

Efeitos da concentração de Tm^{3+} nas propriedades de cerâmicas do sistema $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$

(Effects of the Tm^{3+} concentration on the properties of $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ ceramics)

E. R. Botero, J. A. Eiras, D. Garcia

Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, Departamento de Física, Universidade Federal de S. Carlos, Rod. Washington Luiz, km. 235, S. Carlos, SP 13565-905

Resumo

As propriedades estruturais, ferroelétricas e dielétricas do sistema cerâmico ferroelétrico $(Pb_{0,91}La_{0,09})(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$, PLZT, dopado com Tm, foram investigadas em função da concentração de dopante adicionada à matriz. Os corpos cerâmicos foram preparados pelo método convencional de síntese de estado sólido. Por meio da análise dos perfis de difração de raios X foi possível identificar a formação da fase cristalina desejada, perovskita, com simetria indistinta da cúbica e uma pequena concentração de uma fase secundária, rica em Tm^{3+} e Zr^{4+} , para concentrações de dopante $\geq 1.7\%$ em mol. Os valores dos parâmetros de rede mostraram a existência de no mínimo dois processos de incorporação dos dopantes pela matriz de PLZT. Por meio da caracterização das propriedades elétricas, também foi possível observar os efeitos da incorporação de íons Tm^{3+} pela rede cristalina do PLZT, concordando com os resultados encontrados pelas caracterizações estruturais.

Palavras-chave: PLZT, limite de solubilidade, dopante terra-rara, incorporação do dopante.

Abstract

This study explores the structural, ferroelectric and dielectric properties of the Tm-doped $(Pb_{0,91}La_{0,09})(Zr_{0,65}Ti_{0,35})O_3$ (PLZT) ferroelectric system as a function of the dopant concentration in the ferroelectric matrix. The ceramic bodies were prepared by the conventional solid state synthesis method. The X-ray diffraction patterns reveal a formation of the desired crystalline phase, perovskite, with pseudo-cubic symmetry plus a small amount of a secondary phase for the dopant concentration ≥ 1.7 mol%, constituted mainly by Tm^{3+} and Zr^{4+} . The lattice volume, evaluated by the diffraction peaks position, showed at least two dopant incorporation mechanism on the PLZT matrix. From the electrical properties it was possible to verify the effects of the dopant ion Tm^{3+} occupancy in the PLZT lattice, in agreement with the structural results.

Keywords: PLZT, limit of solubility, rare-earth dopant and dopant occupancy

INTRODUÇÃO

Cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT's) do sistema titanato zirconato de chumbo modificado com lantânio (PLZT) têm tido crescente interesse científico e tecnológico na última década principalmente devido sua potencialidade como hospedeiras para íons luminescentes (laser ativos) e abrirem as portas para uma nova classe de materiais com propriedades luminescentes [1-3]. Em relação a outros sistemas ferroelétricos, cerâmicas de PLZT podem apresentar propriedades otimizadas, tais como: excelentes estabilidades térmica e química, larga janela de transmissão óptica (do visível até $7,5 \mu m$) e alto valor de índice de refração (2,5), as quais facilitam a sua aplicação em sistemas transparentes [4-7]. O sistema PLZT apresenta estrutura perovskita do tipo ABO_3 , tal que para a representação de uma cela unitária cúbica ideal, os íons maiores (Pb^{2+} ou La^{3+}) estão localizados nos vértices (sítios A); os sítios B, localizados no centro, estão ocupados preferencialmente

