SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PZT DOPADO COM W OU Ca

Santos, D.M.¹; Caracas, L.B.¹; Noronha, R.G.¹; Dos Santos, M.M.T.¹; Paiva-Santos, C.O.²

¹Departamento de Desenho e Tecnologia, Curso de Desenho Industrial, UFMA, Av. dos Portugueses, s/n, Campus do Bacanga, CEP 65040-080, São Luís-MA, Brazil. ²Instituto de Química, UNESP, Rua Prof. Francisco Degni s/n, Araraquara, SP, Brazil. E-mail: denilson@ufma.br

RESUMO

Neste trabalho foi sintetizado Pb(Zr0,53Ti0,47)O3 puro e dopado com tungstênio ou cálcio através da associação do método dos precursores poliméricos com o método do oxalato parcial. Pelo método dos precursores poliméricos obteve-se o pó Zr0,53Ti0,47O4 (ZT), sendo sobre o mesmo, precipitado o oxalato de chumbo para obtenção do PZT. A formação de fase foi acompanhada por difração de raios X e DTA. A temperatura de sinterização dos compactos foi determinada por ensaio de dilatometria. O uso do método de Rietveld de refinamento de estrutura mostrou que os parâmetros de rede indicam que o fator de tetragonalidade diminui com a adição dos dopantes, levando a uma configuração mais próxima da cúbica. A caracterização elétrica dos compactos mostrou uma redução da temperatura de Curie e um aumento da constante dielétrica, devido a um maior deslocamento dielétrico, favorecendo a polarização. O que se confirmou com o aumento da polarização remanescente com a adição de dopante, resultado esperado para um bom material piezoelétrico.

Palavras-chave: Cerâmica PZT, Síntese, Propriedades elétricas.

INTRODUÇÃO

A descoberta das cerâmicas ferroelétricas na década de 1930 fez com que as cerâmicas à base de chumbo, com estrutura perovskita, emergissem como uma das classes mais estudadas, e tecnologicamente mais importantes de óxidos ferroelétricos (1). Dentre esses, o titanato zirconato de chumbo PbZr_XTi_{1-X}O₃ (PZT), que cristaliza em estrutura perovskita com fórmula geral ABO₃, são de grande interesse para a indústria eletroeletrônica devido às suas propriedades ferroelétricas, piezoelétricas e outras (2). Uma atenção especial é dada à composição com X~0.52, correspondendo ao limite

morfotrópico de fases (LMF), a fase tetragonal (rica em Ti) e a fase romboédrica (rica em Zr) (1).

Muitas alterações composicionais do PZT têm sido estudadas. Algumas com íons substituintes de maior valência (doadores), outras com íons isovalentes e mais algumas com íons de menor valência (aceitadores). A substituição do Pb²⁺ pelo La³⁺ (doador) leva a um material de alta performance bem conhecido, o PLZT. Tais alterações têm levado à otimização das propriedades do PZT, que então permitiram aplicações como dispositivos piezoelétricos na forma de *bulk*, e também como capacitores multicamadas e sensores piroelétricos na forma de filmes finos (3).

Em contrapartida, o Nb⁵⁺ pode ser considerado também como doador para o PZT, desde que substitua os íons Zr⁴⁺ ou Ti⁴⁺. A compensação de carga leva à criação de vacâncias nos sítios A ou B da estrutura perovskita (4). O uso de aditivos isovalentes, tais como, Ba²⁺ ou Sr²⁺, em substituição ao Pb²⁺, ou o Sn⁴⁺ substituindo Zr⁴⁺ ou Ti⁴⁺, normalmente inibe a reorientação de domínios, além de alterar outras propriedades da cerâmica (5).

Os pós cerâmicos de PZT são convencionalmente preparados por reação de estado sólido, onde os constituintes, normalmente, são os óxidos PbO, ZrO₂ e TiO₂. No entanto, devido às reações intermediárias que levam à formação de PbTiO₃ (PT) e PbZrO₃ (PZ), o PZT formado por este método possui composição heterogênea, com flutuações que modificam várias propriedades elétricas (6,7).

Alternativamente, rotas químicas para a obtenção do PZT, via precursores tem atraído grande atenção, entre estas destacam-se a hidrólise de alcoóxidos metálicos (2), a técnica de mistura de precursores poliméricos ou método Pechini (8) e a cooprecipitação de hidróxidos e oxalatos metálicos (2,4). A vantagem de tais processos reside no fato da temperatura de reação ser mais baixa e da mistura ocorrer em nível atômico ou molecular dos íons metálicos. Tais rotas permitem a preparação de pós bastante finos e homogêneos, com melhor reatividade e sinterabilidade (9).

