

Substituição do Pb^{2+} por La^{3+} na rede cristalina do sistema ferroelétrico PZT (53/47): influência nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas

(Substitution of Pb^{2+} for the La^{3+} in the crystalline lattice of the PZT ferroelectric system (53/47): influence on the structural, micro-structural and electric properties)

J. de los Santos Guerra¹, P. Barranco², F. Calderón², D. Garcia¹, J. A. Eiras¹

¹Laboratório de Cerâmicas Ferroelétricas, Departamento de Física
Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar

Rod. Washington Luiz, km 235, S. Carlos, SP 13565-905

²Facultad de Física-IMRE, Universidad de La Habana
San Lázaro y L, Vedado, La Habana, Cuba .

santos@df.ufscar.br

Resumo

Propriedades estruturais, microestruturais e elétricas foram investigadas em cerâmicas ferroelétricas perovskitas do sistema PLZT em função do conteúdo de lantânio. Foi analisada a composição com razão $Zr/Ti=53/47$ que se encontra na região do contorno de fases morfotrópico. As cerâmicas foram obtidas pelo método convencional de mistura de óxidos utilizando reagentes de alta pureza. A análise por difração de raios X revelou a presença das fases tetragonal e romboédrica, com uma diminuição contínua do fator de tetragonalidade (c/a) com o aumento da concentração de La. Corpos cerâmicos com alta densificação foram obtidos como confirmado por microscopia eletrônica de varredura. A diminuição da temperatura de transição de fase ferroelétrica-paraelétrica (T_m), segundo o aumento da concentração de lantânio, é discutida em função da incorporação do cátion La^{3+} na rede cristalina do PZT.

Palavras-chave: cerâmicas ferroelétricas, microestrutura, propriedades dielétricas, PZT, La.

Abstract

Structural, micro-structural and electric properties were investigated in lanthanum modified PZT perovskite ferroelectric ceramics as a function of the lanthanum content near the morphotropic phase boundary composition $Zr/Ti=53/47$. Ceramic samples were obtained by the conventional solid state reaction using high purity reagents. The X-ray diffraction results revealed the presence of the tetragonal phase with a continuous decrease of the tetragonality factor (c/a) with increasing the La content. High density ceramic bodies were obtained as confirmed by scanning electron microscopy. A decrease of the ferroelectric-paraelectric phase transition temperature (T_m) with increasing lanthanum content was discussed with respect to the incorporation of the La^{3+} cation in the PZT crystalline lattice.

Keywords: ferroelectric ceramics, microstructure, dielectric properties, PZT, La.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas de PZT representam um sistema pseudo-binário formado pela solução sólida dos sistemas antiferroelétrico $PbZrO_3$, com simetria romboédrica e ferroelétrico $PbTiO_3$, com simetria tetragonal. Elas têm sido amplamente estudadas e tecnologicamente utilizadas em aplicações tecnológicas devido às excelentes propriedades dielétricas, ferroelétricas e piroelétricas apresentadas [1].

Importantes propriedades físicas, tais como os coeficientes dielétricos e piezo-elétricos, que podem ser controladas pela variação da razão Zr/Ti , mostram um comportamento anômalo na região do contorno de fases morfotrópico (CFM), que separa as fases ferroelétrica tetragonal e romboédrica. De fato, a composição do CFM ($Zr/Ti \sim 52/48$) mostra as melhores propriedades piezo-elétricas e dielétricas [2]. No entanto, nesta concentração de Zr/Ti , recentemente uma nova fase adicional (fase monoclinica) na região de baixas temperaturas (100 K-300 K) foi encontrada por medidas de difração de raios X de alta resolução. Essa fase intermediária, que coexiste nas imediações da fase tetragonal

e romboédrica, poderia ser uma das causas principais pela alta resposta piezo-elétrica nos materiais PZT e outros sistemas equivalentes com contorno de fases similares, com a aplicação de um campo elétrico [3, 4].

