UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"Cerâmicas de Titanato de Chumbo
(PbTiO_3) Dopadas com La, Sr, Nb e Mn:
Preparação e Caracterização"

Ducinei Garcia

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Carlos,
USP, para obtenção do título de Mes-
tre em Física Aplicada.

Orientador: Prof.Dr.José Antônio Eiras

OL
USP / IFQC / 891

0-2-00023

São Carlos - São Paulo
1989

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - #QSC
FÍSICA

Aos que amo, Antônio, Natália,
Cláudio, Neto e "gatinha".

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
Ducinei Garcia APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 23 DE junho DE 1989.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. José Antonio Eiras Orientador

Dr. José Pedro Andreeta

Dr. José Alberto Rodrigues Jordão

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. José Antônio Eiras pela orientação, incentivo e apoio ao longo deste trabalho.

Aos professores e técnicos do DEMA – UFSCar pelo apoio e pela permissão de utilização da infra-estrutura de seus laboratórios.

À Dra. Yvonne Mascarenhas pela permissão de utilização dos serviços do Laboratório de Difração de raios-X.

Ao Sr. Jesus pela amizade e valiosa ajuda na implantação do laboratório.

Aos técnicos do DF-UFSCar pela amizade e apoio nas montagens experimentais.

Ao Carlão pelo apoio e auxílio no cálculo dos parâmetros estruturais.

Ao Augusto pelos difratogramas de pó e desenhos.

Aos colegas de laboratório: Bruno, Cristiane, Virgínia, Luís Jacaré e Lili pela amizade, apoio e incentivo.

Ao Neto pela datilografia desta dissertação.

Aos professores, colegas, secretárias, bibliotecárias e demais funcionários do DFCM-IFQSC-USP e DF-UFSCar que contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Neto, em especial, pelo amor, incentivo e paciência.

Ao CNPQ, CAPES e FAPESP pela bolsa e apoio financeiro.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - INTRODUÇÃO TEÓRICA	3
1. - Dielétricos	3
1.1 - Campos Elétricos em Meios Dielétricos	3
1.2 - Polarizabilidade	4
1.3 - Permissividade Elétrica	6
1.3.1 - Dependência com a Frequência	6
1.3.2 - Influência da Condutividade Elétrica dc	8
1.3.3 - Fator de Dissipação - Dependência com a Temperatura	11
2. - Ferroeletricidade	13
2.1 - Ferroelétricos	13
2.2 - Transição de Fase Ferroelétrica	14
3. - Efeito Piezoelétrico	17
3.1 - Equações de Estado	17
3.2 - Fator de Acoplamento Eletromecânico	18
CAPÍTULO III - CERÂMICAS PIEZOELÉTRICAS	19
1. - Ferroeletricidade e Efeito Piezoelétrico em Cerâmicas	19
2. - Simetria em Cerâmicas Polarizadas	20
3. - Cerâmicas Ferroelétricas do Tipo ABO_3	21
3.1 - A Estrutura Perovskita	21
3.2 - Titanato de Chumbo - $PbTiO_3$	22
4. - Processos de Condução em Cerâmicas Ferroelétricas	23
5. - Preparação de Cerâmicas Piezoelétricas	25
CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL	28
1. - Preparação de Pós	28
2. - Preparação das Amostras	29

2.1	– Compactação	29
2.2	– Sinterização	29
2.3	– Polimento	30
3.	– Densidade	31
4.	– Caracterização Estrutural	32
5.	– Caracterização Dielétrica	32
5.1	– Eletrodos	32
5.2	– Determinação da Constante Dielétrica, do Fator de Dissipação e da Resistividade Elétrica dc	33
5.3	– Determinação da Temperatura de Curie (T_c)	34
6.	– Caracterização Piezoelétrica	35
6.1	– Polarização	35
6.2	– Método da Ressonância	35
CAPÍTULO V – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS		37
1.	– Propriedades Estruturais	37
1.1	– Fases Cristalinas	37
1.2	– Parâmetros de Rede	37
1.3	– Densidade ρ_x	42
2.	– Sinterização	43
2.1	– Estabilização	43
2.2	– Perda de Massa	43
2.3	– Densidade	44
3.	– Propriedades Dielétricas	47
3.1	– Resistividade Elétrica dc	47
3.2	– Constante Dielétrica e Fator de Dissipação	50
3.3	– Temperatura de Curie	52
4.	– Propriedades Piezoelétricas	54
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES		58
BIBLIOGRAFIA		60
TABELAS		63
FIGURAS		66

RESUMO

Cerâmicas de PbTiO_3 (PT), dopadas com Sr, La e Nb em diversas concentrações, foram preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos. Em cada caso, também adicionamos 1% em mol de Mn. Devido à alta pressão de vapor do óxido de chumbo nessas composições, as sinterizações ocorreram em atmosfera saturada de PbO .

Os parâmetros estruturais do material foram obtidos pela técnica de difração de raios-X, após a calcinação a 800°C , e também após a sinterização a 1200°C . O fator de tetragonalidade c/a diminui com o aumento da concentração do dopante para todas as composições estudadas. A redução da distorção tetragonal possibilitou a obtenção de cerâmicas de PT densas e livres de trincas.

Propriedades dielétricas e piezoelétricas foram medidas e analisadas em função da concentração e do tipo de aditivo. Nós tentamos explicar os resultados observados através da análise das possíveis posições substitucionais de cada aditivo. Usamos também conceitos básicos de relaxação dielétrica e de processos de condução elétrica dc.

Algumas das composições estudadas apresentam grande potencial para aplicações tecnológicas do PbTiO_3 em dispositivos piezoelétricos, principalmente a altas temperaturas e a altas frequências.

ABSTRACT

Ceramics of PbTiO_3 (PT), doped with various amounts of Sr, La and Nb, were prepared by the usual method of mixed oxides. In each case, we have also added 1 mol% of Mn. Due to the high vapour pressure of the lead oxide in these compositions, the sintering occurred in a PbO -rich atmosphere.

The structural parameters of the samples were obtained through X-ray diffraction technique, after calcination at 800°C , and also after sintering at 1200°C . The crystal tetragonality factor c/a decreases with the increase of the doping for all studied compositions. The reduction of the tetragonal distortion allowed the obtaining denses and crack-free PT specimens.

Dielectric and piezoelectric properties were measured and analysed as a function of doping concentration and type. We tried to explain the observed results through the study of possible substitutional positions of each additive. We have used basic concepts of dielectric relaxation and dc electrical conduction process.

Some of the studied compositions have shown large possibilities of technological applications of PbTiO_3 in piezoelectric dispositives, mainly at high temperature and high frequency.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

A motivação deste trabalho foi a preparação e caracterização de cerâmicas de titanato de chumbo (PbTiO_3 – PT) como, também, a análise de seu potencial como material piezoelétrico. Associada a essa motivação, contudo, está a própria implantação do Laboratório de Cerâmicas Piezoelétricas no Departamento de Física da UFSCar, onde toda a parte experimental foi realizada, com exceção da difratometria de raios-X.

Nesse laboratório alguns trabalhos dedicam-se à preparação e caracterização de cerâmicas de titanato zirconato de chumbo ($\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ – PZT), largamente utilizadas em dispositivos piezoelétricos⁽¹⁾. Porém, o óxido de zircônio de alta pureza ainda não é produzido em grande escala no mercado nacional. Assim, a preparação de cerâmicas à base de titanato de chumbo tornou-se muito atraente, pois utiliza matéria-prima nacional, dispensa o uso do ZrO_2 , e as potencialidades deste material ainda foram muito pouco exploradas.

Na década de 50, quando o titanato de chumbo (PbTiO_3 -PT) foi reconhecido como um material ferroelétrico com estrutura análoga a do BaTiO_3 ^(2,3), poucos esforços foram dedicados a este material na intenção de aprimorar suas propriedades dielétricas e piezoelétricas. O interesse foi barrado, principalmente, pela dificuldade de se produzir cerâmicas densas e livres de trincas, geradas pelos seguintes fatores :

- O titanato de chumbo tende a cristalizar-se em pequenos cristais⁽¹⁾.
- O óxido de chumbo no PT volatiliza acima de 1000°C ⁽⁴⁾, temperatura inferior à comumente utilizada na sinterização dessas cerâmicas.
- A alta deformação do PT, criada durante a transição de fase cúbico-tetragonal no resfriamento, provoca rupturas no cristal. Esta deformação, acompanhada de uma grande expansão térmica anisotrópica, resulta em cerâmicas porosas e frágeis⁽¹⁾.

Atualmente, sabe-se que é possível obter cerâmicas de PT densas e resistentes através da adição de impurezas ou pela formação de soluções sólidas⁽⁵⁻⁸⁾. Os resultados obtidos apontam o PT como um material promissor a ser utilizado em dispositivos piezoelétricos, devido ao seu alto ponto de Curie ($T_c \simeq 490^\circ\text{C}$), baixa constante dielétrica ($\epsilon'/\epsilon_0 \simeq 200$) e alta anisotropia eletromecânica ($k_t/k_p > 1$), quando comparado ao BaTiO_3

e a outras cerâmicas piezoelétricas^(7,8).

Neste trabalho, preparamos cerâmicas de titanato de chumbo dopadas com elementos de diferentes valências (Sr, La, Nb e Mn) através do processamento cerâmico convencional: mistura de óxidos, prensagem a frio e sinterização. A escolha dos aditivos baseou-se nas seguintes observações : (a) a adição de La^{+3} estabiliza o titanato de chumbo e permite a polarização com sucesso para produzir o efeito piezoelétrico⁽¹⁾; (b) o Nb^{+5} e o Sr^{+2} reduzem o fator de tetragonalidade c/a do PT, auxiliando a obtenção de cerâmicas sem trincas^(5,6,8,9); e (c) cerâmicas de PT apresentam interessantes propriedades eletromecânicas quando dopadas com manganês em pequenas proporções^(10,11).

Nosso objetivo foi analisar a influência de cada dopante nas propriedades estruturais, dielétricas e piezoelétricas de cerâmicas de PT, a fim de obter um material denso e com características apropriadas para as aplicações tecnológicas como elemento piezoelétrico. Para isto, tentamos esclarecer certos comportamentos segundo suposições de incorporação dos aditivos e sob conceitos básicos de relaxação dielétrica e condutividade elétrica dc.

No Capítulo II, expomos alguns tópicos sobre a teoria de dielétricos, ferroeletricidade e efeito piezoelétrico, que serão úteis para a análise dos nossos resultados. No Capítulo III, apresentamos a relação entre ferroeletricidade e efeito piezoelétrico em cerâmicas; a estrutura ABO_3 e suas cerâmicas ferroelétricas mais representativas, das quais o PT faz parte; e os processos de condução eletrônica nestes materiais. Ainda nesse capítulo, fazemos um resumo do procedimento convencional para a preparação de cerâmicas piezoelétricas. No Capítulo IV, detalhamos os materiais e métodos utilizados na obtenção e caracterização das cerâmicas a base de titanato de chumbo. No Capítulo V, apresentamos os resultados obtidos nas medidas das propriedades estruturais, dielétricas e piezoelétricas dessas cerâmicas, e sugerimos alguns mecanismos que podem ser os responsáveis pelas tendências observadas. Neste capítulo, nossos resultados também são comparados com os de outros autores. Finalmente, no Capítulo VI, fazemos um sumário de nossas observações apresentando algumas conclusões e propostas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II – INTRODUÇÃO TEÓRICA

Estudos de propriedades dielétricas em materiais policristalinos são recentes. Neste capítulo, apresentamos tópicos da teoria geral de dielétricos, enfatizando o efeito da condutividade dc, que serão úteis para a análise dos resultados experimentais apresentados no Cap. V. Alguns aspectos da fenomenologia da ferroeletricidade e os conceitos básicos do efeito piezoelétrico também são expostos neste capítulo.

1 – Dielétricos

1.1 – Campos Elétricos em Meios Dielétricos

Dielétricos polarizam-se quando colocados na presença de um campo elétrico externo E_a ⁽¹²⁾. O campo elétrico E no interior de um dielétrico só poderá ser determinado se sua polarização P for levada em consideração. O estado de um dielétrico é representado, em geral, pelos vetores E , P e também pelo vetor D , que é comumente conhecido como deslocamento elétrico ou densidade de fluxo elétrico. Os vetores D , P e E em meios dielétricos são relacionados pelas seguintes expressões^(12,13):

$$P = \chi E \quad (2.1.a)$$

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (2.1.b)$$

$$D = \epsilon E \quad (2.1.c)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 + \chi \quad (2.1.d)$$

onde χ é a susceptibilidade dielétrica, ϵ é a permissividade elétrica do meio e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo. As quantidades ϵ e χ são tensores de segunda ordem e podem ser obtidas por métodos experimentais⁽¹⁴⁾.

1.2 – Polarizabilidade

Quando consideramos a polarização dos átomos e moléculas (microprocessos), nós precisamos empregar o conceito de campo elétrico local ou efetivo. Isto porque, numa visão macroscópica, a intensidade de campo em um dielétrico é compreendida como sendo a intensidade de um campo médio E que ignora a estrutura atômica do dielétrico. Desta forma, o momento de dipolo médio p , de uma dada região, é proporcional ao campo efetivo E_{loc} ⁽¹²⁾:

$$p = \alpha E_{loc} \quad (2.2)$$

onde o termo de proporcionalidade α , ou polarizabilidade, é uma medida do momento de dipolo médio por unidade de intensidade de campo efetivo. A polarização total P é a soma dos momentos de dipolo médio por unidade de volume ($P = Np/V$).

Modelos de campo efetivo E_{loc} , como os de Lorentz ^(12,15) e Onsager ^(15,16), permitem relacionar grandezas microscópicas como a polarizabilidade α à quantidades macroscópicas mensuráveis como a susceptibilidade dielétrica χ e a permissividade ϵ (eqs. 2.1 e 2.2). Como exemplo, para essas relações nós temos a equação de Clausius–Mossotti ⁽¹⁶⁾:

$$\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_0} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad (2.3)$$

que aplica-se bem a substâncias não polares.

A polarizabilidade total α de um dielétrico pode ser escrita como a soma de vários mecanismos de polarização, representados na fig. 1, dada por ^(17,18):

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad (2.4)$$

onde α_e é a polarizabilidade eletrônica, α_i a iônica, α_d a dipolar e α_s a de cargas espaciais.

Fig. 1: Representação esquemática dos diferentes mecanismos de polarização⁽¹⁷⁾.

Idealmente, a resposta destes mecanismos em um processo dinâmico, como por ex. em campo elétrico senoidal, é instantânea. Mas, em um dielétrico real, cada processo de polarização apresenta uma inércia, um *tempo de relaxação*, para responder às mudanças do campo elétrico. Assim, há uma dependência da polarizabilidade com a frequência do campo aplicado^(17,18) (fig. 2). Consequentemente, essa dependência pode ser observada na grandeza macroscópica ϵ , analisando, por exemplo, a eq. (2.3). A dependência dos processos de relaxação dielétrica com a frequência e temperatura são discutidos na próxima seção.

Fig. 2: Dependência com a frequência das diferentes contribuições para a polarizabilidade (esquematizada)⁽¹⁸⁾.

1.3 – Permissividade Elétrica

1.3.1 – Dependência com a Frequência

Em um campo elétrico alternado, o tempo de resposta requerido pela polarização de um meio com constante dielétrica ϵ resulta em um retardamento, em relação ao campo, da fase da densidade de corrente de deslocamento j ⁽¹³⁾ (Fig. 3). Se o campo é dado por $E = E_0 e^{i\omega t}$ e se utilizarmos a notação complexa para a constante dielétrica, tal que $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, é fácil mostrar que em um dielétrico ideal vale a relação⁽¹³⁾:

$$j = (\omega\epsilon'' + i\omega\epsilon') E \quad (2.5)$$

O termo com ϵ' na eq.(2.5) é a densidade de corrente reativa j_r , com fase de 90° em

relação a E , enquanto que o termo com ϵ'' é equivalente a uma densidade de corrente ativa j_a em fase com o campo E . Ou seja, o dielétrico dissipa energia em um circuito ac, mesmo que não ocorra uma migração de portadores de carga (corrente de condução). A razão entre as duas densidades de corrente é conhecida como fator de dissipação FD e é dada pela tangente do ângulo de atraso δ (fig. 3):

$$\tan \delta = \frac{j_a}{j_r} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.7)$$

A dependência da densidade de corrente total j (eq. (2.4)), de um dielétrico com o tempo, pode ser representada, em geral, por⁽¹³⁾

$$j = g e^{-(t-t_0)/\tau} E \quad (2.8)$$

onde g é uma constante de proporcionalidade e τ é o tempo de relaxação de um

Fig. 3: Diagrama de vetores das densidades de corrente ativa j_a e reativa j_r e do campo elétrico em um dielétrico⁽¹³⁾.

determinado processo de polarização¹.

