EFEITO COMBINADO DA DOPAGEM COM ÍONS FERRO E NIÓBIO DAS CERÂMICAS DE TITANATO ZIRCONATO DE CHUMBO

M.M.S. Pojucan¹, M.C.C. Santos², L. H. Louro³, M.C. Andrade¹, M.A.S. Pinheiro¹ 1 - IPRJ/UERJ Rua Alberto Rangel, s/n, Vila Nova, 28.601-970, Nova Friburgo, RJ, Brasil, <u>mcalixto@iprj.uerj.br</u>, 2 - Instituto de Pesquisas da Marinha - IPqM 3 - Instituto Militar de Engenharia - IME

RESUMO

As cerâmicas a base de titanato zirconato de chumbo foram obtidas por reação de estado sólido, onde o pó foi obtido na temperatura de 850 °C durante 3,5 h. Os materiais foram co-dopados com íons nióbio e ferro, na concentração de 1,5% molar de ferro e 0,5% molar de nióbio, como também 1,5% molar de nióbio e 0,5% molar de ferro. A utilização dos dois dopantes favoreceu a produção de cerâmicas com características intermediárias, isto é, o material não é tão amolecedor (dopagem com íons nióbio) e nem tão endurecedor (dopagem com íons ferro). Os resultados mostraram que os valores dos fatores de qualidade mecânica (Q_m) foram relativamente baixos, o que está associado à presença da dopagem de nióbio, por outro lado este dopante favorece a obtenção de constante dielétrica com valores satisfatórios. As cerâmicas não dopadas foram produzidas e comparadas com cada propriedade piezelétrica.

Palavras-Chave: PZT, Propriedades Piezelétricas, PZT Duro, PZT Macio.

INTRODUÇÃO

Os materiais que exibem o fenômeno da piezeletricidade são largamente explorados pela indústria eletro-eletrônica⁽¹⁾. Dentre as principais aplicações pode-se citar: transdutores usados em ensaios não destrutivos de materiais, hidrofones, projetores, circuitos integrados e micro-sensores⁽²⁻³⁾, atuadores mecânicos para posicionamento, controle de posição de precisão e servomecanismos, sondas de ultra-som para análise de tecidos biológicos e geração de imagens para diagnósticos por ultra-sonografia, fabricação de sondas emissoras de onda ultra-sônica de alta

intensidade utilizadas na área de sonoquímica, para acelerar reações químicas ⁽⁴⁾, fabricação de nanomateriais, etc⁽¹⁾.

As cerâmicas a base de titanato zirconato de chumbo (PZT) apresentam um ótimo desempenho, sendo o material mais utilizado para aplicações piezelétricas ⁽⁵⁾, entretanto, existe uma infinidade de combinações de íons usados como dopantes para satisfazer as diferentes demandas da eletrônica, ampliando as aplicações dos materiais cerâmicos piezelétricos, nas mais diversas áreas de conhecimento.

O tipo e a quantidade de íons dopantes irão influenciar diretamente nas propriedades piezelétricas dos materiais, destacando-se o fator de qualidade mecânica, a constante dielétrica, a constante de perda, a constante de freqüência e o fator de acoplamento mecânico. Assim, estas propriedades são afetadas pela composição do material e pelo processamento cerâmico⁽⁶⁾.

Diante destes fatos, este trabalho estuda a influência nas propriedades piezelétricas, com a adição de dois dopantes, um doador e o outro aceitador de elétrons em concentrações e temperaturas de sinterização diferentes. Os resultados são comparados com o PZT puro, sem adição de aditivos. A adição de nióbio e ferro tem como objetivo, observar as possíveis mudanças ocorridas com as composições modificadas, através do efeito da codopagem, sobretudo no comportamento das propriedades dielétricas e piezelétricas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção do pó, utilizou-se o método convencional de reação de estado sólido, com a mistura e a moagem dos óxidos de chumbo, de titânio, de zircônio, de ferro e de nióbio, mostrados na Tabela I.

