

Caracterização ultra-sônica de materiais ferroelétricos com estrutura perovskita e tungstênio-bronze

(*Ultrasonic characterization of perovskite and tungsten-bronze ferroelectric materials*)

A. Moreno-Gobbi¹, G. Paolini¹, M. Pérez¹, C. A. Negreira¹, D. Garcia², J. A. Eiras²

¹Departamento de Física de Materiales, Instituto de Física, Facultad de Ciencias, Montevideo, Uruguay.

²Departamento de Física, UFSCar,

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

Resumo

Atenuação e velocidade ultra-sônicas e, conseqüentemente, o módulo de Young de cerâmicas ferroelétricas com estrutura do tipo perovskita e tungstênio-bronze foram medidas entre 2,5 e 30 MHz, à temperatura ambiente, utilizando-se a técnica de pulso-eco. Composições com e sem chumbo foram testadas, mostrando que a presença do cátion Pb^{2+} representa fator importante no comportamento da atenuação. A dependência da atenuação com a frequência é mais acentuada no caso dos ferroelétricos com estrutura perovskita. As discussões são baseadas nos modelos de espalhamento por grãos/poros em materiais policristalinos.

Palavras-chave: cerâmicas, ferroelétricos, tungstênio-bronze, perovskita, caracterização ultra-sônica.

Abstract

Ultrasonic attenuation and velocity of ferroelectric ceramics with perovskite and tungsten-bronze structures were measured in a range of 2.5 to 30 MHz at room temperature, using the pulse-echo-overlap technique. Lead and non-lead compositions were analyzed, revealing that Pb^{2+} in the lattice affects the attenuation behavior. The frequency dependence of attenuation is clearly stronger for the lead materials with perovskite structure. The discussions are based on a qualitative analysis of grain/pore scattering models for polycrystalline materials.

Keywords: ceramics, ferroelectrics, tungsten-bronze, perovskite, ultrasonic characterization.

INTRODUÇÃO

Atenuação ultra-sônica em materiais policristalinos é associada principalmente às características microestruturais, originando-se principalmente do espalhamento de ondas por grãos, poros, fases secundárias, etc. Alta atenuação ultra-sônica é geralmente observada em cerâmicas ferroelétricas, fazendo com que a caracterização elástica destes materiais não seja conduzida regularmente por técnicas ultra-sônicas. Contudo, devido a aplicação em potencial destes materiais como transdutores eletromecânicos, faz-se necessária uma completa análise de suas características elásticas, as quais estão relacionadas diretamente às suas propriedades piezoelétricas [1].

Titanato de chumbo, ou simplesmente PT, é um material ferroelétrico com estrutura perovskita ABO_3 que tem sido extensivamente estudado nos últimos 30 anos para a utilização em transdutores de alta frequência [1-3]. Entretanto, cerâmicas frágeis e porosas são obtidas a partir de pós de titanato de chumbo puro, principalmente devido às tensões mecânicas geradas pelo alto fator de tetragonalidade ($c/a=1,064$) à temperatura ambiente. Para a utilização efetiva deste material, elementos modificadores devem ser adicionados. Corpos cerâmicos densos e com excelentes propriedades piezoelétricas foram obtidos a partir da dopagem de PT com elementos de terras-raras [2]. Densidades próximas à teórica e transparência foram observadas em corpos cerâmicos de PT dopado com altas concentrações de lantânio (15-23% em mol) após

prensagem a quente [4]. Perovskitas à base de titanato de bário, por sua vez, são materiais ferroelétricos investigados desde a década de 40 [1]. Sabe-se que a substituição do Ba^{2+} por elementos isovalentes, como o caso do Sr^{2+} , pode resultar em materiais com excelentes coeficientes piezoelétricos [1]. Recentemente, soluções sólidas de $(Ba,Sr)TiO_3$ foram investigadas para a aplicação como capacitores sintonizáveis em sistemas de telecomunicações [5, 6]. Por outro lado, materiais ferroelétricos com estrutura tungstênio-bronze (TB) podem também apresentar interessantes propriedades piezoelétricas, piezoelétricas e dielétricas, tendo recebido atenção especial para a análise de seu potencial em aplicações eletrônicas [7-9]. A estrutura TB é uma estrutura aberta que permite facilmente o controle das características do material por meio de dopagem. Além disso, diversos sistemas com contorno de fase morfotrópico, onde a polarização é maximizada, já foram identificados entre as estruturas tungstênio-bronze. Como exemplos, $(A,Ba)Nb_2O_6$, com $A= Sr, Na, K$ e Pb , são soluções sólidas TB que possuem grande potencial para aplicações em computação ótica, dispositivos de ondas acústicas superficiais, transdutores piezoelétricos e sensores piezoelétricos.

