

# Síntese e caracterização da cerâmica PZT dopada com íons bário (*Synthesis and characterization of barium-doped PZT ceramics*)

G. Gasparotto<sup>1</sup>, A. Z. Simões<sup>1</sup>, M. A. Zaghet<sup>1</sup>, L. Perazolli<sup>1</sup>, J. A. Varela<sup>1</sup>, E. Longo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>LIEC, Instituto de Química, UNESP

R. Prof. Francisco Degni s/n, Araraquara, SP, 14800-900

tel: 16-201.6707, gisegasp@hotmail.com

<sup>2</sup>LIEC, Departamento de Química, UFSCar, C.P. 676

S. Carlos, SP, 14901-970

## Resumo

Pós de titanato zirconato de chumbo (PZT) puros e dopados com bário foram obtidos pelo método de precursores poliméricos, conformados uniaxialmente, na forma de cilindros, utilizando 15 MPa, e prensados isostaticamente à 210MPa. Com o objetivo de estudar o comportamento de sinterização os compactos foram divididos em dois lotes. Sendo um sinterizado em um forno acoplado a um dilatômetro até a temperatura de 1300 °C e o outro sinterizado em forno tipo mufla, em sistema fechado, na temperatura de 1100 °C por 4 horas. Verificou-se que a adição do íon bário influencia na cinética de sinterização, na densificação final, na microestrutura e nas propriedades elétricas da cerâmica. A adição de bário aumenta a concentração da fase tetragonal no PZT, em função da substituição do chumbo por bário na rede perovskita. As amostras dopadas com concentrações maiores que 5,0 mol % em bário apresentaram segregação de PbO no contorno de grão, inibindo seu crescimento.

**Palavras-chave:** perovskita, sinterização, PZT, piezoelectricidade.

## Abstract

*Pure and barium doped lead zirconate titanate powders were obtained by the polymeric precursor method, uniaxially conformed in cylinders form using 15 MPa and pressing isostatically at 210 MPa. In order to study the sintering behaviour, the compacts were divided in two parts. One part was sintered in a dilatometer furnace till 1300 °C and the other one sintered in muffle furnace in the temperature of 1100 °C for 4 hours. It was verified that the addition of barium influences on the sintering kinetics, on the final density, microstructure and electric properties of the ceramics. The addition of barium increases the concentration of the tetragonal phase of PZT due to the substitution of lead by barium in the perovskite lattice. The samples doped with barium concentrations higher than 5.0 mol % leads to the segregation of PbO in the grain boundary, inhibiting grain growth.*

**Keywords:** perovskite, sintering, PZT, piezoelectricity.

## INTRODUÇÃO

O titanato zirconato de chumbo  $Pb(ZrTi)O_3$  (PZT) é uma solução sólida entre o zirconato de chumbo e o titanato de chumbo que pertence a classe das perovskitas. Esta estrutura é uma combinação da estrutura cúbica simples, cúbica de corpo centrado, e cúbica de face centrada. Mas numa análise mais cuidadosa, verifica-se que diferentes átomos ocupam as posições dos vértices (A), do centro da célula (B), e do centro das faces ( $O^2$ ). Como resultado, esta estrutura é um exemplo da rede cúbica de Bravais, com cinco íons (1 A, 1 B e 3 O) por cela unitária [1].

Quando a estrutura perovskita apresenta  $Zr^{4+}$  na posição (B), tem-se a fase romboédrica  $PbZrO_3$ . Já quando  $Ti^{4+}$  ocupa o sítio (B) da estrutura perovskita, tem-se a presença da fase tetragonal  $PbTiO_3$ . A simplicidade na estrutura perovskita é em parte responsável pelo considerável progresso na determinação de propriedades estruturais básicas e estabilidade de fase de alguns

importantes óxidos [2]. O PZT apresenta comportamento ferroelétrico e piezoelétrico que permitem importantes aplicações tecnológicas em transdutores, amplificadores e sensores [3].