Um aumento ΔE do campo, em um momento t , produz um aumento na densidade de corrente. Representando a densidade de corrente devido a todas as mudanças do campo, começando em $t = -\infty$ até o momento t , pela integral :

$$j = g \int_{-\infty}^t \frac{dE}{dt'} e^{-(t-t')/\tau} dt' \quad (2.9)$$

e integrando com $E = E_0 e^{i\omega t}$, nós obtemos a expressão

$$j = \left(\frac{\omega^2 \tau^2 g}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega \tau g}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) E \quad (2.10)$$

Das eqs. (2.5) e (2.10) encontramos que

$$\epsilon'' = \frac{\omega \tau^2 g}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.11.a)$$

$$\epsilon' = \frac{\tau g}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.11.b)$$

1.3.2 – Influência da Condutividade Elétrica dc

Um material dielétrico ideal é o que não tem cargas livres e, conseqüentemente, não apresenta corrente de condução. Porém, os dielétricos reais apresentam condutividade elétrica dc que contribui para as perdas dielétricas. É importante salientar que esta corrente redistribui o campo. Em tais casos, a corrente de condução não apenas possui uma componente ativa ôhmica, mas também uma componente reativa (capacitiva)⁽¹³⁾.

¹Por simplicidade trabalhamos com um único processo de polarização. A densidade de corrente de um dielétrico real pode ser uma soma de todos os processos, descritos na seção (II.1.2), com seus respectivos tempos de relaxação.

A nova componente capacitiva da permissividade ϵ' , devida a todas as densidades de corrente reativas, incluindo a contribuição da condutividade elétrica dc, é dada pela expressão⁽¹³⁾:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\tau g}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.12)$$

onde ϵ_{∞} é a permissividade devida aos processos de polarização a altas frequências ($\omega\tau \gg 1$). Quando $\omega\tau \ll 1$, temos a permissividade elétrica estática:

$$\epsilon_s = \epsilon_{\infty} + \tau g \quad (2.13)$$

A fig. 4 representa a dependência da permissividade elétrica total ϵ' com a frequência.

A nova componente ativa da permissividade, ϵ'' , é a soma da componente ativa dada pela eq. (2.11.a) mais a contribuição da corrente de condução⁽¹³⁾:

$$\epsilon'' = \frac{\sigma_{res}}{\omega} + \frac{\omega \tau^2 g}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.14)$$

Fig. 4: Permissividade elétrica (componente reativa) em função da frequência⁽¹³⁾.

onde σ_{res} é a condutividade elétrica associada à densidade de corrente residual, devida apenas ao movimento de cargas livres. Substituindo as eqs. (2.12) e (2.14) na eq. (2.7) e, usando a relação da eq. (2.13), temos:

$$\tan \delta = \frac{\sigma_{\text{res}} (1 + \omega^2 \tau^2) / \omega \epsilon_{\infty} + \omega \tau (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) / \epsilon_{\infty}}{1 + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) / \epsilon_{\infty} + \omega^2 \tau^2} \quad (2.15)$$

Podemos usar dois casos limites para analisar a expressão acima. No primeiro caso, consideramos que o dielétrico possui uma alta condutividade ($\sigma_{\text{res}} / \omega \gg 1$ para a faixa de frequência considerada) e que o processo de relaxação considerado é fraco ($(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) / \epsilon_{\infty} \ll 1$). Assim, a eq. (2.15) torna-se

$$\tan \delta = \frac{\sigma_{\text{res}}}{\omega \epsilon_{\infty}} \quad (2.16)$$

que é o fator de dissipação devido apenas ao processo de condução.

No segundo caso, consideramos a condição de que $\sigma_{\text{res}} / \omega \ll 1$ (baixa condutividade ou frequências muito altas) e que $(\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) / \epsilon_{\infty} > 1$ (o processo de relaxação é forte e o tempo de relaxação é grande). Desta forma, a eq. (2.15) pode ser escrita como

$$\tan \delta = \frac{\omega \tau (\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{\epsilon_s + \epsilon_{\infty} \omega^2 \tau^2} \quad (2.17)$$

De acordo com a eq. (2.17), em alguma frequência ω_m existe um máximo de $\tan \delta$. Deferenciando a eq. (2.17) com respeito a ω , encontramos o valor de ω_m tal que:

$$\omega_m = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_{\infty}}} \quad (2.18)$$

Em um dielétrico real, nós podemos encontrar ambos os casos como, também, casos intermediários. A fig. 5 mostra o comportamento de $\tan \delta$ com a frequência para dielétricos com diferentes condutividades ôhmicas. A curva 1 representa o dielétrico com a menor

condutividade e a curva 5 o de maior, com $\tan\delta$ variando com o inverso de ω (eq. (2.16)).

1.3.3 – Fator de Dissipação: Dependência com a Temperatura

A análise da dependência do fator de dissipação dielétrica, ou $\tan\delta$, com a temperatura é complexa. Contudo, o comportamento com a temperatura em casos limites, como na análise da dependência com a frequência descrita na seção anterior, resulta em algumas conclusões físicas interessantes⁽¹³⁾.

Quando a condutividade dc é baixa, $\tan\delta$ depende da temperatura da mesma forma que o tempo de relaxação τ (eq. (2.17)). Este tempo de relaxação decresce com o aumento de temperatura. A uma frequência fixa ω , existe uma temperatura T_m em que τ satisfará a eq. (2.17), correspondendo a uma $\tan\delta_{\max}$. Como

$$\tau_m = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}} \quad (2.19)$$

o máximo de $\tan\delta$ ocorre à temperaturas maiores quando a frequência aumenta.

Fig. 5: Dependência com a frequência da $\tan\delta$ para dielétricos com diferentes condutividades ôhmicas (dc). A condutividade aumenta monotonicamente da curva 1 para a curva 5⁽¹³⁾.

Se o processo de relaxação é fraco, $\tan\delta$ é dada pela eq. (2.16) e, supondo que $\sigma_{\text{res}} = A \exp(-B/T)$ (ver seção (III.4)), temos :

$$\tan\delta = \frac{A e^{-B/T}}{\omega \epsilon_{\infty}} \quad (2.20)$$

onde A e B são constantes. Neste caso, ambas, $\tan\delta$ e σ_{res} , aumentam exponencialmente com a temperatura.

Em geral, quando um dielétrico apresenta condutividade dc e perdas de relaxação, a dependência de $\tan\delta$ com a temperatura é a esquematizada na fig. 6. A curva 1 representa um dielétrico com alta condutividade, a curva 2 um dielétrico com baixa condutividade e a do meio o caso intermediário.

Fig. 6: Fator de dissipação ($\tan\delta$) como função da temperatura.

A curva um representa o dielétrico com maior condutividade dc⁽¹³⁾.

2 – Ferroeletricidade

2.1 – Ferroelétricos

Os dielétricos podem ser divididos em duas classes, polares e não polares, de acordo com a capacidade deles possuírem ou não dipolos elétricos permanentes resultantes, por ex., do deslocamento de um íon da cela unitária, desbalanceando o centro de cargas. Por sua vez, investigações experimentais demonstraram que os dielétricos polares podem ser divididos entre dielétricos lineares e não-lineares, de acordo com sua dependência funcional com o campo elétrico aplicado⁽¹³⁾.

O mais importante dos dielétricos não-lineares é o cristal ferroelétrico, que pode exibir, em um limitado intervalo de temperatura, uma polarização espontânea P_s mesmo na ausência de um campo elétrico externo. Um cristal ferroelétrico divide-se em regiões polarizadas espontaneamente conhecidas como domínios. Todas as celas unitárias dentro de um domínio ferroelétrico são orientadas identicamente. Consequentemente, cada domínio possui uma polarização espontânea macroscópica. As direções das polarizações espontâneas de domínios vizinhos formam ângulos definidos entre si. Em um material ferroelétrico policristalino a polarização média é nula.

Fig. 7: Histerese típica de um material ferroelétrico

(P – polarização, E – campo elétrico)⁽¹⁹⁾.

O comportamento típico da polarização com o campo elétrico alternado em um material ferroelétrico está representado na fig. 7. Os parâmetros que descrevem a curva da histerese de P vs. E são⁽¹⁹⁾:

— A polarização espontânea P_s , que existe em $E=0$. Quando a temperatura cai, P_s normalmente aumenta rápido na passagem do ponto de Curie (temperatura de transição ferroelétrica, discutida na próxima seção) e alcança um valor de saturação a baixas temperaturas.

— O campo coercitivo E_c , necessário para inverter o sentido da polarização. E_c depende da temperatura, da frequência e da forma de onda da voltagem aplicada.

— A inclinação da curva de histerese. Ela é igual a susceptibilidade elétrica $\chi = \epsilon - \epsilon_0$, obtida da medida de polarização e aplicando o campo elétrico ao longo do eixo ferroelétrico.

Os materiais ferroelétricos com as características mais representativas⁽¹⁷⁾ são o sal de Rochelle, o tartarato de sódio e potássio tetrahidratado, reconhecido como ferroelétrico por Valasek em 1921; o dihidrogênio arsenato e o dihidrogênio fosfato de potássio por Bush e Scherrer em 1935; e o titanato de bário com propriedades dielétricas incomuns, descoberto por Wainer e Salomon em 1942 – 1943.

2.2 – Transição de Fase Ferroelétrica

A estrutura de muitos cristais muda com a temperatura, isto é, eles passam por uma transição de fase⁽¹³⁾.

As transições de fase são devidas às mudanças no equilíbrio de forças das partículas no cristal. Esta mudança pode resultar em novas propriedades. As transições que produzem ou alteram a polarização espontânea P_s são conhecidas como transições de fase ferroelétricas.

O grande interesse das transições de fase ferroelétricas reside nas transições que acompanham a mudança de simetria do cristal². O caso mais simples é o do aparecimento da polarização espontânea P_s (transição de uma fase paraelétrica, $P_s=0$, para uma fase

²A tendência geral das transições de fase é de reduzir a simetria do cristal quando a temperatura é reduzida. Esta propriedade é observada na maioria dos ferroelétricos.

ferroelétrica). A temperatura crítica na qual um cristal torna-se ferroelétrico é chamada de temperatura ou ponto de Curie T_c ⁽¹⁹⁾.

Para explicar o comportamento de um cristal ferroelétrico específico é necessário um conhecimento detalhado do balanço das forças e cargas elétricas na estrutura deste cristal. Segundo a base fenomenológica da ferroeletricidade, desse balanço de forças nós encontramos dois casos de transição de fase ferroelétrica de grande interesse (fig.8) ⁽¹⁶⁾. No caso I, a polarização espontânea salta descontinuamente de zero para um valor finito à temperatura T_c , e a constante dielétrica do material é dada por ⁽¹⁶⁾:

$$\epsilon - \epsilon_0 = \frac{\beta}{T - T_0} \quad T > T_c \quad (2.21)$$

onde β é uma constante que independe da temperatura. No caso II, a polarização espontânea cai continuamente até zero em $T = T_c$ e

$$\epsilon - \epsilon_0 = \frac{\beta}{T - T_c} \quad (2.22)$$

O comportamento de P_s e ϵ como função da temperatura está ilustrado na fig. 8. Os casos I e II são conhecidos termodinamicamente como transições de primeira e segunda-ordem, respectivamente, pois o caso I envolve um calor latente de transição, enquanto que o caso II não.

Fig. 8: Variação da polarização espontânea (na fase ferroelétrica) e do recíproco da constante dielétrica com a temperatura, para transições de fase ferroelétrica de 1ª e 2ª ordem ⁽¹⁶⁾.

Em analogia com os materiais ferromagnéticos, a eq. (2.21) é chamada de Lei de Curie—Weiss, e é válida para quase todos os ferroelétricos acima do ponto de Curie ($T > T_c$). A temperatura T_0 é conhecida como temperatura de Curie—Weiss, porém costuma-se confundir as definições de T_0 e T_c . O ponto de Curie T_c é aquele em que P_s anula-se, enquanto que T_0 é definida como sendo a temperatura em que o recíproco da constante dielétrica corta o eixo T . Em transições de segunda ordem $T_0 \simeq T_c$ e, em transições de primeira ordem, T_0 pode ser alguns $^{\circ}\text{C}$ inferior ao ponto de Curie T_c .

A fig. 9 apresenta o comportamento da constante dielétrica de um material ferroelétrico com a temperatura. O valor de $\tan\delta$ dos ferroelétricos também cresce e passa por um máximo quando a temperatura aproxima-se do ponto de transição de fase ferroelétrica. Isto ocorre porque, próximo à temperatura de Curie, as perdas dielétricas aumentam devido a alta mobilidade dos domínios⁽¹³⁾. Mas, como no caso geral dos dielétricos reais, a contribuição da condutividade dc também pode afetar este comportamento. A dependência de $\tan\delta$ com a temperatura para um material ferroelétrico, nas vizinhanças da transição de fase pode ser representada por uma das curvas da fig. 6 (seção II.1.3.3), onde T_m é um pouco menor que T_c .

Fig. 9: Constante dielétrica ϵ' em função da temperatura para um material ferroelétrico⁽¹³⁾.

3 – Efeito Piezoelétrico

O efeito piezoelétrico foi descoberto em 1880 pelos irmãos J. e P. Curie em certos cristais assimétricos como o quartzo, a turmalina e o sal de Rochelle. Comprimidos em certas direções, esse materiais geram uma diferença de potencial, e vice e versa, sob a aplicação de uma voltagem elétrica apresentam uma distorção mecânica. A interação piezoelétrica existe em todas as classes cristalinas que possuem eixos polares. Porém, a polaridade não é uma condição exigida pelo efeito piezoelétrico, mas sim a ausência de um centro de simetria⁽²⁰⁾.

3.1 – Equações de Estado

O aparecimento de uma carga elétrica pela aplicação de uma tensão elástica é conhecido como efeito piezoelétrico *direto*. A carga é proporcional à força, e possui sinais opostos se esta força é de compressão ou de tensão. Em termos do deslocamento elétrico D e da tensão T , podemos escrever⁽¹⁾:

$$D = d T \quad (2.23)$$

Existe também o efeito *inverso*. Um campo aplicado E produz uma taxa de deformação S , onde a expansão e a contração dependem da polaridade:

$$S = d E \quad (2.24)$$

A constante de proporcionalidade nas eqs. (2.23) e (2.24) é conhecida como constante piezoelétrica d e é numericamente igual para ambos os efeitos.

As equações de estado do efeito piezoelétrico relacionam as variáveis elásticas, tensão mecânica e taxa de deformação, às variáveis elétricas, campo e deslocamento

elétrico, e são escritas na seguinte forma geral⁽¹⁾:

$$D = d T + \epsilon^T E \quad (2.25.a)$$

$$S = s^E T + d E \quad (2.25.b)$$

onde s é a constante elástica ("compliance") e os superescritos E e T representam campo e tensão constante, respectivamente. As constantes elásticas, dielétricas e piezoelétricas dependem da simetria cristalina e são descritas como tensores.

Pelas expressões da eq. (2.25) nós podemos perceber que, para uma análise quantitativa do efeito piezoelétrico, precisamos conhecer as propriedades mecânicas, piezoelétricas e dielétricas do material.

3.2 – Fator de Acoplamento Eletromecânico

Energia pode ser fornecida a um corpo piezoelétrico tanto mecânica como eletricamente.

O fator de acoplamento eletromecânico k mede a raiz quadrada da fração da energia mecânica convertida em energia elétrica a cada ciclo, ou vice-versa, ou seja⁽¹⁾:

$$k^2 = \frac{\text{energia elétrica convertida em mecânica}}{\text{energia elétrica fornecida}} \quad (2.26.a)$$

$$k^2 = \frac{\text{energia mecânica convertida em elétrica}}{\text{energia mecânica fornecida}} \quad (2.26.b)$$

Como a conversão energia mecânica $\leftrightarrow$ energia elétrica é sempre incompleta, $k^2 < 1$ e, conseqüentemente, $k < 1$.

Os fatores de acoplamento são derivados das equações de estado que utilizam os tensores d_{ij} (eq. (2.25.a)). Por métodos experimentais como, por exemplo, o método da ressonância utilizado neste trabalho, descrito na seção (IV.6.2), podemos obter os k_{ij} e, conseqüentemente, as magnitudes das constantes elásticas e piezoelétricas.

CAPÍTULO III – CERÂMICAS PIEZOELÉTRICAS

Neste capítulo abordamos os resultados gerais sobre a relação entre ferroeletricidade e efeito piezoelétrico em cerâmicas, bem como um breve histórico das cerâmicas do tipo perovskita, incluindo as cerâmicas de PbTiO_3 , objeto de estudo deste trabalho. Um modelo simples de condução eletrônica em cerâmicas ferroelétricas é discutido, particularmente para cerâmicas do tipo ABO_3 . Apresentamos, também, um resumo das etapas do processamento convencional de cerâmicas piezoelétricas.

