

**HISTERESE FERRELÉTRICA: FATORES DE ALTERAÇÃO
COM ADIÇÃO DE Nb₂O₅**

Ricardo S. Nasar(*), M.Cerqueira(*), E.Longo(*),
J.A.Varela(**)

(*) Universidade Federal de São Carlos - Depto de Química -
São Carlos-SP - CEP 13560 - Caixa Postal 676

(**) Universidade Estadual Paulista - Inst. Química -
Depto. de Físico-Química - Araraquara-SP -
CEP 14800 - Caixa Postal 174

RESUMO

Um estudo da adição de Nb₂O₅ em PZT Cerâmico, demonstrou alterações nos valores característicos da histerese ferrelétrica. Com dopagens de 0,125%; 0,5%; 1,0% e 1,5% caracterizou-se as amostras com temperaturas de 120°C, em um circuito capacitativo em laboratório.

ABSTRACT

The study of Nb₂O₅ addition to ceramic PZT has shown alterations in the characteristic values with 0,125%; 0,5%; 1,0% and 1,5% in weight Nb₂O₅ have been characterized at 120°C in a capacitor circuit developed at our laboratory.

1. INTRODUÇÃO

No decorrer do desenvolvimento de novos materiais investigações de componentes cerâmicos de utilização em eletrônica tinham especial atenção. Na década de 50 descobriu-se o titanato zirconato de chumbo (PbTiO₃) possuía ferroeletricidade com características transdutoras, mas com pouca resistência mecânica após sinterização. A partir deste fato estudos posteriores com esta mistura base foi desenvolvida, adicionando outros materiais na sua otimização eletro-mecânica.

Os materiais ferrelétricos são dielétricos o qual cada célula unitária induz a mesma orientação dipolar da célula adjacente em relação a um campo elétrico externo aplicado formando estrutura de domínios ferrelétricos. Assim sendo, piezoelétrico é um ferrelétrico cuja centro-simetria da estrutura é desbalanceada.

Com o advento dos materiais eletrônicos ferrelétricos, avanços significativos foram obtidos para as várias aplicações destes compostos. Portanto, dentro do grupo de estudos de transdutores o objetivo proposto é estudar as propriedades elétricas e mecânicas do titanato-zirconato de chumbo (PZT) que possui ótimas propriedades transdutoras (transformação eletro-mecânica), bem como, o titanato-

zirconato de chumbo com adição de Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio). Observa-se que o controle das etapas do processamento destas materiais são de fundamental importância para se obter propriedades ótimas de soluções sólidas 1,0 mol% PbO ; 0,53% mol ZrO_2 , puro ou com adição de nióbia, na presença de sinterização em fase líquida com adição de Bi_2O_3 (óxido de bismuto); Li_2CO_3 (carbonato de lítio); V_2O_5 (pentóxido de vanádio) ou sinterização com fase sólida com ou sem adição de nióbia. Por outro lado, sabe-se que durante a sinterização desses compósitos a alta temperatura ($1200^\circ C$) o óxido de chumbo (PbO) volatiliza-se causando porosidade e baixo coeficiente de acoplamento planar. Desta forma, metodologias de processamento foram simuladas em laboratórios para minimizar esta efeito negativo limitante destes compósitos.

A adição de Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio) melhora as características elétricas do PZT, bem como aumenta a resistência mecânica de componentes PZT (titanato-zirconato de chumbo).

