

Processamento e caracterização de cerâmica $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (*)

NELSON POZZI JÚNIOR
 GUILLERMO GUZMÁN MARTEL
 MICHEL ANDRÉ AEGERTER
 Instituto de Física e Química de São Carlos-USP
 Caixa Postal 369
 13560 São Carlos SP
 DULCINA MARIA PINATTI FERREIRA DE SOUZA
 Universidade Federal de São Carlos-DEMA
 Caixa Postal 676
 13560 São Carlos SP

ABSTRACT

Processing and characterization of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ceramic

In order to follow the minimization of integrated circuits, the capacitor industry has developed multilayer ceramic capacitors. $BaTiO_3$ and others titanates were the first materials used for this purpose; however due to their high sintering temperature ($> 1300^\circ C$) it was necessary to use internal electrodes of costly noble metals (Pt and Pd). As an alternative, new ceramic composition such as PMN $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ having a high dielectric response and low sintering temperature ($< 1000^\circ C$) has been extensively studied. The preparation is however difficult because of the formation of a stable parasitic phase which degrades its dielectric properties. Pure PMN powder and ceramic have been sintered using a new process of preparation: their physical characteristics are similar to those obtained with other sophisticated methods of preparation and of longer duration.

INTRODUÇÃO

Para satisfazer a necessidade de miniaturização dos componentes eletrônicos, a indústria de capacitores desenvolveu os capacitores cerâmicos de multicamadas (Figura 1). Os primeiros materiais empregados nestes capacitores foram os titanatos de bário e estrôncio, que exigem eletrodos internos de metais nobres tais como Pd ou Pt devido às elevadas temperaturas de sinterização ($> 1350^\circ C$), elevando significativamente os custos do produto final.

Com o aparecimento no cenário mundial de outros materiais com excepcionais características dielétricas e baixas temperaturas de sinterização ($< 1000^\circ C$) (1), as indústrias de capacitores viram-se diante da possibilidade de reduzir seus custos de produção com:

- O uso de eletrodos internos mais baratos, por exemplo uma liga de Ag-Pd.
- A redução dos gastos com energia devido às relativamente baixas temperaturas de sinterização.
- Menor investimento em fornos de sinterização.

Entre estes materiais está uma família de perovskita à base de

chumbo com fórmula geral $Pb(B_1, B_2)O_3$, onde B_1 é tipicamente um cátion de baixa valência (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} e Sc^{3+}), e B_2 um cátion de valência elevada (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} e W^{6+}). Estas perovskitas apresentam propriedades dielétricas incomuns, com um largo máximo na constante dielétrica ou uma transição de fase difusa (Figura 2), que acredita-se ter origem de uma distribuição dos pontos de Curie, resultado das flutuações da composição do material ou da desordem dos átomos que ocupam os sítios octaédricos da perovskita (2,3). A Figura 2 também mostra que, aumentando a frequência, a amplitude da constante dielétrica decresce, enquanto sua temperatura cresce. Esta dispersão de frequência também é observada na perda dielétrica. Este comportamento é típico de ferroelétricos denominados "Relaxors".

O niobato de chumbo e magnésio ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$), designado por PMN, objetivo desta pesquisa, é um dos "relaxors" à base de chumbo mais pesquisados no mundo, tendo sido sinterizado pela primeira vez em 1960 por Smolevskii e Agranovskaya (4). Sua elevada constante dielétrica à temperatura ambiente (~ 6700 a 1KHz) (5) pode alcançar valores consideravelmente maiores (~ 30.000 a 100Hz) quando em solução sólida com 10% em mol de $PbTiO_3$ (6), evidenciando sua promissora posição na indústria de capacitores cerâmicos de multicamadas.

Entretanto, a fabricação do PMN e de outras perovskitas é complicada, havendo invariavelmente formação de fases pirocloro estáveis à base de chumbo durante os estágios iniciais das reações no estado sólido entre os óxidos envolvidos. Estas fases pirocloro, geralmente chamadas "fase parasita", são deletérias às propriedades dielétricas das perovskitas.

A síntese do PMN livre da fase "parasita" ($Pb_3Nb_4O_{13}$), designada por P_3N_2 , está relacionada à minimização da perda de Pb por volatilização e a otimização de homogeneização e reatividade do MgO (7).

