



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

## CARACTERIZAÇÃO FERROELÉTRICA DE PZT DOPADO COM ÍONS Ba<sup>2+</sup>

Margarete Soares da Silva<sup>1</sup>; Lucas Lemos da Silva<sup>2</sup>; Rafael Gomes Dias<sup>3</sup>; Alberto Adriano Cavalheiro<sup>4</sup>.

UEMS-PGRN, C. Postal 351, 79804-970 Dourados-MS, E-mail: margaret@uems.br

<sup>1</sup>Professor Adjunto, Nível IV/UEMS-PGRN. <sup>2</sup>PIBIC/UEMS/CNPq. <sup>3</sup>PFRH-PB 210/UEMS. <sup>4</sup>Produtividade em Pesquisa do CNPq/UEMS-PGRN.

### RESUMO

O titanato zirconato de chumbo (PZT) é um material cerâmico muito utilizado em dispositivos piezoelétricos e, devido a suas propriedades ferroelétricas e dielétricas, também é utilizada na fabricação de dispositivos para a indústria microeletrônica. Entretanto todas as suas propriedades elétricas dependem da relação estequiométrica Zr/Ti, do processo de síntese, da relação entre as fases cristalinas formadas e do uso de dopantes. Neste trabalho foram preparados pós de PZT com razão estequiométrica Zr/Ti, em percentual molar igual a 53/47. A síntese do material foi realizada pelo método dos precursores poliméricos. Foram preparadas amostras de  $(\text{Pb}_{1-y}\text{Ba}^{2+}_y)(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})$ , onde Y = 0,0; 0,2; 0,4 e 0,6 mols%. Todas as amostras foram sinterizadas e caracterizadas por DRX, IV e medidas ferroelétricas. De modo geral, os resultados mostraram que a presença do dopante aumentou a densificação, favoreceu a formação da fase cristalina tetragonal, aumentou o valor da polarização remanescente e do campo coercivo.

**Palavras-chave:** PZT, Polarização remanescente, Fases cristalinas.

### 1. INTRODUÇÃO

O titanato zirconato de chumbo,  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT) é um material cerâmico semicondutor com estrutura perovskita do tipo  $\text{ABO}_3$ , Figura 1, muito utilizado em dispositivos piezoelétricos tais como sensores e actuadores<sup>1</sup>, vários autores escreveram

também sobre suas propriedades ferroelétricas e sua utilização na fabricação de dispositivos para a indústria microeletrônica<sup>2,5</sup>.

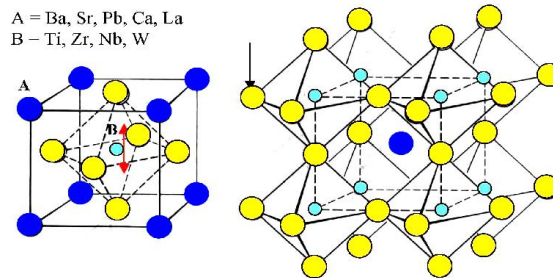


Figura 1 – Estrutura perovskita do tipo  $ABO_3$ .<sup>6</sup>

As propriedades elétricas do PZT dependem da relação estequiométrica Zr/Ti, do processo de síntese e do uso de dopantes<sup>7</sup>. No entanto, melhores propriedades, tais como: polarização remanescente, constante dielétrica, fator de acoplamento planar e constante piezoelétrica de carga, são verificadas quando sua composição está próxima ao limite morfotrópico de transição de fases (LMF)<sup>8</sup>.

Quanto à estrutura cristalina, os aspectos básicos do diagrama de fase do PZT estão apresentados na Figura 2. A região ferroelétrica está dividida pelo LMF em duas fases, o qual ocorre numa composição onde o valor da fração molar de  $PbTiO_3$  é aproximadamente 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 ( $F_R$ ).