Estudou-se a adição do dopante de nióbio na composição $Pb_{1-y}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})O_{3-y}$, variando a composição de nióbia e PZT, na presença da fase líquida ou não.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Partindo-se de pós com alta pureza, uma mistura estequiométrica convencional foi feita no contorna de fase morfotrópica. Quatro misturas bases com as seguintes porcentagens de dopante, 0.125; 0.5; 1,0 e 1.5%, todas em peso de Nb_2O_5 , foram processadas por igual metodologia. Após a pesagem dos pós, moeu-se as misturas em moinho de bolas durante 20 horas. O pó foi seco e desaglomerado em almofariz e passado em malha 100 ABNT. As calcinações foram em patamar de $850^\circ C$ durante 2,5 horas, sendo o pó resultante desaglomerado e novamente passado em malha. Pastilhas com 1,2g de peso foram prensadas uniaxialmente e isostaticamente e finalmente sinterizadas a uma temperatura fixa de $1150^\circ C$. Dois tipos de sinterizações foram feita, a saber: ao ar e com pó atmosfera PZ + Z, previamente preparado. Após a sinterização as pastilhas foram lixadas rigorosamente a 1mm de espessura e eletrodadas com pasta de prata, estabilizando-se os eletrodos a 450° durante 15 minutos ao forno. Todas as sinterizações ocorreram durante 3 horas, com patamares intermediários a 100° e 220° respectivamente. Medidas de características ferroelétricas nos forneceram a polarização remanescente e o campo coercitivo, através de um circuito construído em laboratório, acoplado a um osciloscópio minipa modelo MO-1220, 20 MHz.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição de óxidos dopantes, causam grandes variações nas propriedades eletromecânicas de PZTs (1). O estudo da influência do Nb_2O_5 em solução sólida PZT, demonstrou que um grande aumento da polarização remanescente ocorre quando a dopagem varia de 0,125% para 0,5% em peso, Figura 1. Aumentando a quantidade de dopante, acima de 0,5% ocorre uma diminuição sistemática da polarização. Esses resultados estão em concordância com Peter Levett (2), que estudou a polarização remanescente, P_r , na região de contorno de fase morfotrópica, concluindo que ocorre um aumento substancial da polarização quando do aumento da razão estequiométrica de 0,52/0,48 para 0,53/0,47, bem como, uma diminuição do mesmo fator com acréscimo da porcentagem de Nb_2O_5 no material. Robert Gerson (3), estudou a influência de substituições tri e pentavalentes em PZT, concluindo que o movimento das paredes dos domínios ferrelétricos são os responsáveis pelo envelhecimento, diminuindo as características dielétricas desses materiais. A tensão mecânica causada pelo alto grau de alongamento dos domínios ferrelétricos levam a degradação e envelhecimentos dessas cerâmicas. Plessner (4), estudou a formação de armadilhas causadas por vacâncias na estrutura PZT, concluindo que essas armadilhas levam a uma maior mobilidade da cerâmica dopada, diminuindo assim a tensão localizada, forçada pelas regiões de domínios ferrelétricos, melhorando a polarização remanescente e diminuindo a constante dielétrica na direção da polarização.

Segundo Atkin et al (5) a introdução de Nb_2O_5 na estrutura PZT, leva a criação de vacâncias em sítios A^{+2} . A proporção de vacâncias criadas é de 1 vacância de Pb^{+2} para 2 Nb^{+5} , ocupando, sítio B^{+4} . Adicionais quantidades desses dopantes em solução causariam uma perda de massa indesejável, haja visto que, baixa densidade é fator limitante das propriedades desses materiais, levando a degradação geral eletro-mecânica. Considerações do comportamento de histerese levam a crer que os menores valores de polarização abaixo e acima de 0,5% de Nb_2O_5 , tem mecanismos diferentes de causa. Até 0,5% a criação de vacâncias ajuda a densificação com diminuição do crescimento de grãos, devido a maior difusão iônica ocorrida durante a sinterização. Já acima desse ponto a perda de massa causada pelas vacâncias não compensa a diminuição do tamanho de grãos, promovendo baixa densidade. A Figura 2, mostra histereses com 0,5% e 1,5% de Nb_2O_5 sinterizadas em condições diferentes, mostrando baixa polarização com maiores quantidades de dopante.

4. CONCLUSÕES

Os PZT com baixas densidades influem negativamente nas propriedades elétricas e mecânicas. Por outro lado, as vacâncias promovidas pela adição de Nb_2O_5 na concentração limite 0,5% em peso promovem a densificação do material. Assim sendo, existe um movimento das paredes dos contornos de domínios que aumentam com a introdução do Nb_2O_5 na estrutura, diminuindo a tensão localizada, melhorando as propriedades do material.

AGRADECIMENTOS: CBMM, FAPESP.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Takahashi, M. - "Space Chacer Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Addition of Impurities". Jap. J. Appl. Phys., 9(10), 1236-46, 1970.
2. Levett, P.D. - "Factors Affecting lead Zirconate-Lead Titanate Ceramics". Ceram. Bull., 42(6), 348-53, 1963.
3. Gerson, R. - "Variation in Ferroelectric of Lead Zirconate Titanate Ceramics Due to Minor Chemical Modifications". J. Appl. Phys. 31(1), 188-94, 1966.
4. Plessner, K.W. - Proc. Phys. Soc. (London) B69, 1261, 1956.
5. Atkin, R.B.; Holman, R.L.; Fulrath, R.M. - "Substitution of Bi and Nb Ions in Lead Zirconate-Titanate. J. Am. Ceram. Soc., 54(2), 113-15 (1971).