Na investigação das propriedades elásticas de materiais, é importante realizar-se medidas em diferentes frequências, mesmo quando o enfoque é a dependência com a temperatura. Tal procedimento permite a distinção dos efeitos gerados por diferentes processos, em particular entre aqueles termicamente ativados. Efeitos de absorção podem ser separados daqueles originados por

espalhamento (os quais são os predominantes em materiais policristalinos). Portanto, neste trabalho a atenuação, a velocidade ultra-sônica e, consequentemente, o módulo elástico dos sistemas cerâmicos ferroelétricos $(\text{Pb,L a})\text{TiO}_3$, $(\text{Pb,B a})\text{Nb}_2\text{O}_6$ e $(\text{Sr,B a})\text{Nb}_2\text{O}_6$ foram obtidos a partir da técnica de pulso-eco. Tal técnica possibilitou medidas de velocidade e atenuação em diferentes frequências.

MATERIAIS E MÉTODOS

Corpos cerâmicos foram preparados pelo método convencional de mistura de óxidos, com a fórmula nominal: $(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ e $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$, com $x = 0,30$; $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$, com $x = 0,75$, e $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$, com $x = 0,40$ (denominadas PLT, BST, SBN e PBN, respectivamente).

Nos casos das composições PLT e BST, através da análise por difração de raios X (DRX), verificou-se a existência de apenas uma fase perovskita com simetria indistinta da cúbica. Estrutura tungstênio-bronze tetragonal foi verificada, por sua vez, no caso da composição SBN, enquanto que duas fases TB (uma com simetria tetragonal e outra com simetria ortorrômbica) foram observadas no difratograma da PBN, já que tal composição (com 40% de bário) situa-se na região do contorno de fase morfotrópico. Uma análise microestrutural qualitativa, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrou tamanho de grão homogêneo (3-6 μm), regiões de alta densidade e diversos poros e microporos isolados em amostras de PLT (Fig. 1a). Porosidade aberta, com distribuição mais larga e tamanhos de grão maiores (3-12 μm) foram observados para o caso da BST (Fig. 1b). Microestruturas com grãos alongados e alta porosidade (~ 6-8%) foram encontradas para as cerâmicas do sistema TB. As cerâmicas de PBN apresentaram grãos com comprimentos entre 3 e 12 μm (Fig. 2a) mas, no caso das de SBN, crescimento anormal de grão ocorreu (Fig. 2b), gerando uma distribuição bimodal de tamanho de grão (20-40 μm e 100-130 μm de comprimento).

As amostras foram preparadas na forma cilíndrica. Suas densidades aparentes estão apresentadas na Tabela I. A técnica de pulso-eco foi utilizada para a medida simultânea da velocidade e da atenuação