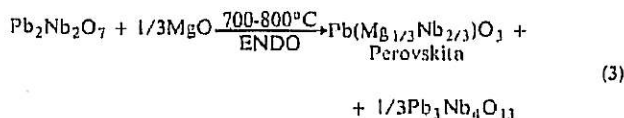
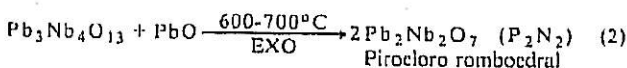
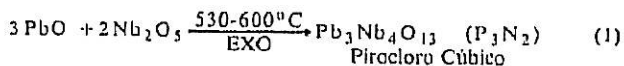
Neste trabalho estudamos o processamento do PMN usando matéria-prima nacional e propomos um método eficiente para homogeneização da mistura das matérias-primas com consequente eliminação da fase parasita no produto final.

TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DO PMN

Desde os primeiros trabalhos a respeito do PMN várias técnicas foram propostas para preparação desta perovskita em forma cerâmica monofásica pura, eliminando a fase pirocloro residual. A formação das fases pirocloro está relacionada com a cinética das reações. Porém, a literatura não é clara com relação à sequência das reações que ocorrem durante a preparação do PMN. A dificuldade na determinação da sequência das reações é devida ao grande número de variáveis envolvidas no processamento, tais como características da matéria-prima (granulometria inicial, área específica, etc.), homogeneização da mistura, taxa de aquecimento, etc.

Preparação por mistura convencional de óxidos

Inada (8) promovendo a reação no estado sólido entre os óxidos precursores ($PbO - MgO - Nb_2O_5$) para síntese do PMN, concluiu que a perovskita não era formada diretamente destes óxidos, como é mostrado na sequência de reações a seguir:



A eliminação da fase pirocloro cúbica (P_3N_2) estaria vinculada ao controle da volatilização do PbO e à otimização da reatividade do

(*) Trabalho apresentado ao 32.º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal/RN, abril de 1988.

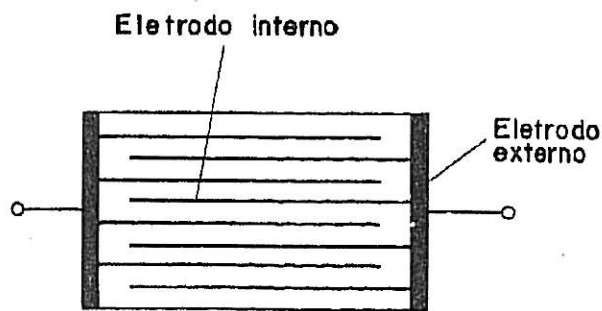


Figura 1 — Representação esquemática de um capacitor cerâmico de multicamadas.

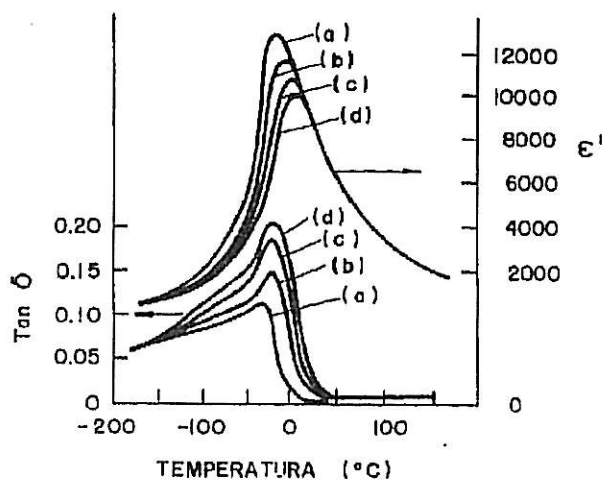


Figura 2 — Comportamento dielétrico típico de um "relaxor" a (a) 1KHz, (b) 10KHz, (c) 100KHz e (d) 1000KHz. K = constante dielétrica, $D.F.$ = fator de dissipação (3).

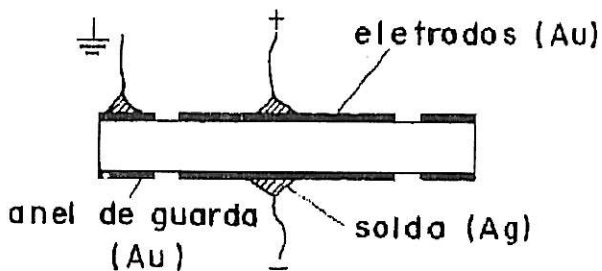


Figura 3 — Vista lateral de uma pastilha de PMN preparada para caracterização dielétrica. Os eletrodos são de ouro evaporado.