Dentre os processos químicos, o método dos precursores poliméricos tem sido amplamente utilizado para síntese de pós cerâmicos de óxidos complexos, tais como PZT, PMN, PZN, SBT e SBN. O processo de complexação dos cátions conduz a uma maior homogeneidade e possibilita a obtenção de fases cristalinas em temperatura mais baixas que as encontradas por mistura de óxidos; permite também a produção de pós com grande reatividade superficial e estreita faixa de transição morfotrópica [4]. Este método permite controlar pequenas variações da composição química, e portanto possibilita estudar os efeitos de dopantes e do processamento sobre as propriedades finais do material.

A microestrutura, a razão entre as fases romboédrica e tetragonal, a densidade e a presença de dopantes atuam

diretamente nas propriedades da cerâmica PZT. É de grande interesse o estudo da influência de um dopante, um modificador ou um constituinte químico na estrutura cristalina do PZT que melhore ou otimize suas propriedades básicas para aplicações específicas [5, 6]. Os aditivos isovalentes como  $Ba^{2+}$  e  $Sr^{2+}$  substituem o  $Pb^{2+}$  e o aditivo  $Sn^{4+}$  substitui o  $Zr^{4+}$  ou  $Ti^{4+}$ .

O comportamento ferroelétrico e piezoelétrico do PZT dopado com bário foi estudado [7], tendo sido observado que a adição deste dopante diminui a estabilidade energética das estruturas tetragonal e romboédrica. A adição de  $Ba^{2+}$  como dopante no PZT resulta em menor temperatura de Curie e uma curva de histerese pouco desenvolvida. O material modificado com este íon tem o valor de algumas constantes alterado, tais como menor perda dielétrica, pequenos valores de  $d_{31}$  e altos valores para  $d_{33}$ . Os materiais com estas características são usados em transdutores ultrassônicos de combate, e quando se deseja um alto coeficiente piezoelétrico hidrostático. Para estas aplicações é necessário grande anisotropia, um valor alto para  $d_{33}/d_{31}$  [8].

A perda de PbO pode ocorrer durante a sinterização se não houver um controle de evaporação, pela utilização de um sistema fechado com alta pressão parcial de PbO. As propriedades do PZT estão diretamente relacionadas com a estequiometria e a razão Zr/Ti. O controle do processo de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) é fundamental para obter-se propriedades otimizadas. A presença de PbO na concentração estequiométrica, a homogeneidade com que o PbO está distribuído pelo grão, aliados a uma alta densificação, são condições importantes para valores de  $K_p$  altos [9].

Este trabalho tem por objetivo verificar a influência da utilização do bário, como dopante, na sinterização, na microestrutura bem como nas propriedades elétricas e piezoelétricas do PZT obtido pelo método de precursores poliméricos.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Pós de PZT foram preparados na razão Zr/Ti igual a 50/50 e dopados com até 7,0 mol% em bário. Os precursores utilizados neste estudo foram: hidróxido de zircônio,  $Zr(OH)_4$ , acetato de chumbo,  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ , acetato de bário,  $C_6H_4BaO_4$ , tetraisopropóxido de titânio,  $Ti(OC_3H_7)_4$ , etileno glicol,  $C_2H_6O_2$ , e ácido cítrico,  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ . Quantidades adequadas de soluções dos citratos de titânio, zircônio, chumbo e bário foram pesadas e homogeneizadas sob aquecimento e agitação para formação de uma resina poliéster, altamente viscosa. A seguir, a resina foi decomposta por combustão, em forno tipo mufla, a 300 °C por 3 h. O produto da combustão, um sólido poroso e frágil, foi desagregado em almofariz e o pó resultante voltou ao forno a 750 °C por 4 h, para eliminar resíduos de matéria orgânica e cristalizar a fase PZT. Os pós de PZT cristalino foram moídos por 1,5 h em moinho tipo atritor com bolas de zircônia, utilizando isopropanol como meio. Depois de secos, os pós foram compactados isostaticamente a 210 MPa, na forma de pastilhas. Os compactos foram divididos em dois lotes, sendo um sinterizado em um forno acoplado a um dilatômetro até a temperatura de 1300 °C e o outro sinterizado em forno tipo

mufla, em sistema fechado, na temperatura de 1100 °C por 4 h.

