

Comportamento térmico do PbTiO_3 modificado por terras raras

(Thermal behavior of rare earth modified PbTiO_3)

F. C. D. Lemos¹, E. Longo², D. M. A. Melo¹, A. O. Silva¹, F. J. S. Lima¹, J. E. C. Silva³

¹Laboratório de Análise Térmica e Materiais, Departamento de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, C.P. 1605, Campus Universitário
Natal, RN 59078-970.

²Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos
CMDMC Departamento de Química, Universidade Federal de S. Carlos, SP 13565-905

³Universidade Federal do Tocantins
Araguaína, TO 77807-060
lemos@ufrnet.br, lemos@materiais.ufrn.br

Resumo

Titanatos de chumbo dopados com itérbio e ítrio, PYbT e PYT foram preparados pelo método Pechini. Os materiais obtidos foram calcinados sobre fluxo de oxigênio em diferentes temperaturas e investigados utilizando-se as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho (IV). O comportamento térmico de PbTiO_3 dopados com itérbio e ítrio é descrito através de curvas termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (ATD). Os resultados revelaram que a fase perovskita foi obtida em uma baixa temperatura e que o aumento da dopagem favorece a estabilidade térmica dos materiais obtidos.

Palavras-chave: PbTiO_3 , terras raras, perovskita, método Pechini, análise térmica.

Abstract

Rare earth modified lead titanate ceramics, PYbT and PYT, were prepared by the Pechini method. The materials were calcined under flowing oxygen at different temperatures and were investigated using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. The thermal behavior of Ytterbium (Yb) and Yttrium (Y) modified PbTiO_3 using thermogravimetric analysis and differential thermal analysis are reported. The results revealed that the perovskite phase was obtained at low temperature and that the thermal stability of the materials is favored through dopant increase.

Keywords: PbTiO_3 , rare earth, perovskite, Pechini method, thermal analysis.

INTRODUÇÃO

Titanato de chumbo (PT) é um dos materiais ferroelétricos mais investigados devido às suas propriedades dielétricas, piroelétricas e piezoelétricas [1-4], que são de grande interesse científico e tecnológico. Devido a isto, o PT apresenta grande tendência para ser aplicado como piroelétrico estável e material piezoelétrico para aplicações em altas temperaturas ou altas frequências [5], sendo muito utilizado como transdutor ultra-sônico em aplicações médicas e sonares [6]. Titanatos de chumbo dopados com cátions de terras raras (TR), tal como PbSmTiO_3 , mostraram ser eficientes na obtenção de cerâmicas com boa densidade e boas propriedades piezoelétricas [7- 10], bem como na aplicação de sensores baseados em superfícies de ondas

acústicas [11, 12] e com alto potencial para aplicações em dispositivos fotônicos [13]. Neste trabalho apresentamos o comportamento térmico para os pós cerâmicos de PYbT e PYT obtidos pelo método Pechini [14].

EXPERIMENTAL

As soluções precursoras contendo os cátions metálicos foram preparadas considerando-se a estequiometria: $(\text{Pb}_{1-x}\text{TR}_x)\text{TiO}_3$, onde TR = Yb e Y com x igual a 0,01, 0,05 e 0,07 mol. A uma solução aquosa de citrato de titânio com uma proporção molar 1:3 de titânio-ácido, respectivamente, mantida sob agitação e temperatura em torno de 90 °C, foi adicionada uma solução aquosa de acetato de chumbo tri-hidratado, com razão molar Pb:Ti = 1:1, mantendo-

se a temperatura do meio reacional constante. Ainda sob as mesmas condições reacionais, foram adicionadas soluções de cátions metálico de TR (Yb^{3+} e Y^{3+}) obtidas a partir da dissolução dos respectivos óxidos em ácido nítrico concentrado à quente e mantendo-se o pH em aproximadamente 7. Com o meio reacional ainda sob agitação, adicionou-se etilenoglicol. O controle de pH foi feito adicionando-se NH_4OH antes da adição do etilenoglicol. A solução precursora obtida foi submetida a uma pré-calcinação (250 °C por 2 h) seguido de desaglomeração e tratamento térmico de 300 a 700 °C, por duas horas em fluxo de oxigênio a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Os pós cerâmicos obtidos a 700 °C foram caracterizados por difração de raios X usando-se radiação $CuK\alpha$ (Siemens D5000), espectroscopia Raman (FT Raman Bruker RFS 100/S) com radiação 1064 nm de um laser Nd:YAG, microscopia eletrônica de varredura (Zeiss DSM940A) e espectroscopia na região do infravermelho (MB-102 Bomem) com as amostras dispersas em matriz de KBr. O comportamento térmico dos materiais cerâmicos é descrito por meio das técnicas de termogravimetria (TGA-50 Shimadzu) usando-se suporte de platina, razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ ao ar (50 mL.min⁻¹) numa faixa de temperatura 30 - 800 °C e análise térmica diferencial (ATD 1700 Perkin-Elmer), cujas análises foram realizadas nas mesma condições.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados de difração de raios X foi observado que os pós cerâmicos de PT puro e dopados apresentaram-se amorfos à temperatura de 300 °C. A partir de 400 °C a estrutura tetragonal para o PT e os pós cerâmicos de PYT e PYbT dopados com 1% foi obtida, enquanto que os pós dopados com 5 e 7% apresentaram-se polifásicos, os quais com o aumento da temperatura de tratamento térmico favoreceu a formação da fase perovskita. A formação de fases intermediárias durante a síntese dos pós cerâmicos de PT dopados com terras raras é mencionada na literatura por vários autores [15-17]. Em nossos resultados as fases