pelos íons de menor tamanho (Zr^{4+} ou Ti^{4+}); e, finalmente, os íons O^{2-} estão localizados nos centros das faces do cubo [8, 9]. Assim, os sítios A, B e O apresentam número de coordenação 12, 6 e 6, respectivamente. Particularmente no caso do PLZT, o excesso de cargas positivas, originadas devido à substituição heterovalente dos íons Pb^{2+} pelos íons La^{3+} , é compensada pela criação de vacâncias na rede cristalina que, neste caso, podem estar localizadas nos sítios A e/ou B. Contudo, o tipo e a concentração de vacâncias são influenciados, principalmente, por parâmetros como a razão Zr:Ti, a concentração de La e as condições de processamento do material, como, por exemplo, o controle da volatilização de PbO durante a sinterização [4]. Como comentado acima, as propriedades óticas do sistema PLZT também podem ser ajustadas a partir da adição de dopantes, cujos interesses de aplicação envolvam dispositivos na área de fotônica. Íons da família das terras-raras apresentam características luminescentes interessantes, com emissões na região do visível e infra-vermelho próximo, as quais são um atrativo

para a criação de dispositivos laser para aplicações médicas [1-3]. Em especial destaca-se o elemento Tm, com emissões no espectro do infra-vermelho (1,8 e 1,44 μm) [3, 10]. No entanto, a aplicabilidade destes materiais só acontece se eles estiverem incorporados, de alguma maneira, em uma matriz hospedeira. Sabe-se também que a eficiência de cada emissão depende da natureza da matriz que hospeda os íons luminescentes, além da concentração dos dopantes, já que a intensidade de cada emissão é fortemente dependente da transferência de energia entre os íons [3]. Desse modo, além da concentração, a localização e a distribuição espaciais dos íons laser ativos nas matrizes são parâmetros de extrema importância para a otimização das emissões. Da mesma maneira que as vacâncias, a ocupação dos dopantes no sistema PLZT pode ocorrer em ambos os sítios (A e/ou B) de sua estrutura perovskita. No entanto, resultados recentes têm mostrado que o fator geométrico, ou seja, o raio iônico, dos elementos terras-raras é fator determinante no tipo de ocupação na matriz hospedeira [11, 12]. Ainda que, independentemente do sítio de ocupação do íon dopante, a compensação de cargas também gera adicionalmente defeitos pontuais, ou vacâncias, na rede do PLZT.

Com o objetivo de desenvolver materiais para a aplicação laser e de compreender o processo de ocupação de íons terras-raras em matrizes cerâmicas, neste trabalho utilizou-se cerâmicas de PLZT como hospedeiras para íons laser-ativos de Tm^{3+} . A dopagem foi realizada por meio da adição, em peso, em diferentes concentrações do óxido Tm_2O_3 . As cerâmicas dopadas tiveram suas propriedades estruturais, dielétricas, piroelétricas e ferroelétricas analisadas em termos da concentração e ocupação do dopante nos sítios da estrutura perovskita matriz do PLZT.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente os óxidos precursores, de alta pureza, PbO , ZrO_2 , La_2O_3 e TiO_2 , foram pesados estequiometricamente de acordo com a fórmula nominal do PLZT: $\text{Pb}_{0,91}\text{La}_{0,09}(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})_{0,9775}\text{O}_3$. Esta fórmula predefine que as vacâncias geradas pela incorporação do óxido de lantânio são localizadas nos sítios B da estrutura perovskita, o que resulta em um excesso de PbO no sistema, promovendo uma melhora no processo de densificação [4, 5]. A composição escolhida, com razão $\text{La}/\text{Zr}/\text{Ti} = 9/65/35$ (PLZT 9/65/35), apresenta as propriedades ferroelétricas maximizadas, já que de acordo com o diagrama de fases existe a coexistência de mais de uma simetria cristalina, região do contorno de fase morfotrópico [4].

Os óxidos precursores do PLZT foram misturados, em um moinho de bolas, por 3 h, secos, calcinados a 950 $^\circ\text{C}/3$ h, e moídos novamente, em moinho de bolas, por 10 h. O óxido Tm_2O_3 (Aldrich, 99,9%) foi adicionado em peso em várias concentrações no pó matriz do PLZT pré-reagido. Neste trabalho, cada composição foi rotulada de acordo com a concentração do dopante, como PLZT:Tm0,1; PLZT:Tm0,5; PLZT:Tm1,0; PLZT:Tm2,0; PLZT:Tm4,0 e PLZT:Tm6,0, para as concentrações percentuais 0,1, 0,5, 1, 2, 4 e 6, respectivamente. Posteriormente, seguiu-se o

processo de síntese do pó como descrito anteriormente para a obtenção da matriz de PLZT. Os pós de PLZT dopado foram conformados na forma de discos por prensagem uniaxial e isostática a frio. Os corpos cerâmicos discos foram sinterizados convencionalmente a 1200 $^\circ\text{C}/3$ h, em atmosfera controlada de PbO .