Os pós foram caracterizados quanto a sua reatividade superficial, por BET; quanto à presença de resíduos de compostos orgânicos, por espectroscopia na região do infravermelho; quanto à formação e composição das fases cristalinas, por difração de raios X. Os compactos sinterizados foram caracterizados quanto à composição cristalina, microestrutura e propriedades elétricas (constante dielétrica,  $\kappa$ ; temperatura de Curie,  $T_c$ ; campo coercitivo,  $E_c$ ; polarização remanescente,  $P_r$ ; coeficiente piezoelétrico,  $d_{33}$ ; fator de acoplamento eletromecânico planar,  $K_p$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios X dos pós de PZT puro e dopados com 3, 5, e 7 mol% em bário estão ilustrados na Fig. 1. A fase cristalina de titanato zirconato de chumbo foi identificada por comparação com o padrão JCPDF. Em  $2\theta = 31^\circ$  observa-se um pico de baixa intensidade não pertencente à difração do PZT, o qual foi identificado como pico de máxima intensidade do PbO. Quando se adiciona 5 e 7 mol% em  $Ba^{2+}$ , observa-se o aumento da intensidade do pico de PbO devido a substituição do chumbo pelo bário. Para concentração de 3 mol% em bário, a presença da fase PbO não foi detectada por DRX. Observa-se também que os picos em  $2\theta \approx 22, 44, 50$  e  $55^\circ$  apresentam-se alargados para as amostras dopadas, quando comparados aos picos do PZT puro. Isto deve estar associado à formação de uma certa concentração da fase  $BaTiO_3$ , a qual apresenta estrutura cristalina tetragonal.

Os dados obtidos por espectroscopia no infravermelho, estão ilustrados na Fig. 2. As bandas características da ligação metal-

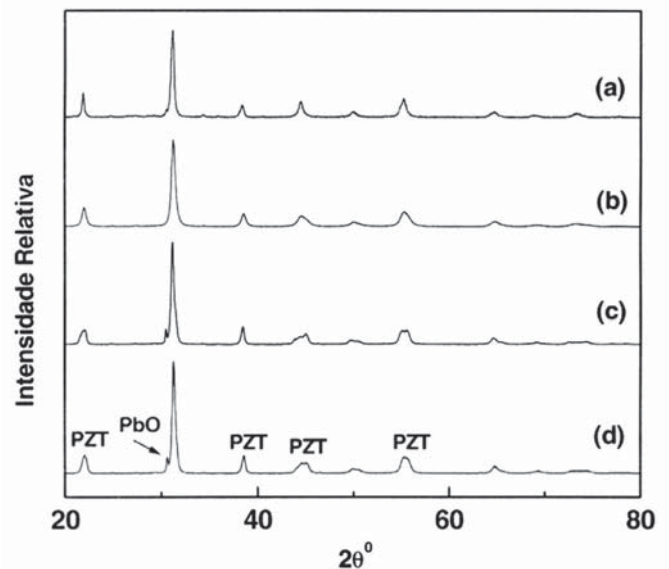


Figura 1: Difratogramas de raios X dos pós de PZT calcinados a 750 °C por 4 h: (a) PZT puro, (b) PZT + 3 mol% em  $Ba^{2+}$ , (c) PZT + 5 mol% em  $Ba^{2+}$ , (d) PZT + 7 mol% em  $Ba^{2+}$ .

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of PZT powders calcined at 750 °C for 4 h: (a) Pure PZT, (b) PZT + 3 mol%  $Ba^{2+}$ , (c) PZT + 5 mol%  $Ba^{2+}$ , (d) PZT + 7 mol%  $Ba^{2+}$ .]