A razão estequiométrica de Zr/Ti utilizada foi de 53/47 com 3% de óxido de chumbo em excesso e os dopantes utilizados foram os íons ferro e nióbio, com duas composições. Uma composição com 1,5% molar de ferro e 0,5% molar de nióbio e a outra composição com 0,5% de ferro e 1,5% molar de nióbio. A reação teórica de cada composição está apresentada nas reações químicas (A) e (B).

 $PZTF_{1,5}N_{0,5} \Longrightarrow Pb_{1,03}Zr_{0,525}Nb_{0,005}Ti_{0,455}Fe_{0,015}O_3$ (A)

 $PZTF_{0,5}N_{1,5} \Longrightarrow Pb_{1,03}Zr_{0,515}Nb_{0,015}Ti_{0,465}Fe_{0,005}O_{3}$ (B)

Tabela I – Óxidos precursores e procedências.

Fórmula	Nome	Empresa		
PbO	Óxido de Pumbo II	Durox		
TiO ₂	Óxido de Titânio	Vetec		
ZrO ₂	Óxido de Zircônio	IPEN		
Fe_2O_3	Óxido de Ferro III	Aldrich		
Nb_2O_5	Óxido de Nióbio	Aldrich		

A mistura foi homogeneizada em moinho de rolo com cilindros de zircônia em álcool isopropílico por 48 h. O pó foi seco, peneirado e calcinado durante 3,5 h e a 850°C.

Para a etapa de conformação foi adicionado um ligante a base de álcooll polivinílico (15% p/v) ao pó calcinado na quantidade de 2% em peso do total de pó preparado. Esse procedimento foi aplicado também ao pó não dopado.

As amostras foram prensadas uniaxialmente a 70 MPa em uma matriz de 20 mm de diâmetro e isostaticamente a 200 MPa. Posteriormente foram sinterizadas a 1200 e 1250°C por 3,5 h, em atmosfera fechada, com amostra de sacrifício de PZT e 10% em peso de pó atmosfera (PZ + 5% Z). Após a sinterização, as amostras foram caracterizadas fisicamente, e preparadas para a caracterização elétrica, onde foram lixadas e metalizadas com tinta prata e levadas para curar à uma temperatura de 590°C, durante 60 min.

Para o processo de polarização (poling), um campo elétrico (*E*) de 5 kV/mm foi aplicado às amostras não dopadas. Para as composições modificadas, um campo de 8 kV/mm foi devidamente aplicado. Utilizou-se um banho termostático, com óleo de silicone na temperatura de 80°C. As medidas dos parâmetros piezelétricos foram realizadas em um Analisador de Impedância, HP, modelo- 4294A LP, (Gain phase impedance analyser), cuja faixa de freqüência varrida foi de 100 a 200 kHz. Valores de módulo de impedância mínima (Zr), freqüência de ressonância (f_r) e antiressonância (f_a) além da capacitância (Cp) e constante de perda (tan δ) foram obtidos e utilizados para os cálculos da constante dielétrica (K_{33}^{T}) , da constante de freqüência (Np), e os fatores de qualidade mecânica (Qm) e acoplamento planar (Kp), respectivamente. Os parâmetros de Cp e Tan δ foram medidos a uma freqüência fixa de 1 KHz, à temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II mostra o valor médio da área superficial dos pós calcinados, como também o tamanho médio de partícula de cada composição. Pode-se observar que nas composições modificadas, a área superficial foi maior e consequentemente o tamanho médio de partículas apresentou valores menores, quando comparado com o pó não dopado. Assim, a dopagem eleva a reatividade devido a maior área superficial, e associada a granulometria na faixa submicrométrica favorece o aumento da densidade, o alto desempenho e a reprodutividade da peça cerâmica⁽⁷⁾.

Tabela II – Valores das análises de BET e dispersão a laser dos pós sintetizados PZT, $PZTF_{1.5}N_{0.5}$ e $PZTF_{0.5}N_{1.5}$.