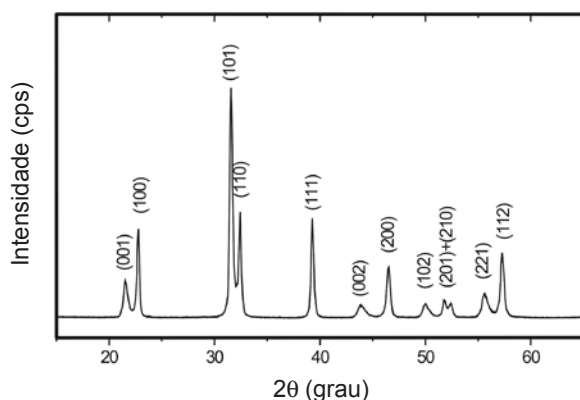


Figure 1: Padrão de difração de raios X do PT obtido a 700 °C.
[Figure 1: XRD pattern of PT powders obtained at 700 °C.]

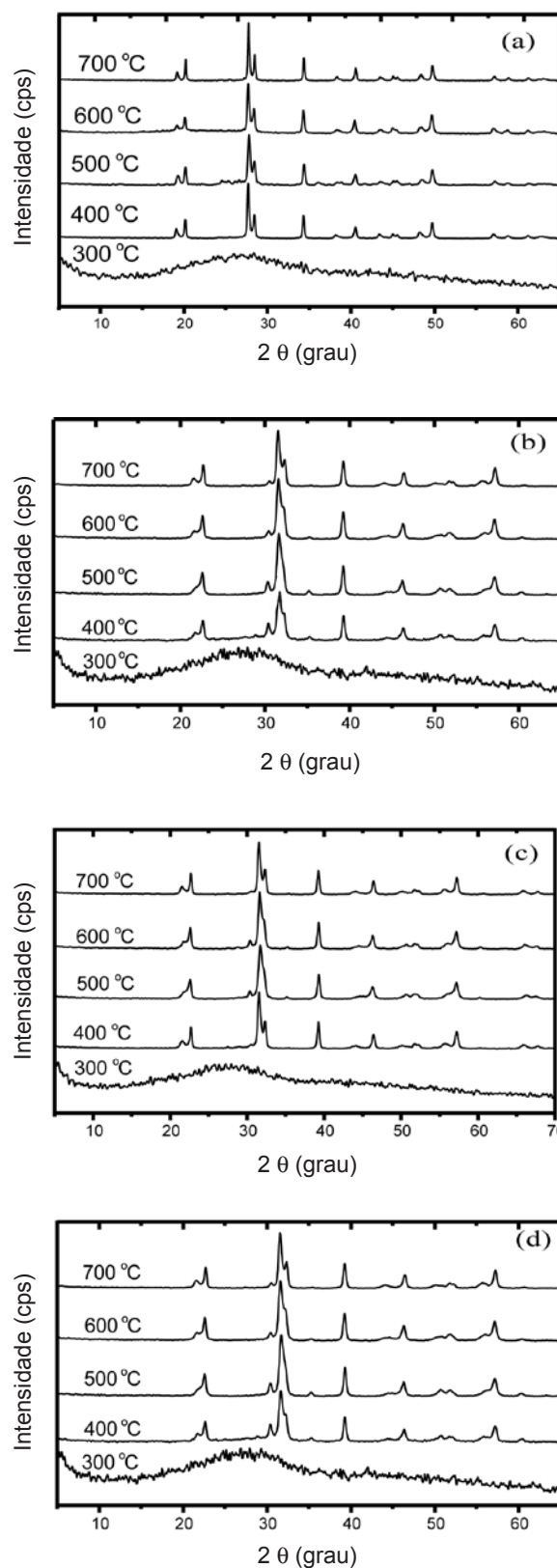


Figure 2: Padrão de difração de raios X dos pós: (a) PT; (b) PYT 1%, (c) PYT 5% e (d) PYT 7%.

[Figure 2: XRD pattern of powders: (a) PT; (b) PYT 1%, (c) PYT 5% and (d) PYT 7%.]