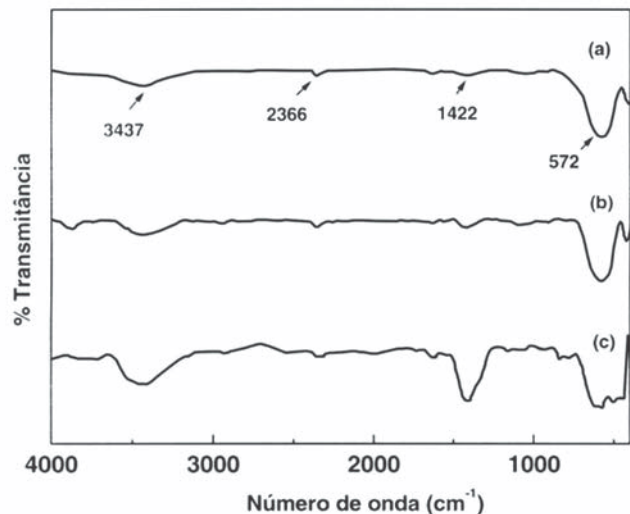


Figura 2: Espectroscopia na região do infravermelho dos pós de PZT calcinados a 750 °C por 4 h: (a) PZT puro, (b) PZT + 3 mol% em Ba<sup>2+</sup> e (c) PZT + 7 mol% em Ba<sup>2+</sup>.

[Figure 2: Infrared spectroscopy of PZT powders calcined at 750 °C for 4 h: (a) Pure PZT, (b) PZT + 3 mol% Ba<sup>2+</sup> e (c) PZT + 7 mol% Ba<sup>2+</sup>.]

oxigênio do retículo cristalino, na região de 300 a 620 cm<sup>-1</sup>, foram observadas para todas as amostras, sendo que para a amostra dopada com 7 mol% em Ba<sup>2+</sup> esta banda apresenta-se mais alargada devido à presença de mais de um retículo cristalino. Observa-se também uma banda de vibração C-O na região 1410-1420 cm<sup>-1</sup>, indicando a presença de carbonato. A intensidade desta banda aumenta com a concentração de dopante, indicando que o carbonato formado é o de bário, que permanece estável na temperatura de 750 °C. Esta fase não pode ser detectada por DRX em função de sua baixa concentração. O estiramento da ligação O-H, que ocorre no intervalo de frequência de 3500 a 3400 cm<sup>-1</sup>, é atribuído à água adsorvida após a calcinação pelo contato com a atmosfera ambiente, assim como a presença da banda C=O na região de 2350-2360 cm<sup>-1</sup>.

Os resultados da Tabela II indicam que os dopantes influenciam na reatividade do pó, sendo a maior reatividade superficial para o pó dopado com 3 mol% em bário. O uso de 5 e 7 mol% em bário diminui a reatividade devido ao deslocamento do Pb da rede cristalina do PZT, favorecendo a formação de fase líquida PbO, na superfície das partículas, durante a calcinação, formando agregados. Baixas concentrações de dopante aumentam a reatividade superficial do pó, pois predomina o efeito do aumento da nucleação extrínseca, pela redução da energia livre de nucleação da fase cristalina PZT.

Nas Figs. 3a e 3b pode-se verificar a influência da adição de bário durante a sinterização de PZT, na retração linear e na taxa de retração linear, respectivamente. A adição de bário, até 7 mol%, dificulta o início de retração linear. As curvas do PZT dopado com 3, 5 e 7 mol% em bário são semelhantes e diferentes da curva para a amostra de PZT puro. A temperatura final de retração linear para as amostras dopadas é maior que a temperatura final de retração para a amostra de PZT puro,

Tabela I - Frequências vibracionais observadas no IV para os pós de PZT calcinados a 750 °C por 4 h.

[Table I - IR vibrational frequencies of PZT powders calcined at 750 °C for 4 h.]

FREQUÊNCIA VIBRACIONAL (cm <sup>-1</sup> )	ATRIBUIÇÃO
3400-3500	$\tau_{\text{O-H}}$
2350-2360	$\tau_{\text{C=O}}$
1580-1640	$\nu_{\text{O-H}}$
1410-1420	$\tau_{\text{C-O}}$
500-600	$\tau_{\text{M-O}}$

Abreviações:  $\tau$ , estiramento da ligação;  $\nu$ , deformação de ângulo.

indicando que há uma alteração na cinética de sinterização quando há adição de bário como dopante. É possível observar que as temperaturas de máxima taxa de retração linear para a sinterização do PZT dopado com 3 e 5 mol% em bário estão na faixa de 1000 °C (Fig. 3b), enquanto o PZT puro e dopado com 7 mol% em bário está na faixa de 1080 °C. Isto se deve basicamente a dois fenômenos distintos. Com a introdução do bário na rede cristalina, há o deslocamento do chumbo formando fase líquida, que baixa a temperatura de máxima taxa de densificação para as amostras com 3 e 5 mol% em bário. Por outro lado, o PZT puro tem menor concentração de fase líquida e o PZT com 7 mol% em bário tem a formação de maior concentração de titanato de bário, cuja temperatura de sinterização é 1400 °C, e portanto retarda a densificação.