No intuito de melhorar algumas propriedades para aplicações práticas específicas, as cerâmicas ferroelétricas de PZT podem ser modificadas por dopagem com diferentes aditivos (dopantes iso- ou heterovalentes). Um dos sistemas que abrange um amplo espectro composicional é o sistema PLZT (PZT modificado com lantânio). A adição do lantânio na estrutura do PZT tem possibilitado efeitos positivos em algumas das propriedades básicas do material, tais como o alargamento do ciclo de histerese, diminuição do campo coercitivo (E_c), aumento da constante dielétrica, comportamento difuso da transição de fase, máximo fator de acoplamento (k_p) e aumento da transparência óptica [1]. Essas propriedades têm permitido aumentar consideravelmente o campo de aplicabilidade destes materiais em dispositivos ópticos e eletrônicos, tais como capacitores dielétricos, sensores e atuadores assim como em janelas ópticas [5]. Na atualidade, um grande número de pesquisas, envolvendo o estudo de cerâmicas de PLZT, têm sido projetadas [6], resultando em grande entendimento das principais propriedades e fenômenos associados a estes materiais. Conseqüentemente, existe no momento um crescente interesse nos dispositivos controlados eletronicamente. Não

obstante, prevalece ainda uma grande preocupação e interesse na melhoria da qualidade e desempenho destes materiais como exigências para aplicações futuras. Neste trabalho são investigadas as propriedades estruturais, microestruturais e elétricas do sistema PZT + x% mol La para uma composição de Zr/Ti = 53/47, sendo x = 2,5 e 5,0. A influência do conteúdo de lantânio nas características da transição de fases ferroelétrica-paraelétrica é analisada e discutida.

EXPERIMENTAL

Amostras cerâmicas de PLZT com composição de Zr/Ti=53/47 foram preparadas pelo método cerâmico convencional usando quantidades apropriadas em pós de alta pureza: óxido de chumbo (PbO, 99,5%), óxido de zircônio (ZrO_2 : 99,5%), óxido de titânio (TiO_2 , 99,7%) e óxido de lantânio (La_2O_3 , 99,5%). Os pós misturados foram calcinados a 900 °C, durante 2 h, e prensados a 300 MPa, em uma prensa hidráulica uniaxial. Discos cerâmicos com 1 cm de diâmetro e 1 mm de espessura foram sinterizados a 1250 °C por 1 h. As composições preparadas segundo a fórmula $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3 + x\%$ mol La foram nomeadas PLZT-25 e PLZT-50, segundo a concentração de lantânio utilizada (2,5 e 5,0, respectivamente). A análise de difração de raios X foi obtida usando um difratômetro Siemens D500 com radiação CuK_α entre temperatura ambiente e 70 °C, a uma