1 – Ferroeletricidade e o Efeito Piezoelétrico em Cerâmicas

Um material cerâmico constitui-se de um aglomerado de pequenos cristais (grãos), formado principalmente por compostos inorgânicos não-metálicos, orientados de forma aleatória⁽¹⁸⁾. Cerâmicas ferroelétricas são formadas por cristais que possuem eixos polares definidos. Se cada um desses cristais responder piezoeletricamente, o efeito total será nulo devido às diferentes direções dos eixos. Contudo, nós podemos obter o efeito piezoelétrico em cerâmicas ferroelétricas. Para que isso ocorra, um campo elétrico muito intenso deve ser aplicado de tal forma que os eixos polares dos cristais, na cerâmica ferroelétrica, reorientem-se em direções (permitidas pela simetria) mais próximas àquela do campo aplicado⁽¹⁾. Depois deste tratamento de "polarização" (análogo à magnetização) a cerâmica apresenta um momento de dipolo efetivo, e responderá a um campo elétrico com uma deformação ou a uma pressão mecânica com uma diferença de potencial. Esta resposta será linear se campo e pressão forem suficientemente baixos para não alterar a direção do eixo polar.

O alinhamento dos eixos polares em um material cerâmico não é tão perfeito como em um monocristal. As tensões intergranulares tendem a manter a polaridade dos domínios nas suas orientações originais, prejudicando a reorientação para uma direção mais favorável ao campo. Imperfeições provocam deformações entre os grãos com mesmo resultado.

2 – Simetria em Cerâmicas Polarizadas

Cerâmicas não polarizadas são inicialmente isotrópicas. Esta isotropia é destruída na direção do campo de polarização, mas é mantida no plano perpendicular a esta direção . Portanto, uma cerâmica polarizada possui uma simetria polar cilíndrica (∞ mm)⁽¹⁾. As matrizes da constante elástica s, dielétrica ϵ e piezoelétrica d, correspondentes à simetria cilíndrica, estão representadas na Tabela I. Uma matriz, análoga à apresentada para os d_{ij} , também é válida para os fatores de acoplamento eletromecânico (e para outras constantes piezoelétricas). O subscrito 3 refere-se ao eixo de polarização, e 2 e 1 referem-se a eixos ortogonais escolhidos, arbitrariamente, no plano normal ao 3.

O "IRE:Standards on Piezoelectric Crystals: Measurements in Piezoelectric Ceramics"⁽²¹⁾ trata com detalhes os métodos de medida e cálculo das propriedades elásticas, dielétricas e piezoelétricas em cerâmicas.

Tabela I – Matrizes das constantes elásticas, dielétricas* e piezoelétricas para um cristal da classe ∞ mm (simetria cilíndrica)⁽¹⁾.

∞ mm (Simetria cilíndrica)								
s_{11}	s_{12}	s_{13}	0	0	0			
s_{12}	s_{11}	s_{13}	0	0	0			
s_{13}	s_{13}	s_{33}	0	0	0			
0	0	0	s_{44}	0	0			
0	0	0	0	s_{44}	0			
0	0	0	0	0	$2(s_{11}-s_{12})$			
0	0	0	0	d_{15}	0	ϵ_1	0	0
0	0	0	d_{15}	0	0	0	ϵ_2	0
d_{31}	d_{31}	d_{33}	0	0	0	0	0	ϵ_3

* Somente os termos diagonais ocorrem nestes cristais, por isso um único subscrito é utilizado.

3 – Cerâmicas Ferroelétricas do Tipo ABO_3

3.1 – A Estrutura Perovskita

As cerâmicas piezoelétricas mais importantes cristalizam-se na estrutura perovskita do tipo ABO_3 (fig. 10)⁽¹⁾. Esta estrutura pode ser descrita como uma cela unitária cúbica simples, na fase paraelétrica, com um grande cátion A nos cantos, um pequeno cátion B no centro e oxigênios O no centro das faces.

Fig. 10: A estrutura perovskita ABO_3 em $T > T_c$ ⁽¹⁾.

3.2 – Titanato de Chumbo (PbTiO_3)

A primeira cerâmica piezoelétrica a ser desenvolvida foi a de BaTiO_3 (1944)⁽¹⁾. Atualmente, ela é a mais estudada de todas as cerâmicas ferroelétricas do tipo perovskita. O titanato de bário possui simetria tetragonal a temperatura ambiente, $c/a = 1.011$, alta constante dielétrica relativa ($\epsilon'/\epsilon_0 > 1000$), altos fatores de acoplamento eletromecânico (por ex., $k_{33} = 0.493$) e ponto de Curie $T_c = 120^\circ\text{C}$.

As cerâmicas de titanato zirconato de chumbo $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$, ou simplesmente PZT, foram desenvolvidas posteriormente as de BaTiO_3 e possuem certas diferenças em relação a sua predecessora: maior T_c , maiores fatores de acoplamento, menor constante dielétrica⁽¹⁾. Porém, ambas são largamente utilizadas em dispositivos piezoelétricos.

Cerâmicas de titanato de chumbo (PbTiO_3 -PT), objeto de estudo neste trabalho, apresentam estrutura tetragonal do tipo perovskita em sua fase ferroelétrica^(2,3). A distorção tetragonal, $c/a = 1.064$, é análoga à encontrada no titanato de bário, mas de magnitude muito maior. A evolução dos parâmetros de rede do PT com a temperatura está representada na fig. 11.

A temperatura de transição para-ferroelétrica ou ponto de Curie, $T_c = 490^\circ\text{C}$, é maior e a constante dielétrica relativa é menor, $\epsilon'/\epsilon_0 \simeq 200$, que as do BaTiO_3 e do PZT⁽¹⁾. Estes fatos sugerem que as cerâmicas de titanato de chumbo podem ser utilizadas em dispositivos eletrônicos à altas temperaturas e à altas frequências.

Entretanto, até finais da década de 60, o PT foi considerado de pouco interesse tecnológico por ser um material poroso e que se destruía quando resfriado após a queima, devido à grande distorção da rede na transição de fase cúbico-tetragonal.

Trabalhos posteriores^(5,6) mostraram que pela adição de dopantes, em proporções adequadas, é possível obter-se cerâmicas de PbTiO_3 densas e livres de trincas. Poucos estudos tem sido divulgados a respeito das propriedades piezoelétricas dessas cerâmicas, porém, seus resultados demonstram um grande potencial para a utilização do titanato de chumbo em dispositivos piezoelétricos^(7,8).

Fig. 11: Constantes da rede versus temperatura para o $\text{PbTiO}_3^{(1)}$.

4 – Processos de Condução em Cerâmicas Ferroelétricas

A importância da compreensão dos processos condutivos em cerâmicas não pode ser subestimada. Composições que são condutivas dificultam a polarização, superaquecem em aplicações de altas potências e aumentam a perda dielétrica, o que limita sua eficiência⁽¹⁾.

Os principais aspectos da condução elétrica em ferroelétricos são os mesmos da condução em dielétricos em geral. Pode existir condução iônica intrínseca ou associada com impurezas e defeitos⁽²²⁾. Contudo, a não-estequiometria, quase sempre observada em ferroelétricos do tipo $\text{ABO}_3^{(1)}$, contribui para o aumento da concentração de elétrons ou de buracos. Estas concentrações podem ser tão pronunciadas que, em intervalos de temperatura comumente utilizados, a condução eletrônica chega a superar a condução iônica nesses materiais^(23,24).

Nas perovskitas, devido à sua alta densidade de empacotamento, a presença de átomos intersticiais quase não ocorre. Sabe-se, contudo, que certas concentrações de

vacâncias são toleradas, principalmente nos sítios A e O⁽¹⁾.

Experiências em cerâmicas de $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ têm mostrado que sua condutividade é do tipo p^(25,26). Isto se deve a uma "superoxidação", que é um excesso na concentração de vacâncias de cátions sobre as vacâncias de oxigênio. A volatilização do óxido de chumbo, durante o processo de queima, é apontado como sendo o responsável pela alta concentração de vacâncias nos sítios A do PZT. Estas vacâncias atraem elétrons para completar as camadas eletrônicas dos oxigênios ao redor; elas agem como níveis aceitadores¹ provocando a presença de buracos na rede^(1,22):

As vacâncias de oxigênio doam elétrons e, neste caso, agem como níveis doadores aumentando a concentração de elétrons na "banda de condução":

Os processos de ionização, como os das eqs. (3.1) e (3.2) são termicamente ativados, do tipo semiconductor. A condutividade, nestes materiais, devido à concentração de buracos ou de elétrons, pode ser escrita como⁽²²⁾

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A / k_b T) \quad (3.3)$$

onde σ_0 é uma constante que depende da mobilidade dos portadores (que também pode depender da temperatura), k_b é a constante de Boltzmann, E_A é a energia de ativação associada ao processo de ionização das vacâncias e T é a temperatura.

É comum adicionar-se pequenas concentrações de dopantes, com valências diferentes às dos átomos do sítio A e B, para se controlar a magnitude da condutividade^(27,28,29,). Por ex., elementos pentavalentes, que substituíssem os átomos do sítio B (tetravalentes), contribuiriam com mais elétrons na rede, aumentando a condutividade do tipo n ou reduzindo a do tipo p, segundo a lei de ação das massas.

¹Utilizando a terminologia dos semicondutores.

5 – Preparação de Cerâmicas Piezoelétricas

O fluxograma abaixo representa as etapas do procedimento convencional para a preparação de cerâmicas piezoelétricas^(1,18):

A matéria prima (óxidos, carbonatos, etc.) deve ser avaliada com base na sua pureza e no seu tamanho de partícula. Partículas de pequeno tamanho são desejáveis para a obtenção do equilíbrio químico, particularmente na formação de soluções sólidas. Impurezas podem afetar tanto a reatividade dos componentes como também as propriedades dielétricas e condutivas da cerâmica e, conseqüentemente, as propriedades piezoelétricas.

É importante que os componentes sejam bem misturados e desagregados. A falta de homogeneidade, geralmente, degrada as propriedades piezoelétricas e dielétricas. A mistura pode ser realizada em um moinho rotatório com cilindros de material resistente (Al_2O_3 , ZrO_2 , etc.), que promove a mistura e a desagregação por via úmida (água destilada, álcool, etc.), conhecido como moinho de bolas.

Depois da mistura, o pó é sujeito a uma reação termoquímica, a calcinação. A temperatura de calcinação deve ser alta o suficiente para que ocorra uma reação completa, mas baixa o bastante para permitir a moagem. A calcinação também elimina a água, o dióxido de carbono dos carbonatos e algumas impurezas voláteis.

A moagem do pó calcinado pode ser feita manualmente em almofariz, ou através de um moinho de bolas. Ela pode compensar as variações de homogeneidade da mistura ou as que, possivelmente, se formaram durante a calcinação. A obtenção de particulados entre 1 e 10 μm é ideal. Uma moagem grosseira pode resultar em cerâmicas com grandes poros intergranulares e baixa densidade. Se a moagem resulta em pós muito finos, as propriedades coloidais podem interferir na conformação do corpo cerâmico^(1,18).

A conformação de corpos cerâmicos é feita, usualmente, pela aplicação de uma pressão uniaxial e/ou isostática⁽¹⁸⁾. Esse tratamento também é utilizado no caso de cerâmicas piezoelétricas. Alguns ligantes orgânicos são utilizados para facilitar a compactação, pois volatilizam durante a queima e não modificam a composição do material.

O pó cerâmico apenas compactado, "corpo verde", é pouco resistente, não possui ligações entre os grãos e tem baixa densidade ($\approx 60\%$ da densidade ideal). Com a queima as ligações intergranulares começam a se formar e ocorre contração volumétrica com o desaparecimento dos poros. Esta queima deve ocorrer em intervalos de temperatura nos quais o crescimento de grão é apenas um mecanismo de sinterização, com difusão via estado sólido ou estado líquido. Caso não se atinja uma determinada temperatura a cerâmica não densifica. À densidades menores que 95%, a presença de poros abertos causa perdas dielétricas e a resistividade pode ficar sensível a umidade. A constante dielétrica é geralmente baixa e as propriedades piezoelétricas podem ser fracas caso se consiga realizar a polarização. Se a temperatura é muito alta, ocorre uma recristalização acentuada, com grãos grandes consumindo os menores. Isto resulta em um aumento dos poros fechados e,

consequentemente, baixa densidade, dificultando muito a polarização.

O polimento do corpo cerâmico sinterizado proporciona dimensões precisas e superfícies lisas. Ele pode ser realizado manualmente, ou em politrizes, utilizando Al_2O_3 , SiC ou diamante como abrasivo.

Eletrodos são parte integrante de todos os transdutores piezoelétricos. O tipo mais comum é constituído por uma camada de prata metálica, aplicada na forma líquida ou pastosa. Ao ser queimada, torna-se uma camada condutiva contínua, intimamente ligada à superfície cerâmica.

A polarização é feita aplicando-se um campo elétrico intenso aos eletrodos das amostras cerâmicas. Por causa da baixa rigidez dielétrica do ar, a polarização é realizada em óleo, ou em outro meio dielétrico equivalente. A magnitude do campo requerido e o seu tempo de aplicação varia largamente com a composição e, geralmente, decresce com o aumento da temperatura. O campo de polarização deve exceder o campo coercitivo da cerâmica ferroelétrica, mas pode causar a quebra dielétrica. Esta tendência é acentuada por poros, trincas e outras falhas físicas. Como resultado, a polarização é uma das operações mais difíceis na obtenção de transdutores piezoelétricos.

CAPÍTULO IV – PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo descrevemos os materiais e métodos utilizados na preparação e caracterização de cerâmicas a base de titanato de chumbo (PT), desde os processos de obtenção dos pós e sinterização das amostras até a determinação de várias de suas propriedades dielétricas piezoelétricas e estruturais. As etapas de preparação basearam-se no procedimento convencional descrito na seção III.5

1 – Preparação dos Pós

Pós a base de titanato de chumbo (PT) foram preparados pela técnica convencional da mistura de óxidos, com base na fórmula :

onde $\text{Dn} = \text{Sr}, \text{La}$, $0 < x < 0.20$ e $y = 0$ e 0.01 . Também foram preparadas composições de titanato de chumbo dopadas com nióbio, adicionado em peso ao PT em até 20%, mais 0.3% em peso de manganês . As concentrações e as denominações utilizadas encontram-se na Tabela II.

A matéria prima constituiu-se, preferencialmente, de óxidos e carbonatos comercializados no mercado nacional . O fabricante e a pureza de cada componente estão especificados na Tabela III.

Os componentes, nas proporções adequadas de cada composição, foram pesados em uma balança de precisão (Microwa-6620 com sensibilidade de 0.0001 g) e misturados em um moinho de bolas (construído na Oficina Mecânica do DF-UFSCar). Nas composições com estrôncio e nióbio foram adicionados 2% molar em excesso de PbO . A mistura foi realizada, por 30 min., em frascos de polietileno contendo água destilada e cilindros de alumina. Depois de secados em uma estufa a 100°C , os pós foram calcinados no ar, em um forno tipo mufla (EDG-F1/2), em cadinhos de alumina a 800°C por 3 horas. Resultados de difração de raios-X e ATD mostram que o PT é formado a $\approx 650^\circ \text{C}$ ⁽³⁰⁾. Testes de

análise química quantitativa⁽³¹⁾, em cerâmicas de titanato zirconato de chumbo (PZT), mostraram que a $\simeq 800^{\circ}\text{C}$ já ocorreu a reação completa do TiO_2 e do PbO .

Aos pós calcinados adicionamos, como ligante, 2% em peso de álcool polivinílico (PVA), diluído em água destilada. Em seguida, os pós foram recolocados no moinho de bolas para moagem por 2 horas.

Os pós moídos foram secados em uma estufa a 60°C e depois peneirados em malha 60 mesh ($\simeq 0.25\text{ mm}$).

2 – Preparação das Amostras

2.1 – Compactação

Os pós calcinados ($< 60\text{ mesh}$) foram prensados na forma de discos¹ de 20 mm de diâmetro e de 2–3 mm de espessura, em moldes de aço, pela aplicação de pressão uniaxial ($\simeq 1\text{ ton/cm}^2$) e isostática ($\simeq 2\text{ ton/cm}^2$) a frio.

As densidades aparentes a verde ρ_v foram calculadas a partir das dimensões e da massa das pastilhas.

2.2 – Sinterização

Cerâmicas a base de PZT estão sujeitas a formação de defeitos e desvios de estequiometria, quando sinterizadas às temperaturas convencionais ($\simeq 1200^{\circ}\text{C}$) devido a alta volatilização do óxido de chumbo acima de 1000°C ^(4,32). A deficiência de óxido de chumbo, gerada pela volatilização, pode alterar sensivelmente as propriedades físicas do PZT⁽³³⁾.