TABELA I — Identificação das composições estudadas.

Identificação das composições	Formulação em quantidades molares
C-1	3 PbO — MgCO ₃ — Nb ₂ O ₅
C-2	3 PbO — Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O — Nb ₂ O ₅
C-3	C ₂ + 4% em peso PbO após calcinação

MgO. Inada propôs a adição de PbO em excesso para prevenir a perda por volatilização e uma seqüência de repetições das operações de calcinação, moagem, calcinação, melhorando o rendimento das reações que envolvem principalmente o MgO. Relatou também que um excesso de MgO colabora para a redução da fase pirocloro. Porém, os resultados obtidos por esta técnica não têm mostrado redução substancial na quantidade de pirocloro como mostra Swartz (6).

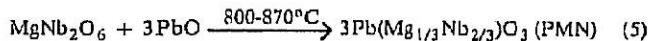
Outra seqüência de reações foi apresentada por Lejeune e Boillot (9) para o mesmo sistema de óxidos precursores, onde a evolução térmica até 830°C é similar à do sistema PbO-Nb₂O₅ (10):

- À 570°C ocorre formação de três fases pirocloro: Pb₃Nb₂O₈ (P₃N), Pb₂Nb₂O₇ (P₂N) e Pb₃Nb₄O₁₃ (P₃N₂).
- Entre 700°C e 830°C, P₂N é decomposto aumentando o P₃N.
- À 830°C uma fase líquida é formada.
- De 830°C à temperatura de sinterização (900°C) ocorre a formação do PMN, resultado da reação entre o P₃N e o MgO. É observada durante o resfriamento a cristalização residual da fase P₃N₂.

Foi proposto por Lejeune o controle das operações térmicas que teriam papel fundamental na natureza e distribuição das fases formadas, e ainda a adição de PbO em excesso para prevenir a formação de P₃N₂ e colaborar na sinterização por fase líquida.

Técnica usando columbita (MgNb₂O₆) como precursor:

A técnica apresentada por Swartz e Shrouf (11) consiste basicamente em eliminar as reações intermediárias das fases pirocloro. É realizada primeiramente uma reação entre o MgO e Nb₂O₅ formando a columbita (MgNb₂O₆), depois é promovida a reação com o PbO, como é mostrado a seguir:



A opção por esta técnica está ligada a duas razões:

- Para o PbO reagir com o MgNb₂O₆ e formar o pirocloro, seria necessário liberar o Nb₂O₅ do MgNb₂O₆. Entretanto a cinética desta reação é extremamente lenta, dificultando a formação do pirocloro.
- A estrutura da columbita é semelhante à da perovskita com o nióbio ocupando posição octaédrica entre os oxigênios.

Segundo Swartz, esta técnica permite conseguir PMN com menos de 5% de pirocloro.

NOVA TÉCNICA PARA PREPARAÇÃO DO PMN

Partindo da premissa de que a formação do PMN livre da fase pirocloro residual está relacionada à reatividade do MgO com outras fases do sistema PbO-Nb₂O₅, é proposto neste trabalho um processo cerâmico que otimiza a dispersabilidade e reatividade do MgO. Isto é feito substituindo o óxido por nitrato de magnésio, que é solubilizado no meio líquido de homogeneização da mistura de óxidos.

Outra preocupação diz respeito à volatilização do PbO durante o tratamento térmico, que foi suplantada com o controle das taxas de aquecimento, redução dos tempos de calcinação e sinterização e o controle da atmosfera de sinterização.

Tomadas todas as medidas mencionadas acima foi eliminada a fase pirocloro parasita, conseguindo-se produzir perovskita PMN estequiométrica.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias-primas usadas para a preparação do Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN) foram PbO, MgCO₃ e Mg(NO₃)₂.6H₂O, todos de grau de pureza P.A. e o Nb₂O₅ (*).

Para estudar a influência da forma de adição do magnésio foram preparadas duas misturas de composição estequiométrica com MgCO₃ e Mg(NO₃)₂.6H₂O como mostra a Tabela I, seguindo o mes-

(*) PbO, Carlo Erba, MgCO₃ e Mg(NO₃)₂.6H₂O, Vetec; e Nb₂O₅ tipo AD-150-CBMM.