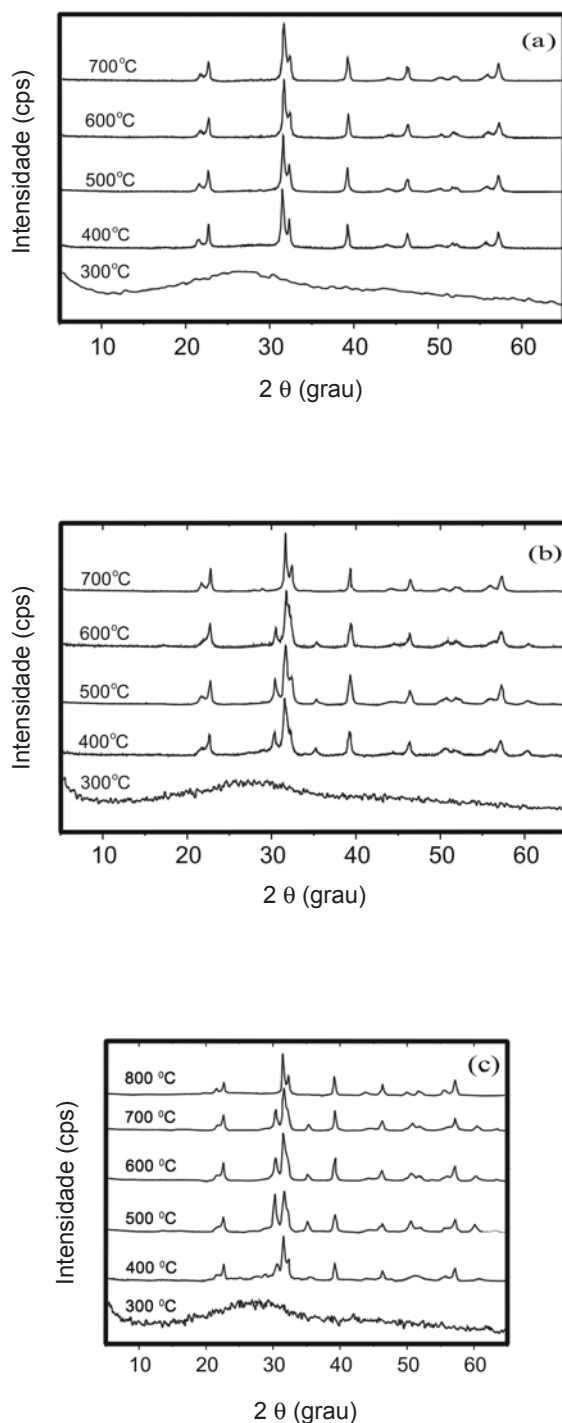


Figura 3: Padrão de difração de raios X dos pós de PYbT: (a) 1%, (b) 5% e (c) 7%.
 [Figure 3: XRD pattern of PYbT powders: (a) 1%, (b) 5% and (c) 7%.]

intermediárias foram identificadas como sendo PbO [18] e $Pb_2Ti_2O_6$ [19] em torno de 30,4 e 35,39°, respectivamente. Os planos e o respectivo padrão de difração para a fase perovskita são apresentados na Fig. 1. O padrão de difração

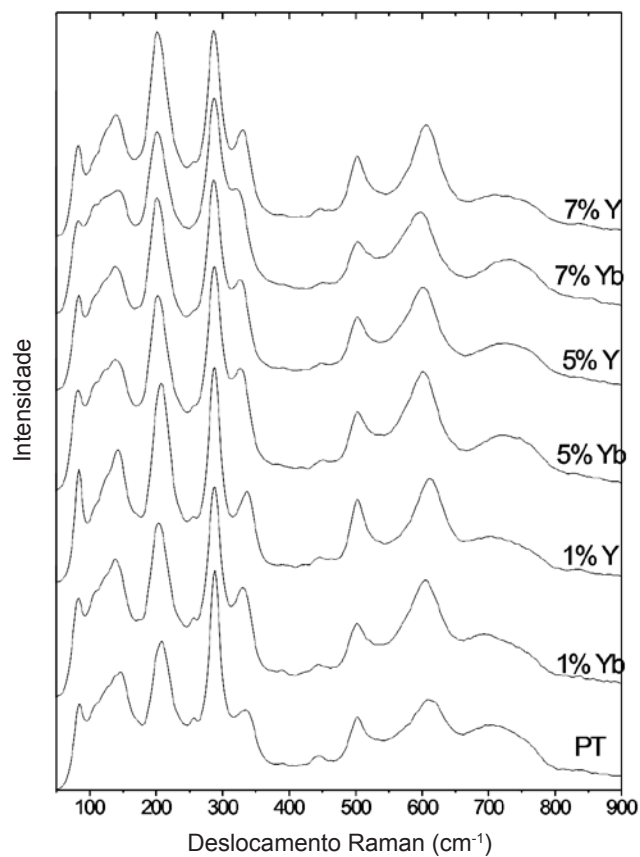


Figura 4: Espectros Raman para os pós de PT puro e dopados.
 [Figure 4: Raman spectra of pure and doped PT.]

de raios X para os pós de PT puro e dopados, PYT e PYbT, tratados a várias temperaturas são apresentados nas Figs. 2 e 3, respectivamente. Na Fig. 4 são apresentados os espectros Raman da fase cristalina, na temperatura ambiente, para os pós de PT, PYbT e PYT tratados a 700 °C sob fluxo de oxigênio por 2 h; pode-se observar a predominância dos modos vibracionais ativos no Raman para a forma tetragonal [20, 21], fato que está de acordo com os resultados da difração de raios X, tanto pela separação dos picos de difração (002) e (200) [22] como pelo desdobramento dos picos de difração (100) e (001) (Figs. 2 e 3) [23].