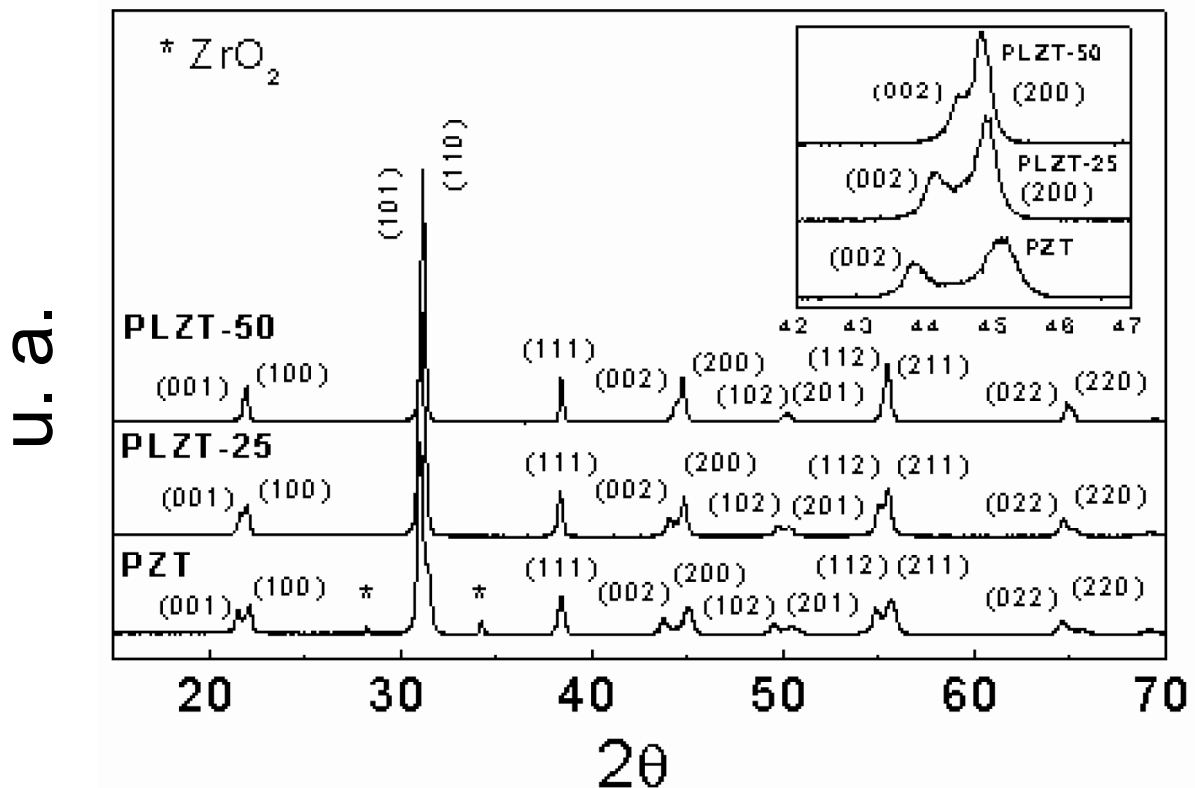


Figura 1: Padrão de difração de raios X para as cerâmicas PZT-53, PLZT-25 e PLZT-50 à temperatura ambiente.
[Figure 1: Room temperature X-Ray diffraction patterns of PZT-53, PLZT-25 and PLZT-50 ceramic samples.]

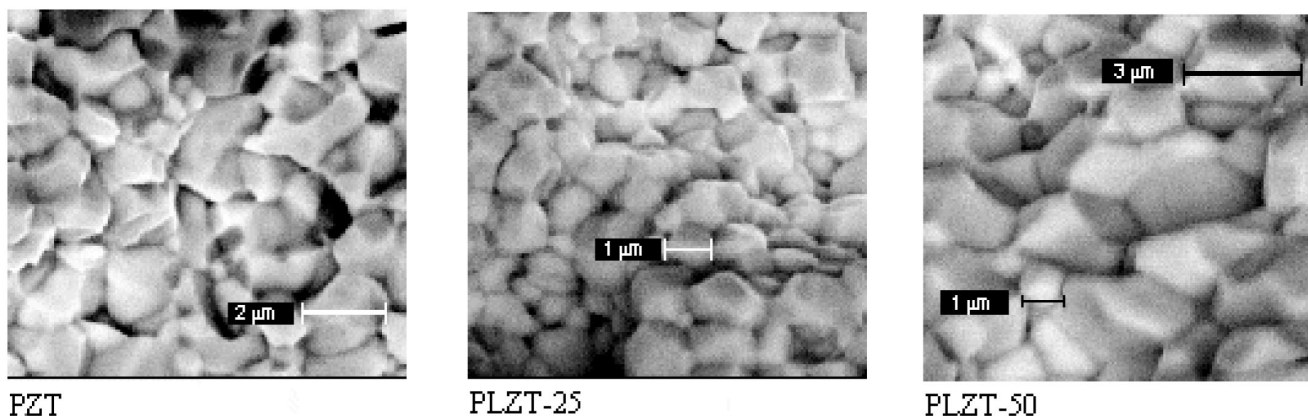


Figura 2: Micrografias de microscopia eletrônica de varredura de fratura das cerâmicas de PZT + x% mol La. [Figure 2: Scanning electron microscopy micrographs of the PZT + x% mole La ceramics.]