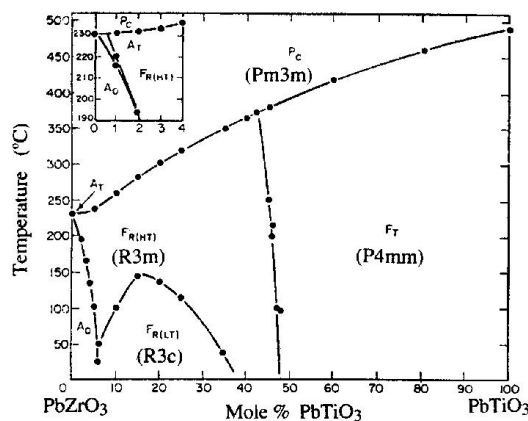


Figura 2 – Diagrama de fases da solução sólida:  $PbZrO_3 - PbTiO_3$ .<sup>9</sup>

O PZT é resultado da mistura dos óxidos  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$  sendo que, para composições próximas ao LMF ele pode apresentar as duas simetrias, dando um total de catorze possíveis direções de polarização (seis tetragonais  $\langle 001 \rangle$  e oito romboédricas  $\langle 111 \rangle$ ). O grande número de direções de polarização permite a otimização das orientações cristalográficas a serem estabelecidas, de grão a grão, no processo de polarização e, por sua vez, resulta em propriedades elétricas elevadas<sup>10</sup>.

À temperatura ambiente o PZT tem estrutura assimétrica e exibe ferroeletricidade. Em temperaturas iguais ou superiores à temperatura de Curie ( $T_c$ ) torna-se paraelétrico, com estrutura cúbica ( $\text{Pm}3\text{m}$ ).

As propriedades ferroelétricas do PZT são provenientes da movimentação dos cátions,  $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$  no centro dos octaedros  $\text{TiO}_6\text{-ZrO}_6$ , em resposta à aplicação de um campo externo, sendo que a polarização remanescente e o campo coercivo estão intimamente relacionados com a deformação da rede cristalina da cerâmica<sup>11-12</sup>.

Sendo assim, é de interesse o uso de dopantes modificadores de rede ou outros constituintes químicos para melhorar e/ou otimizar suas propriedades básicas visando aplicações específicas<sup>12-14</sup>.

Aditivos isovalentes como  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  substituem o  $\text{Pb}^{2+}$  e aditivo como o  $\text{Sn}^{4+}$  substitui o  $\text{Ti}^{4+}$  ou o  $\text{Zr}^{4+}$  na rede cristalina. Nestes casos, quando os íons de substituição possuem a mesma valência e aproximadamente o mesmo tamanho que os íons substituídos, geralmente ocorre inibição no processo de reorientação dos domínios ferroelétricos resultando numa curva de histerese ferroelétrica diferenciada. Outras possíveis alterações são menor perda dielétrica, aumento da área superficial do pó, maior densificação do material cerâmico, entre outras<sup>6</sup>.

Os dopantes são, normalmente, adicionados em concentrações iguais ou superiores a 3% em massa, na bibliografia a relatos de dopagens com concentrações de bário ainda mais elevadas o que resultou na formação de fases secundárias indesejadas como o titanato de bário,  $\text{BaTiO}_3$ <sup>15-18</sup>. Porém, poucos estudos são relatados com o uso de pequenas quantidades do dopante bário. Silva, M. S. (2014), fez um estudo das propriedades microestruturais e dielétricas do PZT dopado com íons bário e verificou que a presença desse dopante provoca alterações na microestrutura do material, como tamanho de grão, densificação, porosidade, parâmetros de rede, posições atômicas, composição de fases, entre outras levando a alterações nas propriedades dielétricas, entretanto não há nesse estudo a correlação entre as alterações observadas nas propriedades microestruturais com as propriedades ferroelétricas do material.

O principal objetivo deste estudo é verificar a influência da inserção de pequenas quantidades de  $Ba^{2+}$  (<1,0 mol%) na rede cristalina do PZT sobre suas propriedades ferroelétricas. Para tanto serão utilizados dados cristalográficos obtidos por difração de raios-x (DRX) dos pós cerâmicos, Refinamento de Rietveld e curva de histerese ferroelétrica.

