

**CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DO PZT EM COMPOSIÇÕES PRÓXIMAS AO  
CONTORNO DE FASE MORFOTRÓPICA**

**Maria Virginia Gelfuso e José Antonio Eiras**

**Universidade Federal de São Carlos**

**Depto. de Física -**

**Tel. : ( 0162 ) 726835**

**13.560 - São Carlos - SP**

**ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN PZT COMPOSITIONS NEAR THE  
MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY**

**ABSTRACT**

The electrical conductivity  $\sigma$  was measured continuously in solid solutions of  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ( $0.50 \leq x \leq 0.55$ ), between  $200^\circ\text{C}$  and  $550^\circ\text{C}$ . The results are interpreted assuming a mechanism of conduction of p-type semiconductor. Some composition shown a pronounced kink in the  $\ln \sigma$  versus  $T$  curve near  $300^\circ\text{C}$ . The determined activation energy  $E_a$  for the conduction mechanism lies between  $0,90 \text{ eV}$  and  $1,10 \text{ eV}$  for  $T < T_c$  and between  $0,65 \text{ eV}$  and  $0,75 \text{ eV}$  for  $T > T_c$  ( $T_c$  - Curie temperature).

## 1 - INTRODUÇÃO

Soluções sólidas de titanato zirconato de chumbo - PZT têm sido largamente utilizadas em aplicações tecnológicas devido às suas excepcionais propriedades eletromecânicas e alta temperatura de Curie ( $T_c > 300^\circ\text{C}$ ) (1). Apesar de sua larga aplicação poucos trabalhos têm sido dedicados ao estudo de sua condutividade elétrica.

Gerson e Jaffe (2) e Dittler e Fulrath (3) analisaram a influência da substituição de  $\text{Nb}^{5+}$  e  $\text{Sc}^{3+}$  no sítio do  $\text{Ti}^{4+}$  e de  $\text{Sr}^{2+}$  no sítio do  $\text{Pb}^{2+}$ , na condutividade elétrica do PZT. Seus resultados mostram que a energia de ativação  $E_a$ , para um mecanismo de condução do tipo semicondutor p, praticamente não varia com a adição desses dopantes. Seus resultados, entretanto, apresentam uma única energia de ativação entre  $200^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$  (3). Na ref. (3) apresenta-se uma diminuição sistemática da energia de ativação  $E_a$ , obtida por diferentes autores, com o aumento da razão  $\text{Zr/Ti}$  no PZT, para composições próximas ao contorno de fase morfotrópica.

Wrobel e Kus (4) observaram uma variação da energia de ativação em torno da temperatura de Curie, para composições de  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  para  $0.48 \leq x \leq 0.58$ . Porém, nenhuma variação sistemática de  $E_a$  com a composição do PZT foi mencionada pelos autores.

O objetivo deste trabalho foi medir de forma aprimorada a resistividade elétrica dc em função da temperatura, para temperaturas abaixo e acima da temperatura de Curie. Foram estudadas composições próximas ao contorno de fase morfotrópica  $\text{Zr/Ti} = 1$  entre  $200^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ .

## 2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Pós de  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ , nas composições estudadas, foram preparados por reação em estado sólido de misturas dos óxidos  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . Os óxidos foram misturados em um moinho de bolas, em água destilada, e calcinados no ar por 2 hs a  $850^\circ\text{C}$ .

As amostras, na forma de discos, foram sinterizadas sem perda de massa a  $1200^\circ\text{C}$  por 5 hs. Sob essas condições obtém-se um tamanho médio de grão entre  $3-5\mu\text{m}$  (5). Eletrodos de prata foram pintados às faces dos discos para a caracterização elétrica.

Para as medidas de condutividade elétrica dc utilizou-se um medidor de corrente montado em nosso laboratório. As medidas foram realizadas aplicando uma tensão de 1V às amostras, em todo o intervalo de temperaturas estudado. A corrente elétrica

ca foi registrada continuamente em função da temperatura.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas da condutividade elétrica de  $\sigma$  em função da temperatura ( $1000/T(K)$ ) são mostradas nas figuras ( 1a ) - ( 1d ). As figuras foram separadas para evitar a superposição dos resultados . As setas nas curvas  $\sigma$  vs T indicam a temperatura de Curie, obtidas de medidas de constante dielétrica.

Com exceção da amostra PZT 50/50 ( Zr/Ti = 1 ) todas as amostras apresentaram uma variação da inclinação da curva de  $\ln \sigma$  vs  $10^3/T$  entre 300°C e 430°C (fig. ( 1c )). Este comportamento, até o momento não discutido na literatura, está provavelmente associado ao caráter da transição de fase ferroelétrica em amostras de PZT com coexistência de fases ( 6 ). Por essa razão a determinação de  $E_a$  foi realizada fora desse intervalo de temperaturas.

A determinação da energia de ativação  $E_a$  foi realizada assumindo um mecanismo de condução do tipo semicondutor p para todo o intervalo de temperaturas estudado ( 2 , 4 ). Assumindo que  $\sigma$  é descrita pela equação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp ( -E_a/kT ) \quad ( 1 )$$

onde  $\sigma_0$  é uma constante e k é a constante de Boltzmann.