taxa de 5 °C/min. A microscopia eletrônica de varredura das amostras fraturadas foi feita em um microscópio Cambridge-Leica Microscopy Stereoscan 440. Para a determinação das propriedades elétricas, eletrodos de prata foram depositados nas faces opostas paralelas dos corpos cerâmicos. As partes real e imaginária da permissividade dielétrica (ϵ' e ϵ'' , respectivamente) foram obtidas a partir das medidas realizadas em um analisador de impedâncias HP 4194A na faixa de frequências 5 MHz-10 MHz, em função da temperatura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características estruturais e microestruturais

A Fig. 1 mostra os padrões de difração de raios X das cerâmicas para as diferentes composições: PZT (puro), PLZT-25 e PLZT-50. Verifica-se a formação da fase perovskita, com simetria tetragonal para todas as composições. A razão c/a (fator de tetragonalidade) foi de 1,027, 1,010 e 1,005, para as composições PZT-53, PLZT-25 e PLZT-50, respectivamente mostrando uma diminuição contínua da

tetragonalidade segundo o aumento do conteúdo de lantânio. Este resultado está em concordância com aqueles reportados por Landolt-Börnstein [8]. Este comportamento, confirmado na Fig. 1 (inserida), mostra claramente uma diminuição da fase tetragonal em favor da formação de uma fase de maior simetria (romboédrica ou pseudo-cúbica) com o aumento da concentração de lantânio que poderia ser analisada detalhadamente por métodos de refinamento.

A Fig. 2 mostra os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura. Pode ser observada uma morfologia granular similar para as composições analisadas com um tamanho de grão médio de 1,7 e 2,0 μm para as amostras PLZT-25 e PLZT-50, respectivamente. A adição do lantânio favorece a diminuição do tamanho de grão, no entanto, com o aumento da concentração de lantânio o tamanho de grão aumenta novamente. Este comportamento poderia ser explicado devido à presença de fase líquida PbO no contorno do grão com a adição de lantânio, favorecendo a incorporação de La no sítio A da estrutura perovskita, no lugar do chumbo, e a formação de vacância no sítio A, para alcançar a