A análise dos compactos sinterizados, por difração de raios X, Fig. 4, indica uma mudança na razão entre as fases tetragonal /romboédrica e na composição da fase secundária que se cristalizou durante o processo de sinterização. Observa-se o desaparecimento da fase PbO em  $2\chi\# = 31^\circ$ , Fig. 1, devido a volatilização. A perda de PbO ocorre preferencialmente do PbZrO<sub>3</sub>, pois nesse composto a pressão de vapor do PbO é maior que no PbTiO<sub>3</sub>. Verifica-se também a cristalização da fase BaTiO<sub>3</sub> em  $2\chi\# = 45^\circ$ . A perda de PbO e a formação de

Tabela II - Área específica de superfície obtida por BET para os pós de PZT calcinados a 750 °C por 4 h.

[Table II - B.E.T. specific surface area of PZT powders calcined at 750 °C for 4 h.]

AMOSTRAS	ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE (m <sup>2</sup> /g)
PZT Puro	3,00
PZT + 3,0 mol % em Ba <sup>2+</sup>	7,00
PZT + 5,0 mol % em Ba <sup>2+</sup>	4,00
PZT + 7,0 mol % em Ba <sup>2+</sup>	4,00

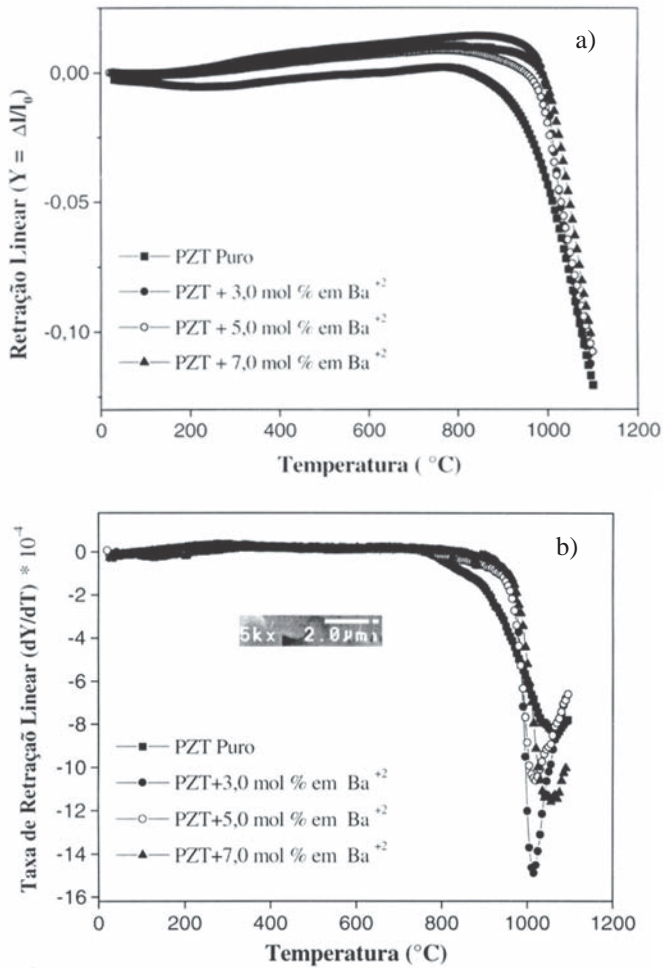


Figura 3: Curvas obtidas por dilatometria para as amostras de PZT puro e dopado com bário, (a) variação linear em função da temperatura e (b) taxa de variação linear em função da temperatura. [Figure 3: Curves obtained by dilatometer of pure and barium doped PZT: (a) Linear shrinkage as a function of temperature (b) Linear shrinkage rate as a function of temperature.]