A partir das micrografias de MEV dos materiais cerâmicos sintetizados e apresentadas na Fig. 5, notou-se que os pós de PT puro e dopados a 700 °C apresentaram-se cristalinos com aspecto poroso e formados por cristalitos; no entanto ainda pode-se perceber a formação de aglomerados com variados tamanhos e aspectos, principalmente para os pós dopados com 5 e 7%, indicando uma mistura de fases, enquanto que para os pós de PT puro e dopados com 1%, de forma geral, foi observada uma uniformidade na morfologia das partículas. As análises das micrografias revelaram também uma estrutura porosa para todos os pós, e tamanho de partículas variando na faixa de 50 a 100 nm para o PT puro e os dopados com 1%.

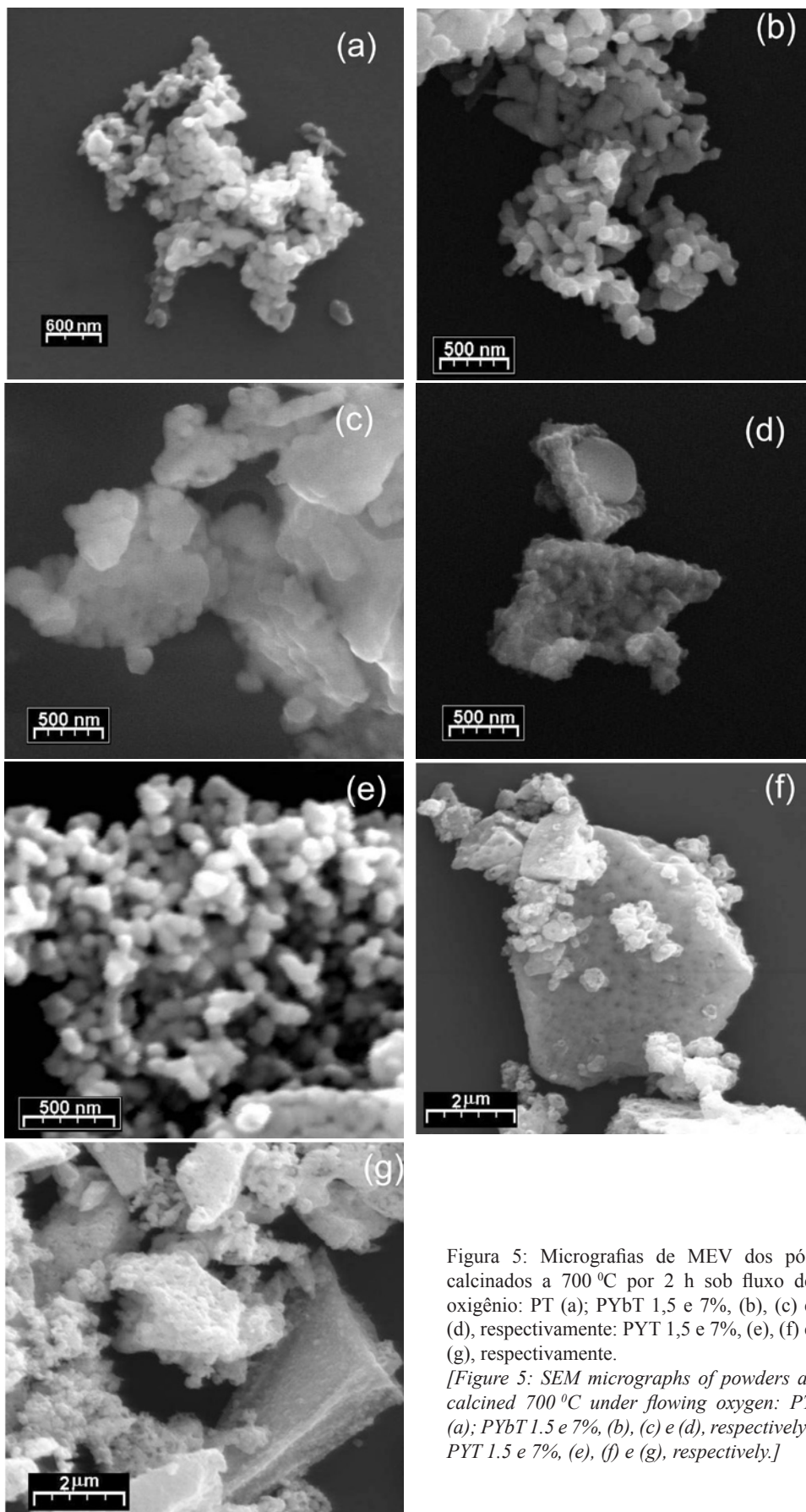


Figura 5: Micrografias de MEV dos pós calcinados a 700 °C por 2 h sob fluxo de oxigênio: PT (a); PYbT 1,5 e 7%, (b), (c) e (d), respectivamente: PYT 1,5 e 7%, (e), (f) e (g), respectivamente.

