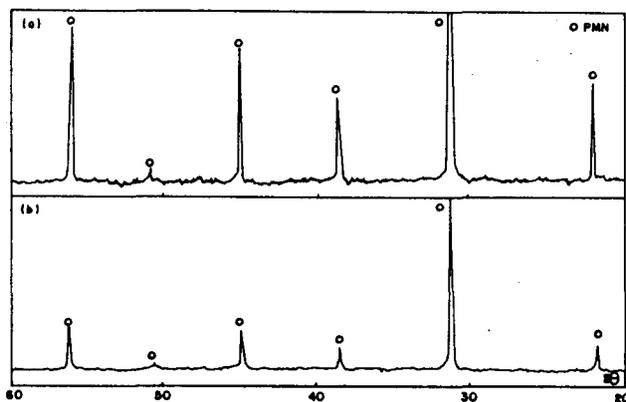


Figura 7. Difratogramas de raios-X do precipitado a) calcinado a 800°C por 4h, e b) sinterizado a 1100°C por 1h.

#### e. Efeito dos precursores sobre a constante dielétrica do PMN

A Figura 8 mostra as curvas de constante dielétrica, em função da temperatura, para pastilhas de PMN obtidas através da mistura de precursores óxidos e sinterizadas a 1100°C por 1 e 6 horas. Observa-se que o valor da constante dielétrica depende do tempo de sinterização devido, provavelmente, à quantidade de fase PMN presente. Sabe-se que pequenas variações da composição de fases levam a grandes variações tanto na temperatura do ponto Curie como na constante dielétrica<sup>13</sup>. À medida em que se aumenta a quantidade de fase PMN, a temperatura de Curie desloca-se para valores inferiores e a constante dielétrica aumenta.

Partindo-se de nitratos de chumbo e magnésio como precursores e sintetizando-se, primeiramente, a fase MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, obtém-se um pó com quantidade de fase PMN da ordem de

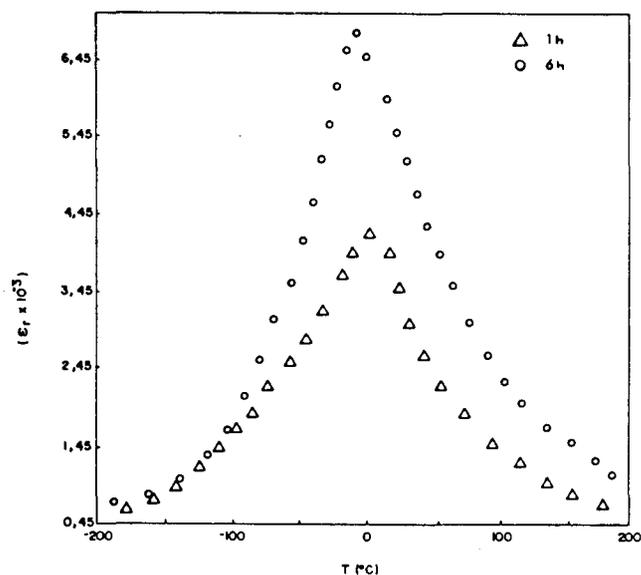


Figura 8. Variação da constante dielétrica com a temperatura, medida a 1KHz para cerâmicas PMN obtidas por mistura de óxido de chumbo e columbita, calcinadas a 800°C e sinterizadas por 1 e 6 h a 1100°C.

100% (determinado por DRX). Pastilhas deste PMN sinterizado a 1100°C por uma hora fornecem uma constante dielétrica bem alta (~ 19000), conforme pode ser visto na Figura 9. A temperatura do ponto Curie neste caso é da ordem de -10°C. Pastilhas sinterizadas durante 6 horas nesta mesma temperatura fornecem resultados idênticos para a constante dielétrica. Isto significa que não existem grandes variações na relação PMN/P<sub>3</sub>N neste caso, e que praticamente toda a fase é PMN.