BaTiO<sub>3</sub> levam a cristalização da fase ZrO<sub>2</sub> em  $2\chi \neq 50^\circ$ . Há indicações de que a presença dessas fases secundárias afeta os valores da constante dielétrica e de  $d_{33}$ , pois as fases BaTiO<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> modificam a estrutura e a composição estequiométrica do PZT.

A influência da concentração de bário no tamanho de grão pode ser observada nas micrografias da superfície das amostras fraturadas (Fig. 5). Observa-se que até 3 mol% de dopante não há variação significativa no tamanho de grão quando comparado ao PZT puro. Em contrapartida, a partir de 5 mol% de dopante, a presença da fase secundária de BaTiO<sub>3</sub> ao redor das partículas de PZT inibe o crescimento do grão, conforme observado nas Figs. 5c e 5d.

Os dados de caracterização elétrica e piezoelétrica apresentados a seguir, (Tabela III), são referentes aos compactos de PZT sinterizados a 1100 °C durante 4 h em forno tipo mufla, utilizando-se um pó de PZ + 5%P (PbZrO<sub>3</sub> + 5% PbO), para gerar uma atmosfera rica em chumbo.

O uso do bário como dopante promove o deslocamento de

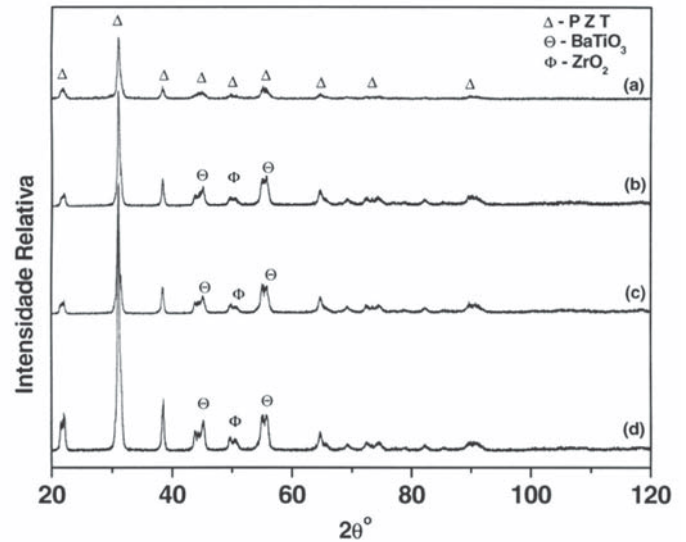


Figura 4: Difratogramas de raios X dos pós de PZT sinterizados a 1100 °C por 4 h: (a) PZT puro, (b) PZT + 3 mol% em Ba<sup>2+</sup>, (c) PZT + 5 mol% em Ba<sup>2+</sup>, (d) PZT + 7 mol% em Ba<sup>2+</sup>.

[Figure 4: X-ray diffraction patterns of PZT pellets sintered at 1100 °C for 4 h: (a) Pure PZT, (b) PZT + 3 mol% Ba<sup>2+</sup>, (c) PZT + 5 mol% Ba<sup>2+</sup>, (d) PZT + 7 mol% Ba<sup>2+</sup>.]

uma certa quantidade de PbO da rede cristalina gerando a formação de uma fase líquida durante o processo de sinterização. Isto possibilita obter PZT com uma microestrutura mais homogênea até 5 mol% em Ba<sup>2+</sup>, fator este essencial para boas propriedades piezoelétricas.

A densidade determinada pelo método de Arquimedes não apresentou variação significativa com o aumento da quantidade de bário adicionada ao sistema.

Dentre as concentrações de dopante estudadas o PZT dopado com 3 mol% em bário apresentou a maior temperatura de Curie (T<sub>c</sub>). O valor de T<sub>c</sub> foi alterado com a concentração de dopante, pois é uma propriedade intrínseca do material, e portanto varia com a mudança de estequiometria ou com a adição de dopantes. Íons dopantes alteram os parâmetros, polaridade e estabilidade da cela unitária.