Na tabela 1 são apresentadas as composições estudadas e suas respectivas energias de ativação, obtidas com auxílio da equação ( 1 ), para as regiões abaixo e acima da temperatura de Curie.

Tabela 1 : Composição das amostras de  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  e energia de ativação  $E_a$  para temperaturas  $T < T_c$  e  $T > T_c$  ( $T_c$  - temperatura de Curie).

X -	0,50	0,52	0,53	0,55
$E_a$ ( eV ) - $T < T_c$	1,06	0,93	0,92	1,03
$E_a$ ( eV ) - $T > T_c$	0,72	0,69	0,74	0,75

#### 4 - CONCLUSÕES

Os resultados apresentados na tabela 1 estão de acordo com aqueles da ref. (4) ( 1,0 - 1,1 eV para  $T < T_c$  e 0,8 - 0,9 eV para  $T > T_c$  ) para  $T < T_c$  sendo inferiores, entretanto, para  $T > T_c$ . Assim como Wrobel e Kus (4), ao contrário da ref. (3), não se observou qualquer variação sistemática de  $E_a$  com a composição do PZT.

Novos testes deverão ser realizados para caracterizar o comportamento de  $\sigma$  em torno de  $T_c$ , a influência da transição de fase no mecanismo de condução elétrica e a baixa energia de ativação da fase para-elétrica, quando comparada à da fase ferroelétrica.

**AGRADECIMENTOS:** Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

#### 5 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - Jaffe, B. et al - in " Piezoelectric Ceramics " - Ed. Academic Press - London - New York ( 1971 ).
- 2 - Gerson, R. and Jaffe, H. - " Electrical Conductivity in Lead Titanate Zirconate Ceramics " - J. Phys. Chem. Solids 24 , 979 ( 1963 ).
- 3 - Doh, J. J. and Fulrath, R. M. - " Electrical Conductivity in Lead Zirconate Titanate Ceramics " - J. Am. Cer. Soc. 61 , 448 ( 1978 ).
- 4 - Wrobel, Z. and Kus, C. - " Electric Properties in Solid Solutions of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  Near The Morphotropic Phase Boundary " - Ferroelectrics 22 , 801 ( 1978 ).
- 5 - Gelfuso, M. V. e Eiras, J. A. - " Influência do Tamanho de Grão nas Propriedades Eletromecânicas do PZT " - Anais do 33º Cong. Brasileiro de Cerâmica - Serra Negra - SP ( 1989 ).
- 6 - Kakegawa, K. et al - " A Compositional Fluctuation and Properties of  $Pb(Zr,Ti)O_3$  " Solid State Comm. 24 , 769 ( 1977 ).