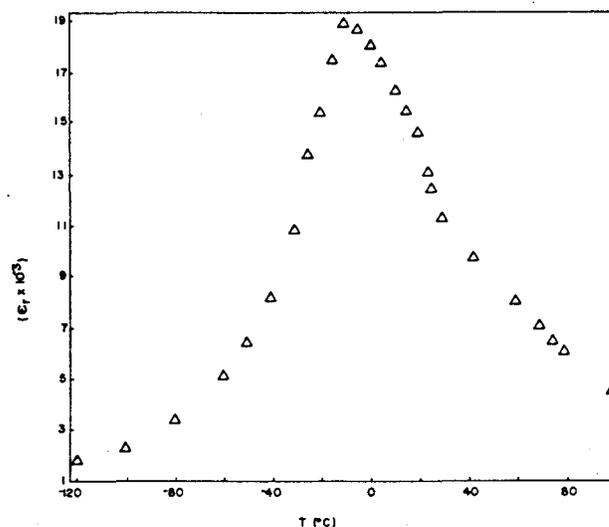


Figura 9. Variação da constante dielétrica com a temperatura, medida a 1KHz para cerâmicas PMN obtidas por mistura de nitrato de chumbo e columbita, calcinadas a 800°C e sinterizadas por 1h a 1100°C.

O efeito da formação de columbita antes da reação de formação do PMN é claramente significante para as propriedades dielétricas do PMN. A Figura 10 mostra as curvas de constante dielétrica em função da temperatura, para pastilhas sinterizadas a 1100°C por 1 e 6 horas. Observa-se uma variação significativa tanto na temperatura de Curie como na constante dielétrica. A constante dielétrica aumenta significativamente para um tempo de sinterização de 6 horas. Da mesma forma,

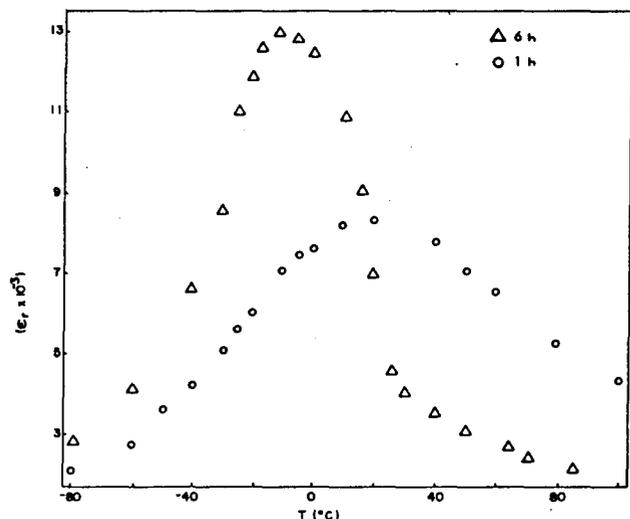


Figura 10. Variação da constante dielétrica com a temperatura, medida a 1KHz para cerâmicas PMN obtidas por mistura de nitrato de magnésio, nitrato de chumbo e nióbia hidratada em almofariz, calcinadas a 800°C e sinterizadas por 1 e 6h a 1100°C.

a temperatura de Curie passa de 10°C para -10°C. Considerando-se que durante a calcinação do pó precursor não houve tempo suficiente para a formação da columbita com a conseqüente formação da fase P<sub>3</sub>N (~ 2%), esta fase P<sub>3</sub>N transforma-se em PMN durante a sinterização das pastilhas. Entretanto, embora não detectado por DRX, espera-se que mesmo para as pastilhas sinterizadas à 1100°C ainda existam pequenas quantidades de P<sub>3</sub>N que se transformam em PMN com o tempo de sinterização. Desta forma, tanto a mudança da temperatura de Curie como da constante dielétrica podem ser associadas com a existência de pequenas concentrações de fase P<sub>3</sub>N, não completamente eliminadas durante a sinterização (observe que, neste caso, o máximo para a constante dielétrica foi de 13000, valor inferior àquele obtido na Figura 9, ou seja 19000).

A obtenção do pó por precipitação simultânea, apesar de produzir material quimicamente mais homogêneo favorecendo, desta forma, a obtenção da fase PMN completa a 750°C, provocou a introdução de íons Na<sup>+</sup> na rede cristalina do PMN, como impureza, conforme mostra a Tabela 2.

TABELA 2 - Análise química dos óxidos precursores em peso

Processos	PbO	MgO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O
Mistura de óxidos ou nitratos	72,6	4,32	23,0	<0,05
Prec. simultânea	60,5	4,20	25,5	1,47

Durante a precipitação em meio NaOH 2M houve a co-precipitação dos íons Na<sup>+</sup> com os precursores do PMN. Esses íons de sódio ocultos não puderam ser eliminados por lavagem. Desta forma, durante a calcinação do precipitado óxido-hidróxido, eles devem ter entrado na rede cristalina, quer intersticialmente, quer substitucionalmente.