Observando a Tabela III, pode-se concluir que aumentando a concentração do dopante ocorre um decréscimo da constante dielétrica devido à presença de outras fases cristalinas como BaTiO<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>, conforme observado na Fig. 4. Alterações na estrutura da cela unitária afetam a constante dielétrica e a polarização de duas maneiras distintas. A primeira está relacionada com a carga efetiva do íon Ba<sup>2+</sup> que leva a um forte momento dipolar, e a segunda com a repulsão entre os cátions (Ba<sup>2+</sup> e Zr<sup>4+</sup>/Ti<sup>4+</sup>). Esta força repulsiva leva o íon central a deslocar-se no sentido contrário ao do íon Ba<sup>2+</sup> promovendo um menor deslocamento deste íon, diminuindo a contribuição da polarização quanto à repulsão na estrutura. A resultante da polarização é o resultado da contribuição quanto à carga efetiva e a repulsão dos cátions na cela unitária. Quando se aumenta a concentração de dopante de 3 para 5 e 7 mol%, um maior campo coercitivo é necessário para a reversão dos domínios ferroelétricos. O aumento da concentração de dopante induz a um



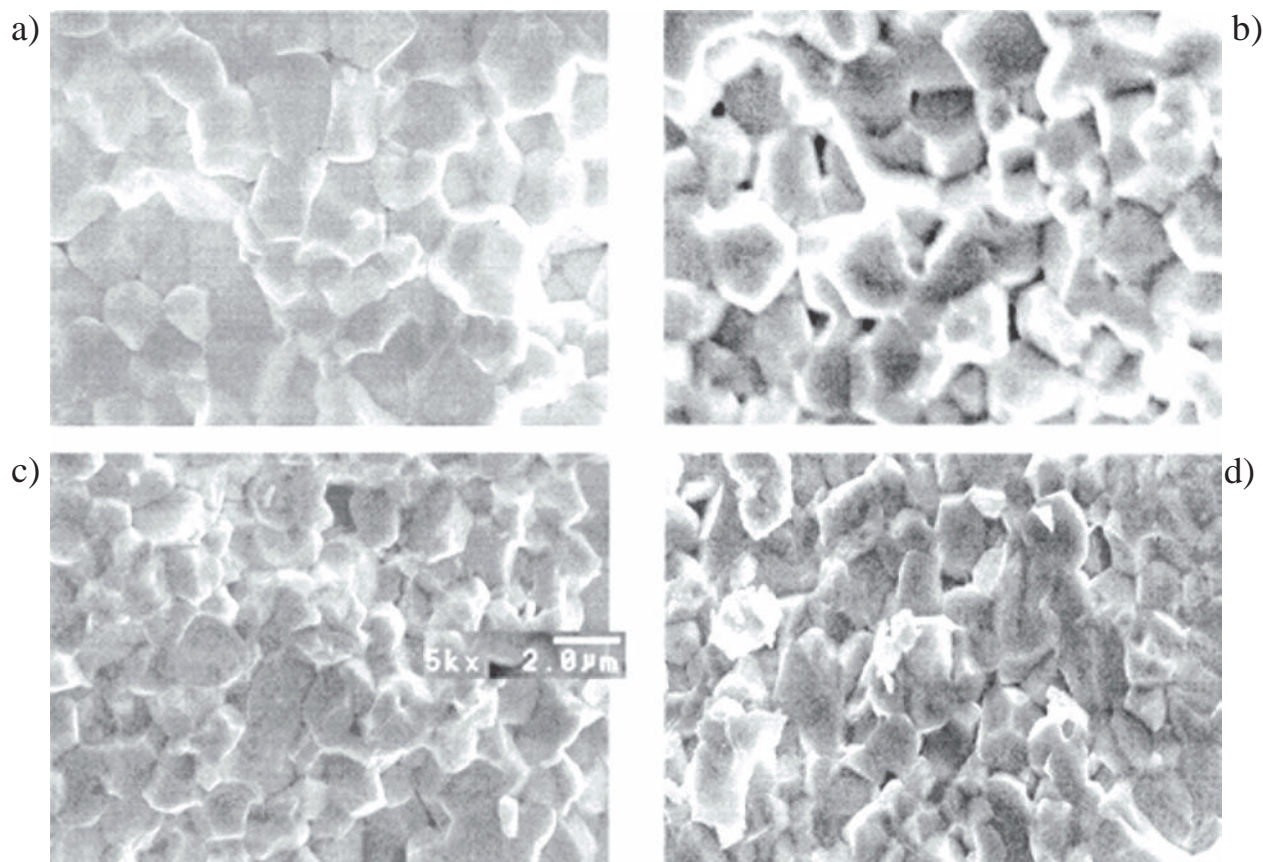


Figura 5: Micrografias das amostras de PZT (5000x) sinterizadas em forno convencional tipo mufla a 1100 °C por 4 h: (a) Puro, (b) PZT + 3 mol% em Ba<sup>2+</sup>, (c) PZT + 5 mol% em Ba<sup>2+</sup>, (d) PZT + 7 mol% em Ba<sup>2+</sup>.

[Figure 5: SEM micrographs of PZT samples (5000x) sintered in conventional furnace at 1100 °C for 4 h: (a) Pure PZT, (b) PZT + 3 mol% Ba<sup>2+</sup>, (c) PZT + 5 mol% Ba<sup>2+</sup>, (d) PZT + 7 mol% Ba<sup>2+</sup>.]

Tabela III - Caracterização elétrica para pastilhas de PZT dopado com bário sinterizadas a 1100 °C por 4 h.

[Table III - Electrical characterization of pure and barium-doped PZT sintered at 1100 °C for 4 h.]

AMOSTRAS	$\Xi(\text{g/cm}^3)$	$T_c$ (°C)	$f$	$K_p$	$d_{33}$ ( $\mu\text{C/N}$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C/cm}^2$ )	$E_c$ (KV/cm)
PZT Puro	7,5	360	10000	0,44	285	12,8	26,0
