

Caracterização do semicondutor $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ em função de sua composição estequiométrica.

Priscilla Keroline Franco Neto¹, Margarete Soares da Silva²

¹Estudante do Curso de Licenciatura em Física da UEMS, Unidade Universitária de Dourados;
priscilla.kerolyne@gmail.com

²Professora do Curso de Química Industrial da UEMS, Unidade Universitária de Dourados;
margaret@uems.br

Resumo

Esse trabalho consiste no estudo sobre a formação das fases cristalinas do titanato zirconato de chumbo (PZT). Para tanto foram processados pós de PZT em três composições: $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$, com maior quantidade de fase com simetria tetragonal, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ próximo ao Limite Morfotrópico de Transição de Fases (LMF) e $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,60}\text{Ti}_{0,40})\text{O}_3$, com maior quantidade de fase com simetria romboédrica. Os pós foram caracterizados por difração de raios - x (DRX), espectroscopia RAMAN e espectroscopia na região do infravermelho (IV).

Palavras-chave: PZT; cristalização; estudo de fases.

1. Introdução

Conforme Araújo (1999), o PZT tem sido um dos materiais ferroelétricos mais estudados nos últimos anos. Vários autores: Tanase (2005), Wang (2001), Chem (1998), entre outros, escreveram sobre as propriedades piezoelétricas, dielétricas e piroelétricas do PZT e sua utilização na fabricação de dispositivos para a indústria microeletrônica.

Tais trabalhos mostram que a microestrutura e a razão entre as fases romboédrica e tetragonal atuam diretamente sobre as propriedades elétricas do PZT. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo estudar a influência da composição estequiométrica sobre a formação de fases cristalinas do PZT.

2. Material e Métodos

A solução sólida de PZT pode ser obtida pelo Método Pechini (1967), pois permite homogeneidade molecular com controle estequiométrico na faixa de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

2.1. Reagentes utilizados.

Na tabela 1 encontram-se os reagentes que foram utilizados na preparação das soluções precursoras do PZT.

Tabela 1 - Reagentes utilizados.

Reagentes	Fórmula	Pureza mínima (%)
Acetato de chumbo	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99,5
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	99,9
Hidróxido de zircônio	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	99,5
Tetraisopropóxido de titânio	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$	99,5
Hidróxido de amônio	NH_4OH	28-30

2.2. Preparação dos pós de PZT e tratamento térmico.

Os pós de PZT foram obtidos a partir da mistura de soluções precursoras, preparadas com zircônio e com titânio. A mistura foi feita na razão zircônio/titânio, em mol %: 40/60, 53/47 e 60/40. Após a mistura das soluções, as resinas foram calcinadas, com aumento gradativo de temperatura de $150^\circ\text{C}/4\text{h}$ a $300^\circ\text{C}/4\text{h}$, para combustão do material orgânico. A partir de 300°C , os pós foram calcinados, até 420°C , com elevação de temperatura de 10 em 10°C , por 2h. A cada intervalo de temperatura foram coletadas amostras para análises por DRX, IV e Raman.

3. Resultados e discussões

Na figura 1 têm-se os gráficos de DRX dos pós de PZT.