No método proposto por Yamamoto (9), método do oxalato parcial, o oxalato de chumbo é precipitado sobre as partículas de $Zr_{X}Ti_{1-X}O_{4}$ (ZT), procedimento que permite o controle estequiométrico e a não formação de fases intermediárias.

Neste trabalho, devido a possibilidade de uso do ZT, como precursor para síntese do PZT, pelo método do oxalato parcial, optou-se pela associação dos métodos Pechini e do oxalato parcial. O primeiro passo consistiu na mistura das soluções de citratos de Zr e Ti, considerando a estequiometria adotada, o que possibilitou a obtenção de pós ultrafinos de ZT (10). A reatividade desse pó com o Pb promoveu a formação do PZT através da precipitação do oxalato de chumbo. A escolha do tungstênio W⁶⁺ como dopante, se deve ao fato do mesmo pertencer à classe denominada de doadores. Esse tipo de dopante promove alterações significativas nas propriedades das cerâmicas, como: diminuição do campo coercitivo, da condutividade elétrica, um aumento na polarização de saturação e remanescente, melhoria da reorientação dos domínios, curvas de histerese quadradas, alta constante dielétrica e baixa perda dielétrica (5). A escolha do Ca²⁺ em substituição ao Pb²⁺ foi devido o substituinte ter a mesma valência do substituído e raio iônico relativamente menor (11). Dopante tipo isovalente atua principalmente inibindo a reorientação dos domínios, levando o material a apresentar uma histerese ferroelétrica mal desenvolvida, reduzindo a temperatura de Curie e diminuindo a perda dielétrica (12). Com essas substituições pretende-se confirmar ou não, as tais alterações citadas por alguns autores (13,14).

MATERIAIS E MÉTODOS

O $Zr_{0.53}Ti_{0.47-y}W_yO_4$ (ZTW) (y = 0; 2 e 8% em mol) foi obtido pelo método dos precursores poliméricos (14). Em seguida, os pós ZTpuro e ZTW foram diluídos em uma solução aquosa de ácido oxálico. Uma quantidade estequiométrica de nitrato de chumbo foi dissolvida nesta solução. NH₄OH foi adicionado à solução até que o pH atingisse o valor de 12. O precipitado foi lavado, filtrado e seco em estufa a 90 °C. O pó resultante (ZT2W + PbC₂O₄) foi desaglomerado e utilizado como precursor para o Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47-Y}W_y)O₃ PZTW (y=0; 2 e 8% em mol), pelo método oxalato parcial. Para a preparação do PZT dopado com Cálcio nas composições estequiométricas (Pb₁₋ _yCa_Y)Zr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ (Y=0, 2 e 8% em mol) através do método do oxalato parcial, o ZTpuro foi utilizado como precursor. O pó de ZTp foi dissolvido em água e adicionou-se a essa solução aquosa o ácido oxálico sob agitação. Uma solução de nitrato de chumbo e outra de nitrato de cálcio, de acordo com a estequiométria desejada, foram gotejadas

simultaneamente na solução que continha o ZTp. O pH da solução resultante foi elevado até 12 a fim de que ocorresse a precipitação estequiométrica do oxalato de chumbo e cálcio. Este precipitado foi separado por filtragem a vácuo, lavado com água destilada e acetona e, em seguida, seco em estufa.

Este material foi calcinado em 800 ° C por 3 h, e caracterizados por difração de raios-X utilizando-se a radiação CuKα em um difratômetro modelo *Rigaku Rint* 2000 no intervalo 2θ de 20 a 100. Os padrões de difração foram analisados pelo método de *Rietveld*, utilizando *GSAS program* (15). A reação entre o oxalato de chumbo e o ZT foi acompanhada por análise térmica simultânea TG/DSC (*Netszch-Termische Análise - controller TASC 414/2*). Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, com atmosfera ambiente até a temperatura de 800°C. Os pós foram prensados em forma de disco a 200 MPa e, a dimensão do compacto foi de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura.