O refinamento de Rietveld é uma técnica que cria um modelo estrutural através do tratamento de dados de DRX em pós cristalinos. Por meio de quatro parâmetros (de estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e parâmetros de intensidade) este método tem o poder para extrair informações detalhadas da estrutura cristalina apenas com dados obtidos por DRX. O refinamento estrutural, utilizando-se do princípio dos mínimos quadrados, auxilia no melhor ajuste entre a difração observada no pó e o padrão calculado a partir dos modelos cristalinos teóricos<sup>19</sup>.

Após esse trabalho, os resultados obtidos serão correlacionados com as alterações das propriedades elétricas de PZT dopado com bário em relação ao PZT puro.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do PZT foi com base no método Pechini, que faz uso de precursores de baixo custo e resulta em uma solução homogênea a nível molecular<sup>14</sup>. Este método baseia-se na quelação de cátions (neste caso  $Ti^{2+}$  e  $Zr^{2+}$ ) com ácido cítrico, em solução aquosa. A solução de citrato foi então misturada com etilenoglicol para promover a polimerização, por meio de uma reação de poliesterificação, mantendo os cátions homogeneamente distribuídos.

Esta reação ocorreu depois da água ter sido eliminada, a temperaturas variando entre 90°C e 120°C. A parte orgânica foi posteriormente eliminada, a baixa temperatura, formando óxidos bastante reativos e com estequiometria controlada. Foram preparados pós de PZT puro com composição  $Pb(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_3$  e dopado, por adição de 0,2; 0,4 e 0,6% mols % de íons bário em substituição aos íons  $Pb^{2+}$ .

O material orgânico foi decomposto e eliminado através de tratamento térmico, em forno elétrico tipo mufla, com aumento gradativo de temperatura até 500°C. Os pós foram então calcinados a 700°C, durante 3 horas, para eliminar o material orgânico residual e para sua completa cristalização. O material resultante foi moído com álcool isopropílico, em moinho tipo atritor com esferas de zircônia, durante 90 minutos depois foi compactado, na forma de pastilhas, em molde de 12 mm de diâmetro e compactados isostaticamente sob

pressão de 200 MPa. Após compactação, foi sinterizado a 1100°C por 3 horas em forno tubular.

Após o processo de síntese e sinterização, o material foi caracterizado por:

#### **a) Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)**

A análise por espectroscopia na região do infravermelho, tem por objetivo verificar a presença de material orgânico, principalmente carbonatos, que são formados durante a queima da resina polimérica. É muito importante que o pó cerâmico esteja livre de qualquer resíduo orgânico para que durante o processo de sinterização não haja a formação de poros resultantes da liberação de gases durante a decomposição desse material.

#### **b) Difração de raios X (DRX)**

A análise por DRX foi feita com o intuito de atestar a cristalização completa do material e a possível formação de fases secundárias. Os dados obtidos através dos difratogramas foram tratados utilizando-se o Refinamento de Rietveld para obtenção dos parâmetros cristalográficos da rede cristalina e dos percentuais de todas as fases formadas no PZT puro e no PZT dopado com bário.

#### **c) Análise térmica por dilatométrica**

Foram feitas curvas de dilatométrica para verificar em que temperatura ocorreria a maior taxa de retração linear do material sob aquecimento. A partir dessa informação foi possível determinar a melhor temperatura de sinterização das amostras.