Kington e Clark⁽³⁴⁾ conservaram a porcentagem de PbO em cerâmicas de PZT,

¹A conformação em discos facilita a preparação das amostras e possibilita a obtenção de constantes dielétricas e piezoelétricas comumente utilizadas nas aplicações tecnológicas⁽¹⁾.

mantendo-as, durante a sinterização, em cadinhos fechados com pós de controle de atmosfera de múltipla fase ($\text{PZT} + (\text{ZrTi})\text{O}_3$ e $(\text{PbZr})\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$).

Como o titanato de chumbo apresenta uma pressão de vapor de PbO inferior, mas próxima, a do $\text{PZT}^{(4)}$, as amostras de PT foram sinterizadas utilizando uma montagem semelhante àquela descrita por Kingon e Clark. Nossa montagem, testada por Menegazzo⁽³⁵⁾ em amostras de PZT, está representada na fig. (12). Ela utiliza $\text{PbZrO}_3 + 10\%$ em mol de ZrO_2 ($\text{PZ} + \text{Z}$), prensado em discos, como fonte de óxido de chumbo. A amostra de PT + aditivo é separada da base de alumina por uma camada de pó de mesma composição. A pastilha de $\text{PZ} + \text{Z}$ é colocada sobre um suporte de alumina, acima da amostra. O contato entre a base e o cadinho de alumina é vedado com $\text{PZ} + \text{Z}$. Desta forma, a atmosfera do cadinho, rica em óxido de chumbo, evita a volatilização do PbO das amostras.

As amostras em montagens como a da fig. (12), foram mantidas a 600°C por 3 horas para a retirada do ligante (PVA), e a 1200°C por 3 horas para a queima (mesmo forno utilizado na calcinação). A taxa de aquecimento foi de $\simeq 3^\circ\text{C}/\text{min}$ e a de resfriamento foi a natural do forno. A temperatura e o tempo foram monitorados por um registrador X-T, ECB-R/810, conectado a um termopar de cromel-alumel, posicionado na parte central do forno ao lado da montagem.

Comparando as massas das amostras, antes e após a sinterização, pudemos avaliar a saída do óxido de chumbo, através da porcentagem de variação de massa Δm .

2.3 – Polimento

As faces das amostras foram polidas com carbetto de silício 800, 1000 e 1500 em politriz (construída na Oficina Mecânica do DF-UFSCar) e, manualmente, com alumina $3\ \mu\text{m}$ até uma espessura de $\simeq 1\text{mm}$. Obtivemos, assim, paralelismo entre as faces e boa precisão nas dimensões das amostras.

3 – Densidade

A densidade está diretamente relacionada às propriedades eletromecânicas dos sólidos⁽²⁰⁾. Sua medida, tanto antes como depois da sinterização, permite-nos avaliar a qualidade do processamento cerâmico.

Um sistema de medida de densidade pelo método de Arquimedes foi montado e está representado na fig. 13. A amostra é pesada, primeiro fora e depois dentro d'água, sobre uma barca de latão pendurada por um fio de cobre ($\Phi \simeq 0.2 \text{ mm}$) preso à balança. As dimensões da barca foram adequadas até se obter reproducibilidade nos valores de densidade. A densidade aparente ρ_{ap} é obtida pela equação :

$$\rho_{ap} = \frac{P_a}{P_a - T_a} \cdot \rho_{\text{água}} \quad (4.2)$$

onde :

P_a = peso da amostra no ar.

T_a = peso da amostra na água.

$\rho_{\text{água}}$ = densidade da água tomada à temperatura local.

Para fins de comparação, realizamos alguns testes utilizando o método proposto por Oliveira e outros⁽³⁶⁾. A única mudança desse método, em relação a nossa técnica, consiste na fervura das amostras e da barca (para desgaseificação dos poros abertos), antes da pesagem. Neste método, as medidas de T_a são realizadas à temperatura ambiente, na mesma água em que o conjunto foi fervido. A densidade aparente ρ_{ap} é calculada a partir da equação :

$$\rho_{ap} = \frac{P_a \rho_{\text{água}} - T_a \rho_{\text{ar}}}{P_a - T_a} \quad (4.3)$$

onde ρ_{ar} é a densidade do ar tomada à temperatura local.

Os valores de ρ_{ap} de uma mesma amostra calculados sem a fervura, praticamente, não se alteraram quando obtidos pelo método da fervura (os desvios observados foram inferiores a 2%). Por esta razão, e pelo fato de que a fervura torna a técnica muito mais

demorada, continuamos a trabalhar com o primeiro método.

4 – Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural das diversas composições estudadas foi realizada por difração de raios-X.

Os perfis de difração dos pós calcinados e das amostras sinterizadas foram obtidos no Laboratório de Difração de raios-X do DFCM-USP. A coleta foi realizada com um gerador Philips PW-1130/00, radiação CuK_α filtrada, 40 KV, 20mA, velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$, velocidade de carta de $30''/\text{hora}$, com reflexão de 2θ entre 20° e 60° , a 25°C .

Os parâmetros de rede a e c da rede tetragonal de todas as composições calcinadas e sinterizadas, foram computados após um refinamento por mínimos quadrados, usando um programa elaborado por Pinheiro e Mascarenhas⁽³⁷⁾. Neste programa, fornecemos as distâncias interplanares referentes aos picos de Bragg (d_o) dentro do intervalo de reflexões coletado, o sistema de simetria e os valores iniciais aproximados dos parâmetros a serem refinados (por ex., estimados dos picos de reflexão dos planos 200 e 002 para o caso de a e c na estrutura tetragonal). Com os valores refinados de a e c , pudemos analisar, quantitativamente, a evolução estrutural da cela unitária e o seu volume V ($V = a^2 \cdot c$) em função da concentração dos dopantes, como também calcular as densidades ρ_x ($\rho_x = M/V$), vinculadas as massas moleculares (M) das composições.

5 – Caracterização Dielétrica

5.1 – Eletrodos

Para realizar a caracterização dielétrica, pintamos as faces polidas das amostras com tinta prata TICON-4060, apropriada para materiais cerâmicos, com temperatura de cura

de 590°C. Eletrodos com prata evaporada (Evaporadora Edwards-6E4), embora bem homogêneos e menos espessos, apresentaram absorção do metal pela cerâmica, acima de 300°C e, por essa razão, foram abandonados.

5.2 - Determinação da Constante Dielétrica, do Fator de Dissipação e da Resistividade Elétrica dc

A constante dielétrica, o fator de dissipação e a resistividade elétrica dc são propriedades básicas a serem determinadas nos materiais utilizados em circuitos elétricos (ver seção II.1.3).

Utilizando uma ponte universal HP-4260A, com sinal de saída de $\approx 0.2 V_{rms}$ a 1 kHz, medimos simultaneamente a capacitância C e o fator de dissipação elétrica FD ($\tan \delta$) das amostras com eletrodos. O esquema desta montagem está representado na fig. 14. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Além da ponte de capacitância, o equipamento consiste, basicamente, em um porta-amostras adaptado para conter um termopar de chromel-alumel, um forno (construído no laboratório), que permite temperaturas de até 800°C, e um milivoltímetro digital, Fluke-8050A, para a medida de temperatura. A blindagem eletrostática do porta-amostra permitiu-nos o balanceamento da ponte com o máximo de sua sensibilidade.

O cálculo da permissividade elétrica ϵ' (ver seção II.1.3), foi realizado considerando a amostra com eletrodos como um capacitor de placas paralelas de área circular A, distânciadas por d (espessura da amostra), cuja capacitância é dada pela equação⁽³⁸⁾:

$$C = \epsilon' \frac{A}{d} \quad (4.4)$$

Através de ϵ' , calculada pela eq.(4.4), obtivemos o valor da constante dielétrica

relativa K pela equação⁽¹²⁾:

$$K = \epsilon' / \epsilon_0 \quad (4.5)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo.

O diagrama de blocos da fig. 15 mostra a montagem utilizada na medida que possibilitou o cálculo da resistividade elétrica de ρ_0 das amostras. Aplicando uma tensão $V_{ap} = 10$ Volts (Fonte Schroff), à temperatura ambiente, observamos a corrente I indicada por um eletrômetro, Keythley-602, em série com a amostra. O registro do decaimento temporal da corrente foi feito por um registrador XY-T HP-7046A conectado à saída do eletrômetro. O valor estabilizado da corrente (correspondente a uma σ_{res} , seção II.1.3.2), obtido após algumas horas, foi utilizado no cálculo da resistividade ρ_0 , dada por⁽³⁸⁾:

$$\rho_0 = \frac{A}{d} \frac{V_{ap}}{I} \quad (4.6)$$

onde A e d já foram definidos para a equação (4.4).

5.3 – Determinação da Temperatura de Curie (T_c)

A temperatura de Curie T_c nos dá o limite de utilização da cerâmica como dispositivo ferroelétrico e/ou piezoelétrico (ver seção(II.2.2)).

Utilizando a mesma montagem da fig. 14, descrita na seção anterior, medimos a dependência da capacitância e do fator de dissipação das amostras com a temperatura.

Através dos dados da medida C vs. T e da eq. (4.4), calculamos a dependência da constante ϵ' com a temperatura. Desta forma, pudemos determinar T_c , visto que ϵ' vs T possui um máximo em $T = T_c$ (fig. 9) e que a curva FD vs T sofre mudanças sensíveis durante a transição de fase (fig. 6).

As medidas simultâneas de C e FD, e da temperatura T, convertida em $^{\circ}\text{C}$ do sinal do termopar indicado pelo milivoltímetro, foram realizadas a cada 0.5°C nas proximidades

de T_c e a cada 10°C nas outras regiões. A taxa de aquecimento do forno foi de $\approx 2^\circ\text{C}/\text{min}$.

6 – Caracterização Piezoelétrica

6.1 – Polarização

O efeito piezoelétrico em cerâmicas policristalinas só é obtido através da orientação dos domínios ferroelétricos pela aplicação temporária de um forte campo elétrico. Este processo é conhecido como polarização (ver seção III.1).

A montagem utilizada na polarização das amostras está representada no diagrama da fig. 16. Ela consiste basicamente em um forno elétrico de chapa com controlador de temperatura, um porta-amostra, uma fonte de alta tensão Leybold (até 6kV) e multímetros Engro para a monitoração da corrente e do campo. Para se evitar curtos circuitos entre as faces dos discos, o porta-amostra fica imerso em um recipiente de pirex com óleo de mamona, sobre a chapa do forno .

Para comparação das propriedades eletromecânicas, todas as composições foram polarizadas sob um campo $E_p = 4 \text{ kV/mm}$, por 15 min a $\approx 100^\circ\text{C}$. Esta escolha de campo, tempo e temperatura de polarização foi baseada no conhecimento de que cerâmicas de PZT, sob estas condições, apresentaram resposta piezoelétrica, sem que ocorresse a quebra do dielétrico^(39,40,41).

6.2 – Método da Ressonância

O método da ressonância, descrito pelo IRE⁽²¹⁾, foi utilizado na caracterização piezoelétrica das amostras polarizadas.

A fig. 17 representa o circuito equivalente de um material piezoelétrico próximo de uma ressonância fundamental⁽¹⁾ (ver seção II.3.2). L , C_1 , e R são a massa, a "compliance" elástica e o amortecimento mecânico transformados em magnitude elétrica pelo efeito piezoelétrico. C_0 é a capacitância na ausência de deformação mecânica à

frequência de ressonância em consideração. Os valores de L e C_1 são tais que, na frequência de ressonância f_r , a admitância total deste ramo do circuito é máxima (fig. 18). Para frequências acima de f_r , a impedância do ramo em série é igual e oposta à impedância de C_0 , e a admitância total atinge um mínimo (à frequência de antirressonância f_a).

As medidas de frequência de ressonância f_r e antirressonância f_a , dos modos de vibração planar e espessura dos discos², foram realizadas através da montagem representada na fig. 19. Uma curva análoga à da fig. 18 é obtida na tela do analisador de espectro, e por controle manual fazemos a leitura dos pontos de máxima (f_r) e mínima (f_a) admitância. A frequência, indicada no visor do frequencímetro, é obtida com precisão melhor que 0,005%.

Os fatores de acoplamento eletromecânico planar k_p e de espessura k_t e suas respectivas constantes de frequência, N_p e N_t , são obtidos pelas equações a seguir⁽¹⁾ :

$$k_i^2 = \frac{\pi^2}{8} \frac{f_{ai}^2 - f_{ri}^2}{f_{ai}^2} \quad (4.7)$$

$$N_i = f_{ri} \cdot s \quad (4.8)$$

onde s é a dimensão da amostra na direção de vibração e $i = p, t$ (modo planar e de espessura, respectivamente).

O modo de espessura nem sempre é livre de outros modos de vibração e a leitura da frequência f_a , e portanto o cálculo de k_t pela eq. (4.7), torna-se difícil. Nestes casos, utilizamos a tabela de Onoe⁽⁴²⁾, que relaciona valores de k_t com os valores de f_{rn} / f_{r1} , onde f_{r1} é a frequência de ressonância fundamental, e f_{rn} ($n = 2, 3, \dots$) as frequências de ressonância dos harmônicos medidas no modo de vibração espessura. Para curvas com f_r e f_a bem definidas, valores de k_t calculados pela eq. (4.7) e obtidos pela tabela de Onoe não apresentaram diferenças significativas.

²As vibrações planar (radial) e de espessura são vibrações características de discos piezoelétricos finos, largamente utilizados nas aplicações tecnológicas⁽¹⁾.

CAPÍTULO V – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS¹

1 – Propriedades Estruturais

1.1 – Fases Cristalinas

A estrutura perovskita com simetria tetragonal⁽⁴³⁾ foi observada em todos os perfis de difração de raios-X dos pós e das amostras à base de PT, calcinados a 800°C e sinterizadas a 1200°C, respectivamente. Como exemplo, a fig. 20 apresenta os perfis de difração de raios-X obtidos para a composição TL20 calcinada e sinterizada.

Alguns difratogramas dos pós calcinados apresentaram picos de PbO não combinado com intensidade relativamente baixa. Estes picos são observados nas composições calcinadas dopadas com estrôncio (TS e TMS), com nióbio (TMN) e para porcentagens acima de 10% em mol de lantânio (TL10, TL15, TL20, TML10, TML15 e TML20). Nos dois primeiros casos, a presença de PbO não combinado deve estar associada ao excesso de óxido de chumbo adicionado durante a mistura dos pós (seção IV.1).

Nenhuma outra fase cristalina, além da perovskita do PbTiO_3 , foi observada nos difratogramas das amostras sinterizadas, com exceção das amostras TMN10 e TMN20 que apresentaram fases de niobato de chumbo. A intensidade dos picos dessa fase de niobato de chumbo aumenta com a concentração de Nb.

O aparecimento da fase de niobato de chumbo, em pequena quantidade nas TMN10, indica que o limite de solubilidade do nióbio no PT é de $\approx 10\%$ em peso de $\text{NbO}_{5/2}$. Este resultado está próximo à solubilidade de 9% em peso de $\text{NbO}_{5/2}$ observada em cerâmicas de PZT por Takahashi⁽⁴⁴⁾.

1.2 – Parâmetros de Rede

As figs. 21, 22 e 23 mostram as dependências com a concentração de aditivos dos

¹Neste capítulo usaremos as denominações da Tabela II, quando nos referirmos às composições estudadas neste trabalho.

parâmetros de rede a e c , da razão c/a , e do volume da cela unitária V para os pós calcinados a 800°C e para as amostras sinterizadas a 1200°C. O refinamento por mínimos quadrados, descrito na seção IV.3, forneceu precisão de 10^{-3} a 10^{-4} nos valores de a e c , e por este motivo, o erro dos parâmetros estruturais, devido a leitura dos dados nos difratogramas, é menor que 0.1%.

Para fins de comparação, uma escala com a concentração em mol de nióbio x' , correspondente a concentração em peso x , foi utilizada na fig. 23² tal que:

$$x' = x \frac{M_{\text{PbTiO}_3}}{M_{\text{NbO}_5/2}} \quad (5.1)$$

onde M é a massa molecular do composto. Desta forma as porcentagens em mol 4.56%, 11.4%, 22.8% e 45.6% equivalem a 2%, 5%, 10% e 20% em peso de Nb, respectivamente.

Os resultados para a composição TMN20 sinterizada não estão incluídos na fig. 23. A presença do niobato de chumbo nessa composição impossibilitou a identificação completa dos picos da fase perovskita. Devido às proporções dessa fase extra, as amostras TMN20 não foram utilizadas na caracterização de outras propriedades.

Podemos observar nas fig. 21, 22 e 23, que o comportamento dos parâmetros estruturais é semelhante para todas as composições, com exceção das TMS e TMN calcinadas, ou seja, há um decréscimo do parâmetro de rede c e do volume V e um aumento do parâmetro de rede a , em relação aos do PT, com o aumento da concentração do dopante. Consequentemente, o fator de tetragonalidade decresce com a adição de Sr, La e Nb.