Pó	Composição			
	PZT s/d	PZTFN – 1	PZTFN – 2	
	PZT	$PZTF_{1,5}N_{0,5}$	$PZTF_{0,5}N_{1,5}$	
B.E.T. (m²/g)	0,2661	0,9076	1, 5777	
Dispersão a laser (µm)	0,61	0,44	0,50	

A Figura I mostra a variação da perda de massa das peças cerâmica com a temperatura de sinterização. O aumento da perda de massa das peças cerâmicas é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de sinterização. Isto pode ser atribuído a maior liberação do chumbo. A perda de massa das amostras variou entre os valores de 5,01 e 6,95. As amostras de PZT não dopado e as dopadas com maior teor de ferro apresentaram similar perda de massa, valores próximo a 7% na maior temperatura de sinterização, entretanto as amostras dopadas com maior teor de ferro apresentaram servica de massa.





(•) PZT não dopado - PZT s/d, (•) PZTFN-1 - PZTF_{1,5}N_{0,5}, e (Δ) PZTFN-2 - PZTF_{0,5}N_{1,5}

A Tabela III mostra a percentagem de retração linear e a densidade determinada pelo método de Arquimedes das peças cerâmicas produzidas. Pode-se observar que não ocorreu variação significativa da retração das peças com a adição de dopante ou a variação da concentração dos mesmos. Por outro lado, a adição de dopantes favoreceu o aumento das densidades, principalmente na menor temperatura de sinterização. Um pequeno aumento da densidade pode facilitar muito a etapa de polarização, evitando a ruptura das peças durante a aplicação da elevada diferença de potencial. Este resultado é corroborado com a existência de partículas com maior área superficial no pó dopado, que facilita a densificação da peça.

As densidades das amostras dopadas apresentaram melhores resultados em temperaturas mais baixas (1200° C), onde foi observado também, menores percentuais em perda de massa, otimizando o processo para utilizar a menor temperatura.

Análise	Composição					
	PZT		PZTFN-1		PZTFN-2	
	1200 ℃	1250 <i>°</i> C	1200°C	1250 <i>°</i> C	1200 <i>°</i> C	1250 <i>°</i> C
Retração Φ (%)	13,65	13,72	13,95	14,11	13,07	12,81
Densidade pelo método de Arquimedes (g/cm ³)	7,63	7,65	7,81	7,78	7,76	7,69

Tabela III – Dados da retração linear e densidade pelo método de Arquimedes para as peças cerâmicas.

A ocorrência de vacância de chumbo mediante a adição de dopante promove uma menor distorção da célula unitária e maior movimentação da parede de domínio, sendo assim chamados de dopantes doadores. A adição de dopantes doadores como Bi⁺³, La⁺³, Nb⁺⁵, Sb⁺⁵ ou Ta^{+5 (8)}, conferem mobilidade dos domínios, na aplicação de um campo elétrico ⁽⁹⁾, resultando na baixa rigidez dielétrica e conseqüente redução da taxa de envelhecimento ⁽⁹⁻¹⁰⁾, além disso, reduzem a temperatura de sinterização e o campo coercitivo, Tais dopantes promovem uma elevada constante dielétrica (k₃₃^T) e uma diminuição do fator de qualidade mecânica (Q_m) ⁽⁸⁻¹⁰⁾. Isto pode ser observado nas cerâmicas produzidas com maior teor de nióbio, onde ocorreu aumento da constante dielétrica e diminuição do fator de qualidade mecânica (Tabela IV).

A adição de dopantes aceitadores como K⁺, Mg⁺², Fe⁺³ e Sc⁺³, por gerar vacâncias no sítio de oxigênio, promovendo o aumento da tensão interna, propiciando a diminuição do campo coercitivo, o que dificulta a polarização. Embora haja uma redução da constante dielétrica, a adição de tais dopantes promovem um aumento no fator de qualidade mecânica e uma menor perda dielétrica ⁽¹¹⁻¹³⁾. Essas composições são aplicadas a transdutores de elevada conversão mecânica devido à estabilidade à despolarização ^(14-15, 12-6). Na Tabela IV pode-se observar que nas cerâmicas com maior teor de ferro, o fator de qualidade mecânica elevou-se e a constante dielétrica diminuiu.

O fator de qualidade mecânica diminuiu com o aumento da temperatura para as amostras dopadas e aumentou para as amostras não dopadas. Entretanto, a constante dielétrica diminuiu em todos os casos com o aumento da temperatura de sinterização. Justificando então a utilização da menor temperatura de sinterização das peças.