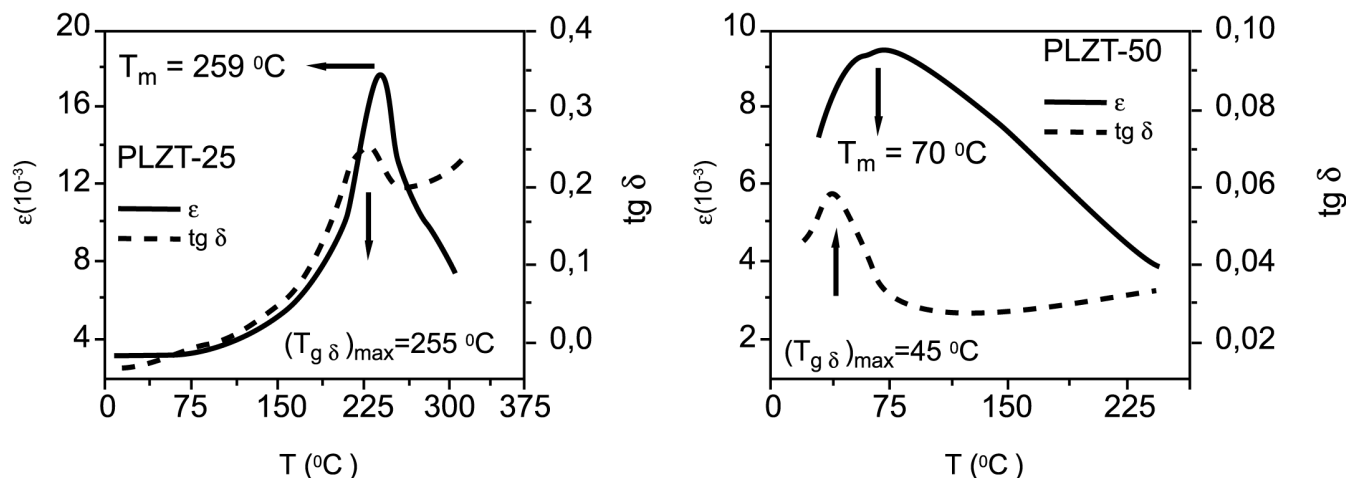


Figura 3: Dependência da permissividade dielétrica e perdas dielétricas com temperatura, para as cerâmicas PLZT-25 e PLZT-50 a 1 kHz. [Figure 3: Temperature dependence of dielectric permittivity and dielectric losses at 1 kHz of the PLZT-25 and PLZT-50 compositions, respectively.]

neutralidade. Para 5,0% mol de La, a presença de outros mecanismos favorece o crescimento do tamanho de grão. Por outro lado, as micrografias das amostras caracterizam-se pela ausência de porosidade e fases secundárias segregadas reforçando a idéia da alta solubilidade do lantânio na estrutura, como confirmado pelo resultado de difração de raios X.

Propriedades Dielétricas

Para caracterizar a transição de fase, a dependência das partes real e imaginária da impedância (Z' e Z'' , respectivamente) com a temperatura foi obtida para diferentes frequências. Os valores de ϵ para 1, 10 e 100 kHz foram obtidos a partir das medidas de capacitância da amostra pelas equações A e B, deduzida assumindo um circuito RC paralelo [13]. ϕ representa o fator geométrico da amostra, ω a frequência, C a capacitância e ϵ_0 a permissividade dielétrica do vácuo. As perdas dielétricas ($\text{tg} \delta$) são obtidas a partir da relação $\text{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$.

$$C = \frac{1}{\omega Z'' \left(1 + \left(\frac{Z'}{Z''} \right)^2 \right)} \quad (\text{A})$$

$$\epsilon = \frac{\phi \cdot C}{\epsilon_0} \quad (\text{B})$$

A Fig. 3 mostra a dependência com a temperatura da permissividade dielétrica e das perdas dielétricas ($\text{tg} \delta$) para as cerâmicas PLZT-25 e PLZT-50, a 1 kHz.

Pode-se observar como o valor máximo da permissividade relativa (ϵ_{max}), na temperatura de transição (T_m) diminui com o aumento da concentração de lantânio. Os valores obtidos foram 14067 e 10200 para PLZT-25 e PLZT-50, respectivamente. Por outro lado, uma diminuição de T_m com o aumento do conteúdo de La foi observada. Este comportamento é típico do sistema PZT quando dopado com um íon atuando como doador. Portanto, o aumento da concentração de lantânio produz uma diminuição da estabilidade ferroelétrica, em favor da formação da fase paraelétrica, conduzindo a uma redução de T_m , o que representa uma característica muito importante para aplicações práticas em torno da temperatura ambiente [5].

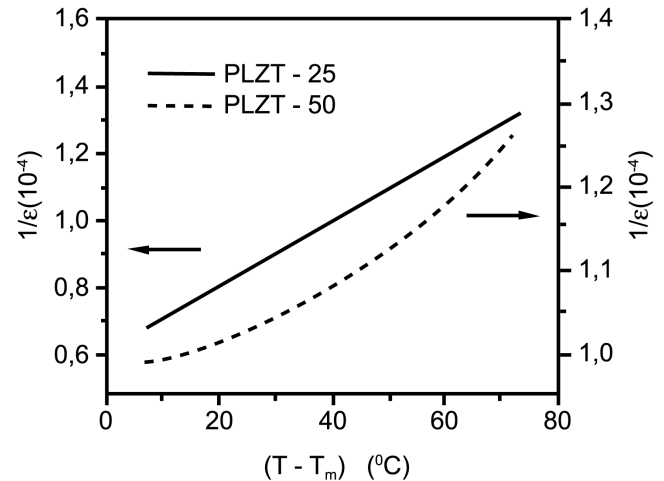


Figura 4: Dependência de $1/\epsilon$ com $(T-T_m)$ para as cerâmicas PLZT-25 e PLZT-50 a 1 kHz.