Os parâmetros da rede tetragonal das composições TS calcinadas não são alterados após a sinterização (fig. 21). O mesmo, entretanto, não ocorre nas composições TMS (fig. 21). A adição de 1% em mol de manganês inibe a contração da cela tetragonal das amostras TMS à 800°C. Após a sinterização a 1200°C, ocorre uma contração da cela unitária das amostras TMS, e seus parâmetros estruturais ficam aproximadamente iguais aos das amostras TS. Assim como neste trabalho (eq.(4.1)), alguns pesquisadores^(11,45) assumiram a substituição do Ti^{+4} pelo Mn^{+4} para a preparação dos pós. Porém, o efeito

²A escala em mol para o Nb será utilizada em todas as outras propriedades analisadas.

que reduz a contração da cela unitária nas composições TMS calcinadas se associado à incorporação do manganês na rede do PT, não pode ser comprovado através dos perfis de difração.

Ainda na fig. 21, temos a comparação das razões c/a das amostras TS e TMS sinterizadas àquelas obtidas por Nomura e Sawada⁽⁹⁾ em amostras de PT+Sr, sinterizadas a 1150°C – 1350°C por várias horas. A linha tracejada representa a curva que os autores da ref. (9) extrapolaram de seus dados experimentais. Os resultados de c/a , observados por Nomura e Sawada em todo o intervalo da solução sólida $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$, com poucos valores para $x < 0.3$, são próximos, porém inferiores aos obtidos em nosso trabalho.

O raio iônico do Sr^{+2} é menor do que o do Pb^{+2} ($r_{Sr+2} = 1.13 \text{ \AA}$ e $r_{Pb+2} = 1.21 \text{ \AA}$) e, por essa razão, a incorporação do estrôncio reduz a distorção tetragonal do PT.

As composições TL e TML calcinadas (fig. 22) apresentam uma pequena variação de seus parâmetros estruturais com a concentração de La (a aumenta, c e c/a diminuem). O volume V permanece aproximadamente constante. Após a sinterização, observamos a contração acentuada da cela unitária (V diminui), com valores de a e c tendendo para uma estrutura cúbica ($c/a \rightarrow 1$) com o aumento da porcentagem de La. Podemos notar destes resultados que, no caso da dopagem com La, há a inibição na contração da cela unitária das composições calcinadas, mesmo sem a adição de manganês. Porém, nas amostras TML sinterizadas, o manganês parece ter aumentado ligeiramente os parâmetros de rede c e a em relação às composições dopadas apenas com lantânio (fig. 22).

O La^{+3} possui raio iônico menor que o do Pb^{+2} e também inferior ao do Sr^{+2} ($r_{La+3} = 1.05 < r_{Sr+2} < r_{Pb+2}$) e, comparando as figs. 21 e 22, podemos observar que o fator de tetragonalidade c/a das composições sinterizadas TL e TML é menor que das composições TS e TMS sinterizadas. Esta diferença pode estar sendo acentuada não só pelos valores dos raios iônicos, mas também pela formação de vacâncias de Pb^{+2} (V_{Pb}), criadas para manter a eletroneutralidade da estrutura durante a incorporação do íon La^{+3} nos sítios Pb^{+2} (46). Essas vacâncias distorcem a estrutura e proporcionam uma contração da cela unitária.

Para cada dois La^{+3} incorporados, forma-se uma vacância de Pb^{+2} . O chumbo que é deslocado pode resultar em PbO excedente na composição. Este fato justificaria o

aparecimento dos picos de PbO nos pós calcinados com concentrações de La superiores a 10% em mol, comentado na seção V.1.1.

As razões c/a obtidas por Hennings e Hardtl⁽⁴⁶⁾ e Yamamoto⁽⁴⁷⁾ em cerâmicas de PT+La, estão apresentadas na fig. 22 para comparação³. As linhas representam as curvas extrapoladas dos pontos experimentais, traçadas pelos próprios autores das referências. O limite da concentração molar de lantânio é superior a 20% em ambos os casos, mas nosso interesse de comparação restringe-se às porcentagens menores que 20%. A ref. (47) não apresentou resultados de composições com menos que 5% em mol de lantânio. Como no caso das amostras com estrôncio, nossos valores são próximos, e superiores, aos da literatura. Essa diferença, $\approx 0.5\%$, pode ser associada às variações na preparação das amostras como, por exemplo, à temperatura de calcinação ou sinterização, à pureza da matéria prima e à homogeneidade da mistura.

Podemos observar pela fig. 22, que o fator de tetragonalidade apresenta inclinações diferentes com a concentração de La; a variação é menor acima de 5% em mol de La, tanto nas nossas amostras como nas da ref. (46).

Hennings e Hardtl⁽⁴⁶⁾ apresentaram argumentos termogravimétricos para mostrar que a incorporação de La^{+3} nos sítios Pb^{+2} , além das vacâncias de chumbo, provocam também vacâncias nos sítios Ti^{+4} (V_{Ti}) para $x > 0.05$ na solução sólida $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$. A formação de vacâncias de Ti^{+4} diminui a concentração de vacâncias de chumbo ($[V_{\text{Pb}}]$), causando menor variação na cela unitária. Desta forma, Hennings e Hardtl acreditam que a mudança na distribuição de vacâncias, descrita acima, seja a responsável pela variação das inclinações das curvas dos parâmetros estruturais em $x \approx 0.05$. Contudo, em seu livro "*Piezoelectric Ceramics*"⁽¹⁾, publicado no mesmo ano do trabalho da ref. (46), Jaffe afirma que a estrutura perovskita não permite vacâncias no seu sítio B, sem que ocorra outra fase cristalina.

O Sr^{+2} substitui o Pb^{+2} sem a necessidade de formação de vacâncias de qualquer espécie para manter a eletroneutralidade da estrutura. No entanto, as composições TS e TMS apresentam uma variação no comportamento de c/a em $\approx 5\%$ em mol (fig. 21), semelhante à observada nas composições TL e TML. Fato também evidenciado pelos

³As amostras das refs. (46) e (47) foram preparadas com material de alta pureza. Na ref. (47) utilizou-se prensagem à quente, no lugar da sinterização convencional.

resultados da ref.(9). Isto indica que, mesmo que confirmada a existência das V_{Ti} nas amostras TL, nós ainda não podemos concluir que sua formação é a causa das diferentes inclinações de c/a com a concentração de aditivo.

Na fig. 23, observamos que a adição de nióbio também diminui a distorção tetragonal do titanato de chumbo nas amostras sinterizadas (c diminui, a aumenta e c/a e V diminuem). Contudo, os valores dos parâmetros estruturais são maiores, se comparados com os obtidos nas composições sinterizadas com estrôncio e lantânio (figs. 21 e 22).

O Nb^{+5} possui um raio iônico praticamente igual ao do Ti^{+4} ($r_{Nb^{+5}}=0.69$ e $r_{Ti^{+4}}=0.68$) e acredita-se que ele incorpore a rede perovskita substituindo os cátions do sítio B^(48,49). Nas composições TMN, portanto, espera-se que o sítio Ti^{+4} seja disputado tanto pelo Nb^{+5} como pelo Mn^{+4} .

Segundo Atkin ⁽⁴⁹⁾, a incorporação de cada cátion M^{+5} , nos sítios B do PZT (sítios $(Zr,Ti)^{+4}$), resulta na saída de $0.5Pb^{+2}$ da rede para manter a eletroneutralidade da estrutura. A formação dessas vacâncias pode ser, portanto, a principal causa da contração da cela unitária do PT com a adição de nióbio.

O efeito de inibição da contração da cela unitária, observado nas TMS, TL e TML calcinadas (figs. 21 e 22), também ocorre nas composições calcinadas com nióbio e manganês (fig. 23). Neste caso, nós não podemos reconhecer se o Nb ou o Mn é o elemento responsável por este comportamento.

Não encontramos na literatura valores dos parâmetros estruturais do sistema PT+Nb para comparação.

Podemos ver que, mesmo provocando vacâncias nos sítios de chumbo, a incorporação do Nb^{+5} nos sítios Ti^{+4} não proporciona as diferenças de tendência de c/a com a concentração de aditivo, observada nas dopagens com La^{+3} e Sr^{+2} . Essas observações do comportamento de c/a com a incorporação de Sr, La e Nb nos sugere uma certa regra na substituição dos sítios A do $PbTiO_3$: acima de $\approx 5\%$ em mol, a dependência do fator de tetragonalidade com a concentração de aditivo altera-se, tornando-se menos acentuada. No caso da dopagem com lantânio, que além de substituir o chumbo também provoca V_{Pb} , o aparecimento das V_{Ti} passa a ser uma saída para compensar a distorção da rede. Outras substituições (iso ou hetero-valentes) na região de $\approx 5\%$ em mol, podem contribuir para a confirmação de nossa proposta.

Como última análise do efeito da incorporação do Sr, La e Nb nas constantes de rede do PT, podemos perceber nas figs. 21, 22 e 23 que, para concentrações acima de $\approx 5\%$ em mol de aditivo, as inclinações de c/a tornam-se próximas para todos os dopantes. Embora a variação de c/a seja provocada por razões diferentes (substituição do sítio A por íon de raio iônico menor e formação de V_{Pb} , para a adição de Sr e Nb respectivamente) ela é praticamente igual nestes dois casos, $\approx -0.11/\text{mol}$. A dupla contribuição da incorporação no sítio A por íon de raio iônico menor e formação de V_{Pb} , no caso das composições com La, resulta em uma variação de $\approx -0.16/\text{mol}$.

1.3 – Densidade ρ_x

Dentro dos modelos substitucionais discutidos na seção anterior, o cálculo das densidades $\rho_x (=M/V)$ foi realizado à partir dos volumes molares das fig. 21, 22 e 23, e da massa molecular (M) das seguintes fórmulas:

$$(Pb_{1-x} Sr_x) (Ti_{1-y} Mn_y) O_3 \quad (5.2)$$

$$(Pb_{1-3x/2} La_x) (Ti_{1-y} Mn_y) O_3 \quad (5.3)$$

$$(Pb_{1-x'/2}) (Ti_{1-y-x'} Mn_y Nb_{x'}) O_3 \quad (5.4)$$

onde x' é obtido pela equação (5.1).

Na fórmula (5.2) assumimos a incorporação do Sr^{+2} nos sítios do Pb^{+2} , com a mesma estequiometria proposta na preparação dos pós (fórmula (4.1)).

Na fórmula (5.3) assumimos a incorporação do La^{+3} nos sítios do Pb^{+2} , com a criação de uma vacância de Pb^{+2} para cada dois La^{+3} incorporados. Não foi determinada, todavia, uma regra para a formação de vacâncias de Ti^{+4} , e por esta razão não foram consideradas outras vacâncias além das V_{Pb} . A densidade ρ_x da amostra TL20 calculada por Santos e colaboradores⁽⁵⁰⁾, considerando V_{Ti} e até mesmo V_O difere em apenas 1% da obtida pela fórmula (5.3).

Na fórmula (5.4) assumimos a incorporação do Nb^{+5} nos sítios do Ti^{+4} , com a

criação de uma vacância de Pb^{+2} para cada dois Nb^{+5} incorporados.

Em todas as composições assumimos a incorporação de Mn^{+4} nos sítios do Ti^{+4} .

Os valores absolutos de ρ_x , calculados para cada composição, podem ser obtidos das porcentagens da densidade aparente ρ_{ap} em relação a ρ_x apresentadas nas Tabela IV e V. Estas relações são discutidas na próxima seção.

2 – Sinterização

2.1 – Estabilização

Amostras de titanato de chumbo não dopado apresentam-se frágeis e porosas após a queima e quebram-se facilmente. Este resultado está em acordo com os trabalhos encontrados na literatura⁽²³⁾ e confirma que o PT não se estabiliza em grandes cristais, devido principalmente a sua alta distorção tetragonal, $c/a = 1.064$, em relação a de outros materiais, por ex., $c/a = 1.011$ para o BaTiO_3 ⁽¹⁾.

As amostras TS02 e TMN02 com c/a igual a 1.059 e 1.062, respectivamente, também não se estabilizam. As TS02 apresentam trincas e as TMN02 desintegram-se totalmente durante o resfriamento depois da sinterização. Desta forma, parece-nos que pequenas porcentagens de Sr e Nb (abaixo de 2% em mol para o Sr e de 5% em mol para o Nb), não são suficientes para a estabilização do PT. Contudo as amostras sinterizadas TMS02, com fator de tetragonalidade praticamente igual ao das amostras TS02, $c/a(\text{TMS02}) = 1.057$, não apresentam trincas visíveis, sugerindo que a adição de 1% em mol de manganês favorece a estabilidade do titanato de chumbo dopado com apenas 2% em mol de estrôncio. Nas amostras TL e TML com baixas concentrações de La não observamos trincas após a sinterização, embora apresentem-se menos densas do que as de dopagem mais alta (seção V.2.3).

2.2 – Perda de Massa

O controle da atmosfera de óxido de chumbo, utilizado durante a sinterização (ver

seção IV.2.2), evitou a perda de massa das amostras na maioria das composições. Testes de sinterização com montagem parecida àquela da fig. 12, mas sem a pastilha de PZ+Z e apenas com pó de ZrO_2 na vedação dos cadinhos de alumina, resultaram em perda de massa até 6% em amostras TL10 e TL20.

As amostras TL e TML praticamente não apresentaram variação de massa ($\Delta m = \pm 0.3\%$, ou seja, em alguns casos ganhou-se um pouco de massa).

Nas amostras TS e TMS observamos perdas de massa inferiores a 2%, com exceção das TMS10 que apresentaram $\Delta m = -3\%$. Parte dessa massa deve ser atribuída à saída do excesso de PbO, adicionado nessas composições durante a preparação (ver seção IV.1).

As amostras TMN apresentaram ganho de massa com o aumento da concentração de Nb. Nas amostras TMN20, a variação de massa chegou a $\approx +10\%$. Segundo Atkin⁽⁴⁹⁾, a adição de íons em peso na estrutura ABO_3 com M^{+5} entrando nos sítios B^{+4} , pode resultar em ganho de massa no espécime se a atmosfera circundante estiver saturada de PbO, aumentando o número total de sítios, de forma que:

As composições TMN com baixa concentração de Nb, podem ter se estabilizado na estrutura da fórmula acima. Após o limite de solubilidade, $\leq 10\%$ em peso de Nb, discutido na seção V.1.1, o PbO ganho deve favorecer a formação da fase de niobato de chumbo, observada nos difratogramas das composições TMN10 e TMN20 .

2.3 – Densidade

Nas tabelas IV e V estão apresentados os valores obtidos para a densidade aparente ρ_{ap} das amostras sinterizadas, a densidade aparente "a verde" ρ_v e a razão, em porcentagem, ρ_{ap}/ρ_x de todas as composições. As amostras de PT não dopado e as amostras TMN02 se "desintegram" após a sinterização, como já mencionado na seção V.2.1, por isso não constam da tabela. Os valores obtidos para ρ_v e ρ_{ap} , cujos métodos de cálculo e medida estão discutidos nas seções IV.2.1 e IV.2.4, são valores médios de ≈ 5 amostras por composição, com seus respectivos desvios padrões. Podemos notar que estes

desvios são, na sua maioria, menores que 3%.

Todas as composições apresentaram um decréscimo de ρ_v com a adição de dopante. Os maiores valores foram obtidos para as composições dopadas com Sr.

Nas amostras TS e TMS (Tabela IV), a densidade aparente ρ_{ap} também decresce com a adição de estrôncio. Contudo, ρ_{ap} não acompanha a tendência de ρ_v nas composições TL e TML (Tabela V). Há um máximo em 10% em mol de lantânio, 7.64 e 7.69 g/cm³ para as amostras TL10 e TML10, respectivamente.

Os valores de ρ_{ap} das TL e TML estão em concordância com os resultados obtidos por Hennings e Hardtl⁽⁴⁶⁾, apresentados em composições com mais de 10% em mol de La.

Nas composições TMN, ρ_{ap} mantém-se praticamente constante: 6.6 e 6.7 g/cm³ para as amostras TMN05 e TMN10, respectivamente.

A razão ρ_{ap}/ρ_x ou densidade relativa das amostras TS e TMS é maior nas baixas concentrações de Sr (Tab. IV). Como um material denso, sujeito a tensões, facilita a propagação de trincas mais do que um material poroso⁽¹⁸⁾ e lembrando que a distorção tetragonal é relativamente alta nas amostras TS02, a relação $\rho_{ap} = 0.95 \rho_x$ pode explicar o aparecimento de trincas (seção V.2.1). Acima de 10% em mol de Sr, $\rho_{ap} \simeq 0.9 \rho_x$. Não encontramos na literatura valores de densidade do sistema PT+Sr para comparação.