Embora todos os resultados de perda dielétrica tenham apresentado baixos valores, a Tabela IV mostra que a adição de dopantes não favoreceu a diminuição desta propriedade.

O fator de acoplamento eletromecânico não variou muito em relação às amostras não dopadas e as dopadas com maior teor de ferro. Esta propriedade foi maior na menor temperatura de sinterização e com dopagem com maior teor de nióbio.

Os valores das constantes de freqüência elevaram-se para as amostras dopadas com maior teor de ferro e diminuíram para as amostras dopadas com maior teor de nióbio. O aumento de temperatura teve um pequeno aumento em cada caso.

Tabela IV – Propriedades piezelétricas das cerâmicas PZT, PZTFe_{1,5}Nb_{0,5} e PZTFe_{0.5}Nb_{1,5}

	T(°C)	K _p	Q _m	N _p (Hz.m)	K_{33}^{T}	Tan δ
PZT -	1200	0,47	351	2264	763	0,007
	1250	0,49	480	2273	714	0,006
PZTFe _{1,5} Nb _{0,5}	1200	0,48	432	2370	672	0,010
	1250	0,44	325	2401	646	0,017
PZTFe _{0,5} Nb _{1,5}	1200	0,61	82,4	2035	1644	0,014
	1250	0,56	63,5	2079	1513	0,015

A co-dopagem da matriz piezelétrica com íons nióbio e ferro visou, através do mecanismo de dopagem, obter amostras cerâmicas com propriedades piezelétricas intermediárias, segundo as especificações Navy II e III. Devido os íons ferro promoverem a formação de vacância de oxigênio e os íons nióbio promoverem vacâncias de chumbo ⁽¹⁷⁾, os valores da constante dielétrica são altos para as cerâmicas dopadas com íons níóbio e baixos para as cerâmicas dopadas com íons níóbio e baixos para as cerâmicas dopadas com íons níóbio e baixos para as cerâmicas dopadas com íons níóbio e baixos para as cerâmicas dopadas com íons níóbio e baixos para as cerâmicas dopadas com íons níóbio e baixos para as cerâmicas dopadas com íons ferro. As formulações co-dopadas com 1,5 mol% de ferro e 0,5 mol% de nióbio apresentaram um fator de qualidade mecânica alto, quando comparado à formulação co-dopada com 1,5 mol% de nióbio e 0,5 mol% de ferro, porém não foram valores próximos dos valores de cerâmicas dopadas somente com ferro segundo as literaturas. O efeito da adição de 0,5 mol% de nióbio na formulação PZTF_{1,5}N_{0,5} favoreceu uma supressão das propriedades como o fator de qualidade mecânica e constante dielétrica esperado para esse tipo de formulação ⁽¹⁸⁾. Com

isto, observou-se que o efeito dos doadores nas propriedades piezelétricas é maior, que o efeito dos aceitadores ⁽⁸⁾.

A adição de 1,5 mol% de ferro e 0,5 mol% de nióbio (formulação PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}) apresentou, em comparação com a formulação não dopada, um aumento nos valores da constante de freqüência do material (N_p). No entanto, a adição de 1,5 mol% de nióbio e 0,5 mol% de ferro (formulação PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}) reduziu consideravelmente esses valores. Esses valores eram esperados, pois a adição de íons Fe⁺³ influenciam nos valores das propriedades eletromecânicas como Q_m e N_p (19)

Foi observado que o aumento da temperatura de sinterização em todas as formulações promoveu o aumento da constante de freqüência. Quando comparamos os valores do fator de perda (Tan δ) das formulações PZTFe_{1.5}Nb_{0.5} e PZTFe_{0.5}Nb_{1.5} sinterizadas a 1200°C, observa-se que a formulação PZTFe_{1.5}Nb_{0.5} apresentou valores inferiores. Acredita-se que seja devido a influência dos dopantes na microestrutura do influenciando principalmente as material, propriedades eletromecânicas. Neste caso, o valor de Q_m aumentaria e o de Tanδ diminuiria.⁽¹⁹⁾ Os valores de constante de perda dielétrica (Tano) esperada pela DoD-STD 1376 U.S Navy para cerâmicas do tipo II (dopagem com íons nióbio) e III (dopagem com íons ferro) são 0,02 e 0,002 respectivamente. Os valores obtidos de Tanõ para a foram, $Tan\delta_{1200}{}^{\circ}C = 0,010$ e $Tan\delta_{1250}{}^{\circ}C = 0,017$, formulação PZTFe_{1.5}Nb_{0.5} representando de 50% e 85% respectivamente dos valores de Tanδ para PZTs Tipo II, segundo a norma da Marinha Americana e evidenciando propriedades piezelétricas intermediárias como esperado. Já os valores da Tan δ para a formulação PZTFe_{0.5}Nb_{1.5} foram Tan δ_{1200}° = 0,014 e Tan δ_{1250}° = 0,015, menores que o da formulação PZTFe_{1,5}Nb_{0,5} indicando a influência do íon Fe⁺³ na variação dessa propriedades.