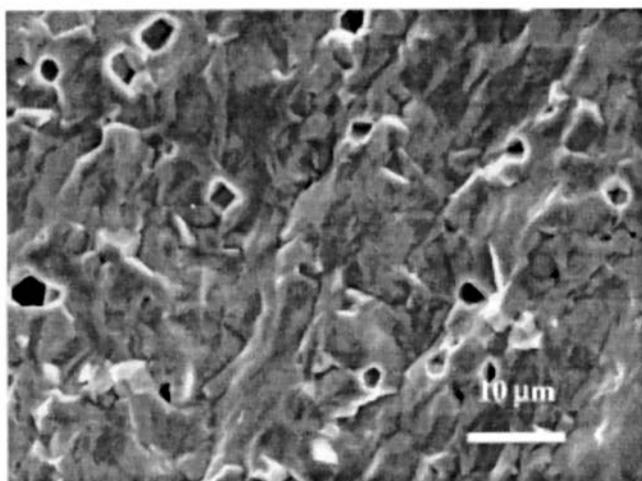
ultra-sônica [10]. O tempo de trânsito t de um pulso ultra-sônico (ou seja, o tempo correspondente ao percurso de ida e de volta) pode ser determinado precisamente através da técnica de superposição de ecos [10]. Assim, a velocidade ultra-sônica, dada por $v = 2d/t$, onde d é espessura da amostra, pode ser determinada. A atenuação ultra-sônica foi medida com um instrumento MATEC, através do ajuste ao trem de pulsos de uma função exponencial calibrada, obtida por um gerador de exponenciais [10]. Devidas correções foram realizadas quanto aos deslocamentos de fase [11] e perdas [12] por difração para a obtenção dos valores da velocidade e da atenuação ultra-sônicas, respectivamente. A reprodutibilidade do valor de atenuação deste trabalho foi de 5%, que está em acordo com o valor comumente encontrado [10]. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, em frequências de 2,5, 5, 10, 15 e 30 MHz.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

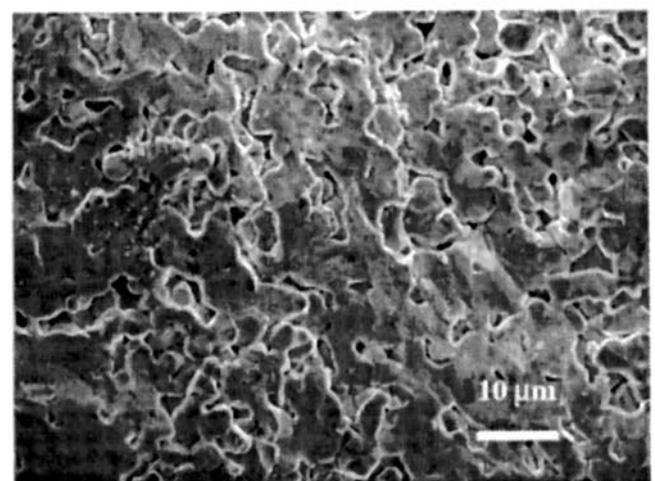
Tabela I - Densidade aparente das amostras investigadas.
[Table I - Apparent density of samples.]

Composição	x	Nomenclatura	Densidade (g/cm^3)
$(\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$	0,30	PLT	7,22
$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$	0,30	BST	5,23
$(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$	0,40	PBN	5,94
$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$	0,25	SBN	4,94

Cerâmicas perovskitas de PLT apresentaram atenuação ultra-sônica muito alta, impossibilitando medidas acima de 5 MHz. Ecogramas de PLT, nesta frequência (de 5 MHz), apresentaram apenas três ecos, o que é considerado um limite mínimo para as medidas de atenuação e velocidade. O ecograma em 10 MHz, por

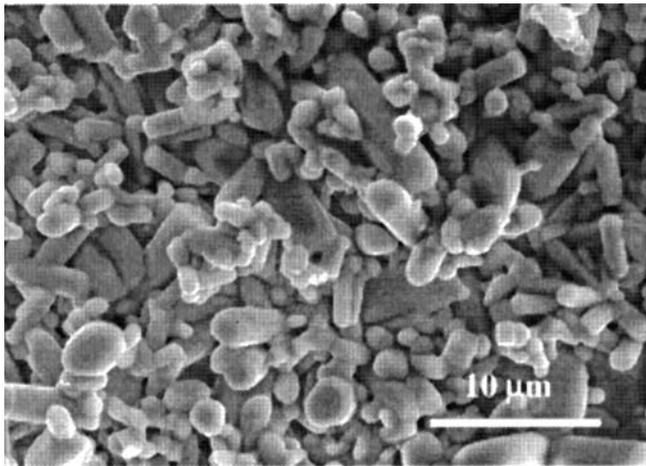


(a)

