

Caracterização elétrica do semicondutor PZT, em função de sua composição estequiométrica

Lucas Lemos da Silva¹; Margarete Soares da Silva²

¹Estudante do curso de Engenharia Física da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; lucasescotista@gmail.com

²Professora Dr^a do curso de Química Industrial da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; margaret@uems.br

Resumo

O projeto consistiu no estudo da influência da estequiometria do titanato zirconato de chumbo $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ sobre as propriedades elétricas do mesmo. Para tanto o PZT foi processado em três composições diferentes: $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,40}\text{Ti}_{0,60})\text{O}_3$, 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 obtidos foram calcinados a 700°C , caracterizados por difração de raio X (DRX) e sinterizados a 1100°C para caracterização, ferroelétrica e piezoelétrica.

Palavras-chave: Cerâmica. $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$. DRX. Propriedades elétricas.

Introdução

Conforme Araújo e Eiras (1999), o PZT é um dos materiais cerâmicos mais estudados nos últimos anos. Os autores Tanase *et al.* (2005), Wang *et al.* (2001) e Chem e Lee (1998) escreveram sobre as propriedades ferroelétricas do PZT e sua utilização na fabricação de dispositivos para a indústria microeletrônica.

Quanto à estrutura cristalina, Mabud (1979) apresenta os aspectos básicos do diagrama de fases do PZT, figura 1. A região entre as fases tetragonal e romboédrica é conhecida como limite morfotrópico de transição de fases (LMF). A região ferroelétrica está dividida pela LMF em duas fases ocorrendo na composição de fração molar de PbTiO_3 igual a 0,47. A região rica em titânio (Ti) tem simetria tetragonal (F_T) e a região rica em Zircônio (Zr) tem simetria romboédrica (F_R).

Conforme Nasar *et al.* (1999), as propriedades do PZT dependem da estequiometria, rota de síntese e métodos de dopagem, contudo, melhores propriedades piezoelétricas existem para composições próximas ao LMF.

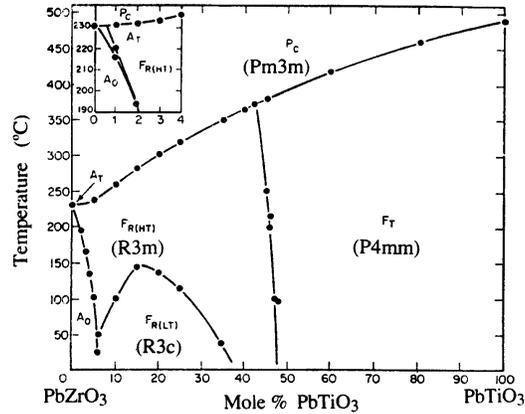


Figura 1 – Diagrama de fases da solução sólida: PbZrO_3 – PbTiO_3 .

Neste trabalho objetivou-se estudar a influência da composição estequiométrica do PZT sobre suas propriedades elétricas.

Materiais e métodos.

Preparação dos pós de PZT

Os pós de PZT foram sintetizados pelo método Pechini (1967). Este método é baseado na quelatação de cátions pelo ácido cítrico, em solução aquosa. As soluções de citrato de zircônio e de citrato de titânio obtidas são misturadas com etilenoglicol para promover a reação de esterificação, mantendo os cátions homogeneamente distribuídos a nível molecular. Esta reação ocorre após eliminação da água, em torno de 120°C . Na sequência, o material orgânico residual foi eliminado por calcinação da resina, em forno mufla marca *EDG 3P-S 3000*. Após a calcinação dessa resina obtém-se os óxidos reativos que após serem calcinados a 700°C por 3 horas, formam o PZT cristalino.

Foram preparados pós de PZT nas composições $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})\text{O}_3$. O material resultante foi moído e caracterizado por difração de raios - X (DRX).

Medidas de densidade

A densidade de cada pastilha foi determinada pelo método de Arquimedes e calculada pela expressão: $\rho = m_s/V_{\text{H}_2\text{O}} = m_s\rho_{\text{H}_2\text{O}}/(m_u - m_i)$. Sendo, m_s a massa seca, m_u a massa úmida, m_i a massa imersa e $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, a densidade da água destilada na temperatura em que se fez o experimento.