[Figure 5: SEM micrographs of powders at calcined 700 °C under flowing oxygen: PT (a); PYbT 1.5 e 7%, (b), (c) e (d), respectively: PYT 1.5 e 7%, (e), (f) e (g), respectively.]

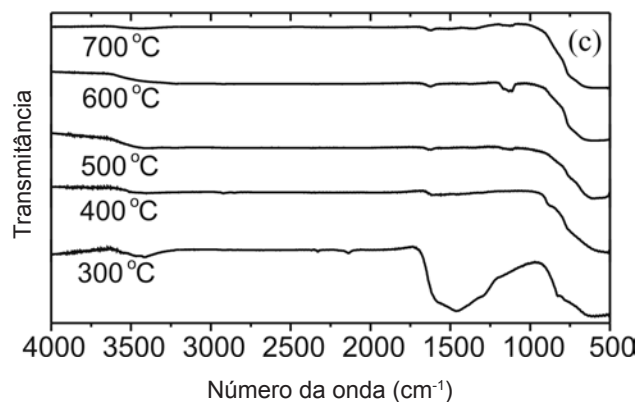
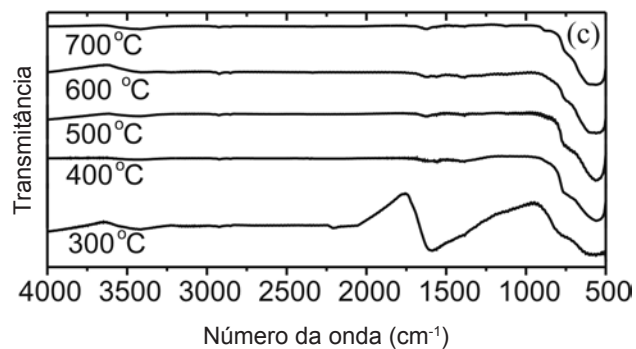
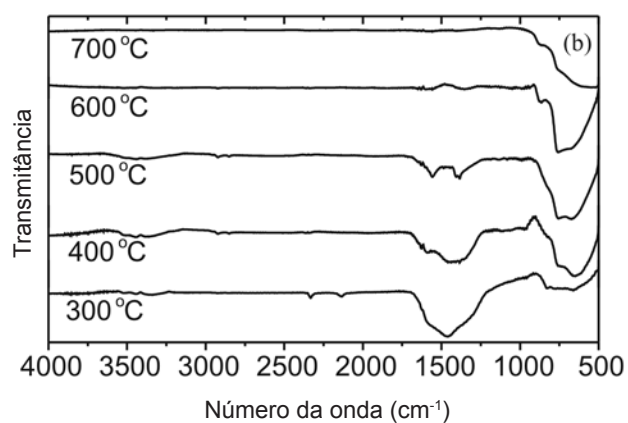
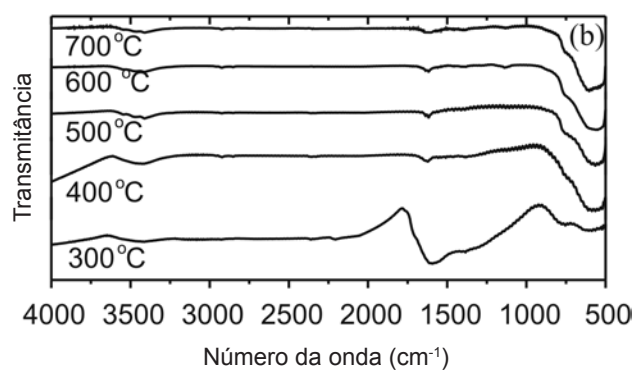
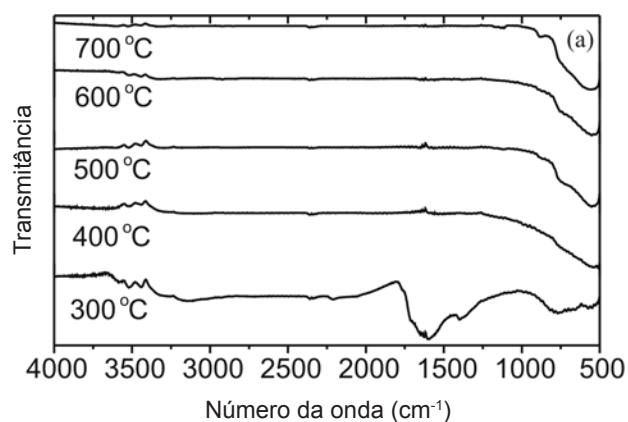
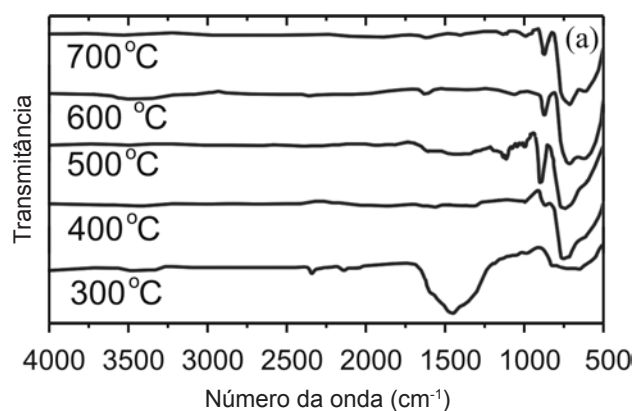