Os perfis de difração de raios X, das amostras maceradas, foram obtidos em um difratômetro Rigaku com radiação CuK_α (1,5406 \AA) no intervalo de 2θ entre 20 $^\circ$ e 60 $^\circ$, com filtro de Ni, à temperatura ambiente. As caracterizações ferroelétricas, dielétricas e piroelétricas foram realizadas em amostras com superfícies planas, paralelas e com eletrodos de ouro depositados por *sputtering*. Curvas P vs. E, usando uma ponte do tipo Sawyer-Tower [13], foram obtidas com campo elétrico máximo de 15 kV/cm, a 1 Hz. As partes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da temperatura e da frequência (20 $^\circ\text{C}$ - 400 $^\circ\text{C}$ e 100 Hz-10 MHz) foram obtidas através de um analisador de impedância HP 4094A. A caracterização piroelétrica foi realizada a partir da medida da corrente piroelétrica obtida durante o aquecimento (6 $^\circ\text{C}/\text{min}$, até 400 $^\circ\text{C}$) das amostras pré-polarizadas (nas condições: 10 kV/cm, ~ 80 $^\circ\text{C}$, 30 min).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os perfis de difração de raios X de todas as composições são mostrados na Fig. 1. A fase cristalina com estrutura perovskita de simetria indistinta da cúbica, como a da matriz PLZT, foi identificada como majoritária. Os parâmetros de rede dessa fase foram calculados pelo método de mínimos quadrados [14], a partir das posições dos picos indexados. Contudo, as setas na Fig. 1 indicam os picos associados a uma fase secundária, identificados com os da fase $\text{Tm}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ (ICSD # 3948). Tal fase é observada a partir da adição de 1% em peso de Tm_2O_3 ($\sim 1,7\%$ em mol de Tm na matriz do PLZT). Resultados recentes [12] (não apresentados aqui), obtidos por refinamento de Rietveld dos perfis de difração de raios X de amostras de PLZT:Tm sugerem que a ocupação dos íons de Tm^{3+} ocorra, principalmente, nos sítios B (ou seja, do Zr^{4+} e do Ti^{4+}) e em pequena concentração nos sítios A (do Pb^{2+} e La^{3+}) da estrutura perovskita do PLZT. Acredita-se que a ocupação de Tm^{3+} nos sítios B inicia-se nos sítios vacantes, ou seja, sem o “desalojamento” dos íons Zr^{4+} e/ou Ti^{4+} . Na medida em que se aumenta a concentração do dopante, os íons Tm^{3+} passam a ocupar os sítios B, mais preferencialmente do Zr^{4+} (0,89 e 0,72 \AA , para a coordenação 6 [15]) já que existe a proximidade entre os seus raios iônicos, além do fato de existir uma maior concentração molar de íons Zr^{4+} no PLZT 9/65/35, o que obviamente aumenta esta possibilidade [4, 6]. Assim, se justificaria também a formação da fase secundária $\text{Tm}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$, observada por difração de raios X, Fig. 1, como uma combinação do composto ZrO_2 , precipitado, e Tm_2O_3 . Mesmo assim, independentemente da substituição nos sítios B ocorrer nos sítios Zr^{4+} ou Ti^{4+} , o número de vacâncias de oxigênio deve aumentar, já que se deve manter a eletroneutralidade do sistema. No caso de ocupação do dopante nos sítios A, de maior tamanho,

mesmo sendo em pequena proporção, acredita-se que a troca esteja ocorrendo nos sítios do Pb^{2+} , já que todo o processo de síntese do pó e densificação se fazem em temperaturas superiores à de volatilização do PbO (~ 650 °C) [15]. O processo de volatilização de PbO e incorporação do dopante nos sítios Pb^{2+} é limitado devido ao controle de atmosfera no