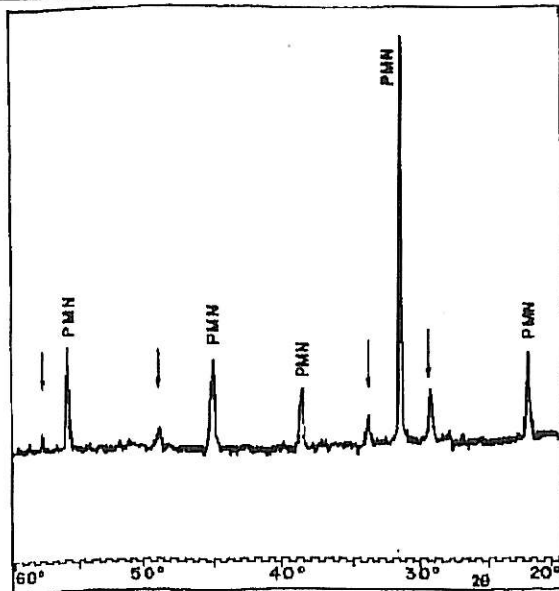


Figura 4 — Difração de raios-x da composição C-2 após calcinação a 870°C. As flechas indicam a posição das linhas de difração da fase pirocloro P_3N_2 .

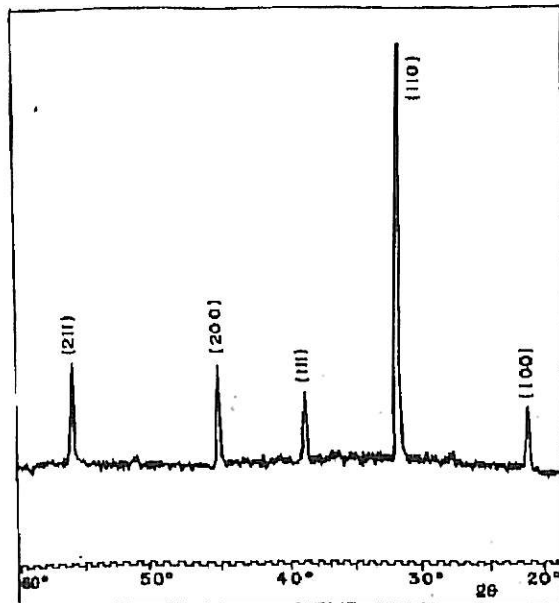


Figura 5 — Difratograma da composição C-2 após sinterização a 900°C durante 4 horas. As linhas de difração referem-se ao composto PMN. As linhas da fase pirocloro desapareceram.

TABELA II — Quantidades relativas das fases cerâmicas formadas a diferentes temperaturas de calcinação durante 4 horas com taxa de aquecimento de 20°C/min.

Composição	Temperatura de calcinação (°C)	Porcentagem das fases	
		Perovskita	Pirocloro
C-1	800	76	24
	870	76	24
C-2	800	56	44
	870	81	19

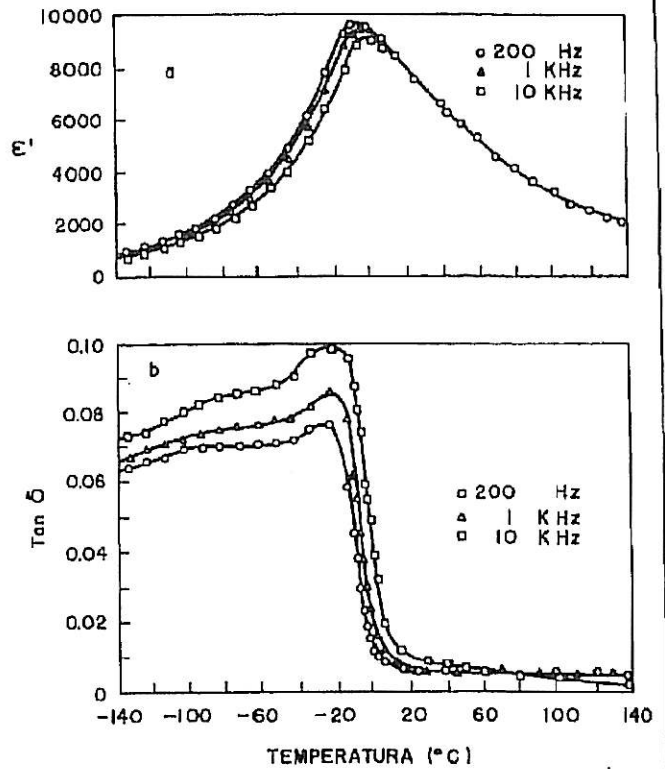


Figura 6a — Constante dielétrica vs temperatura e frequência da composição C-3.