[Figure 4: Dependence of $1/\epsilon$ with $(T-T_m)$ of PLZT-25 and PLZT-50 at 1 kHz.]

A resposta dielétrica da cerâmica PLZT-25 foi caracterizada por um pico estreito da permissividade dielétrica com a temperatura, característico de uma transição de fases tipo normal (TFN); no entanto, para a cerâmica PLZT-50 a curva foi consideravelmente larga. Este último comportamento é típico de materiais com transição de fases difusa (TFD) [14] e revela que existe uma pequena evolução da transição de fases ferroelétrica-paraelétrica, que passa de uma transição do tipo TFN para outra do tipo TFD, quando se aumenta a concentração de lantânio.

Um comportamento similar à resposta da permissividade dielétrica com a temperatura foi obtido para as perdas dielétricas. A temperatura do máximo de perdas dielétricas, $(T_{\text{tg} \delta})_{\text{max}}$ desloca-se para valores inferiores com o aumento do conteúdo de lantânio. O pico de $\text{tg} \delta$ para a cerâmica PLZT-50 foi obtido para uma temperatura inferior à temperatura de pico da cerâmica PLZT-25. A temperatura correspondente ao pico das perdas dielétricas $(T_{\text{tg} \delta})_{\text{max}}$ encontra-se 25 °C abaixo de T_m para a cerâmica PLZT-50 (característico de materiais com transição de fases difusa) e apenas 4 °C para a cerâmica PLZT-25.

A Tabela I ilustra os valores de ϵ_{max} e a correspondente temperatura de máximo (T_m) para três valores de frequências selecionados. Claramente se mostra como a frequência do campo de medida afeta a dependência das propriedades dielétricas com a temperatura para a cerâmica PLZT-50.

Tabela I - Dependência com a frequência dos parâmetros dielétricos nas proximidades da transição de fase.
[Table I - Frequency dependence of the dielectric parameters near the ferroelectric transition.]

Cerâmicas	1 kHz		10 kHz		100 kHz	
	ϵ_{max}	T_m (°C)	ϵ_{max}	T_m (°C)	ϵ_{max}	T_m (°C)
PLZT-25	17400	259	17046	260	16965	260
PLZT-50	10200	70	4044	79	1709	85

Pode-se observar, para esta composição, como T_m aumenta segundo o aumento da frequência do campo aplicado, característica de materiais dielétricos relaxores ordinários. Este fenômeno pode ser causado por poços multi-potenciais de pouca profundidade em uma célula localmente distorcida da estrutura perovskita devido à disposição desordenada dos átomos na estrutura, junto ao próprio fenômeno ferroelétrico.

A Fig. 4 mostra a dependência de $1/\epsilon$ com $(T-T_m)$ a 1 kHz, para temperaturas acima da temperatura de transição. Um comportamento linear, que segue a lei de Curie-Weiss, e uma dependência quadrática, foram observados para as cerâmicas PLZT-25 e PLZT-50, respectivamente. Por tanto, o aumento do conteúdo de lantânio favorece a formação de um sistema com transição de fase difusa, o que confirma os resultados anteriormente discutidos. Este resultado está em concordância com os resultados reportados em [15]. Segundo reportado, o máximo grau de difusividade é obtido nas proximidades do contorno de fases morfotrópica, onde ambas as fases, tetragonal e romboédrica coexistem e diminui com o aumento da tetragonalidade.