Caracterização dielétrica e piezoelétrica

Os pós foram prensados isostaticamente (200 MPa) em moldes de aço com 12 mm de diâmetro e 2mm de espessura, depois foram sinterizados a 1100°C por 3 horas, em forno tubular marca *EDG série FT HI*. Após a sinterização, as pastilhas foram lixadas em politriz, marca *Teclago PW 25010* até 1mm de espessura e então foi aplicada solução de prata, como eletrodos, nas duas faces. Através dos eletrodos foi aplicado um campo elétrico de 4000V, com um amplificador de alta voltagem *Radiant Technology RT66B 4kV HVI*, durante uma hora. A obtenção do campo coercivo, E_c , e da polarização remanescente, P_r , foi feita a partir da curva de histerese ferroelétrica do material.

As frequências de ressonância e anti-ressonância foram medidas num *HP Spectrum Analyzer model 3585A*, e o fator de acoplamento planar foi determinado de acordo com Kakegawa *et al.* (1982). Os valores da constante piezoelétrica de carga (d_{33}) foram determinados utilizando o *Pennebaker 8000 Piezo d33 tester* da *American Piezo Ceramics* calibrado com padrões piezoelétricos.

Resultados e discussões

Na figura 2 têm-se os difratogramas de DRX dos pós calcinados a 700°C. Houve a formação da fase pura, sem fases secundárias detectáveis e com cristalinidade adequada.

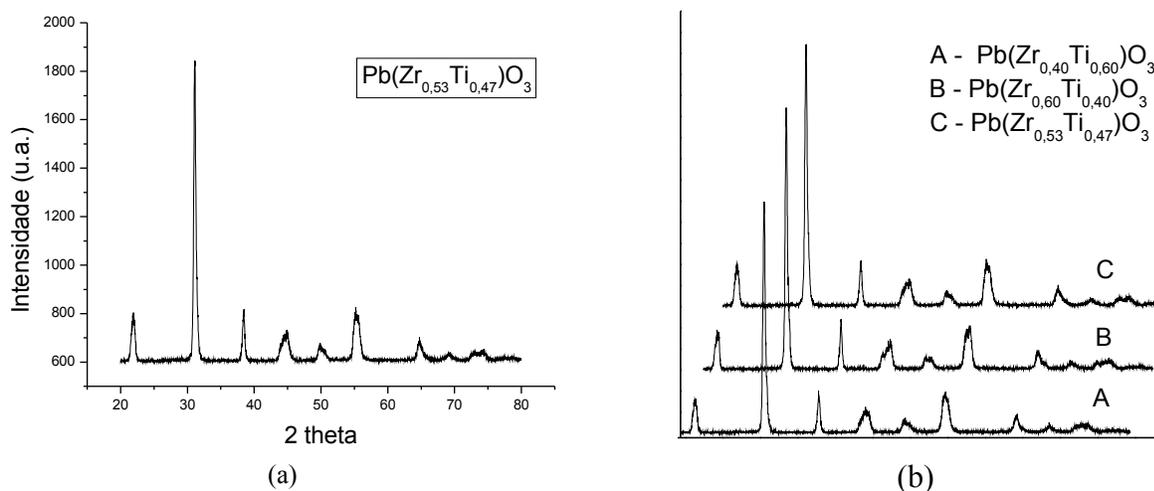


Figura 2 – DRX das amostras calcinadas a 700°C: (a) PZT 53/47 e (b) comparativo das composições.

Os gráficos mostram a coexistência das fases tetragonal e romboédrica. Conforme Kakegawa *et al.* (1982), os picos na região de 21°, 38° e 65° são característicos da fase romboédrica

e os picos na região de 45° e 50° são da fase tetragonal. Conforme Cerqueira *et al.* (1996), as duas fases apresentam-se sobrepostas em todos os picos do difratograma.

Na tabela 2 têm-se os resultados das densidades percentuais. Observa-se que são valores próximos sendo que a composição 53/47 apresenta melhor resultado de densificação.

O cálculo das densidades percentuais foi feito tomando como base o valor da densidade teórica do PZT puro: 8 g/cm³. A densidade máxima não é obtida experimentalmente devido à perda de massa que ocorre durante a sinterização, por volatilização de óxido de chumbo (PbO).

Tabela 2 – Densidade das amostras de PZT após sinterização.