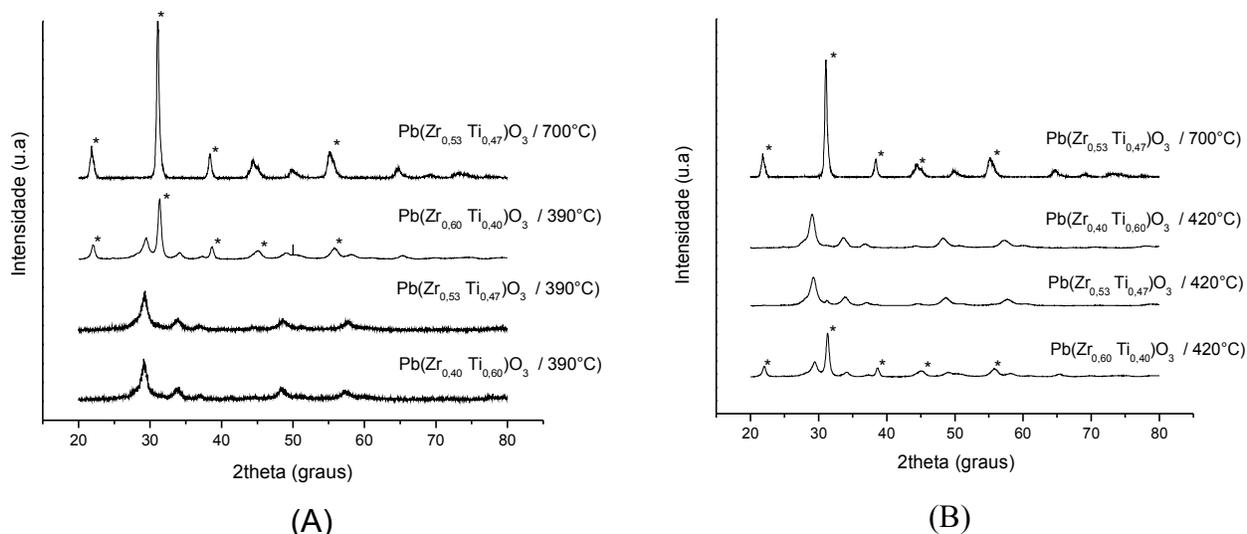


Figura 1: DRX dos pós de PZT nas composições 53/47, 60/40 e 40/60: (A) calcinados a 700 °C e 390°C, (B) calcinados a 700 °C e 420°C.

Comparando o DRX das três composições calcinadas a 390°C e 420°C, com o do PZT cristalino calcinado a 700°C, observa-se que somente a composição 60/40 apresentou picos de difração das fases cristalinas, tetragonal e romboédrica (marcados com*), estando sobrepostos. As demais composições não apresentam picos referentes a essas fases.

Na Figura 2 tem-se resultados de espectroscopia Raman dos pós calcinados a 420°C. Para as temperaturas mais baixas não se observaram bandas típicas de material cristalino.

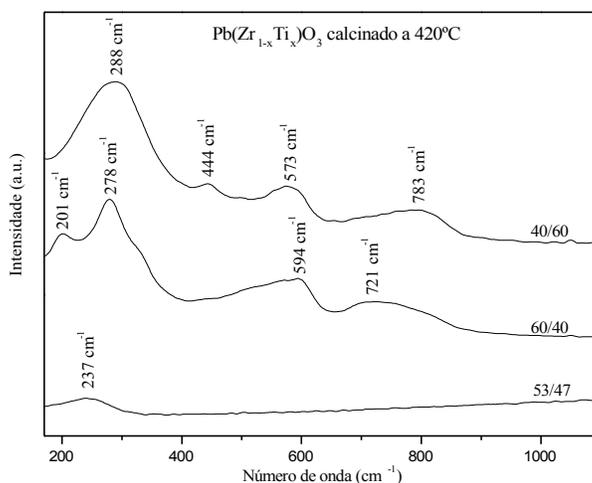


Figura 2: Espectroscopia Raman do PZT calcinado a 420°C para as composições 40/60, 60/40 e 53/47.

Para a composição 40/60, observam-se picos em 288 cm^{-1} , 573 cm^{-1} , 444 cm^{-1} e 783 cm^{-1} . Estes picos são referentes às fases: romboédrica, romboédrica, tetragonal mais trigonal e trigonal, respectivamente.

O composto 60/40 apresenta picos em 201 cm^{-1} e 278 cm^{-1} , referentes a fase romboédrica e pico em 594 cm^{-1} referente à tetragonal, e o pico em 721 cm^{-1} refere-se à fase trigonal mais tetragonal.

Para a composição 53/47 observa-se apenas o modo de vibração na região de 237 cm^{-1} o qual é correspondente à fase tetragonal. As identificações das fases foram realizadas conforme dados apresentados por Camargo (2001), Frantti (1997) e Ting (2009).

Na figura 3 têm-se os espectros na região do IV para pós de PZT amorfo e cristalino, calcinados a 300°C e 700°C por 2h, respectivamente.