Figura 6b — Perda dielétrica em função da temperatura e frequência da composição C-3.

TABELA III — Quantidade relativa das fases cerâmicas formadas durante calcinação a 870°C durante 4 horas com diferentes taxas de aquecimento.

Composição	Taxa de aquecimento (°C/min)	Porcentagem das fases	
		Perovskita	Pirocloro
C-1	20	76	24
	14	78	22
	7	79	21
C-2	20	81	19
	14	87	13
	7	90	10

TABELA IV — Características dos corpos de prova para as várias composições após sinterização a 900°C durante 4 horas com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Composição	Porcentagem de fases		Porosidade aparente (%)	Densidade aparente (g/cm ³)	K _{max}
	PMN	P ₃ N ₂			
C-1	80	20	22,5	5,09	3132
C-2	100	0	8,5	7,16	4149
C-3	100	0	0,8	7,60	9425

mo procedimento experimental. A escolha de carbonato em lugar de óxido de magnésio está relacionada com sua maior reatividade (7).

Misturas em proporções adequadas das matérias-primas foram homogeneizadas em moelhó vibratório por 12 horas com etanol e bolas de zircônia. Após secagem as misturas foram calcinadas em cadinhos de alumina com tampa no intervalo de 800 a 870°C com patamar de 4 horas. As taxas de aquecimento usadas foram de 20, 14 e 7°C/min. Após calcinação a 870°C com 7°C/min de taxa de aquecimento, as misturas foram moídas durante 16 horas e em seguida adicionado 2% em peso de polivinil butiral e 0,8% em peso de etilenoglicol. Corpos de prova em forma de pastilhas foram prensados uniaxialmente com 1 MPa. Os corpos de prova foram calcinados a 500°C para eliminação do ligante e em seguida foram encapsulados em cadinho de alumina e recobertos com pó do mesmo material para prevenir a volatilização do PbO dos corpos de prova durante a sinterização. A taxa de aquecimento usada durante a sinterização foi de 5°C/min, sendo a temperatura de sinterização 900°C durante 4 horas.

Com o objetivo de abaxar a temperatura de sinterização foi preparada uma terceira composição denominada composição C-3, de maneira análoga à composição C-2, sendo adicionado 4% de PbO após a calcinação a 870°C seguida de moagem e sinterização.

Os pós calcinados bem como os corpos de prova sinterizados foram sistematicamente analisados por difração de raios-X usando radiação K α Cu com filtro de Ni. Para avaliação da concentração da fase perovskita foi adotado o método apresentado por Swartz (6) sendo a porcentagem de perovskita dada por:

$$\% \text{ Perovskita} = \frac{I_{\text{perovskita}}}{I_{\text{perovskita}} + I_{\text{pirocloro}}}$$

onde $I_{\text{perovskita}}$ é a intensidade do pico (110) da fase perovskita e $I_{\text{pirocloro}}$ é a intensidade do pico (222) da fase pirocloro.

Após sinterização foi efetuada a caracterização dielétrica dos corpos de prova usando ponte de capacitância e variando a frequência de 200Hz a 10KHz e a temperatura de -140 a +140°C. O eletrodo usado foi de Au evaporado na superfície da pastilha (Figura 3).

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

O estudo do efeito da temperatura de calcinação da mistura revelou que na composição C-1, onde foi usado o carbonato, a relação de fases perovskita/pirocloro não alterou com a variação de temperatura de 800 para 870°C enquanto que a mistura C-2, onde foi usado o nitrato de magnésio, apresentou grande mudança na relação de fases quando a temperatura variou de 800 para 870°C. A Tabela II resume os resultados obtidos.

Esses resultados mostram que as duas composições possuem cinética diferente para a formação das fases perovskita e pirocloro. Na composição C-1 a formação dessas fases ocorre abaixo de 800°C, chegando a um valor da concentração da fase pirocloro (24%) que se mantém constante mesmo com o aumento da temperatura. Na composição C-2 a reação começa a ocorrer abaixo de 800°C porém conti-

nua acima dessa temperatura, favorecendo a formação da fase perovskita (PMN).