O efeito desses íons Na<sup>+</sup> sobre a constante dielétrica e temperatura de Curie pode ser observado na Figura 11. Nesta figura é mostrado a constante dielétrica em função da temperatura para uma pastilha sinterizada a 1000°C durante 6 horas. Observa-se neste caso que o efeito dos íons Na<sup>+</sup> é de diminuir a temperatura Curie para - 80°C e o máximo da constante dielétrica fica reduzida para ~ 6000. Entretanto, a curva de ε em função de T é larga, indicando que os íons Na<sup>+</sup> produzem heterogeneidades na estrutura cristalina de PMN, levando a transição ferrelétrica-paraelétrica mais suave com a temperatura. Estes resultados estão de acordo com os relatados por Chen<sup>14</sup>,

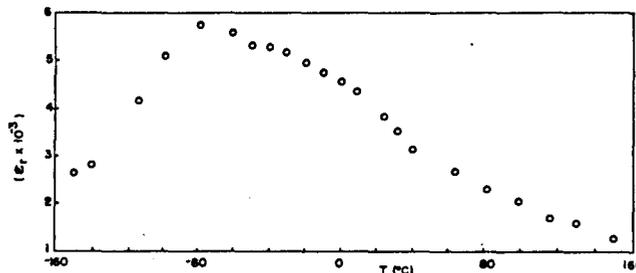


Figura 11. Variação da constante dielétrica com a temperatura, medida a 1KHz para cerâmicas PMN obtidas por precipitação simultânea de óxido-hidróxidos, calcinadas a 800°C e sinterizadas a 1000°C por 6h.

que propõe que o Na<sup>+</sup> substitui o chumbo e diminui a constante dielétrica do PMN. Pela Tabela 2 pode-se determinar, empiricamente, que a fórmula mais provável do composto PMN dopado com sódio é Pb<sub>0,95</sub>Na<sub>0,05</sub>(Mg<sub>0,35</sub>Nb<sub>0,65</sub>)O<sub>2.95</sub>.

## CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo indicam que na formação da fase PMN usando-se sais precursores, formam-se fases intermediárias como MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (500-600°C) e Pb<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (840°C). A fase MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> é instável e reage facilmente com o PbO para formar PMN. Entretanto, a fase P<sub>3</sub>N uma vez formada é cineticamente mais estável e de difícil reação com MgO para formação do PMN. A fase P<sub>3</sub>N pode ser evitada através da formação preferencial da fase columbita ou por mistura íntima dos cátions por precipitação simultânea. Medidas de constante dielétrica, em função do tempo, mostram que a temperatura de Curie depende da quantidade da fase P<sub>3</sub>N e concentração de íons Na<sup>+</sup>. Da mesma forma, a constante dielétrica é máxima para a fase única PMN livre de impurezas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq, CBMM E FINEP pelo suporte financeiro na realização desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- Smolenskii, G.A.; Agranovskaya, A.I.; *Soviet Physics - Solid State*, (1961), 2, 2584.
- Blasse, G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1965), 27, 993.
- Glazer, A.M.; *Acta Cris.*, (1972), 328, 3384.
- Shrout, T.R.; Halliyal, A.; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, (1987), 66, 709.
- Swartz, S.L.; Shrout, T.R.; *Mat. Res. Bull.*, (1982), 17, 1245.
- Lejeune, M.; Boilot, J.P.; *Ceramics Int.*, (1982) 8, 119.
- Chen, J.; Gorton, A.; Chan, M.M.; Harmer, M.P.; *J. Am. Ceram. Soc.*, (1986), 89, 303.
- Guha, J.P.; Anderson, H.V.; *J. Am. Ceram. Soc.*, (1986), 69, 286.
- Anderson, H.V.; Pennel, M.J.; Guha, J.P.; *Advances in Ceramics*, (1987), 21, 91.
- Chaput, F.; Boilot, J.P.; Legeune, M.; Papiernir, R.; Pfalzgraf, L.G.H.; *J. Am. Ceram. Soc.*, (1989), 72, 1335.
- Lejeune, M.; Boilot, J.P.; *Ceramics International*, (1982), 8, 99.
- Pozzi, N.J.; Martel, G.G.; Aegerter, M.A.; Souza, D.M.P.F.; *Cerâmica*, (1988), 34, 168.
- Guha, J.P.; Hong, D.I.; Anderson, H.V.; *J. Am. Ceram. Soc.*, (1988), 70, 152.
- Chen, J.; Chan, H.M.; Harmer, M.P.; *J. Am. Ceram. Soc.*, (1984), 72, 893.

Publicação financiada pela FAPESP