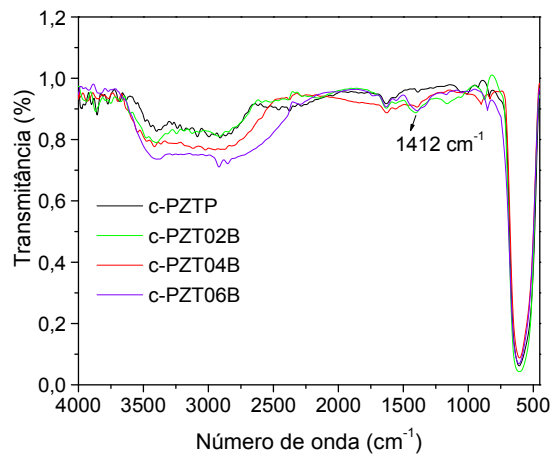
#### **d) Histerese ferroelétrica**

A melhor forma de caracterizar uma cerâmica ferroelétrica é sua curva de histerese que é apresentada na forma gráfica com polarização versus campo aplicado. Nesta fase um campo elétrico é aplicado ao material e os dipolos passam a se orientar na direção do campo, estes se manterão alinhados mesmo após a retirada do campo elétrico, é a chamada polarização remanescente.

Quando um campo elétrico  $E$  é aplicado, a polarização  $P$  aumenta ao longo da direção de  $E$ , até a saturação. Neste ponto quase todos os dipolos dos cristalitos estão alinhados no sentido do campo. Reduzindo-se o campo a polarização diminui e quando o valor de  $E = 0$  tem-se a polarização remanescente,  $P_r$ . Em outras palavras, o material apresenta um eixo polar macroscópico. Quando se inverte o sentido do campo aplicado,  $P$  diminui e no ponto onde  $P = 0$  tem-se o chamado campo coercivo ( $-E_c$ ). Aumentando ainda mais o campo no sentido negativo os dipolos vão se alinhando até atingirem novamente o ponto de saturação, porém no sentido contrário ao alinhamento anterior. Este ciclo é conhecido como curva de histerese. Esta é uma das características mais importantes dos materiais ferroelétricos.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 3 têm-se os espectros na região do IV para os pós de PZT calcinados a  $700^\circ\text{C}/3\text{h}$ , onde se observa uma banda larga na região de  $3000$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da ligação O-H da água. A presença dessa banda nos espectros de IV é devido à absorção de água na superfície das partículas após a calcinação ou pode ser também água absorvida pelo KBr utilizado na execução das análises. Verifica-se também que durante a queima do material orgânico houve formação muito pequena de carbonatos uma vez que as bandas associadas a estiramentos C-O que se encontram na região de  $1400$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  apresentam intensidade muito discreta.

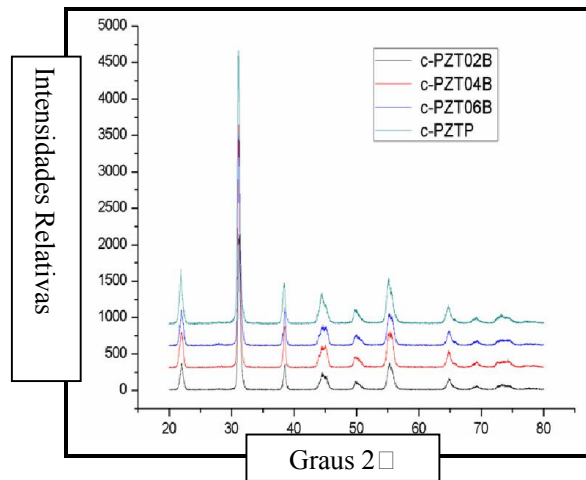


**Figura 3** – Espectros na região do IV para os pós de PZT calcinados a  $700^\circ\text{C}$  por 3h nas composições puro e dopado com bário.<sup>6</sup>

Na Figura 4 observam-se os difratogramas de raios X dos pós de PZT cristalinos, puro (c-PZTP) e dopados, calcinados a 700°C por 3 horas. A condição utilizada para a calcinação possibilitou a formação das fases puras de PZT com alta cristalinidade o que é observado pela largura extremamente estreita dos picos. Também não houve formação de fases secundárias, pois todos os picos apresentados no difratograma do PZT puro são referentes aos planos cristalinos de sua estrutura.