Devido ao melhor rendimento na formação da fase PMN a 870°C para a composição C-2, esta temperatura foi escolhida para estudarmos a influência da taxa de aquecimento. Na Tabela III mostramos os resultados da porcentagem de fase quando variamos a taxa de aquecimento de 7, 14 e 20°C/min. Esses resultados mostram que uma baixa taxa de aquecimento favorece a formação de perovskita, sendo que, no caso de usarmos nitrato, a formação da perovskita é muito mais sensível à variação da taxa de aquecimento do que quando usamos carbonato de magnésio, o que confirma a suposição de existir em diferentes cinéticas das reações para as composições C-1 e C-2.

A figura 4 mostra o difratograma de raios-X da composição C-2 após a calcinação a 870°C durante 4 horas com taxa de aquecimento de 7°C/min. Podemos observar a presença de perovskita bem como da fase pirocloro que está indicada com setas.

Calcinações em temperaturas mais elevadas ou por períodos maiores não foram efetuadas devido a possível variação da composição por causa da volatilização do PbO com conseqüente favorecimento de formação da fase pirocloro.

O resultado da caracterização dos corpos de prova sinterizados das composições calcinadas a 870°C com 7°C/min, estão resumidos na Tabela IV. O fato de usarmos o nitrato de magnésio (C-2) favoreceu a densificação da amostra bem como a formação da perovskita quando comparado com a composição onde foi usado carbonato de magnésio (C-1) favorecendo o aumento da constante dielétrica. Porém a máxima densificação e máxima constante dielétrica foi conseguida no caso de usarmos nitrato de magnésio com excesso de chumbo, isto é, com a composição C-3. Comparando as composições C-2 e C-3 observamos que a constante dielétrica é fortemente dependente da porosidade visto que, apesar de ambas apresentarem 100% da fase PMN, a constante dielétrica da C-3 foi de 2,3 vezes maior que a composição C-2.

Na figura 5 temos o difratograma de raios-X da composição C-2 após a sinterização onde podemos observar a completa eliminação da fase pirocloro. A composição C-1 após a sinterização apresentou a fase pirocloro, o que garante a maior eficiência da fase PMN quando usamos nitrato no lugar de carbonato de magnésio. A composição C-3 apresentou o mesmo espectro de difração que a C-2, o que mostra que o excesso de PbO auxilia apenas na densificação do corpo de prova, não mudando as fases presentes.

As figuras 6a e 6b mostram a variação da constante e perda dielétrica respectivamente em função da temperatura e frequência com o máximo ocorrendo próximo de 0°C.

CONCLUSÃO

Reconhecendo a importância da reatividade do magnésio no processo de formação da fase perovskita (PMN), neste trabalho estudamos a introdução do magnésio na forma de carbonato e nitrato. O resultado obtido com o nitrato de magnésio foi excelente, eliminando a formação de fases pirocloro durante a sinterização, permitindo obter uma cerâmica PMN monofásica de elevada constante dielétrica.

REFERÊNCIAS

- (1) M. Yonezawa, "Low Firing Multilayer Capacitor Materials", Am. Ceram. Soc. Bull., 62, 12, 1375-1383 (1983).
- (2) T.R. Shrout e A. Halliyad, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors", Am. Ceram. Soc. Bull., 66, 4, 704-711 (1987).
- (3) M.E. Lines e A.M. Glass, "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials", 241, second edition, Oxford University Press, 1979.
- (4) Smolenskii, G.A. and Agranovskaya, A.I., "Dielectric Polarization of a number of complex compounds", Soviet Physics -- Solid State 1, p. 1429 (1959).
- (5) Lejeune M. e Boilot J.P., "Low Firing Dielectrics Based on Lead Magnesium Niobate", Mat. Res. Bull., 20, 493-499 (1985).
- (6) S.L. Swartz, T.R. Shrout, W.A. Schulze e L.E. Cross, "Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 67, 311-15 (1984).
- (7) Lejeune M. e Boilot J.P., "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskites: Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ and Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃", Ceramics International, 8, 3, 99-103 (1982).
- (8) Inada M., "Analysis of the Formation Process of the Piezoelectric PCM Ceramics, Jpn. Nail. Tech. 27, 1, 95-102 (1977).
- (9) Lejeune M. e Boilot J.P., "Optimization of Dielectric Properties of Lead-Magnesium Niobate Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 64, 4, 679-82 (1985).
- (10) Roth R.S., "Phase Equilibrium Relations in the Binary System Lead Oxide-Niobium Peroxide", J. of Research of the National Bureau of Standards 62, 1, (1959).
- (11) Swartz S.L. and Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate", Mat. Res. Bull., 17, 1245-1250 (1982).

Registro na ABC: Trabalho nº 520.