Figura 6: Espectros infravermelho dos pós de PT e PYT calcinados a várias temperaturas: (a) PT; (b) PYT 1%; (c) PYT 5% e (d) PYT 7%.
 [Figure 6: IR spectra of PT and PYT powders calcined at several temperatures: a) PT; (b) PYT 1%; (c) PYT 5% e (d) PYT 7%.]

Figura 7: Espectros infravermelho dos pós PYbT calcinados a várias temperaturas: (a) 1%; (b) 5% e (c) 7%.
 [Figure 7: IR spectra of PYbT powders calcined at several temperatures: (a) 1%; (b) 5% and (c) 7%.]

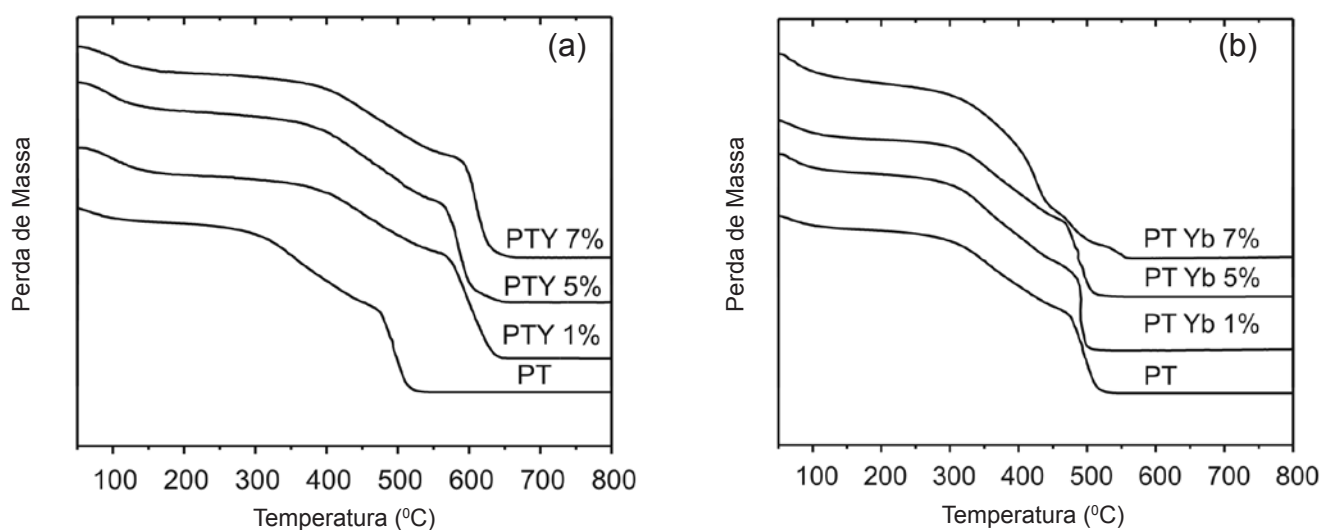


Figura 8: Curvas TGA dos pós de PT puro e dopados: (a) PTY e (b) PYbT.

[Figure 8: TGA curves of pure and doped PT powders: (a) PTY and (b) PYbT.]