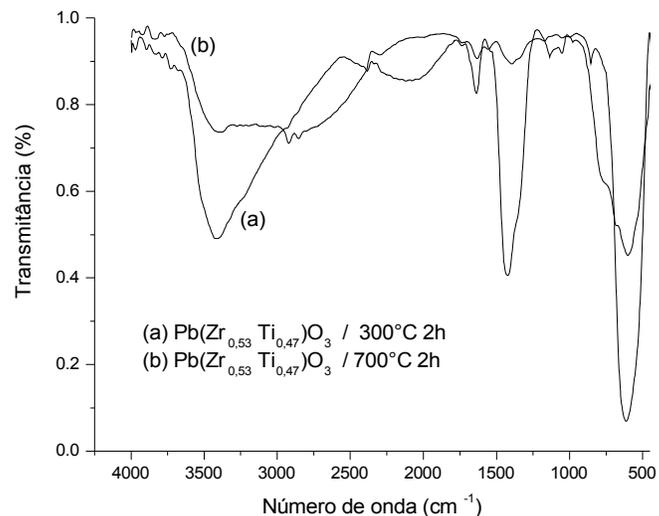


Figura 3: IV para os pós de PZT na composição 53/47: (a) calcinado a 300°C , (b) calcinado a 700°C .

A banda larga na região de 3000 a 3500 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação O-H da água. A presença dessa banda é devido à adsorção de água na superfície das partículas do pó. As bandas na região de 1400 a 1500 cm^{-1} correspondem à ligação C-O proveniente de resíduos de carbonatos, formados na queima do material orgânico. Verifica-se também na região de 500 a 800 cm^{-1} , uma banda referente à ligação metal – oxigênio, mostrando a formação das fases cristalinas do PZT, com o aumento da temperatura.

4. Conclusão

Através das análises por DRX, espectroscopias Raman e IV foi possível verificar o início do processo de formação das fases cristalinas do PZT e também identificá-las. Entretanto, o tratamento térmico até 420°C não permitiu um avanço maior na caracterização de fases do PZT devido ao fato do material ter começado a cristalizar nessa temperatura. Para um estudo mais detalhado e conclusivo é necessária a continuidade do tratamento térmico à temperaturas mais elevadas.

5. Agradecimentos

FUNDECT, PIBIC/UEMS, LIEC/UNESP/Araraquara-SP e IFSC, USP/ São Carlos-SP. Aos professores Élson Longo, Maria A. Zagute e Mário Cilense, pela parceria e disponibilização de equipamentos e reagentes dos laboratórios LIEC e aos pesquisadores Fabiana V. Motta (LIEC) e Máximo S. Li (IFSC) pela realização das análises.

6. Referências Bibliográficas

- Araujo, E. B.; Eiras, J. A. Caracterização estrutural, dielétrica e ferroelétrica de filmes finos de PZT. **Cerâmica**, v. 45, p. 292-293, 1999.
- Camargo, E. R. ; Frantti, J.; Kakihanam, M. Low-temperature chemical synthesis of lead zirconate titanate (PZT) powders from halides and organics. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 1875-1879, 2001.
- Chem, H. M.; Lee, J. Y. M. Electron trapping process in ferroelectric lead zirconate titanate thin film capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 3, p. 309-311, 1998.
- Frantti, J.; Lantto, V. Structural studies of Nb-modified lead titanate zirconate ceramics between 11 and 680K at the morphotropic phase boundary. **Physical Review B**, v. 56(1), p. 221-236, 1997.
- Pechini, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, US Patent n°. 3330697, 1967.
- Tanase, T.; Kobayashi, Y.; Nabatame, T.; Miwa, T.; Konno, M. Dielectric properties of lead zirconate titanate thin films seed with barium strontium titanate nanoparticles. **Thin Solid Films**, v 471, p. 71-75, 2005.
- Ting, L. ; Junhong, L. ; Wenlong, D. ; Chenyang, X. Wendong, Z. Raman scattering studies on PZT thin films for trigonal-tetragonal phase transition. **Journal of Semiconductors**, v. 30(8), p. 083001-1 - 083001-3, 2009.
- Wang, X.X.; Murakami, K.; Sujiyama, O.; Kaneko, S. Piezoelectric properties, densification behavior and microstructural evolution of low temperature sintered PZT ceramics with sintering aids. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1367-1370, 2001.