Na busca pela determinação da temperatura de sinterização das composições os compactos a verde foram submetidos ao ensaio de dilatometria, para tanto, utilizou-se um dilatômetro horizontal computadorizado *Netzch* 402E. Os discos foram sinterizados com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min a 1130 °C, durante 3 horas. A atmosfera foi mantida rica em PbO para minimizar a perda chumbo durante a sinterização. Após sinterização os discos foram polidos até 1 mm de espessura e suas densidades foram determinadas pelo método de Arquimedes. Para a caracterização elétrica, contatos de prata foram depositados sobre as superfícies paralelas, em seguida as amostras foram aquecidas até 500 °C durante 15 minutos para evaporação do solvente. A constante dielétrica como uma função da temperatura e freqüência, foi obtida através do equipamento *HP* 4194 A LCR Meter. A curva de Histerese: polarização - campo elétrico P-E foi obtida com o equipamento *Radiant Tecnologia RT* 6000A - Ferroelectrics Test Systems através da aplicação de um campo máximo de 4 kV/mm a 50 Hz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seqüência de reação entre o oxalato de chumbo precipitado e o pó ZT, para a formação da fase PZT foi acompanhada por análise térmica. As composições analisadas foram: PZTp, PZT2W, PZT8W, PZT2C, PZT8C. Na Figura 1 apresentamos

uma curva de medida simultânea TG/DSC referente à composição PZT2W (PbC₂O₄+ZT2W) até formar o PZT2W. Para as demais composições o comportamento foi semelhante.



Fig. 1: Curva TG/DSC do ZT2W+PbC₂O₄ com taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}$ C/min.

As amostras em geral, apresentaram uma perda de massa (TG) contínua em torno de 18% entre 300 e 360 °C o que pode ser atribuído a decomposição do oxalato de chumbo. A decomposição do oxalato de chumbo PbC₂O₄, em PbO + CO + CO₂, é visualizada pela formação de um único pico exotérmico a 340 °C na curva DSC em uma só etapa. A mesma curva apresenta um pequeno pico endotérmico a 120 °C, associado com a desidratação da amostra. Finalmente, apresenta um pico exotérmico largo a 700 °C, que pode ser atribuído à cristalização da fase PZT, pois, nenhuma perda de massa correspondente foi observada na curva TG.

A Figura 2 apresenta os difratogramas do pó referente à composição PZTp (PbC₂O₄+ZTp até formar o PZTp) calcinado em diferentes temperaturas.



Fig. 2: Difratogramas de raios X da composição PZTp calcinado a 450, 550, 650, 750 e 800 °C/ 3 h, com Δ = ZTp; x = PbO; o = PZT.

A fase cristalina PZT pura é observada a partir de 750 °C, pois de 450 a 650 °C ainda observa-se picos de ZTp e PbO. Isso deixa evidente que o PbO foi formado em temperatura inferior a 450 °C (confirmando os resultados de análise térmica TG/DSC), em conformidade com o resultado obtido por Leite (16). O PbO em seguida reage com o ZT para formar o PZT após 650 °C. O mesmo comportamento foi observado para as demais composições.





Fig. 3: Difratogramas de raios X dos pós de PZT calcinados a 800 °C/3 h.

Todas as composições, com exceção da PZT8W, apresentaram apenas a fase cristalina PZT quando calcinados a 800 °C/3 h, enquanto a composição PZT8W apresentou uma fase secundária identificada como ZrO₂ (ICSD - Inorganic Crystal Structure Database, número 89426*). A formação da fase ZrO₂ pode ser resultado da volatilização do Pb, e como o W possui a maior valência, desestabiliza o PZT fazendo com que o zircônio seja segregado da rede a fim de ser mantida a neutralidade de cargas. Todos os picos de difração do PZTp, PZT2C e PZT8C foram indexados com o sistema tetragonal, enquanto que PZTW foram indexados os sistemas tetragonal e romboédrico.

O refinamento de estrutura através do método de Rietveld (17) foi feito admitindose que os grupos espaciais são respectivamente P4mm (tetragonal) e R3c (romboédrico). A Tabela 1 resume os resultados do refinamento, incluindo os parâmetros da célula unitária, fator de tetragonalidade (c/a), ângulo e índices de qualidade do refinamento, definidos por Young [17].