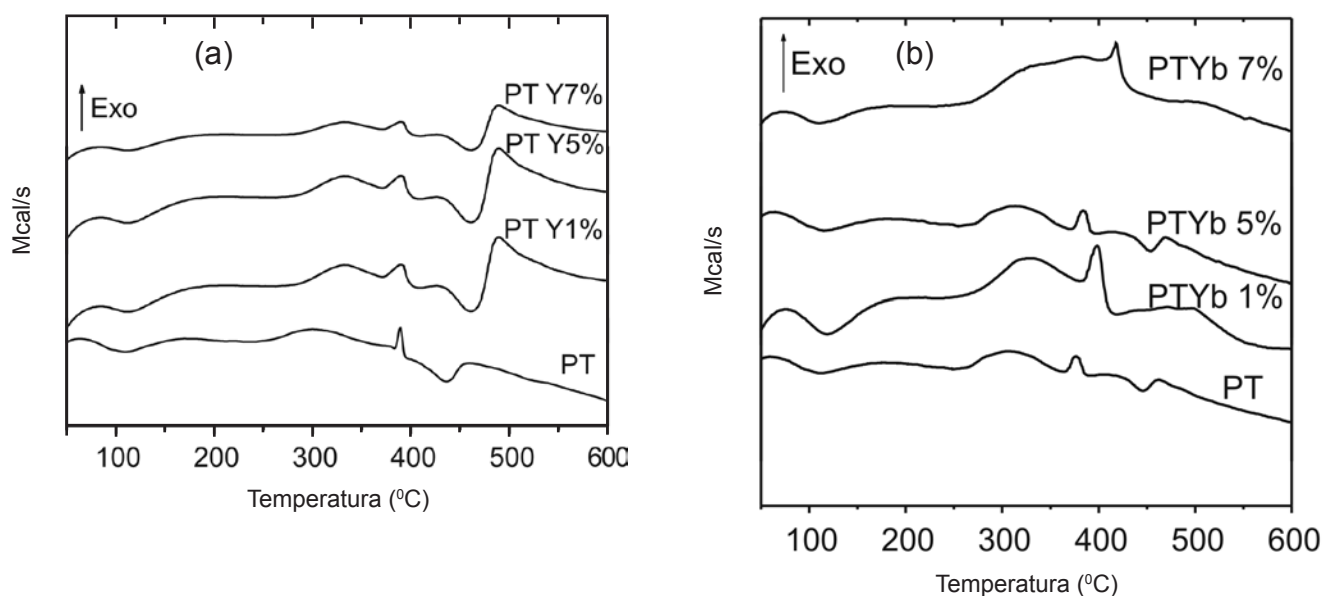


Figura 9: Curvas ATD dos pós de PT puro e dopados: (a) PTY e (b) PYbT.

[Figure 9: DTA curves of pure and doped PT powders: (a) PTY and (b) PYbT.]

A partir da análise dos espectros na região do infravermelho para os pós cerâmicos de PT, PTY e PYbT tratados a várias temperaturas, por 2 h (Figs. 6 e 7), verificou-se que as bandas de absorção são muito semelhantes na mesma faixa da temperatura de tratamento térmico. Comparando-se os espectros de infravermelho das espécies tratadas a 300 °C com os tratados a 400 °C, observaram-se consideráveis mudanças. Em todos os espectros dos materiais tratados a 300 °C foi observada uma banda à aproximadamente 1580 cm^{-1} atribuída a vibração do grupo carboxila [22], a qual não ocorre nos espectros dos pós tratados a 400 °C, sugerido a decomposição do material orgânico. As bandas de absorção na região de 900-1700 cm^{-1}

são principalmente atribuídas aos resíduos orgânicos [18] e a partir dos espectros dos pós tratados a 400 °C, observou-se a diminuição nas intensidades das bandas atribuídas aos resíduos químicos na região acima de 1000 cm^{-1} com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A possível presença de PbO durante a fase de tratamento térmico é mencionada como sendo uma forte absorção em torno de 1394 cm^{-1} [18] e tal absorção, em nossos resultados, foi atribuída a banda que se observou na região de aproximadamente 1409 cm^{-1} para os pós dopados com 5 e 7%, fato que concorda com os dados de difração de raios X e finalmente observou-se uma absorção na região em torno de 580 cm^{-1} atribuída ao sítio octaédrico TiO_6 [22].