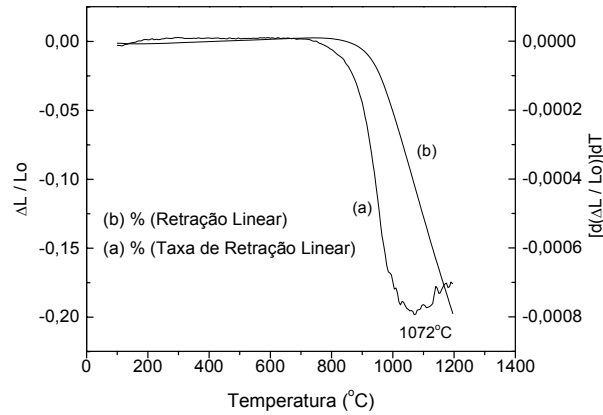
Visualmente, os difratogramas não permitiram a identificação das fases Romboédrica (R3mR) e tetragonal (P4mm), pois os picos se sobrepõem em mesmos ângulos de difração, mas a quantificação dessas fases foi determinada através do refinamento dos dados de DRX.

O aumento da concentração de bário também não levou à formação de fases secundárias, pois todos os picos apresentados são de fases cristalinas idênticas ao PZT puro.

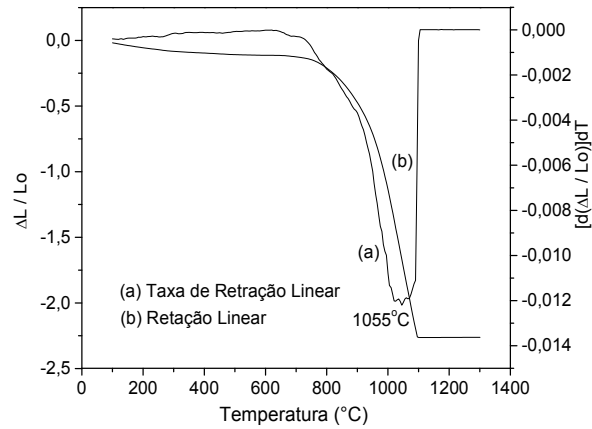


**Figura 4** – DRX dos pós de PZT cristalizados a 700°C por 3hs.<sup>6</sup>

Antes da sinterização dos pós de PZT, foram realizadas medidas de dilatometria para verificar qual seria a melhor temperatura de sinterização das amostras. As curvas para as amostras c-PZTP e c-PZT06B estão apresentadas nas Figuras 5 e 6, respectivamente. As demais amostras apresentaram valores de temperatura muito semelhantes, todos muito próximos a 1100°C.



**Figura 5** – Dados obtidos por ensaio de dilatométrica para a amostra c-PZTP. <sup>6</sup>



**Figura 6** – Dados obtidos por ensaio de dilatométrica para a amostra c-PZT06B. <sup>6</sup>

Observa-se que as temperaturas onde ocorrem as maiores taxas de retração linear estão entre 1050 e 1100°C, sendo assim, as amostras foram sinterizadas a 1100°C para garantir a densificação e o crescimento de grãos.

Na Tabela 1 são apresentados os valores de densidade do material cerâmico sinterizado e o percentual atingido considerando a densidade teórica máxima que é de 8,0 g/cm<sup>3</sup>. Encontram-se também os percentuais das fases cristalinas que foram determinadas por refinamento de Rietveld.



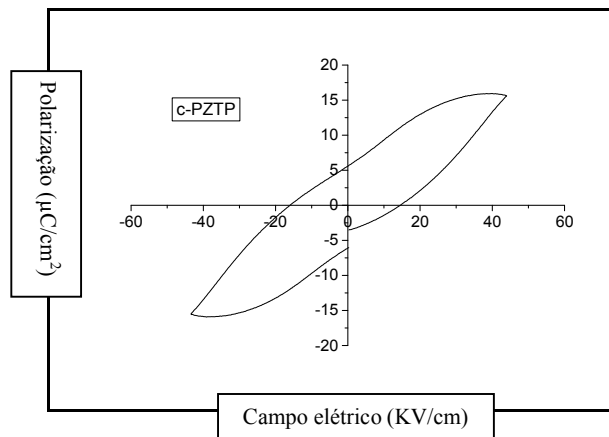
**Tabela 1** – Densidade das amostras de PZT após sinterização e percentuais das fases cristalinas determinadas.