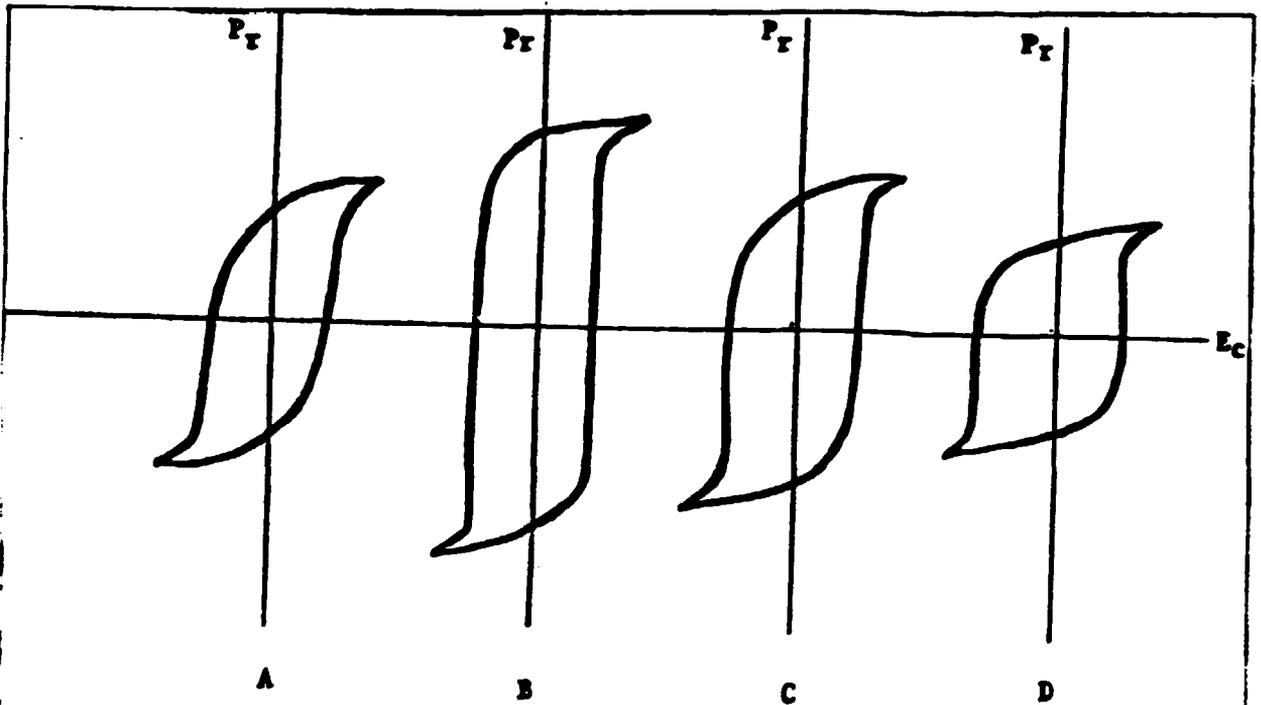


Figura 1. Histerese ferreletrica de PZT-niobio. A: 1/8; B: 1/2; C: 1,0; D: 1;5, Porcentagem em peso de Ox. de Niobio.