Amostra	РΖТр	PZT2W		PZT8W		PZT2C	PZT8C
GE	P4mm	P4mm	R3c	P4mm	R3c	P4mm	P4mm
Parâmetro	a=4.0353	a=4.0366	a=5.7626	a=4.0573	a=5.7545	a=4,0375(1)	a=4,03078(9)
	c=4.1429	c=4.1373	c=14.201	c=4.1236	c=14.2143	C=4,1304(1)	6-4,1240(1)
c/a	1.0267	1.0249		1.0163		1,0245	1,0233
lpha (Romb.)			89.76		89.67		
Vol. célula R _{wp} (%)	67.462 14.45	67.416 10	408.416 .91	67.884 10	407.654 0.55	67,429 4,54	67,017 5,50
R _F ² (%)	4.36	4.18		5.58		8,35	8,37
χ2	1.50	1.48		1.67		1,76	1,87

Tabela 1: Parâmetros estruturais do PZT puro e dopado, grupo espacial e índices de qualidade do refinamento.

O fator de tetragolidade (c/a) diminui com a ação dos dopantes devido à diminuição do momento dipolo (18), e conseqüentemente, a redução da temperatura de Curie.

A Figura 4 apresenta o conjunto das curvas constante dielétrica versus temperatura (k-T) para composições sinterizadas a 1130 °C por 2 h, medidas na freqüência de 1 MHz.



Fig. 4: Medidas das constantes dielétricas em função da temperatura dos compactos PZTp, PZT2W, PZT8W, PZT2C e PZT8C.

A análise da Figura 4 permite concluir que a temperatura de Curie Tc (pico) do PZT diminui com o aumento da concentração de dopantes. Efeito que se mostra mais efetivo com o aumento da concentração de Ca. A constante dielétrica à temperatura ambiente (k_a) atinge um máximo para a amostra PZT2W, no entanto, a constante dielétrica na Tc ou constante dielétrica máxima (k_c) aumenta com a concentração de dopante. O tungstênio reduziu a Tc, sendo que tal ação se deu pela desestabilização do octaedro de oxigênios ao seu redor. E ainda, como resposta à adição de W tem-se a elevação da constante dielétrica máxima do PZT, o que confirma a ação de dopantes que levam a cerâmicas do tipo *soft* (19). A temperatura de máxima constante dielétrica ou Tc sofre influência direta da ação do Ca. Tal influência se dá pelo Ca²⁺ ter menor raio iônico que o chumbo Pb²⁺, o que leva a uma instabilidade do dodecaedro de oxigênios em torno do Ca, devido à redução da distância média entre os oxigênios que o envolvem, aumentando a distorção da rede, propiciando menor estabilidade da mesma (19). A constante dielétrica máxima k_c do PZT também aumenta com a concentração do dopante, como era esperado para cerâmicas *hard* (19).

As curvas de histerese (polarização *versus* campo) obtidas à temperatura ambiente são apresentadas nas Figuras 5 e 6, em comparação ao PZT puro.



Fig. 5: Curvas de histerese para PZTp, PZT2W e PZT8W.



Fig. 6: Curvas de histerese para PZTp, PZT2C e PZT8C.

Em geral observa-se que as curvas são do tipo memória ferroelétrica, com forma quadrática (19). O aumento da concentração de W promoveu o aumento da polarização remanescente Pr, conforme Lente (5), que afirma que a adição desse tipo de dopante exerce forte influência sobre o processo de reorientação dos domínios, reduzindo assim, o *stress* entre os domínios, efeito esse, que facilita a mobilidade dos mesmos (5). Com o aumento na concentração de Ca há uma diminuição no Ec e um aumento na

Pr, resultado que ratifica o obtido para a polarização espontânea média calculada teoricamente, onde a ação do cálcio promoveu o aumento de polarização.

CONCLUSÕES

O pó ZrTiO₄ puro ou dopado tungstênio se mostrou altamente cristalino a partir de uma temperatura de calcinação de 650 °C, quando sintetizado pelo método dos precursores poliméricos. A decomposição do oxalato para formar o PbO se dá em uma única etapa. O PbO, então reage com o ZT formando o PZT cristalino, em temperatura superior a 750 °C. As amostras PZTp, PZT2C e PZT8C apresentaram uma única fase, enquanto que, o PZT2W e o PZT8W apresentaram a coexistência de fases (tetragonal e romboédrica), promovida pela ação do tungstênio, que favoreceu o crescimento percentual da fase romboédrica. A introdução de Ca na estrutura do PZT reduz a relação c/a, promovendo uma maior distorção dos octaedros de coordenação do cátion no sitio B. O fator de tetragonalidade para o PZT dopado com W, em comparação ao PZT puro, mostra uma diminuição com a concentração de W. A temperatura de Curie do PZT é reduzida e a máxima constante dielétrica é elevada com o aumento na concentração dos dopantes. O PZT dopado com W apresenta características de cerâmicas do tipo *Soft*, enquanto a ação do Ca leva a cerâmicas PZT do tipo *hard*.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq.