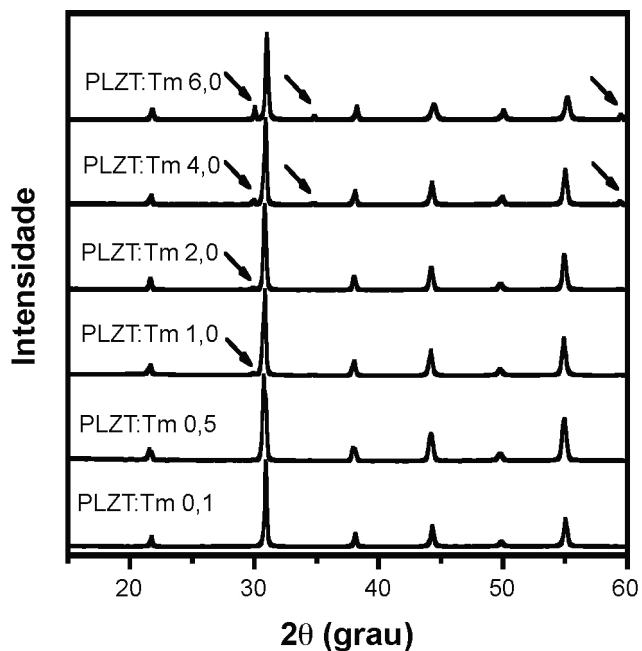


Figura 1: Perfis de difração de raios X de cerâmicas de PLZT dopadas com Tm_2O_3 . As setas indicam picos de uma fase secundária, $\text{Tm}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ (ICSD # 3948).

[Figure 1: XRD patterns of Tm_2O_3 doped PLZT ceramics. The arrows indicate a secondary phase, $\text{Tm}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ (ICSD # 3948).]

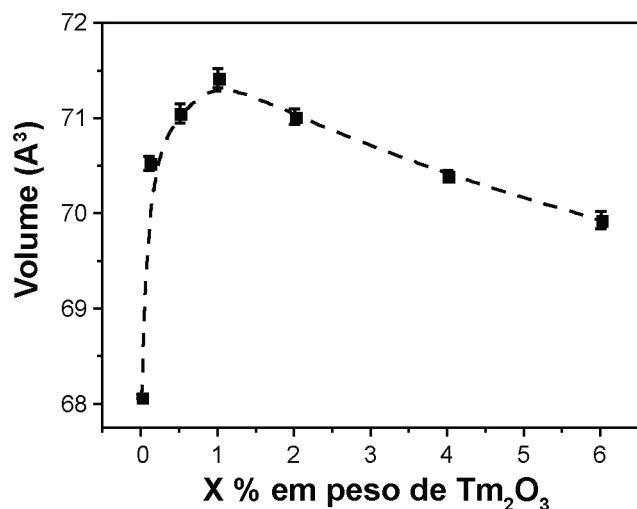


Figura 2: Volume da rede, calculados a partir dos perfis de difração de raios X das cerâmicas de PLZT dopado com Tm_2O_3 , em função da concentração (% em peso) de dopante adicionado à matriz de PLZT. As barras de erro referem-se ao desvio padrão obtido através do método de mínimos quadrados [14].

[Figure 2: Lattice volume, evaluated from the XRD patterns of the Tm_2O_3 doped PLZT ceramics, as a function of the dopant concentration (weight %) added in the PLZT matrix. The bar means the standard deviation obtained from the method of least squares [14].]

processo de sinterização. Para este processo de incorporação nos sítios Pb^{2+} acredita-se que a formação de vacâncias, a fim de se manter a eletroneutralidade, esteja ocorrendo nos sítios B da estrutura perovskita.