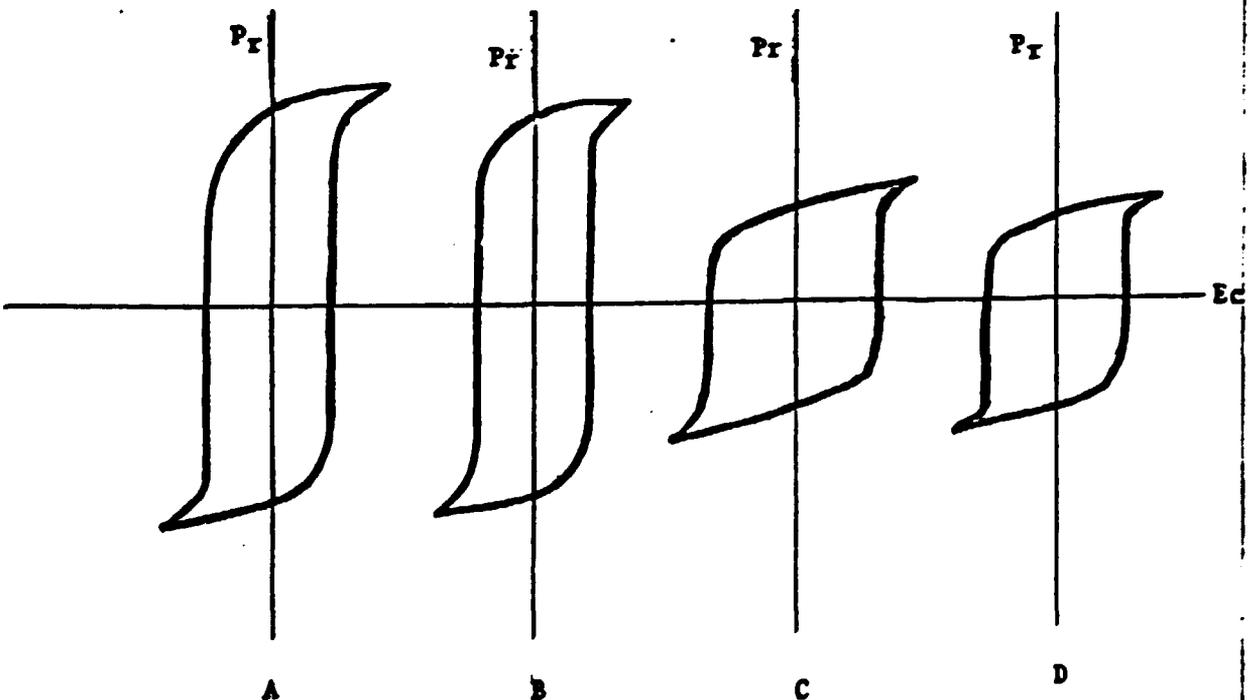
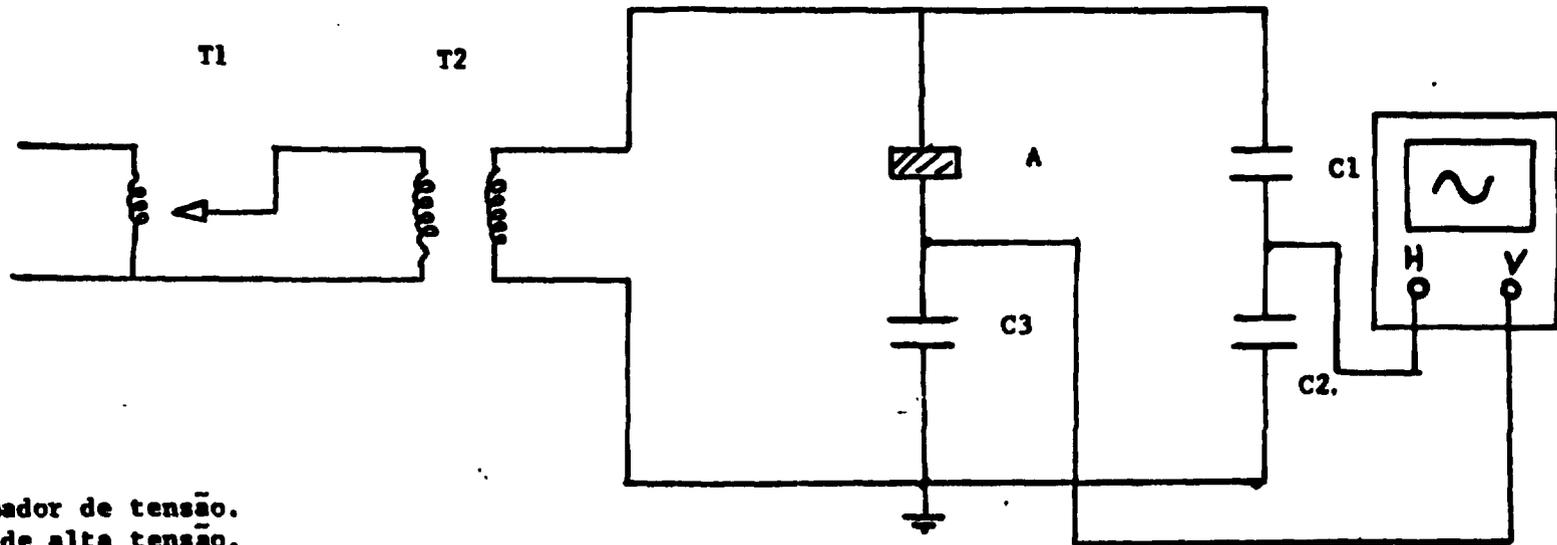


Figura 2. Histerese ferreletrica de PZT-niobio. A: 0,5 atmosfera ao ar; B: 0,5, atmosfera de n PZ + Z; C: 1,5, atmosfera ao ar; D: 1,5, atmosfera de po PZ+Z, porcentagens em peso de Ox. de Niobio.

da fonte de
corrente
alternada
220V-60Hz



T1- Auto transformador de tensão.

T2- Transformador de alta tensão.

T3- Amostra.

C1- C2- Formam o divisor de tensão.

C3- Fornece a carga da amostra.

Figura 3 - Circuito de Histerese Ferrimagnética