Quanto a composição PZTFe_{0,5}Nb_{1,5}, tendo em vista as características que classificam uma cerâmica tipo III ^(6;8), estas não se aplicam a esta composição, visto que a mesma apresentou comportamento típico de PZT tipo II, ou seja, altos valores para a constante dielétrica e acoplamento planar, e baixos valores de Qm. Acredita-se que o dopante nióbio (doador) tenha governado o mecanismo de entrada na rede Perovskita e anulado o efeito do dopante ferro (aceitador). Geralmente a maioria dos dopantes, não entram necessariamente nos pontos da rede cristalina da matriz cerâmica, de acordo com as circunstâncias, eles entram nos contornos de grão⁽¹⁸⁾ e

lá permanecem influenciando nas propriedades. Entretanto, Takahash⁽¹⁸⁾ argumenta que no caso específico da solução sólida de PZT, acredita-se que a maioria dos átomos dopantes entrem nos pontos da rede Perovskita até uma certa extensão e que isso tem relação direta com as mudanças das propriedades piezelétricas.

Como dito anteriormente, vacâncias de Pb são geradas ao adicionar íons Nb como dopante, isso provoca uma intensa mobilidade nas paredes de domínio ⁽¹⁸⁾, facilitado pelo fluxo dos íons vacantes, incorrendo no aumento de resistividade (ρ), , aumentando portanto, os valores das propriedades dielétricas, tais como K₃₃^T e permissividade (perda dielétrica) e diminuindo os valores das propriedades piezelétricas, tais como Kp, mas principalmente o Qm. Estando este em maior % molar, pode ter influenciado as propriedades direcionando as características tendendo assim a um PZT tipo II e não o PZT tipo III modificado com propriedades melhoradas (como Qm, Kp , etc), ao qual se propõe o presente trabalho.

A composição com maior percentual molar de íons Fe, PZTFe_{1,5}Nb_{0,5}, apresentou características bem mais adequadas ao PZT Navy tipo III, com valores de Qm, bem mais altos, quando comparados ao PZT com 1,5 mol % de Nb, porém, os valores dielétricos ficaram aquém das expectativas.

O efeito dos dopantes nas composições piezelétricas tem caráter intrínseco ⁽¹⁸⁻¹⁹⁾, e isso pode ser notado nos resultados apresentados, em outras palavras, ao adicionar mais dopante Fe, a geração de vacâncias de O₂ tende a se tornar intensa,, aumentando a fricção nas paredes de domínio, bem como sua mobilidade. Isso promove um "ancoramento" dos domínios (uma espécie de fixação), provocando uma diminuição da constante dielétrica e um aumento do campo coercitivo ⁽²⁰⁾. Tal fixação, faz surgir um campo interno, conhecido como "bias", ou campo interno bias-E_{ib} ^(18,20) (Internal bias field). Acredita-se., através de experimentos feitos ^(18,20), que esse campo interno, seja responsável por efeitos que surgem com os defeitos criados pela entrada de dopantes na rede.

Os íons Fe entram nos sítios anisotrópicos, ou seja, sítios B, posição ocupada pelos cátions Ti⁺⁴ e Zr⁺⁴, o Nb por sua vez, embora seja um íon doador, ocupa a mesma posição. O surgimento de defeitos denominados dipolares ou complexos ⁽²⁰⁾, atribuídos às vacâncias de O₂ geradas podem estar sendo drasticamente afetados pela ocupação de íons Nb , concomitantemente.