REFERÊNCIAS

JAFFE, B. C. Piezoelectrics ceramics. London: Academic Press, 1971. p. 317.
 CHOY, J.; HAN, Y.; KIM, S. Oxalate coprecipitation route to the piezoelectric Pb(ZrTi)O₃ oxide. J. Mater. Chem., v. 7, n. 9, p. 1807-1813, 1997.
 DAUSCH, D. E.; HAERTLING, G. H. The domain switching and structural characteristics of PLZT bulk ceramics and thin films chemically prepared from the same acetate precursor solutions. J. Mater. Sci., v. 31, p. 3409-3417, 1996.
 HARDTL, K. H.; HENNINGS, D. Distribution of A-site and B-site vacancies in (PbLa)(Ti,Zr)O₃ ceramics. J. Am. Ceram. Soc., v. 55, n. 5, p. 230-231, 1972.
 LENTE, M. H.; PÓVOA, J. M.; EIRAS, J. A. O processo de polarização em cerâmicas de PZT. Cerâmica, v. 46, p. 61-66, 2000.

6 KAKEGAWA, et. al. J. Am. Ceram. Soc., 65 10 (1982) 515.

7 CHANDATREYA, S. S., et. al. J. Am. Ceram. Soc., 64 7 (1981) 422.

8 PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and nobates and coating method using the same to form a capacitor. US n. 3330667, 11 July 1967.

9 YAMAMOTO, T. Optimum preparation methods for piezoelectric ceramics and their evaluation. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 71, n. 6, p. 978-985, 1992.

10 CERQUEIRA, M.; NASAR, R. S.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Synthesis of ultra fine crystalline $Zr_xTi_{1-x}O_4$ powder by polymeric precursors methods. **Mater. Lett.**, v. 22, p. 181-185, 1995.

11 CERQUEIRA, M.; NASAR, R. S.; BELTRAN, A.; ANDRÉS, J.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Piezoelectric behavior of PZT doped with calcium: a combined experimental and theoretical study. **J. Mater. Sci.**, v. 32, p. 2381-2386.

12 HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.

13 KROGER, F. A.; VINK, H. J. In solid states physics. New York: Academic Press, 1956. v. 3, p. 307-435.

14 CARL, K.; HARDTIL, K. H. Electrical after effects in Pb(ZrTi)O₃ ceramics. **Ferroelectrics**, v. 17, p. 473-486, 1978.

15 APC INTERNATIONAL. Piezoelectric theory and applications. Disponível em: http://americanpiezo.com/piezo_theory/index.html. Acesso em: 11 abril. 2005.
16 LEITE, E. R.; LONGO, E.; CAVACO, M. C.; CARVALHO, L. C.; AVENA, J.; VARELA, J. A. Synthesis of (Nb,Sr) doped PZT by partial oxalate method. Proceedings of Third Euro-Ceramics, in Third Euro-Ceramics. Italy: Faenza Edtrice Ibérica, 1993. v. 1, p. 309-315.

17 ARI-GUR, P.; BENGUIGUI, L. X-ray study of PZT solid solutions near the morphotropic phase transitions. **Solid State Commun.**, v. 15, n. 5, p. 1077-1079, 1974. **18** SANTOS, D. M. et el. Synthesis and electrical characterization of tungsten doped Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ ceramics obtained from a hybrid process. **Materials Chemistry and Physics.** v. 103, p. 371-374, 2007.

19 SHANNIGRAHI, S. R.; CHOUDHARY, R. N. P.; ACHARYA, H. N. Effects of Pr doping on structural and dielectric properties of sol-gel prepared PZT (60/40) ceramics. **J. Mater. Sci. Lett.**, v. 18, p. 345-348, 1999.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TUNGSTEN OR CALCIUM DOPED PZT CERAMICS

ABSTRACT

Pure and doped (tungsten or calcium) PZT ceramics were prepared by association of the polymeric precursor and partial oxalate method. The phase formation was investigated by thermal analysis (TG/DSC) and X-ray diffraction (XRD). The affect of W or Ca doping PZT and their electrical properties was evaluated. Substitution of W by Ti and Ca by Pb leads to an increase of Curie temperature and broadening of dielectric constant. A typical hysteresis loop was observed at room temperature and the remnant polarization was increased with the content of W and Ca.

Key words: PZT Ceramics, Synthesis, Electrical Properties.