Amostras	Densidade do material cerâmico sinterizado		Composição de fases dos pós calcinados a 700°C	
	(g/cm <sup>3</sup> )	(%)	Tetragonal	Romboédrica
c-PZT	7,60	95,0	67,7	38,3
c-PZT02B	7,72	96,6	71,4	28,6
c-PZT04B	7,65	95,6	76,3	23,7
c-PZT06B	7,67	95,8	75,1	24,9

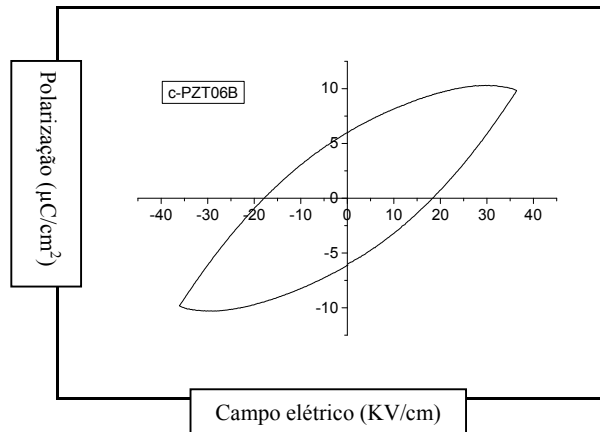
Fonte: Silva, M.S. et al (2014)

Observa-se maior quantidade de fase tetragonal que fase romboédrica sendo que as amostras dopadas apresentam maior quantidade da fase tetragonal em relação ao PZT puro. A presença do dopante favoreceu a densificação e a formação da fase tetragonal. O maior percentual de densificação obtido foi para a amostra com 0,2 mols % de bário (c-PZT02B).

Como exemplos, têm-se nas Figuras 5 e 6 as curvas de histerese ferroelétrica das amostras de c-PZTP e c-PZT06B, respectivamente. As medidas foram executadas no material cerâmico sinterizado a 1100°C por 4 horas.



**Figura 5** – Histerese ferroelétrica para a amostra c-PZTP.<sup>6</sup>



**Figura 6** – Histerese ferroelétrica para a amostra c-PZT06B. <sup>6</sup>

Na Tabela 2 estão os valores das medidas ferroelétricas de polarização remanescente ( $P_r$ ) e Campo Coercivo ( $E_c$ ) para todas as amostras de PZT que foram estudadas.

**Tabela 2** – Medidas de polarização remanescente e campo coercivo para as amostras de PZT.

Composições	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$E_c$ (KV/cm)
c-PZT	5,4	14,7
c-PZT02B	8,9	25,0
c-PZT04B	7,1	23,0
c-PZT06B	6,0	18,5

Fonte: Silva, M.S. et al (2014)

As propriedades elétricas em geral têm relação direta com as quantidades de cada fase formada e com os parâmetros de rede do cristal formado, neste estudo observa-se uma forte dependência das propriedades ferroelétricas com a fase tetragonal, pois há aumento da polarização remanescente e também do campo coercivo com a presença do dopante. Essas alterações se devem a pequenas distorções que a presença de íon  $\text{Ba}^{2+}$ , em alguns sítios A, provoca na rede cristalina do material. Os maiores valores encontrados para os parâmetros ferroelétricos foram para o PZT dopado com 0,2 mols% de bário.