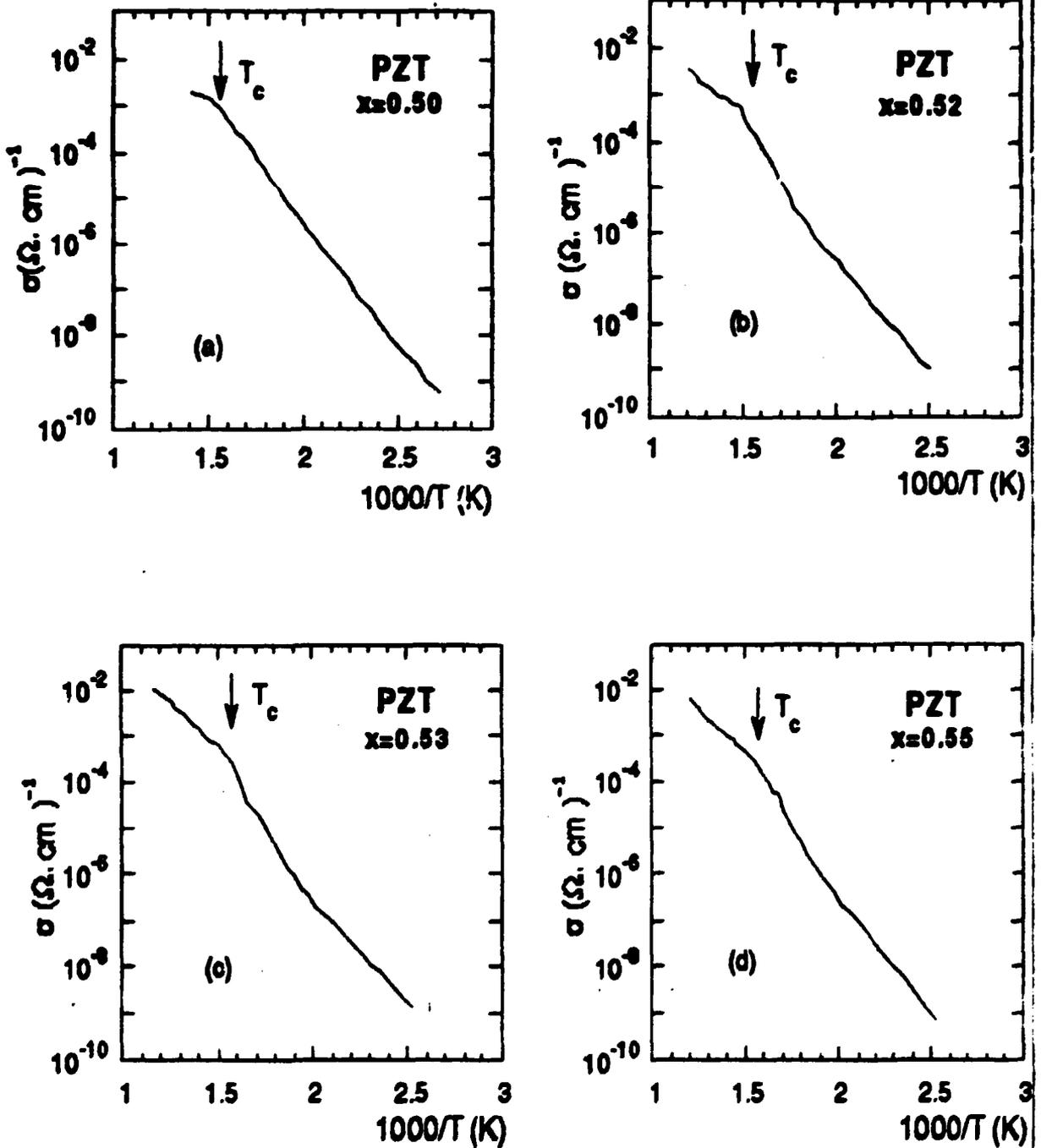


Figura 1. - Condutividade elétrica de  $\sigma$  de amostras de  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  em função da temperatura  $T$ , para um campo elétrico aplicado de 1 kV/m. - ( $T_c$  - temperatura de Curie).

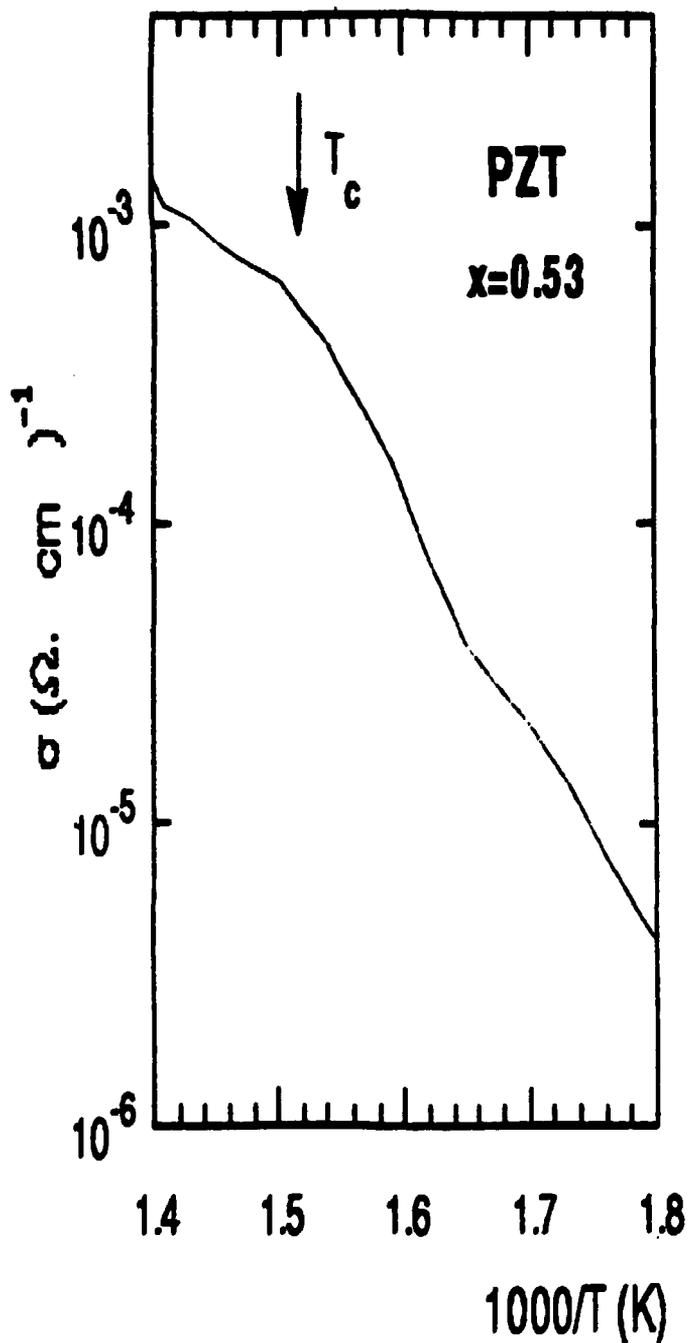


Figura 2. - Condutividade elétrica dc  $\sigma$  do  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  em torno da temperatura de Curie  $T_c$  - ( Campo elétrico aplicado: 1 kV/m )