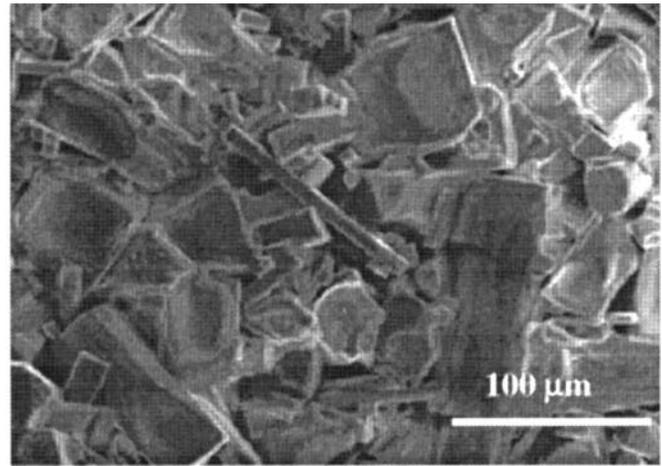


(b)

Figura 1: Micrografias MEV de superfície de fratura das cerâmicas PLT (a) e BST (b).
[Figure 1: SEM fracture micrographs for PLT (a) and BST (b) ceramics.]



(a)



(b)

Figura 2: Micrografias MEV de superfície de fratura das cerâmicas PBN (a) e SBN (b).
 [Figure 2: SEM fracture micrographs for PBN (a) and SBN (b) ceramics.]

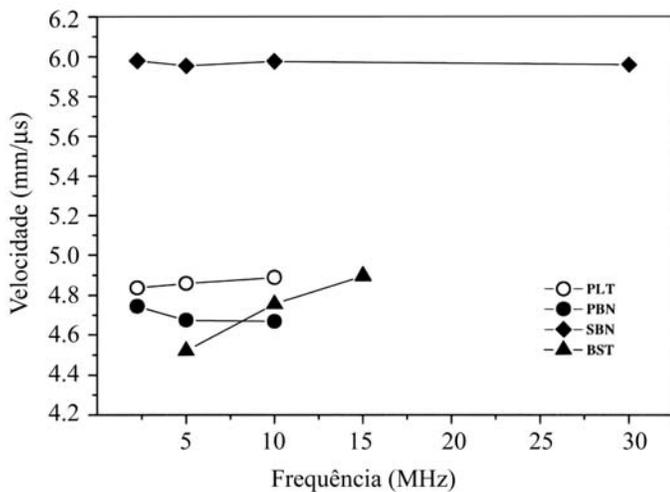


Figura 3: Velocidade ultra-sônica para ondas longitudinais em cerâmicas de PLT, BST, PBN e SBN, à temperatura ambiente.
 [Figure 3: Longitudinal ultrasonic velocity for PLT, BST, PBN and SBN ceramics.]

sua vez, foi obtido com apenas dois ecos, sendo tal medida considerada apenas para fins representativos. Medidas em 15 MHz, contudo, puderam ser facilmente realizadas para o caso da cerâmica perovskita sem chumbo (BST). Ecogramas das composições com estrutura tungstênio-bronze em geral apresentaram mais ecos do que os das perovskitas, porém a presença de chumbo também limitou em 15 MHz as medidas da cerâmica de PBN.

A velocidade ultra-sônica, obtida para ondas longitudinais, em função da frequência, à temperatura ambiente, para as cerâmicas ferroelétricas PLT, BST, PBN e SBN está representada na Fig. 3. Mesmo sendo de uma estrutura diferente, a cerâmica PBN apresenta valores de velocidade baixos, próximos àqueles das cerâmicas perovskitas. Na fase paraelétrica, materiais ferroelétricos geralmente apresentam velocidades superiores àquelas observadas nas fases ferroelétricas. Ambas cerâmicas perovskitas, PLT e BST, apresentam transição de fase ferro-paraelétrica abaixo da temperatura ambiente, ou seja, nesta temperatura encontram-se na fase