#### 4. CONCLUSÕES

Os pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos (Pechine) apresentaram duas fases cristalinas: tetragonal e romboédrica. A inserção dos íons bários na rede cristalina influenciou no equilíbrio de fases tetragonal-romboédrica sendo favorecida a fase

tetragonal. A substituição de íons  $Pb^{2+}$  por íons  $Ba^{2+}$  alterou os valores das constantes ferroelétricas devido a modificações da rede cristalina como densidade e outros fatores como porosidade, tamanho de grão, entre outros, já relatados por Silva, M.S. et al (2014).

## 5. AGRADECIMENTOS

PIBIC/UEMS, PIBIC/CNPq/UEMS, LIEC/IQ/UMESP e LIEC/UFSCar

## 6. REFERÊNCIAS

1. SU, B.; PONTON, C. B.; BUTTON, T. W. Hydrothermal and electrophoretic deposition of lead zirconate titanate (PZT) films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1539-1542, 2001.
2. 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.
3. 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.
4. NASAR, R. S.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; BELTÁN, A.; ANDRÉS, J. Experimental and theoretical study on the piezoelectric behavior of barium doped PZT. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 3659-3667, 1999.
5. SETTER N.; WASER, R. Electroceramic materials. **Acta Materialia**, v. 48, p. 151-178, 1999.
6. SILVA, M. S.; TEIXEIRA, G. F.; CAVENAGO, G. F.; SILVA, L. L.; DIAS, R. G.; ZAGHETE, M. A.; CILENSE, M.; LONGO, E.; CAVALHEIRO, A. A. Effects of The Addition of Ions Barium on The Structural and Electrical Properties of PZT Ceramic. **Materials Science Forum**, v. 798-799, p. 199-204, 2014.
7. YAMAGUCHI, O.; MOGI, H. Formation of Zirconia Titanate Solid Solution from Alkoxides. **Journal of American Ceramic Society**, v. 72, p.1065-1066, 1989.
8. STOTZ, S. Shift of the morphotropic phase boundary in the PZT system under the influence of electric fields and uniaxial stresses. **Ferroelectrics**, v. 76, p. 123-132, 1987.

9. MABUD, S. A. The morphotropic phase boundary in PZT solid solution. **Journal Applied Crystallograph**, v. 13, p. 211-216, 1979.
10. RANDALL, C. A.; KIM, N.; JOHN-PAUL, K.; SHROUT, T. R. Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 81, p. 677-688, 1998.
11. LINES E. M.; GLASS A. M. "**Principles and applications of ferroelectrics and related materials**". Claredon, Oxford, 1977.
12. JAFFE B.; COOK W. R.; JAFFE H. "**Piezoelectric ceramics**" Academic Press, New York, 1971.
13. JAFFE, H.; BERLINCOURT, D. A. Piezoelectric transducer materials. **Proceedings of the IEEE**, v. 53, p. 1372-1386, 1965.
14. HAERTLING, G. H. "**Piezoelectric and Electrooptic Ceramic**", Ceramic Materials for Electronics, Marcel Dekker, New York, 1986.
15. HAERTLING, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, p. 797-818, 1999.
16. SIMÕES, A. Z.; GONZALEZ, A. M. H.; CAVALHEIRO, A. C.; GASPAROTTO, G.; ZAGHETE, M. A.; STAJANIVIC, B.; VARELA, J. A. Influence of Barium and Strontium Addition on the Ratio c/a of PZT Obtained by the Polymeric Precursor Method. **Key Engineering Materials**, v. 206-213, p. 1477-1480, 2002.
17. GASPAROTTO, G.; SIMÕES, A. Z.; ZAGHETE, M. A.; PERAZOLLI, L.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com íons bário. **Cerâmica**, v. 49, p.110-115, 2003.
18. NASAR, R. S.; CERQUEIRA, M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. Experimental and theoretical study on the piezoelectric behavior of barium doped PZT. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 3659-3667, 1999.
19. SAHU, N.; PANIGRAHI, S. Mathematical aspects of Rietveld refinement and crystal structure studies on PbTiO<sub>3</sub> ceramics. **Bulletin of Materials Science**, v. 34, p.1495-1500, 2011.
20. 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 nº. 3330697, 1967.