Quando se analisa a evolução do volume da cela unitária em função da concentração de dopante, Fig. 2, nota-se a existência de um máximo no volume para a adição de 1% em peso de Tm_2O_3 no PLZT. Para o intervalo de baixas concentrações de Tm (até $\sim 1,7\%$ em mol) observa-se uma tendência de aumento ($\sim 5\%$) do volume da cela unitária em relação ao PLZT puro (~ 68 Å³). Tal tendência de aumento do volume pode ser justificada pela crescente incorporação do Tm^{3+} pelos sítios B vacantes do PLZT, sendo superior à tendência de redução do volume devido a geração de vacâncias de oxigênio, como já discutido. Acima de 1% em peso de Tm_2O_3 adicionado ao PLZT, a formação de vacâncias nos sítios Pb^{2+} , devido à incorporação do Tm^{3+} nos sítios Zr^{4+} , é a maior responsável pela redução do volume da cela unitária.

A dependência das propriedades dielétricas em função da temperatura para duas composições representativas

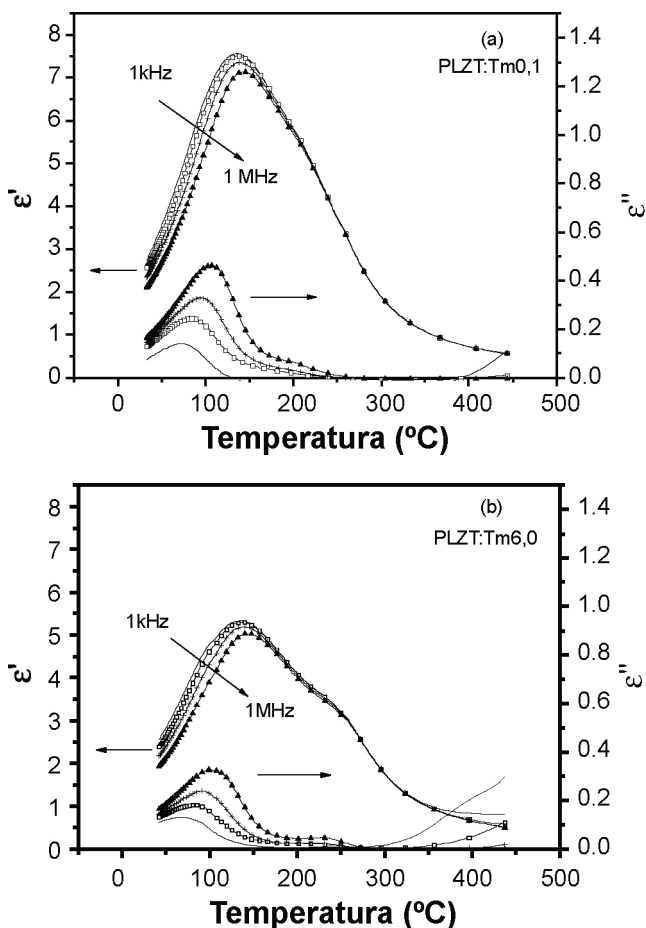


Figura 3: Permissividade elétrica relativa em função da temperatura para as frequências de 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz, para as cerâmicas representativas: (a)-PLZT:Tm0,1, (b)- PLZT:Tm6,0.

[Figure 3: Relative electrical permittivity as a function of the temperature at different frequencies 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz and 1 MHz of the ceramics: (a)-PLZT:Tm0,1, (b)- PLZT:Tm6,0.]