PZT +3 mol% em Ba <sup>2+</sup>	7,5	388	6052	0,37	230	11,6	25,1
PZT+5 mol% em Ba <sup>2+</sup>	7,5	390	5760	0,41	247	11,2	30,4
PZT +7 mol% em Ba <sup>2+</sup>	7,7	353	4423	0,45	260	11,5	31,5

aumento na repulsão entre os cátions (Ba<sup>2+</sup> e Zr<sup>4+</sup>/Ti<sup>4+</sup>) gerando um maior coeficiente piezoelétrico,  $d_{33}$ , no entanto, a dopagem com bário não afeta os valores de  $K_p$ .

## CONCLUSÕES

A adição de bário causou um alargamento na largura dos picos de difração de raios X, indicando mudança na razão entre as fases tetragonal/romboédrica, devido à decomposição do PbZrO<sub>3</sub> com formação de ZrO<sub>2</sub>, e da formação de BT gerando aumento da fase tetragonal.

A adição de bário afetou a taxa de máxima retração linear, a densidade, o tamanho médio de grãos e o campo coercitivo.

O uso de bário como dopante reduz a constante dielétrica e não altera significativamente os valores dos coeficientes piezoelétricos,  $d_{33}$  e  $K_p$ .

## REFERÊNCIAS

- [1] F. J. Shackelford, Introduction to Materials Science for Engineers, 3<sup>rd</sup> Ed., Macmillan, Oxford (1992).
- [2] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, Phys. Rev. B **61**, 13 (2000) 8687.
- [3] E. R. Leite, M. Cerqueira, L. A. Perazolli, E. Longo, J.A. Varela, J. Am. Ceram. Soc. **79**, 6 (1996) 1563.
- [4] M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth

- titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor”, U.S. 3,330,697 (1967).
- [5] B. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Academic Press, London (1971) p. 317.
- [6] H. Jaffe, Piezoelectric transducer materials, Proc. IEEE, **53**, 10 (1965) 1372.
- [7] R. S. Nasar, M. Cerqueira, E. Longo, E. R. Leite, J. A. Varela, A. Beltran, J. M. Andres, J. Mater. Sci. **34**, 15 (1999) 3659.
- [8] Y. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. **20**, (1981) 183.
- [9] S. S. Chiang, M. Nishioka, R. M. Fulrath, J. A. Pask, Am. Ceram. Soc. Bull. **60**, 4 (1981) 484.  
(*Rec. 14/05/03, Ac. 20/06/03*).