As densidades relativas das composições TMN, 82 e 84% para as TMN05 e TMN10, respectivamente, são próximas às obtidas por Subbarao⁽⁵⁾, $\simeq 85\%$, mas inferiores as obtidas por Ueda e Ikegami⁽⁸⁾, $\simeq 95\%$, em composições dopadas apenas com Nb. Os autores da ref. (8), contudo, sinterizaram suas amostras em temperaturas $> 1200^\circ\text{C}$.

A razão ρ_{ap}/ρ_x das amostras TL e TML é maior do que a obtida para as composições TS, TMS e TMN e aumenta com a adição de La. O valor de $\rho_{ap}/\rho_x > 1$ (TL20, TML15 e TML20) deve-se ao fato de que o PbO "deslocado" durante a incorporação do La no PT, para manter a neutralidade eletrônica da estrutura, não foi considerado no cálculo de ρ_x (fórmula (5.3)). Como as amostras TL e TML não apresentaram picos de PbO nos difratogramas e não houve perda de massa na sinterização, o óxido de chumbo em excesso deve ter-se alojado em finas películas ou em fase amorfa nos contornos de grãos, como foi observado por Goo e colaboradores⁽⁵¹⁾ em cerâmicas de PZT.

Na fig. 24 estão representadas as dependências da taxa de densificação ρ_{ap}/ρ_v em função da concentração molar de Sr, La e Nb. Podemos observar que a maior taxa ocorre

nas amostras dopadas com La.

Nas amostras dopadas com Sr, ρ_{ap}/ρ_v é praticamente independente da concentração de estrôncio, $\simeq 1.36$ e $\simeq 1.43$ para as amostras TS e TMS, respectivamente.

Nas composições TL, TML e TMN, a taxa de densificação aumenta com a concentração do dopante, $1.44 < \rho_{ap}/\rho_v < 1.73$ e $1.34 < \rho_{ap}/\rho_v < 1.45$, para o La e Nb respectivamente. Este resultado pode ser explicado pela formação de vacâncias de chumbo, devido a incorporação de lantânio ou de nióbio, nos sítios A e B, respectivamente. Essas vacâncias, ao mesmo tempo que facilitam a difusão via estado sólido, são acompanhadas pelo excesso de PbO no contorno dos grãos, que favorece a sinterização via fase líquida⁽¹⁸⁾.

Nas composições TS e TMS, porém, a substituição isovalente Sr^{+2} nos sítios Pb^{+2} , não exige a formação de vacâncias para manter a eletroneutralidade da estrutura, o que justificaria os valores quase constantes de ρ_{ap}/ρ_v em todas as composições. A fase líquida de PbO, resultante apenas do excesso de óxido de chumbo adicionado durante a preparação (2% em mol de PbO, seção IV.1), pode contribuir para o valor de ρ_{ap}/ρ_v das amostras com Sr. Contudo, testes em amostras de PT dopadas com 10% em peso de Sr⁽⁵³⁾, onde o excedente de PbO originado da substituição e da preparação foi mantido durante a sinterização, não apresentaram um aumento considerável na taxa de densificação. A formação simultânea de vacâncias e fase líquida de PbO, portanto, deve ser a principal responsável pelo aumento de ρ_{ap}/ρ_v em função da concentração do dopante nas composições com Nb e La. A razão pela qual as TL e TML atingiram taxas de densificação e densidades relativas superiores às obtidas nas composições com Sr e Nb, no entanto, não pode ser concluída a partir de nossos resultados. Estudos sobre preparação de pós e amostras, por exemplo, distribuição granulométrica original, tamanho médio de partícula e temperatura de sinterização, para cada composição, podem fornecer maiores conclusões.

Na fig. 24, podemos observar que a adição de Mn aumenta a ρ_{ap}/ρ_v das amostras dopadas com Sr, porém não o suficiente para aumentar a densidade relativa das amostras TMS em relação as TS (Tabela IV).

Nas amostras TL, o manganês aumenta a taxa de densificação das amostras dopadas

⁴A fusão do PbO ocorre em $\simeq 890^{\circ}C$ (52).

com 10% e 15% de La até um valor próximo ao alcançado pelas amostras TL20 e TML20 ($\rho_{ap}/\rho_v = 1.73$). A formação de V_{Ti} , observada por Hennings e Hardtl⁽⁴⁶⁾ (seção V.2.1), nas composições com mais de 5% de La, pode ter facilitado a difusão atômica do Mn^{+4} nos sítios Ti^{+4} e auxiliado a densificação.

3 – Propriedades Dielétricas

3.1 – Resistividade Elétrica dc

Nas figs. 25, 26, 27 e 28 estão representadas as dependências, com a concentração do dopante, das resistividades elétricas dc ρ_o , à temperatura ambiente. Os resultados são valores médios obtidos em aproximadamente 5 amostras, utilizando a montagem descrita na seção IV.4.2, antes e após a polarização. Os desvios padrões destes resultados são de até 25%.

Após a polarização, os valores da resistividade ρ_o aumentam nas amostras TS e TMS, e diminuem nas amostras TL.

Nas amostras TML e TMN, verificamos dois comportamentos nos valores de ρ_o após a polarização. A resistividade dc aumenta nas amostras TML2,5, TML10 e TMN05 e cai nas amostras TML15, TML20 e TMN10. Entretanto, esta variação (aumento e diminuição) de ρ_o pode ser incluída no desvio observado nesta propriedade.

Estudos de condutividade elétrica indicam que a não-estequiometria é a responsável pela condução eletrônica do tipo n em cerâmicas de $BaTiO_3$ ^(22,24), superior à iônica em determinados intervalos de temperatura e voltagem aplicada (ver seção III.4). Dentro do modelo de condução em semicondutores⁽⁵⁴⁾, vacâncias de oxigênio (V_O) no $BaTiO_3$ formam níveis doadores ou armadilhas de elétrons que, quando ionizadas, geram os elétrons responsáveis pela condução do tipo n (eq. 3.2). Alguns trabalhos em cerâmicas de PZT^(25,26), mostram que, para $Zr/Ti < 1$, sua condução é essencialmente eletrônica até $\approx 500^\circ C$ e os buracos são os portadores majoritários (condução tipo p). Dih e Fulrath⁽²⁹⁾, baseados em suas observações, argumentam que as vacâncias de Pb (V_{Pb}), formadas pela volatilização do óxido de chumbo no PZT, são as principais geradoras de buracos

(eq. 3.1). Em trabalho recente⁽⁵⁵⁾, observamos que o mecanismo de condução elétrica no PZT e no PT (com pequenas concentrações de aditivos) pode ser o mesmo, pois a energia de ativação E_A do processo de condução termicamente ativado (eq. (3.3)) é praticamente igual nos dois materiais ($E_A \simeq 1 \text{ eV}$).

A resistividade das amostras com Sr (figs. 25 e 26) deve depender, principalmente, das vacâncias de chumbo, devido a volatilização de chumbo à temperatura de sinterização ($\simeq 1200^\circ\text{C}$). Como no caso das cerâmicas de PZT, a ionização das vacâncias de chumbo geraria buracos e a condução nas composições TS e TMS seria, majoritariamente, do tipo p. O valor absoluto da resistividade depende da concentração total de portadores $n+p$ e, portanto, do número de vacâncias geradas⁽²²⁾. É de se esperar que a resistividade ρ_o não se altere com a concentração de Sr, já que se manteve o mesmo controle de atmosfera para todas as amostras durante a sinterização. Nas figs. 25 e 26, podemos observar que os valores de ρ_o das composições TS e TMS não-polarizadas praticamente não se alteram com a concentração de Sr, mantendo-se em $\simeq 4 \times 10^9$ e $1.5 \times 10^8 \text{ } \Omega\text{-cm}$, respectivamente. Após a polarização, os valores absolutos aumentam, mas o comportamento com a concentração de Sr permanece o mesmo, com exceção das amostras TMS05, ficando em torno de $\simeq 1 \times 10^{11}$ e $1 \times 10^9 \text{ } \Omega\text{-cm}$ para as amostras TS e TMS, respectivamente. Mesmo considerando a dispersão dos resultados, o comportamento das amostras TMS05, que apresentaram a menor variação do valor absoluto de ρ_o , após a polarização, não pode ser explicado.

A adição de manganês, reduz o valor absoluto da resistividade das amostras com Sr. Não observamos, entretanto, diferenças sensíveis entre as variações de massa das amostras TS e TMS após a sinterização (seção V.2.2). Assim, a redução de ρ_o não pode ser associada somente a uma concentração maior de vacâncias de Pb e de buracos, devido a volatilização do PbO.

Em outras seções (V.1.2 e V.2.2), apresentamos alguns argumentos que indicam que o La^{+3} e o Nb^{+5} entram nos sítios Pb^{+2} e Ti^{+4} , respectivamente, provocando vacâncias de chumbo (uma V_{Pb} para cada dois La ou Nb incorporados). Neste caso, o aumento da concentração de níbio e lantânio, aumenta a concentração de vacâncias de chumbo que, conseqüentemente, resultam na queda de resistividade ρ_o . Entretanto, podemos observar pelas figs. 27 e 28 que ρ_o aumenta com a adição de La e Nb (nas composições TL este aumento só ocorre entre 5 e 15% em mol de La). Esta aparente

contradição pode ser esclarecida se considerarmos que o La^{+3} e Nb^{+5} , nos sítios A e B da estrutura perovskita, respectivamente, formam níveis doadores e que, por efeito de compensação⁽⁵⁴⁾, diminuem a concentração total de portadores. Em um material do tipo p, a formação de níveis doadores aumenta a concentração de elétrons $\underline{n}$, mas como o produto $\underline{n} \cdot \underline{p}$ se conserva, a concentração total de elétrons e buracos, $\underline{n} + \underline{p}$ ⁽⁵⁴⁾, diminui. Desta forma, a adição de Nb e La favorece o aumento da resistividade ρ_o .

Wójcik e colaboradores⁽⁵⁶⁾, por medidas de poder termoelétrico⁽¹⁴⁾, em cerâmicas de PZT dopadas com lantânio (PLZT), observaram que entre 6 e 8% em mol de La, a condutividade muda de p para $\underline{n}$. Segundo os autores da ref. (56), o aumento de concentração de La^{+3} leva ao decréscimo da condutividade (do tipo p) e, a partir daí, pode resultar no aumento da condutividade (agora do tipo $\underline{n}$). Gerson e Jaffe⁽²⁵⁾, no entanto, não conseguiram inverter, de p para $\underline{n}$, a condutividade elétrica em cerâmicas de PZT. A ref. (25) utilizou diferentes pressões de O_2 para reduzir as amostras de PZT e, conseqüentemente, aumentar as V_O e a concentração de elétrons. No caso do PT, a inversão de condutividade pode estar ocorrendo entre 15 e 20% em mol de La, visto que ρ_o decresce neste intervalo nas amostras TL (fig. 27). Contudo, este decréscimo não é observado nas amostras TML. Medidas do efeito Hall ou coeficiente Seebeck⁽¹⁴⁾ poderão determinar os portadores majoritários e, possivelmente, esclarecer esse comportamento de ρ_o nas composições com La.

A presença do manganês praticamente não alterou o valor absoluto da resistividade das amostras TML em relação as amostras TL não polarizadas (figs. 27 e 28). As amostras TML2,5 apresentaram um valor de resistividade inferior ao das amostras TL2,5, porém as primeiras apresentam uma densidade relativa menor ($\simeq 90\%$ e 93% para as amostras TML2,5 e TL2,5, respectivamente).

Poucos são os resultados divulgados sobre resistividade elétrica em cerâmicas de $\text{PT}^{(8,10)}$, mas seus valores (10^{+12} – 10^{+14} $\Omega\text{-cm}$) são superiores aos obtidos neste trabalho (10^{+8} – 10^{+12} $\Omega\text{-cm}$). Devemos observar, no entanto, que diferentes aditivos e métodos de preparação foram utilizados e as densidades relativas alcançadas nas ref. (8) e (10) são, na sua maioria, maiores que 95%.

3.2 – Constante Dielétrica e Fator de Dissipação

Nas figs. 29 a 36 estão representadas as dependências, com a concentração de dopante, da constante dielétrica relativa K e do fator de dissipação dielétrica FD (ou $\tan\delta$). Todas as medidas foram realizadas em 1kHz e à temperatura ambiente, utilizando a montagem da fig.(14) descrita na seção IV.5.2 . Os resultados foram obtidos em amostras não polarizadas e em amostras sujeitas ao processo de polarização, 4kV/mm, 15 min, 100°C, descrito na seção IV.5.1. Para cada composição, tomamos o valor médio de aproximadamente 5 amostras. K e FD apresentaram desvios padrões menores que 10%, com exceção das amostras não polarizadas TS05, para as quais os desvios foram de $\approx 20\%$. Durante a polarização, as amostras TS05 quebraram-se, indicando a presença de fortes tensões e possíveis micro-trincas, aumentadas pela aplicação do campo elétrico. Esta pode ser a causa da dispersão observada nos resultados antes da polarização. Nas amostras TL05 e TML05, algum tempo após a polarização, apareceram trincas visíveis e por isso apresentamos somente os resultados das amostras não polarizadas.

O comportamento de K e de FD apresenta-se muito diversificado com o tipo e a concentração de dopante, e com o estado de polarização (cerâmica polarizada e não polarizada).

Em todas as amostras polarizadas, verificamos que a constante dielétrica relativa K aumenta com a adição do dopante. A maior variação observada ocorre nas composições dopadas com La, $350 \leq K \leq 900$. Os menores valores, 140 a 200, são observados nas composições TMS e TMN. O fator de dissipação FD das amostras polarizadas diminui com a adição de dopante, com exceção das amostras TL, que aumenta entre 15% e 20% de La e TMN, que aumenta com adição de nióbio. Os menores valores são encontrados nas amostras TML com mais de 5% em mol de La ($FD \approx 0.5\%$).

Depois da polarização K e FD diminuem nas composições TS, TMS, TML e TMN e aumentam nas composições TL, com exceção das amostras TL15, onde K diminui. Segundo Jaffe⁽¹⁾, a constante dielétrica K de amostras polarizadas é maior do que a de amostras não polarizadas. Contudo, Ito⁽⁴⁵⁾ e colaboradores observaram uma diminuição da constante dielétrica, com o campo de polarização, em cerâmicas de PT dopadas com vários terras raras e com 2% em mol de manganês. Estes resultados mostram que o efeito da polarização

nos valores de K e FD não apresenta uma tendência clara e não é possível explicá-lo por mecanismos simples de dispersão dielétrica.

Como discutido na seção III.3.2, a condutividade (ou resistividade) elétrica dc tem uma contribuição efetiva na constante dielétrica e no fator de dissipação. Comparando os valores de K, FD e da resistividade ρ_o das figs. 25 a 36, antes e após a polarização, podemos observar que, na maioria das composições o aumento e o decréscimo da condutividade (inverso de ρ_o) acompanham a mesma variação de K e FD.

Podemos ver que a adição de 1% em mol de manganês reduz os valores de K e FD das composições TMS e TML em relação às composições TS e TL, respectivamente.

O Sr é muito utilizado no sistema BaTiO_3 para aumentar sua constante dielétrica⁽⁵⁷⁾. Contudo, as composições TS e TMS não polarizadas apresentam uma diminuição de K (figs. 29 e 30) com a adição de Sr e também altos valores de FD (figs. 33 e 34). As amostras TS apresentam $\text{FD} \simeq 40\%$, e as amostras TMS, $\text{FD} \simeq 30\%$. Após a polarização, o fator de dissipação diminui em todas as composições TMS para um valor praticamente constante ($\simeq 7\%$) e cai com a concentração de Sr nas amostras TS (de 18% a 6%). A constante dielétrica passa a aumentar com a adição de Sr.

É interessante observar que, mesmo possuindo menores resistividades (fig. 26), as amostras TMS apresentam menores FD do que as amostras TS. Em vista disso, podemos acreditar que a dissipação dielétrica total, nas composições TS, possui uma forte contribuição das perdas devido ao processo de relaxação (eq. (2.11.a)).

Não encontramos na literatura resultados de K e FD do sistema PT+Sr para comparar com os valores obtidos neste trabalho.

Nas figs. 31 e 32 podemos observar que a constante dielétrica relativa K aumenta, com a concentração de La, nas composições TL e TML, antes e após a polarização. As composições TL não polarizadas apresentam um fator de dissipação de 5% para as amostras TL2.5, de $\simeq 10\%$ para as amostras TL05 e menores que 2.5% nas composições acima de 10% em mol de La (fig. 35). FD aumenta após a polarização nas amostras TL e atinge o menor valor nas amostras TL15 ($\text{FD} \simeq 3.5\%$). Na amostras TML2,5, polarizadas e não polarizadas, $\text{FD} = 6\%$ e 9% respectivamente, caindo para menos de 1% nas composições restantes (fig. 36). Esta dependência de FD com a concentração de La é acompanhada, analogamente, pelo inverso da resistividade ρ_o (figs. 27 e 28).