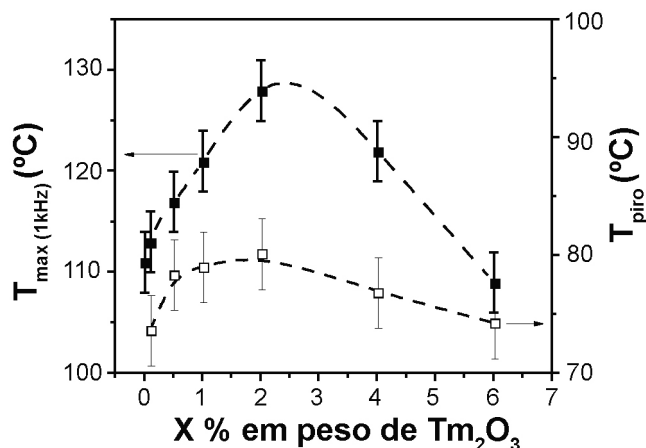


Figura 4: Temperatura de máxima permissividade elétrica relativa a 1 kHz (pontos cheios) e a temperatura de máxima corrente piroelétrica (pontos vazios) das cerâmicas de PLZT dopado com Tm₂O₃ em função da concentração (% em peso) de dopante adicionado à matriz de PLZT. O valor da temperatura de máxima corrente piroelétrica para a amostra matriz não é apresentado.

[Figure 4: Temperature of maximum relative electrical permittivity at 1 kHz (full circles), and temperature of the maximum pyroelectric current (open circles) of the Tm₂O₃ doped PLZT ceramics, as a function of the dopant concentration (weight%) added to the PLZT matrix. The value of the temperature of maximum pyroelectric current of the matrix ceramic is not shown.]

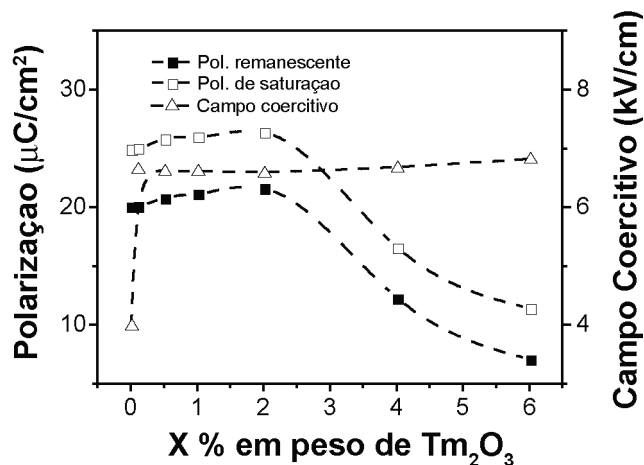


Figura 5: Valores da polarização de saturação (P_s), polarização remanescente (P_r) e campo coercitivo (E_c) das cerâmicas de PLZT dopado com Tm₂O₃, em função da concentração (% em peso) do dopante adicionado à matriz de PLZT.

[Figure 5: Values of the spontaneous polarization (P_s), remanent polarization and coercive field (E_c) of the Tm₂O₃ doped PLZT ceramics, as a function of the dopant concentration added to the PLZT matrix.]

(PLZT:Tm0,1 e PLZT:Tm6,0) é mostrada nas Figs. 3 (a-b). Foi observado em todas as composições o padrão de difusividade da transição de fase ferro-paraelétrica do matriz PLZT [4-7]. As causas da formação de um segundo pico em temperaturas superiores ao pico principal, visto para todas as concentrações de dopantes, mais evidente nas curvas da parte imaginária da constante dielétrica, não foram discutidas neste trabalho e serão objeto de trabalhos futuros. Observa-se que a mesma tendência encontrada para o volume da cela unitária em função da concentração de dopante é seguida para

o comportamento da temperatura de máxima permissividade elétrica (T_m), Fig. 4. Neste caso, para concentrações até 1% em peso de Tm₂O₃, ocorreu um aumento de T_m em torno de 12%, acompanhado de um decréscimo, nas mesmas proporções, para maiores concentrações de dopantes. A temperatura máxima corrente piroelétrica (T_{piro}) (também na Fig. 4) em função da concentração de dopante também mostra valores máximos entre 1 e 2% em peso do óxido dopante.