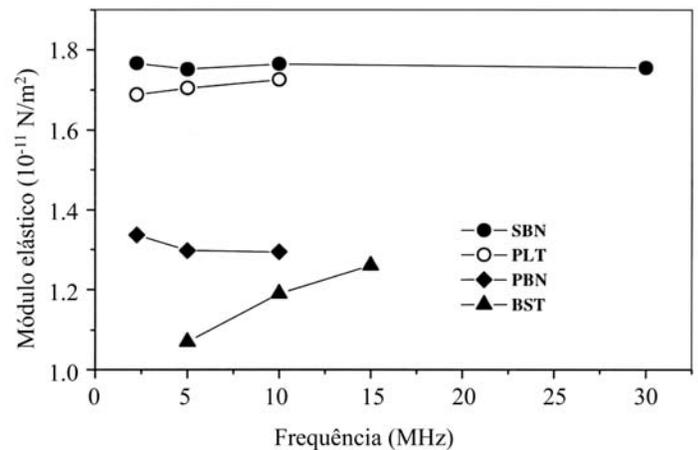


Figura 4: Módulo elástico efetivo em função da frequência das cerâmicas de PLT, BST, PBN e SBN, à temperatura ambiente.
 [Figure 4: Frequency dependence of the effective elastic modulus for PLT, BST, PBN and SBN ceramics, at room temperature.]

paraelétrica [1]. No caso das TB, a transição é bem acima da temperatura ambiente, ou seja, encontra-se na fase ferroelétrica [7]. Tal fato poderia justificar o baixo valor da velocidade na cerâmica PBN. Contudo, a velocidade ultra-sônica da amostra de SBN é significativamente maior do que as das outras composições (cerca de 25%), descartando tal hipótese. Além disso, nota-se que a cerâmica perovskita sem chumbo, BST, apresenta uma dispersão do valor da velocidade com a frequência. Tal anomalia foi associada à proximidade da transição de fase ferro-paraelétrica (~ 298 K) à temperatura ambiente para esta composição. Medidas a 320 K da amostra de BST revelaram valores de velocidades 10% maiores do que à temperatura ambiente. Então, a diferença de velocidades entre as composições PBN e SBN, e entre PLT e BST, pode estar relacionada a um efeito da natureza covalente do Pb²⁺ [1]. Desde que o material PLT é o mais denso entre os analisados, devido ao empacotamento fechado da estrutura perovskita, mais a presença de um átomo pesado como o chumbo, o seu módulo elástico “efe-

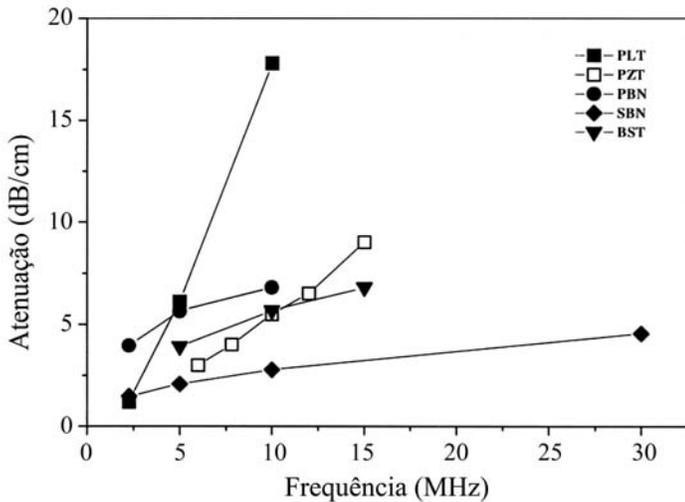


Figura 5: Atenuação ultra-sônica em função da frequência das cerâmicas de PLT, BST, PBN e SBN, à temperatura ambiente. Para efeito de comparação foram incluídos os valores de atenuação de cerâmicas de titanato zirconato de chumbo (PZT) [13].

[Figure 5: Frequency dependence of the ultrasonic attenuation for PLT, BST, PBN and SBN ceramics, at room temperature. PZT data [13] was included for comparison.]

tivo” $M = \rho v^2$ (onde ρ é a densidade aparente e v é a velocidade ultra-sônica) alcança valor próximo aquele do SBN, como mostra a Fig. 4.