Ao contrário do observado nas amostras TL, K e FD diminuem após a polarização nas amostras TML.

As composições TL e TML apresentam uma descontinuidade no valor da constante dielétrica entre 5% e 10% em mol de La. Segundo Hennings⁽⁴⁶⁾, este efeito está associado a incorporação de La, discutida na seção V.1.2 que altera a dependência dos parâmetros de rede em $\approx 5\%$ em mol de La. A linha tracejada na fig. 31 representa a curva extrapolada por Hennings das suas medidas de K com a concentração de La, em amostras não polarizadas. Com exceção das amostras TL20, que apresentaram uma diferença de $\approx 15\%$, os valores de K obtidos neste trabalho estão em ótima concordância com os resultados da ref (46).

Nas figs. 32 e 36, podemos ver que a constante dielétrica permanece praticamente constante (≈ 250) e o fator de dissipação diminui ($27\% > FD > 20\%$) com a concentração de Nb, nas amostras não polarizadas. Após a polarização, os valores absolutos de K e FD diminuem, porém aumentam com a adição de Nb ($150 < K < 200$ e $4.5\% < FD < 11\%$). O valor da constante dielétrica obtido por Ueda e Ikegami⁽⁸⁾, em cerâmicas de PT com 5% em mol de Nb ($K \approx 250$ em amostras não polarizadas) está em acordo com o observado nas composições TMN. Porém, o fator de dissipação, apresentado pela ref. (8) é inferior ($FD \approx 3\%$) ao obtido neste trabalho. Como já comentamos na seção V.2.3, a densidade das amostras de PT+Nb obtidas por Ueda e Ikegami são superiores às nossas, e a baixa porosidade pode estar associada ao menor valor de FD⁽¹⁸⁾.

De uma forma geral, os valores de FD podem conter uma contribuição da porosidade, visto que as composições com Sr e Nb, possuem maiores fatores de dissipação e menores densidades relativas (Tabela IV e V) em relação as composições com La.

3.3 – Temperatura de Curie

A temperatura de Curie T_c , definida como a temperatura de transição entre a fase ferro e paraelétrica (seção II.2.2), é uma das medidas de interesse na caracterização de materiais ferroelétricos e, portanto, piezoelétricos.

A dependência de T_c , com a concentração de dopantes, obtida através da medida da

constante dielétrica ϵ' vs. T , e F_d vs. T descrita na seção IV.4.3, está representada na fig. 37. O desvio relativo da medida é inferior a 3%. Retas médias dos nossos pontos experimentais foram traçadas para melhor visualização das tendências. O valor de T_c para a composição TMS02 não consta na fig. 36. As amostras desta composição apresentaram valores de F_d muito altos, além do limite da ponte de capacitância, com uma dependência análoga à da curva 1 da fig. 6, e forte atenuação no pico da constante dielétrica em $T > 430^\circ\text{C}$. Acreditamos que a alta condutividade elétrica dc nestas temperaturas seja a responsável por este efeito (ver seção II.2.2), visto que as amostras TMS apresentam baixa resistividade desde a temperatura ambiente.

Podemos observar que T_c decresce com a adição do aditivo, com maior variação nas composições com La ($150^\circ\text{C} \leq T_c \leq 490^\circ\text{C}$) e com menor variação nas composições com Nb ($450^\circ\text{C} \leq T_c \leq 490^\circ\text{C}$). Este comportamento acompanha o decréscimo observado no valor absoluto de c/a com a concentração de dopantes (figura 21, 22 e 23).

A mudança observada na inclinação de T_c , entre 5 e 10% em mol de La e Sr, nas composições TL, TML, TS e TMS estaria associada ao comportamento da estrutura quanto às substituições, isovalentes ou não, nos sítios A do PT, como argumentado na seção V.1.2.

Alguns valores de T_c , obtidos por Hennings e Hardtl⁽⁴⁶⁾, estão representados na fig. 37. Seus pontos apresentam uma variação semelhante à dos nossos resultados, com duas inclinações entre 5–10% em mol de La, e valores de T_c um pouco abaixo, correspondentemente aos valores de c/a (fig. 22). Hennings e Hardtl, no entanto, assumiram uma única dependência linear de T_c . Esta extrapolação pode ser observada na fig. 38 e é baseada, principalmente, nos resultados obtidos em amostras contendo acima de 25% em mol de La.

O manganês parece aumentar ligeiramente o valor de T_c em quase todas as composições de La e Sr (fig. 37), sugerindo uma correspondência com o pequeno acréscimo observado em c/a (fig. 21 e 22).

O comportamento de T_c com o fator de tetragonalidade c/a , está representado na fig. 39 juntamente com os de outros autores^(9,46,47). Os valores de Hennings⁽⁴⁶⁾ e Nomura⁽⁹⁾ foram obtidos a partir de suas curvas T_c vs. concentração e c/a vs. concentração (figs. 6 e 4 e figs. 2 e 6 das refs. (43) e (9), respectivamente).

A dependência de T_c com c/a obtida dos resultados de Hennings, está em

concordância com os resultados deste trabalho. Percebemos pela fig. 39, que a variação de T_c com c/a não pode ser considerada como uma dependência linear. Contudo, Yamamoto propôs uma única reta em seus resultados, também representada na fig. 39, que extrapolada implicaria em $T_c > 490^\circ\text{C}$ para o PT sem aditivos ($c/a = 1.064$). É interessante observar também que existe uma faixa de temperatura para T_c , entre $350\text{--}400^\circ\text{C}$, e que corresponde ao intervalo de 1.03 e 1.045 para c/a , em que não ocorre um único valor de T_c para as nossas composições de PT dopado. Voltando as figs. 21 e 22, podemos ver que este intervalo de c/a corresponde à região de 4 – 10% em mol de Sr e La, onde ocorrem diferentes inclinações do fator de tetragonalidade, discutido na seção V.1.2.

Os valores de T_c para as composições com Sr são menores que os obtidos nas composições com La em $c/a > 1.04$. Estes resultados são inéditos, pois em seu trabalho, Nomura apresenta T_c apenas para concentrações de Sr maiores que 30% em mol.

4 – Propriedades Piezoelétricas: Fator de Acoplamento Eletromecânico e

Constante de Frequência

Utilizamos o método da ressonância, descrito na seção IV.6.2, para obter os fatores de acoplamento eletromecânico k (seção II.3.2) dos modos de vibração planar e de espessura, k_p e k_t (eq. (4.7)), respectivamente, dos discos polarizados a 4kV/mm , 15 min., $\simeq 100^\circ\text{C}$. Através da tela do analisador de espectro pode-se visualizar o comportamento da admitância em função da frequência nas regiões desses dois modos de vibração (curvas análogas a da fig. 18), como apresentado na fig. 40 para uma amostra TL15.

Os resultados de k_p e k_t , em função da concentração de aditivo, encontram-se nas figs. 41 a 44. Os pontos representam valores médios obtidos em cinco amostras de cada composição. O desvio padrão foi menor que 10%.

Valores de k_t e k_p em cerâmicas de PT + La preparadas, por prensagem a quente, por Yamamoto e colaboradores⁽⁴⁷⁾, estão representados nas figs. 41 a 44 para comparação. Estes dados foram obtidos das dependências de c/a vs. concentração e k_t e k_p vs. c/a das figs. 1 e 5 da ref. (15), respectivamente.

As composições com Sr (amostras TS e TMS), com exceção das amostras TS20,

não apresentam resposta piezoelétrica sob as condições de polarização descrita acima. Entre as composições com Nb (amostras TMN05 e TMN10), apenas as amostras TMN05 puderam ser polarizadas. Em alguns casos, uma curva como a da fig. 18 foi observada (correspondendo ao efeito piezoelétrico), mas de forma atenuada, impossibilitando a leitura precisa das frequências de ressonância e antirressonância (f_r e f_a , respectivamente).

Jaffe⁽¹⁾ comenta que na solução sólida $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ só registrou-se resposta piezoelétrica em composições com $x > 0.4$. Contudo, testes nas nossas composições TS e TMS, com campos mais intensos (7–8kV/mm), resultaram em resposta piezoelétrica, embora fraca, sugerindo que o campo coercitivo (E_c) das composições com estrôncio pode ser maior do que o das composições com lantânio.

Podemos observar pelas figs. 41 a 44 que os fatores de acoplamento eletromecânico k_t e k_p aumentam com a concentração dos dopantes. Nas composições TL, no entanto, observamos um máximo de k_t e k_p em $\simeq 15\%$ em mol de La. Este máximo também foi observado por Yamamoto, porém os valores absolutos são superiores aos obtidos por nós. Isto se deve, principalmente, as condições de polarização em que foram sujeitas as amostras estudadas pela ref. (47) (5kV/mm, 30 min, 100–150°C). Polarizando nossas amostras TL10 a 6kV/mm, 15 min. e 130°C encontramos $k_t \simeq 42\%$, e $k_p \simeq 20\%$ (figs. 41 a 42), próximos aos obtidos pela ref.(47) nesta mesma concentração (10% em mol de La).

Comparando as figs. 41 e 42 com as figs. 43 e 44, podemos perceber que a adição de 1% em mol de manganês altera o comportamento k_t e k_p em relação às composições dopadas apenas com La. Não há o aparecimento de um máximo em 15% de La e a razão k_t/k_p , entre 2.4–3.0, das amostras TML é superior aos das amostras TL, que varia entre 1.4 – 2.4. As figs. 43 e 44 também mostram os valores médios de k_t e k_p obtidos para amostras TML10 polarizadas a 6kV, 15 min., 130°C. Sob estas condições, as amostras alcançam $k_t \simeq 42\%$, como no caso das amostras TL10 (fig. 41) e $k_p \simeq 10\%$. A razão k_t/k_p para as amostras TML torna-se duas vezes maior do que para as amostras TL. Este resultado é de grande interesse, pois, quanto maior a razão k_t/k_p , menor é o acoplamento entre os modos de vibração de espessura e os modos laterais⁽¹⁾.

Takeuchi e colaboradores⁽¹¹⁾ examinaram as propriedades eletromecânicas de cerâmicas de titanato de chumbo dopadas com 8% em mol de diferentes terras raras (La, Pr, Nd, Sm e Gd) e 2% em mol de manganês. Suas composições

$(\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08})(\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_3$, polarizadas a 6kV/mm, 10 min. e 150°C, apresentaram $k_t/k_p = 5$ (menor valor) para Ln = La e $k_t/k_p = 15$ (maior valor) para Ln = Sm. A razão $k_t/k_p = 4.2$, obtida por nós na composição TML10, está próxima à observada pela ref.(11) para Ln = La.

Os autores da ref. (11) sugerem que a anisotropia piezoelétrica ($k_t/k_p > 1$) observada no PT é em reflexo da anisotropia da rede cristalina, que aumenta com o decréscimo no raio iônico do terra-rara (o La possui o maior raio iônico entre os terras-rara utilizados). Nada se mencionou quanto a presença do manganês mas, em vista dos resultados de k_t/k_p das nossas amostras TL e TML, o manganês parece contribuir para o aumento dessa anisotropia eletromecânica.

Os valores baixos de k_t nas composições TL2,5 e TMN05, somados à anisotropia de k_t/k_p , são a causa de não termos observado resposta piezoelétrica do modo de vibração planar nestas amostras.

As figs. 45 e 46 mostram as constantes de frequência N_t e N_p , do modo de vibração de espessura e planar, respectivamente, em função da concentração de aditivos, calculadas pela eq. (4.8). Cada ponto representa uma média das medidas realizadas em 5 amostras, com desvios padrões menores que 5%. Como no caso de k_t e k_p , os resultados de N_t e N_p limitam-se às composições que apresentaram respostas piezoelétricas quando polarizadas a 4kV/mm, 15 min., 100°C.

Podemos observar pelas figs. 45 e 46 que N_t e N_p aumentam com a concentração do dopante, apresentando um comportamento linear acima de 5% em mol, nas composições TL e TML. Novamente, observamos uma propriedade que possui uma variação acentuada do seu valor absoluto na região de $\approx 5\%$ em mol de La.

As composições TML apresentam maiores N_p e N_t do que as composições TL. As amostras TMN05 e TS20 apresentam valores inferiores aos obtidos nas composições com La. A constante de frequência depende da densidade do meio (maior densidade $\leftrightarrow$ maior constante de frequência)⁽¹⁾. Neste caso, um menor valor de densidade pode refletir o menor valor de N , para algumas composições, embora não seja uma condição suficiente, quando são comparados materiais de diferentes composições químicas.

Utilizando a eq. (4.8) que define N , podemos observar que dentre todas as composições estudadas aqui, considerando discos de mesma espessura e diâmetro, as

composições TML são as que apresentam maior frequência de ressonância ($f_{rt} = 2.0 - 2.4$ MHz e $f_{rp} = 120 - 150$ kHz, em discos de 1mm de espessura e 20 mm de diâmetro para o intervalo de dopagem de 2.5 a 20% em mol de La). As composições TL possuem valores um pouco abaixo, $\simeq 2 - 4\%$ menores. E as composições TS20 e TMN05 apresentam as menores frequências de ressonância entre todas as composições ($f_{rt}=2.2$ MHz e $f_{rp} = 113.0$ kHz para as amostras TS20, e $f_{rt} = 2.1$ MHz para as amostras TMN05, em discos de 1mm de espessura e 20mm de diâmetro).

Poucos são os resultados de constante de frequência apresentados na literatura para o sistema PbTiO_3 . A Tabela VI compara os valores de N_p e N_t , para a composição PbTiO_3 com 2.5% em mol de $\text{LaO}_{3/2}$ e 1% em mol de MnO_2 , obtidos por Ikegami⁽¹⁰⁾ e Nagatsuma⁽⁵⁸⁾, àqueles observados por nós (amostras TML2,5). As densidades aparentes e as condições de polarização também foram incluídas na Tabela VI para comparação.

Nossos resultados são inferiores aos obtidos pela refs. (10) e (58) (11% em relação à ref. (58)), porém as condições de polarização e as densidades observadas não são as mesmas. A sinterização das amostras das refs. (10) e (58) realizou-se a 1260°C e pode ter refletido no valor de ρ . É interessante observar que, mesmo sob condições de polarização e densidades iguais, o valor de N_t obtido por Ikegami não é tão próximo ao observado por Nagatsuma (diferem em $\simeq 7\%$). Os testes de polarização com campos e temperaturas maiores, 6 kV/mm, 130°C, nas TL10 e TML10 apresentaram uma diminuição de N_t de $\simeq 1 - 5\%$, e um aumento de N_p de 0.5 - 2%. Neste caso, campos e temperaturas de polarização maiores podem afastar mais ainda nossos valores de N_t dos apresentados na literatura.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A preparação de cerâmicas de titanato de chumbo dopadas com Sr, La, Nb e Mn e a caracterização de suas propriedades estruturais, dielétricas e piezoelétricas, permitiram-nos chegar aos seguintes resultados:

- Os elementos Sr, La, e Nb reduzem a distorção tetragonal do PT e o fator de tetragonalidade c/a diminui com a concentração de aditivos. Nossos resultados também indicam que a adição de 1% em mol de manganês aumenta a estabilidade das cerâmicas à base de PT, principalmente nas composições dopadas com Sr. Isto mostra que é possível obter cerâmicas de PT densas e livres de trincas, modificando-as com Sr, La, Nb e Mn.
- Composições com concentrações de Sr e Nb menores que 5% em mol de aditivo não se estabilizaram.
- As resistividades elétricas dc são, na sua maioria, superiores a $\approx 10^{10} \Omega\text{-cm}$ (valor normalmente observado nesses materiais). As amostras dopadas com Sr + Mn, porém, apresentam resistividade entre 10^8 e $10^9 \Omega\text{-cm}$.
- A incorporação de La^{+3} e Nb^{+5} nos sítios Pb^{+2} e Ti^{+4} , respectivamente, podem formar níveis doadores de elétrons que, por efeito de compensação, reduzem a condutividade do tipo p das cerâmicas de titanato de chumbo.
- As substituições do La e do Sr nos sítios Pb^{+2} do PT, em concentrações de $\approx 5\%$ em mol, provocam variações nas propriedades físicas desse material que até o momento não foram muito bem compreendidas.
- As composições de PT dopado, dentro da faixa de concentrações estudada, apresentam constantes dielétricas relativas K, à temperatura ambiente, menores do que as observadas em outras cerâmicas, tais como as de BaTiO_3 e de PZT. A adição de manganês diminui entre 20 e 40% os valores de K.
- Os mais baixos fatores de dissipação dielétrica ($< 1\%$) foram obtidos nas composições dopadas com La + Mn.
- A constante dielétrica relativa K, o fator de dissipação FD e a resistividade elétrica dc ρ_0 apresentam forte dependência com o estado de polarização. Esta

dependência, no entanto, não pode ser explicada.