A presença de Nb, mesmo em % molar menor, pode ter sido a causa provável dos valores baixos de K₃₃ e valores de Qm abaixo dos valores tabelados $(K_{33}^{T} = 950 \text{ e} \text{ Qm} = 800 \text{ a } 1000)^{(6)}$.

CONCLUSÕES

Concluiu-se que a codopagem e o aumento da temperatura de sinterização proporcionou um pequeno aumento nos valores da constante de perda dielétrica (Tanδ). Para a formulação não dopada, o efeito da temperatura de sinterização nos valores de Tanδ não causou variações significativas.

A formulação PZTF_{0,5}N_{1,5} promoveu a obtenção de cerâmicas piezelétricas com maior constante dielétrica porém com uma redução considerável no fator de qualidade mecânica.

O íon nióbio, promove um aumento da constante dielétrica e do fator de acoplamento planar, mas ocorre uma diminuição considerável do fator de qualidade mecânica (Q_m), entretanto o íon ferro, apesar de ser um íon endurecedor e estar 1,0 mol% a mais que o íon nióbio, não permitiu um grande aumento do fator de qualidade mecânica., muito provavelmente pela coexistência de Nb, no mesmo sítio.

A formulação dopada com 1,5 mol% de nióbio e 0,5 mol% de ferro apresentou uma menor perda de massa. Isso está relacionado devido aos mecanismos de dopagem que favorecem os processos termodinâmicos na reação de estado sólido deste tipo de composição, reduzindo a temperatura de sinterização dos corpos-deprova e consequentemente evitando o excesso de perda de chumbo do material.

Os valores de fator de perda dielétrica da formulação PZTFe_{1,5}Nb_{0,5} foram condizentes com a literatura e foram intermediários com os valores esperados para formulações padrões Tipo II e III segundo a norma da Marinha Americana.

Os valores de constante de freqüência (N_p) para a formulação PZTFe_{1,5}Nb_{0,5} foram maiores que os da formulação PZTF_{0,5}N_{1,5} e a temperatura contribuiu para a redução desses valores.

Estudar os efeitos causados pela adição de ambos dopantes, aceitador e doador, foi a proposta do presente trabalho, onde concluiu-se que ocorre interferência de ambos os dopantes, mas fortemente acentuada do dopante Nb..

Sendo assim, futuras composições devem ser preparadas, dopando-se em separado o aceitador Fe e o doador Nb, variando-se os % molares, nas mesmas

proporções das composições aqui apresentadas, tornando-se possível, um estudo comparativo mais detalhado.

AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo apoio financeiro concedido ao desenvolvimento da pesquisa. Aos pesquisadores Orlando, Fernando e Galante pelas análises de Impedância realizadas no Instituto de Pesquisas da Marinha e ao Grupo de Materiais da referida instituição pelo apoio à parte experimental do trabalho. Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, e da FAPERJ, Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro.

REFERENCIAS

(1) INCE, N. H.; TEZCANLI, G.: BELEN, R. K.; APIKYAN, I. G., - Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental, v. 29, p.167-176, 2001.

(2) PEREIRA, F.R.; MACHADO, J.C.; Foster, F.S. - In Vitro Ultrasound Characterization of Coronary Artery Wall Using Temperature Dependent Wave Speed. IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control.

Anais do IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control, 2003, p.1474-1485.

(3) PEREIRA, F.R.; PEREIRA, W. C. A.; MACHADO, J. C. - Ultrasonic Wave Speed Measurement using the time-delay Profile of rf-backscattered signals.

Ultrasonics., v.38, n. 1, p.708-710, 2000.

(4) GEDANKEN, A. ,-*Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials.* Ultrasonics Sonochemistry, v. 11, p. 47-55, 2004.

(5) HAJJAJI, A.; e COLABORADORES, - Mechanism of depolarization with temperature for $<001>(1-x)Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ single crystals. Acta Materialia, v.57, p.2234-2249, 2009.

(6) CAVACO, M.C., - *Processamento e Características Piezelétricas de Cerâmicas Utilizadas em Transdutores Eletroacústicos.* 2005, 158p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro.