A dependência da atenuação ultra-sônica com a frequência, para todas as cerâmicas analisadas, está apresentada na Fig. 5. Para efeito de comparação, foram incluídos os resultados em cerâmica de titanato zirconato de chumbo (PZT) [13]. A atenuação absoluta da amostra de PLT apresenta uma dependência com a frequência mais acentuada do que a de PZT. Contudo, em ambos os casos, percebe-se uma relação entre atenuação e frequência mais significativa do que aquela observada no caso das cerâmicas TB, ou mesmo, da perovskita sem chumbo (BST). Fatores de potência maiores, em relações que expressam quantitativamente a dependência da atenuação com a frequência, são esperados no caso de atenuação gerada por espalhamento de grãos e/ou poros, quando $\lambda > 10 D$ (λ é o comprimento de onda ultra-sônica e D é o diâmetro médio efetivo do grão ou poro) [13], como é o caso das cerâmicas de PLT. Mais ainda, níveis elevados de atenuação são esperados para cerâmicas de alta densidade com baixa velocidade pelo aumento das seções transversais dos centros espalhadores (neste caso, os grãos).

CONCLUSÕES

Atenuação e velocidade de ondas ultra-sônicas longitudinais foram medidas (usando a técnica de pulso-eco), à temperatura

ambiente, em cerâmicas ferroelétricas com estrutura perovskita tungstênio-bronze. Os materiais perovskitas contendo chumbo apresentam atenuação ultra-sônica fortemente dependente da frequência, efeito associado predominantemente ao espalhamento por grãos. Microestruturas com grãos grandes podem ter sido a principal razão da fraca dependência com a frequência apresentada pela atenuação no caso das cerâmicas com estrutura tungstênio-bronze, mostrando que, neste caso, o espalhamento não é a componente mais predominante. Desde que as densidades das duas composições (PBN e SBN) são próximas, o fato da atenuação do material PBN ser maior do que a do SBN pode estar relacionado a uma seção de espalhamento maior por sua velocidade ser menor.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado pela FAPESP e pelo CNPq, e pela PEDECIBA-Uruguai.

REFERÊNCIAS

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic Press, New York (1971).
- [2] H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto, Y. Ito, J. Appl. Phys. **52**, 5 (1981) 3223.
- [3] J.-Z. Zhao, Q. M. Zhang, T. R. Shrout, L. E. Cross, Proceedings of the IEEE International Ultrasonics Symposium, Nevada, USA (1999).
- [4] T. Yamamoto, H. Igarashi, K. Okazaki, J. Am. Ceram. Soc. **66**, 5 (1983) 363.
- [5] J.-Wei Liou and B.-Shiou Chiou, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 12 (1997) 3093.
- [6] L. C. Sengupta, S. Stowell, E. Ngo, M. E. ODay, R. Lancto - Integrated Ferroelectrics **8**, 1-2 (1995) 77.
- [7] Y. H. Xu, Ferroelectric Materials and their Applications, E.S. Publishing, New York (1991).
- [8] R. R. Neurgaonkar, M.D. Ewbank, W.K. Cory, J. Feinberg - Ferroelectrics **142** (1993)167.
- [9] R. R. Neurgaonkar, W.H. Huang, D. Viehland, L.E.Cross - Ferroelectrics **160** (1994) 265.
- [10] R. Truell, Ch. Elbaum, B. Chick, Ultrasonic Methods in Solid State Physics, Academic Press, New York-San Francisco-London (1969).
- [11] E. Papadakis, in Physical Acoustics, vol. XIX, Ultrasonic Measurement Methods, Chap. 2, p. 81, eds.: R. N. Thurston, A. Pierce, Academic Press, New York (1990).
- [12] E. Papadakis, in Physical Acoustics, vol. XIX, Ultrasonic Measurement Methods, Chap. 3, p. 108, eds.: R. N. Thurston, A. Pierce, Academic Press, New York (1990).
- [13] A. G. Evans, B. R. Tittmann, L. Ahlberg, B. T. Khuri-Yakub, G. S. Kino, J. Appl. Phys. **49**, 5 (1978) 2669 e sua referência [2]. (Rec. 20/09/01, Ac. 12/01/01)