Composições	Densidade após sinterização		Perda de massa (%)
	(g/cm ³)	(%)	
Pb(Zr _{0,40} Ti _{0,60})O ₃	7,59	95,0	1,35
Pb(Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃	7,76	97,0	0,74
Pb(Zr _{0,60} Ti _{0,40})O ₃	7,63	95,3	0,57

Na tabela 3 têm-se os resultados da polarização remanescente (Pr), campo coercivo (Ec), fator de acoplamento planar (Kp), constante piezolétrica de carga (d₃₃) e temperatura de Curie (Tc).

Tabela 3 – Constantes ferroelétricas e piezoelétricas para o PZT sinterizado a 1100°C.

Composições	Pr (μC/cm ²)	Ec (KV/cm)	Kp	d ₃₃ (μC/N)	Tc (°C)
Pb(Zr _{0,40} Ti _{0,60})O ₃	11,3	31,6	0,28	154	410,0
Pb(Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₃	5,4	14,7	0,32	163	395,5
Pb(Zr _{0,60} Ti _{0,40})O ₃	14,2	40,3	0,20	132	368,0

Conforme observado na tabela 3, a composição 53/47 apresentou polarização remanescente inferior às demais composições, mas menor campo coercivo e maior fator de acoplamento planar (Kp). Este resultado está de acordo com a literatura, a qual sempre apresenta que composições próximas ao LMF apresentam valores mais altos de constante dielétrica e fator de acoplamento planar.

As temperaturas de Curie estão de acordo com a figura 1. Pode-se notar que a composição com mais Ti tem uma temperatura de Curie mais elevada devido à fase tetragonal que é predominante nessa composição. Conforme APC (2004), esta é a temperatura acima da qual o material perde sua polarização espontânea e suas propriedades elétricas.

Conclusão

Comparando os resultados nas diferentes composições, observou-se que a composição estequiométrica do PZT tem forte influência sobre as propriedades elétricas do mesmo.

Agradecimentos

Ao CNPq e UEMS pela bolsa concedida e aos laboratórios LIEC do Instituto de Química da UNESP/Araraquara-SP e da UFSCar/São Carlos-SP.

Referências

APC INTERNATIONAL. 2002. **Piezoelectric Ceramics**: Principles and Applications. Mackeyville – Pennsylvania, Ed. APC International, 112p.

ARAUJO, E. B. & EIRAS, J. A. 1999. Caracterização estrutural, dielétrica e ferroelétrica de filmes finos de PZT. **Cerâmica**, v. 45, p. 292-293.

CERQUEIRA, M.; NASAR, R. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; BELTÁN, A.; LLUSAR, R. & ANDRÉS. J. 1996. Piezoelectric behavior of PZT doped with calcium: a combined experimental and theoretical study. **Journal of Materials Science**, v.32, p. 2381-2386.

CHEM, H. M. & LEE, J. Y. M. 1998. Electron trapping process in ferroelectric lead zirconate titanate thin film capacitors. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 3, p. 309-311.

KAKEGAWA, K.; MOHRI, J.; SHIRASAKI, S. & TAKAHASHI, K. 1982. Sluggish Pansition Between Tetragonal and Rhombohedral Phases of $Pb(Zr,Ti)_3$ Prepared by Application of Electric Field. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, p. 515.

MABUD, S. A. 1979. The morphotropic phase boundary in PZT solid solution. **Journal Applied Crystallograph**, v. 13, p. 211-216.

NASAR, R. S.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; BELTÁN, A. & ANDRÉS, J. 1999. Experimental and theoretical study on the piezoelectric behavior of barium doped PZT. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 3659-3667.

PECHINI, M. P. 1967. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, US Patent n°. 3330697.

SU, B.; PONTON, C. B. & BUTTON, T. W. 2001. Hydrothermal and electrophoretic deposition of lead zirconate titanate (PZT) films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1539-1542.

TANASE, T.; KOBAYASHI, Y.; NABATAME, T.; MIWA, T. & KONNO, M. 2005. Dielectric properties of lead zirconate titanate thin films seed with barium strontium titanate nanoparticles. **Thin Solid Films**, v 471, p. 71-75.

WANG, X.X.; MURAKAMI, K.; SUJIYAMA, O. & KANEKO, S. 2001. 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.