(7) RICHERSON, D. W.- *Modern Ceramic Engineering*. New York, Marcel Dekker, INC, 1992.

(8) GARCIA, J. E.; PÉREZ, R.; ALBAREDA, A.; EIRAS, J. A. - Non-linear dielectric and piezoeletric response in undoped and Nb^{5+} or Fe^{3+} doped PZT ceramic system... Journal of the European Ceramic Society, v.27, p.4029-4032, 2007.

(9) BORNAND, V.; GRANIER, D.; PAPET, P.; PHILIPPOT, E., - *Elaboration and Characterization of Nb-Doped PZT Ceramics.* Ann. Chim. Sci. Mat, v.26, p.135-139, 2001.

(10) CHEN, B.; HUANG, C.; WU, L. Promotion of piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics with (Zr,Ti) partially replaced by Nb₂O₅. Solid-State Electronics, v.48, p.2293-2297, 2004.

(11) RAÍ, R.; SHARMA, S.; CHOUDHARY, R. N. P., - *Dielectric and piezoelectric studies of Fe doped PLZT ceramics.* Materials Letters, v.59, p.3921-3925, 2005.

(12) YANG, Z.; ZHANG, R.; YANG, L.; CHANG, Y., - *Effects of Cr2O3 doping on the electrical properties and the temperature stabilities of PNW-PMN-PZT ceramics.* Materials Research Bulletin, v.42, p.2156-2162, 2007.

(13) FERNÁNDEZ, J. F.; MOURE, C.; VILHEGAS, M.; DURÁN, P.; KOSEC, M.; DRAZIC, G., - *Compositional Fluctuations and Properties of Fine-Grained Acceptor-Doped PZT Ceramics.* Journal of the European Ceramic Society, v.18, p.1695-1705, 1998.

(14) WINTOTAI, P.; UDOMKAN, N.; MEEJOO, S. - *Piezoeletric properties of Fe₂O₃-doped (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃ ceramics*. Sensors and Actuators A, v.122, p.257-263, 2005.

(15) MICLEA, C.; TANASOIU, C.; MICLEA, C. F.; AMARANDE, L.; GHEORGHIU, A.; SIMA, F.N., - *Effect of iron and nickel substitution on the piezoelectric properties of PZT type ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, v.25, p.2397-3400, 2005.

(16) JEONG, Y.; YOO, J.; LEE, S.; HONG, J., - *Piezoelectric characteristics of low temperature sintering Pb*($Mn_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 -*Pb*($Ni_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 -*Pb*($Zr_{0,50}Ti_{0,50}$) O_3 according to the addition of CuO and Fe₂O₃. Sensors and actuators A, v.135, p.215-219, 2007. (18) TAKAHASHI, S.- *Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics*.

Ferroelectrics, v.41, p.143 – 156, 1982

(19) WESTON, T.B.; WEBSTER, A. H,; MACNAMARA, V.M., - *Lead Zirconate-Lead titanate Piezoelectrics Ceramics with Iron Oxide Additions.* J. Amer. Cer. Soc., v.52, p.253-256, 1969.

(20) LENTE, M. H., *Caracterização de reorientação de domínios ferroelétricos em cerâmicas a base de PZT.* 1997, 108 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCar- Programa de Pós Graduação em Física. São Carlos – SP.

COMBINED EFFECT OF IRON AND NIOBIUM ION DOPING OF LEAD ZIRCONATE TITANATE CERAMICS

Ceramics based on lead zirconate titanate were obtained from solid reaction process. Powder was prepared at 850 °C during 3.5 hr. The materials were co-doped with ions of iron and niobium as following: 1.5% iron and 0.5% niobium; and 0.5% iron and 1.5% niobium. All percentage expressed in % molar. The use of two dopants allow the production of ceramics with intermediate characteristics, i.e., the resultant materials are not as soft as that doped with niobium ions neither hard as that doped with iron. The findings show relatively low values of mechanical quality factor (Qm) that are related to the presence of niobium doping. On the other hand, this dopant favors suitable dielectric constants. Non-doped ceramics were prepared and the piezoelectric properties were characterized.

Key-words: piezoelectric, iron doping and niobium