Os resultados obtidos podem ser explicados pela não-homogeneidade composicional apresentada no sistema PZT quando modificado com lantânio. Neste sentido, sítios equivalentes do cristal são ocupados por íons de naturezas diferentes (valência, raio iônico, etc.), resultando em flutuações na composição [16]. Assumindo que o cátion La^{3+} substitui o cátion Pb^{2+} localizado no sítio A da estrutura perovskita, prevê-se a formação de vacâncias nos sítios A e nos sítios B da célula unitária perovskita de sistema PZT. O aumento da concentração de lantânio, portanto, proporciona um aumento do número de vacâncias e, como consequência, um aumento da heterogeneidade composicional pode ser observado, contribuindo na difusividade da transição de fase. De uma outra forma a incorporação de La e vacâncias na rede produz uma quebra da interação de longo alcance produzida pelos octaedros de oxigênio que envolvem os cátions ferroelétricamente ativos, situados no sítio B. Acima de uma quantidade crítica de lantânio, o desacoplamento poderia ser suficiente para evitar uma transformação macroscópica ao estado ferroelétrico de longo alcance. Assim, um estado desordenado com regiões localmente polarizadas de escala nanométrica pode ser observado na cerâmica.

CONCLUSÕES

Cerâmicas de PLZT foram estudadas para uma composição de Zr/Ti=53/47, na vizinhança do contorno de fases morfotrópica. Os resultados da caracterização estrutural e microestrutural mostraram uma diminuição da tetragonalidade com o aumento do conteúdo de lantânio assim como uma microestrutura caracterizada por baixa concentração de poros e um aumento do tamanho de grão com o aumento do conteúdo de lantânio, respectivamente, nas cerâmicas estudadas. Estes resultados estão associados

à redução da distorção da célula unitária e alta solubilidade segundo aumenta o conteúdo de lantânio na estrutura do PZT. Por outro lado a dopagem com lantânio causou uma diminuição da temperatura de transição com o aumento da concentração de La, o que confirma a alta solubilidade do íon La na estrutura PZT. As anomalias observadas ao redor da temperatura de transição e o não cumprimento da lei de Curie-Weiss no estado paraelétrico para a cerâmica PLZT-50 mostraram características de um sistema relaxor com transição de fase difusa. Este fato, que pode ser causado por flutuação na composição, confirma outros resultados reportados relativos ao alto grau de difusividade do sistema quando a tetragonalidade é reduzida.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESP e ao Sr. Francisco J. Picon pelo apoio técnico.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. Xu, *Ferroelectric materials and their applications*, Elsevier Science Publisher BV, New York (1991).
- [2] A. Safari, R. K. Panda, V. F. Janas, *Key Eng. Mater.* **122-124** (1996) 35.
- [3] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, S-E. Park, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 14 (1999) 2059.
- [4] R. Guo, L. E. Cross, S-E. Park, B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 23 (2000) 5423.
- [5] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 4 (1999) 797.
- [6] A. Pelaiz, F. Calderón, O. Pérez, *Phys. Stat. Sol. B* **220**, 1 (2000) 591.
- [7] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, London and New York (1971).
- [8] Landolt-Börnstein, *New Series, Ferro- and Antiferroelectric Materials, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin **16** (1981) 143; **28** (1990) 103; **29** (1993) 339.
- [9] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L. E. Cross, *Phys. Rev. B* **63**, 1 (2001) 014103.
- [10] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, S-E. Park, L. E. Cross, Z. Zhong, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 17 (2001) 3891.
- [11] H. Fu, R. E. Cohen, *Ferroelectrics* **75** (1987) 25.
- [12] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London (1983).
- [13] A. Peláiz, *Orientación granular, mecanismos de pérdidas y propiedades dieléctricas en cerâmicas ferroelétricas*, Tese de Mestrado, Faculdade de Física, Universidade de Havana, Cuba (1996).
- [14] A. J. Bell, *J. Phys. Cond. Matter.* **5**, 46 (1993) 8773.
- [15] A. K. Arora, R. P. Tandon, A. Mansing, *Ferroelectrics* **132**, 1-4 (1992) 9.
- [16] A. A. Bokov, *Ferroelectrics* **131**, 1-4 (1992)49. (*Rec.* 28/06/2004, *Ac.* 24/09/2004)