O comportamento térmico para os pós cerâmicos de PT, PYbT e PYT é apresentado nas Figs. 8 e 9, TGA e ATD, respectivamente. A Fig. 6 revela que os eventos térmicos relativos a perda de massa foram diferentes para os pós cerâmicos em estudo e que as curvas termogravimétricas apresentaram um aspecto semelhante mostrando, basicamente, três patamares de perdas de massa. A primeira faixa ocorreu entre 30 e 200 °C para todos os pós, a segunda de 200 a 400 °C para o PT e PYbT dopados com 1 e 5%, enquanto que para o PYbT 7% foi observada na faixa 200 °C-450 °C e 200 °C-500 °C para o PYT. A terceira e última faixa relativa aos eventos envolvendo a perda de massa ocorre nas temperaturas de aproximadamente a 538,5 °C para o PT, 564 °C para o PYbT e 646 °C para o PYT indicando, assim, a completa reação envolvendo a perda de massa. A primeira faixa de perda de massa para os pós é, possivelmente, referente à perda de água residual e desidratação dos precursores, bem como a volatilização do etilenoglicol, a qual pode ser associada com o pico endotérmico da curva ATD na faixa 70-180 °C para os pós dopados e 62-164 °C para o pó de PT puro (Fig. 7). Os processos seguintes de perda de massa, um de forma suave e o outro de forma mais pronunciada, são relativos ao processo de decomposição do material orgânico e foram associados aos largos picos exotérmicos da curva ATD na faixa 244-377 °C para o PT, 264-370 para o PYbT onde a dopagem de 7% apresentou uma faixa final de 400 °C e para os pós de PYT, a faixa foi 273-367 °C. Os picos exotérmicos localizados a 389 °C e 390 °C são devidos a cristalização do PbO remanescente e a conseqüente conversão à fase perovskita do PT e PYT, respectivamente. Os picos exotérmicos associados ao processo de cristalização para os pós de PYbT foram observados em torno de 390 °C para as dopagens 1 e 5%, enquanto que para o 7%, a temperatura foi 418 °C.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados experimentais obtidos para os materiais cerâmicos de PT puros e dopados, pode-se observar que a fase perovskita foi obtida a uma baixa temperatura, embora tenha sido observada a presença de fases intermediárias para os pós dopados com 5 e 7% em temperaturas inferiores a 700 °C, as quais durante o processo de tratamento térmico foram convertidas à fase desejada. A incorporação dos cátions de terras raras no sistema teve uma notável influência no processo de cristalização e morfologia dos pós onde foram observados aglomerados de nanopartículas para o pó de PT puro e dopados com 1%. Outra influência apreciável da incorporação dos cátions de terras raras ao PT, foi observada no comportamento térmico. Os eventos térmicos envolvendo perdas de massa aconteceram até no máximo 650 °C, podendo-se perceber que com o aumento da dopagem houve um deslocamento destes eventos para uma maior temperatura de decomposição, fato que se percebeu de forma crescente e regular para os pós de PYT. Embora não se tenha percebido uma regularidade no comportamento térmico dos pós de PYbT semelhante àquele que se observou para os pós de PYT, pode-se perceber que houve uma tendência desses

materiais para finalização dos eventos térmicos envolvendo perdas de massa em temperaturas mais altas, os quais estão associados a influência do potencial iônico das espécies dopantes que, possivelmente, aumentam a estabilidade térmica do material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] X. P. Liu, C. G. Meng, D. Z. Yang, *Materials and Design* **21** (2000) 517.
- [2] D. Bersani, P. P. Lottici, A. Montenegro, S. Pignoni, G. Gnappi, *J. Non-Cryst. Solids* **192/193** (1995) 490.
- [3] L. M. Sheppard, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **71** (1992) 85.
- [4] M. Kellatia, S. Sayouri, N. El Moudden, M. Elaatmani, A. Kaal, M. Taibi, *Mater. Res. Bull.* **39** (2004) 867.
- [5] S. Kim, M. -C. Jun, S. -C. Hwang, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2 (1999) 289.
- [6] P. Löbmann, W. Glaubitt, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 2 (1997) 2658.
- [7] B. Jiménez, J. M. Vicente, R. Jiménez, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 4 (1996) 389.
- [8] K. Li, J. -H Li, H. L. W. Chan, *Mater. Chem. Phys.* **86** (2004) 83.
- [9] S. Chopra, S. Sharma, T. C. Goel, R. G. Mendiratta, *Appl. Surf. Sci.* **236** (2004) 321.
- [10] D. S. Paik, A. V. Prasadarao, S. Komarneni, *Mater. Lett.* **32** (1997) 97.
- [11] J. Ricotea, E. Snoeck, R. Coratger, L. Pardo, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998) 151.
- [12] T. -Y. Chen, S. -Y. Chu, Y. -D. Juang, *Ultrasonics* **41** (2003) 141.
- [13] F. C. D. Lemos, D. M. A. Melo, J. E. C. da Silva, *Optics Comm.* **231** (2004) 251.
- [14] M. P. Pechini, U. S. Patent 3330697, July 11 (1967).
- [15] F. C. D. Lemos, D. M. A. Melo, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1542.
- [16] R. Sirera, M. L. Calzada, *Mater. Res. Bull.* **30** (1995) 11.
- [17] M. M. Milanova, M. Kakihana, M. Arima, M. Yashima, M. Yoshimura, *J. Alloys Compounds* **242** (1996) 6.
- [18] J. Fang, J. Wang, L. M. Gan, Ser-Choon Ng, *Mater. Lett.* **52** (2002) 304.
- [19] E. R. Camargo, E. Longo, E. R. Leite, V. R. Mastelaro, *J. Solid State Chem.* **177** (2004) 1994.
- [20] J. D. Freire, R. S. Katiyar, *Phys. Rev. B* **34** (1988) 2074.
- [21] J. Frantti, V. Lantto, S. Nishio, M. Kakihana, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 12.
- [22] X. Zeng, Y. Liu, X. Wang, W. Yin, L. Wang, H. Guo, *Mater. Chem. Phys.* **77**, 1 (2002) 209.
- [23] S. Bhaskar, S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, R. S. Katiyar, *Mater. Sci. Eng. B*, **87** (2001) 178.