A própria variação do volume da célula unitária, tendo em vista a dinâmica dos momentos de dipolo, pode ser o principal fator da alteração dos valores das temperaturas características [16]. Sendo assim, pode-se dizer que a variação apresentada nos valores da polarização de saturação, da polarização remanescente e do campo coercitivo (P_s , P_r e E_c , respectivamente) em função da concentração de dopante, Fig. 5, é devida também ao processo de ocupação de Tm³⁺ na estrutura do PLZT.

CONCLUSÕES

Foram investigadas as influências da adição de Tm³⁺ na matriz de PLZT por meio da análise das propriedades estruturais, dielétricas, piroelétricas e ferroelétricas. Pelos perfis de difração de raios X foi possível observar a formação da fase cristalina perovskita da matriz do PLZT (com simetria indistinta da cúbica). A variação do volume da cela unitária em função da concentração de dopante pode ser compreendida como sendo o resultado da ocupação do Tm³⁺ só, sítios B inicialmente vacantes (~1,7% em mol de Tm³⁺ no PLZT) e/ou nos sítios Zr⁴⁺ (por possuírem raios iônicos próximos para o mesmo número de coordenação). Para o último caso ocorre a formação de uma fase secundária, vista nos perfis de difração, como uma combinação dos compostos ZrO₂ precipitados e Tm₂O₃. As cerâmicas apresentaram a transição de fase ferro-paraelétrica difusa, típica da matriz de PLZT. Os valores das temperaturas de máxima permissividade elétrica, máxima corrente piroelétrica, e das propriedades ferroelétricas puderam ser identificados como o reflexo do processo de ocupação do dopante na estrutura da matriz hospedeira..

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro. Também à Profa. Yvonne P. Mascarenhas pela utilização dos serviços do Laboratório de Difração de Raios X do IFSC-USP-S. Carlos, e ao Sr. Francisco José Picon (do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, DF, UFSCar) pelo inestimável apoio técnico.

REFERÊNCIAS

- [1] A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, I. A. Santos, D. Garcia, J. A. Eiras, J. Appl. Phys. **95**, 4 (2004) 2135.
- [2] A. S. S. de Camargo, E. R. Botero, E. R. M. Andreetta, D. Garcia, J. A. Eiras, L. A. O. Nunes, App. Phys. Lett. **86**, 24

- (2005) 241112-1.
- [3] A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, E. R. Botero, D. Garcia, J. A. Eiras, Chem. Phys. Lett. **410** (2005) 156.
- [4] G. H. Haertling, C. E. Land, J. Am. Ceram. Soc. **54**, 1 (1971) 1.
- [5] I. A. Santos, C. Endo, A. L. Zanin, M. H. Lente, J. A. Eiras, D. Garcia, Mater. Res. **4**, 1 (2001) 291.
- [6] G. H. Haertling, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 4 (1999) 797.
- [7] L. M. Levinson, Electronic ceramics- properties, devices and applications, Marcel Dekker, Inc., New York, EUA (1998) 371.
- [8] A. S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, Mater. Res. Innov. **4** (2000) 3.
- [9] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Academic Press, London, UK (1971).
- [10] B. Z. Li, X. S. Chen, H. Jiang, Chin. J. Chem. Phys. **20**, 2 (2007) 145.
- [11] E. R. Botero, J. A. Eiras, D. Garcia, VI Encontro SBPMat, Natal, RN (2007)
- [12] H. B. Park, C. Y. Park, Y. S. Hang, K. Kim, S. J. Kim, J. Am. Ceram. Soc. **82**, 1 (1999) 94.
- [13] C. B. Sawyer, C. H. Tower, Phys. Rev. **35** (1930) 269.
- [14] J. M. V. Pinheiro, Y. P. Mascarenhas, Anais da 37^a Reunião Anual da SBPC, Belo Horizonte, MG (1985).
- [15] R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer- Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc., 68th Ed., Boca Raton, EUA (1987-1988).
- [16] Md. Ahamad, K. L. Yadav, J. Phys. D: Appl. Phys. **40** (2007) 7540.
(*Rec. 27/09/2008, Ac. 05/12/2008*)