- O aumento e a diminuição de K e FD acompanharam, em geral, a diminuição e o aumento de ρ_0 , respectivamente. Este resultado está de acordo com as relações que envolvem as componentes ϵ' e ϵ'' da permissividade elétrica e a condutividade elétrica dc (seção II.1.3).
- A temperatura de Curie T_c diminui com o decréscimo de c/a . Para concentrações de até 10% em mol de aditivo encontramos $490^\circ\text{C} > T_c > 300^\circ\text{C}$.
- Sob as condições de polarização utilizadas (4kV/mm, 15 min, 100°C), obtivemos resposta piezoelétrica nas composições TL, TML, TS20 e TMN05 (ver Tabela II). Os fatores de acoplamento eletromecânico k_t e k_p apresentaram forte anisotropia piezoelétrica ($k_t/k_p > 1$) indicando que os modos de vibração de espessura e planar nas nossas composições de PT são mais desacopladas do que, por exemplo, em cerâmicas de PZT ($k_t/k_p \simeq 1$)⁽¹⁾.
- Embora algumas das amostras de PT dopadas com Sr e Sr + Mn não tenham apresentado efeito piezoelétrico dentro das condições de polarização estudadas, pelo fato de serem estáveis, elas podem servir como composições primárias para outras dopagens. A adição de outros elementos pode ser investigada com objetivo de intensificar a resposta piezoelétrica dessas cerâmicas.

Cerâmicas de titanato de chumbo dopadas com Sr, La, Nb e Mn, portanto apresentam grande potencial para a utilização como elementos piezoelétricos a altas temperaturas.

Melhores resultados, principalmente nas composições estabilizadas com pequenas concentrações de aditivo ($< 5\%$ em mol), poderão ser obtidos otimizando-se o processo de preparação. O estudo da granulometria, a pureza e a reatividade dos pós, e o tempo de moagem devem ser analisados em trabalhos posteriores para aprimorar as propriedades piezoelétricas dessas composições.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Jaffe, B; Cook, W. R. e Jaffe, H. - "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London and New York, 1971.
- (2) Shirane, G. e Hoshino, S. - J. Phys. Soc. Japan, 6(4), 265-70, 1951.
- (3) Shirane, G.; Suzuki, K. e Takeda, A. - J. Phys. Soc. Japan, 7(1), 12-8. 1952.
- (4) Hardtl, K. H. e Rau, H. - Sol. Stat. Com., 7, 41-5, 1969.
- (5) Subbarao, E. C. - J. Am. Ceram. Soc., 43(3), 119-22, 1960.
- (6) Bratschun, R. W. e Ralph, C. L. - J. Am. Ceram. Soc., 44(3), 136-40, 1961.
- (7) Tien, T. Y. e Carlson, W. G. - J. Am. Ceram. Soc., 45(12), 567-71, 1962.
- (8) Ueda, I. e Ikegami, S. - J. Am. Ceram. Soc., 7(3), 236-42, 1968.
- (9) Nomura, S. e Sawada, S. - J. Phys. Soc. Japan, 10(2), 108-11, 1955.
- (10) Ikegami, S.; Ueda, I. e Nagata, T. - J. Acoust. Soc. Am., 50(4), 1060-71, 1971.
- (11) Takeushi, H. et al. - J. Acoust. Soc. Am., 72(4), 1114-20, 1982.
- (12) Reitz, J. R.; Milford, F. J. e Christy, R. W. - "Fundamentos da Teoria Eletromagnética", Editora Campus, 3^a edição, 1982.
- (13) Zheludev, I. S. - "Physics of Crystalline Dielectrics", Vol. 2, Plenum Press, New York - London, 1971.
- (14) Lark-Horovitz, K. e Johnson, V. A., Ed. - "Methods of Experimental Physics", Vol. 6, Part B, Academic Press, New York and London, 1959.
- (15) Jaynes, E. T. - "Ferroelectricity - Investigation in Physics", Princeton University Press, 2nd ed., Princeton, 1953.
- (16) Wang, F. F. Y. - "Introduction to Solid State Electronics", North-Holland, Amsterdam, 1981.
- (17) von Hippel, A. R., Ed., "Dielectric Materials and Applications", Technology Press, Cambridge, Mass., and John Wiley & Sons, Inc, New York, 1954.

- (18) Kingery, W. D.; Bowen, H. K. e Uhlmann, D. R. - "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc, New York, 1975.
- (19) Fatuzzo, E. e Merz, W. J. - "Ferroelectricity", John Wiley & Sons, Inc, New York, 1967.
- (20) Cady, W. G. - "Piezoelectricity", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1946.
- (21) "IRE: Standarts on Piezoelectrics Crystal: Measurements of Piezoelectric Ceramics" - Proc. IRE, 61, 1451, 1161-69, 1961.
- (22) Tallam, N. M., Ed., - "Ceramics and Glass: Science and Technology - A Series of Monographs", Vol. 4, part A and B, Marcel Dekker, Inc, New York, 1974.
- (23) Heckman, R. C.; Glower, D. D. and Hills, C. R. - Bull. Am. Phys. Soc., 12, 601, 1963.
- (24) Glower, D. D. and Heckman, R. C. - J. Chem. Phys., 41(3), 877-9, 1964.
- (25) Gerson, R. and Jaffe, H. - J. Phys. Chem. Sol., 24, 979-84, 1963.
- (26) Burt, J. G. e Krakowski, R. A. - J. Am. Ceram. Soc., 54(9), 415-9, 1971.
- (27) Schmelz, H. - Phys. Stat. Sol., 31, 121-7, 1969.
- (28) Takahashi, M. - Jap. J. Appl. Phys., 10, 643-8, 1971.
- (29) Dih, J. J. e Fulrath, R. M. - J. Am. Ceram. Soc., 61, 448-51, 1978.
- (30) Jarén, E e Durán, P. - Journal de Physique, Suppl. 2, 47, 537-43, 1986.
- (31) Menegazzo, B. A. - Relatório de Iniciação Científica, Jan.-88.
- (32) Holman, R. L. e Fulrath, R. M. - J. Appl. Phys., 44(12), 5227-36, 1973.
- (33) Webster, A. H.; Weston, T. B. e Bright, N. - J. Am. Ceram. Soc., 50(9), 490-1, 1967.
- (34) Kingon, A. I. e Clark, J. B. - J. Am. Ceram. Soc., 66(4), 253-6, 1983.
- (35) Menegazzo, B. A. - Relatório de Iniciação Científica, Jul.-88.
- (36) Oliveira, M. C. A. et. al. - Anais do 31^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Maio-87, Brasília, DF.
- (37) Pinheiro, J. M. V. e Mascarenhas, Y. P. - Anais da 37^a Reunião Anual da SBPC, Belo Horizonte, MG, 1985.

- (38) Purcell, E. M. - "Curso de Física de Berkeley", Vol. 2, Ed. Edgard Blucher Ltda, SP, 1973.
- (39) Crawford, A. E. - Brit. J. Appl. Phys., 12, 529-34, 1961.
- (40) Menegazzo, B. A. et. al. - Anais da 39^a Reunião Anual da SBPC, Brasília, DF, 1987.
- (41) Gerson, R. e Marshall, T. C. - J. Appl. Phys., 30(11), 1650-3, 1959.
- (42) Onoe, M.; Tristan, H. F. e Meitzler, A. H. - J. Acoust. Soc. Am., 35(1), 36-42, 1963.
- (43) Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Ed. - "Powder Diffraction File", Inorganic Volume, Philadelphia, 1967.
- (44) Takahashi, M. et. al. - NEC Research and Development, 35, 57-66, 1974.
- (45) Ito, Y. et. all. - J. Appl. Phys., 52(5), 3223-8, 1981.
- (46) Hennings, D. e Hardtl, K. H. - Phys. Stat. Sol. (a), 3, 465-74, 1970.
- (50) Santos, C. O. P. et. al. - Anais do 33^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Serra Negra, SP, 1989.
- (51) Goo, E. K. W. et. all. - J. Am. Ceram. Soc., 64(9), 517, 1981.
- (52) Handbook of Chemistry and Physics, 68th ed.; CRC Press, 1987-1988.
- (53) Garcia, D. e Eiras, J. A. - Anais do 32^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal, RN, 1988.
- (54) Kittel, C. - "Introdução à Física do Estado Sólido", 5^a ed., Guanabara Dois, RJ, 1978.
- (55) Garcia, D. et. al. - Anais do 8^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campinas, SP, 1988.
- (56) Wójcik, K.; Blaszcak, J. e Handerek, J. - Ferroelectrics, 70, 39-46, 1986.
- (57) Muniz, L. R. e Pontuschka, W. M. - Anais do 31^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasília, DF, 1987.
- (58) Nagatsuma, K. et. al. - "Piezoelectricity", Taylor, G. W. et. al., Ed., Gordon and Breach Science Publishers, Inc, 1985.

Tabela II – Composição e denominação dos pós a base de titanato de chumbo.

Composição	Denominação					
x =	0.02	0.025	0.05	0.10	0.15	0.20
PbTiO ₃	—	—	—	—	—	—
(Pb _{1-x} La _x)TiO ₃	—	TL2,5	TL05	TL10	TL15	TL20
(Pb _{1-x} La _x)(Ti _{1-y} Mn _y)TiO ₃ [*]	—	TML2,5	TML05	TML10	TML15	TML20
(Pb _{1-x} Sr _x)TiO ₃	TS02	—	TS05	TS10	TS15	TS20
(Pb _{1-x} Sr _x)(Ti _{1-y} Mn _y)TiO ₃ [*]	TMS02	—	TMS05	TMS10	TMS15	TMS20
PbTiO ₃ + xNbO _{5/2} ^{**} + 0.003MnO ₂	TMN02	—	TMN05	TMN10	—	TMN20

* y = 0.01

** Dopagem em peso : $x = \frac{\text{massa de NbO}_{5/2}}{\text{massa de PbTiO}_3}$

Tabela III – Matéria prima utilizada na preparação dos pós a base de titanato de chumbo.

Componente	Pureza(%)	Fabricante
PbO	comercial	Litargo
TiO ₂	99.8	Vetec
La ₂ O ₃	99.9	Riedel-de Haen(Vetec)
SrCO ₃	98.0	Vetec
MnO ₂	92.0	Riedel-de Haen(Vetec)
Nb ₂ O ₅	comercial	CBMM

Tabela IV – Valores da densidade aparente a verde, ρ_v , das amostras sinterizadas a 1200°C, ρ_{ap} , e razão entre ρ_{ap} e a densidade ρ_x , calculada dos parâmetros estruturais e massas moleculares das composições de titanato de chumbo dopadas com Sr e Sr + Mn (eq.5.2).A denominação associada à dopagem encontra-se na tabela II.

Composição	Densidade ^(*) $\rho_v(\text{g/cm}^3)$	Densidade ^(*) $\rho_{ap}(\text{g/cm}^3)$	ρ_{ap}/ρ_x (%)
TS02	5.61(6)	7.5(1)	95
TS05	5.40(6)	7.33(8)	93
TS10	5.20(7)	7.10(9)	90
TS15	5.10(3)	7.11(4)	93
TS20	4.94(6)	6.79(5)	90
TMS02	5.14(6)	7.42(8)	93
TMS05	5.10(2)	7.32(1)	92
TMS10	5.07(6)	7.0(1)	89
TMS15	4.83(6)	6.98(1)	93
TMS20	4.78(4)	6.8(2)	90

(*) Os números entre parênteses representam o desvio padrão dos valores obtidos em, aproximadamente, cinco amostras. Por ex., $\rho_v = 5.61(6) \text{ g/cm}^3$ equivale a $\rho_v = (5.61 \pm 0.06) \text{ g/cm}^3$.

Tabela V – Como a tabela IV, porém para as composições dopadas com La, La + Mn e Nb + Mn (eqs. (5.3) e (5.4)).

Composição	Densidade $\rho_v(\text{g/cm}^3)$	Densidade $\rho_{ap}(\text{g/cm}^3)$	ρ_{ap}/ρ_x (%)
TL2,5	4.98(2)	7.38(3)	93
TL05	4.85(6)	7.48(2)	95
TL10	4.70(1)	7.64(3)	99
TL15	4.54(5)	7.53(3)	100
TL20	4.25(3)	7.35(4)	101
TML2,5	4.99(1)	7.18(8)	90
TML05	4.85(9)	7.49(2)	95
TML10	4.51(7)	7.69(1)	100
TML15	4.47(2)	7.57(2)	101
TML20	4.30(2)	7.43(1)	103
TMN05	4.92(7)	6.6 (2)	82
TMN10	4.61(6)	6.7 (4)	84

Tabela VI – Valores das constantes de frequência N_p e N_t para as amostras TML2,5 obtidos neste trabalho e nas referências (10) e (58). Para comparação também estão apresentadas as densidades aparentes e as condições de polarização de cada trabalho

	TML2,5	Ref.(10)	Ref(58)
N_p (Hz-m)	2320	2640	2690
N_t (Hz-m)	2006	2070	2230
ρ (g/cm ³)	7.18	7.87	7.91
Polarização	4kV/mm,15min 100°C	6kV/mm,10min 200°C	6kV/mm,10min 200°C

Fig. 12: Esquema da montagem utilizada para a sinterização das amostras à base de PT (1200°C por 3 horas). A pastilha de PZ + Z possibilita o controle da atmosfera de PbO.

Fig. 13: Esquema da montagem utilizada para a medida da densidade aparente ρ_{ap} das amostras sinterizadas. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Fig. 14: Esquema da montagem para a medida da constante dielétrica e do fator de dissipação. Os resultados foram obtidos em amostras de PT, à temperatura ambiente, e em função da temperatura para a determinação do ponto de Curie.

Fig. 15: Esquema da montagem para a medida da resistividade elétrica dc. A corrente residual foi obtida do valor assintótico de I vs. T .

Fig. 16: Esquema da montagem utilizada na polarização das amostras de PT. O banho de óleo evita a quebra dielétrica do ar. A amostra é mantida pressionada entre os eletrodos de cobre através de molas.

Fig. 17: Circuito equivalente de um elemento piezoelétrico na região de ressonância fundamental⁽¹⁾.

Fig. 18: Dependência da admitância em função da frequência de um material piezoelétrico na região da ressonância fundamental.

Fig. 19: Esquema da montagem utilizada para a medida das frequências de ressonância e antirressonância dos modos normais de vibração das amostras. O oscilador e frequencímetro, modelo HP-8443A, e o analisador de espectro, modelo HP-553B, formam o conjunto para a geração e detecção do sinal de RF. O sinal de saída é tomado sobre a resistência $R_T \simeq 1 \Omega$, em série com a amostra.

Fig. 20: Difração de raios-X, a 25°C, da composição TL20 : (a) após a calcinação a 800°C por 3h; as setas indicam a presença de fase de PbO.(b) após a sinterização a 1200°C por 3h; a fase de PbO não é mais visível. A evolução dos parâmetros estruturais a e c da rede tetragonal pode ser observada pela aproximação dos picos 001 e 100 ou 002 e 200.

Fig. 21: Parâmetros de rede das composições de PT dopadas com Sr e Sr + Mn em função da concentração de aditivo, obtidos por difração de raios-X, a 25°C. Os símbolos vazios referem-se às composições calcinadas (800°C) e os cheios às composições sinterizadas (1200°C) : $\bullet$ $\circ$ – PT, $\blacksquare$ $\square$ – TS, $\blacktriangle$ $\triangle$ – TMS.

Fig. 22: Como a Fig. 21, porém para as composições dopadas com La e La + Mn: $\bullet \circ$ - PT, $\blacksquare \square$ - TL, $\blacktriangle \triangle$ - TML.

Fig. 23: Como a Fig. 21, porém para as composições dopadas com Nb + Mn:

• o – PT, ▲ ▲ – TMN.

Fig. 24: Taxa de densificação ρ_{ap} / ρ_v , para as amostras a base de PT, em função da concentração de aditivo. A densidade aparente ρ_v a verde foi calculada a partir da massa e volume da amostra não sinterizada; a densidade aparente ρ_{ap} foi obtida através da montagem da fig. 13 e calculada a partir da eq. (4.2) para as amostras sinterizadas.

Fig. 25: Resistividade elétrica de a temperatura ambiente, para amostras polarizadas (4 kV/mm, 15 min, 100°C) e não polarizadas de PT + Sr, em função da concentração de Sr.

Fig. 26: Como a Fig. 25, porém para as amostras de PT + Sr + Mn, em função da concentração de Sr.

Fig. 27: Como a Fig. 25, porém para as composições de PT + La, em função da concentração de La.

Fig. 28: Como a Fig. 25, porém, para as composições de PT + La + Mn, e PT + Nb + Mn, em função da concentração de La e Nb, respectivamente.

Fig. 29: Constante dielétrica relativa, para as amostras polarizadas (4kV/mm, 15 min, 100°C) e não polarizadas de PT + Sr, em função da concentração de Sr.

Fig. 30: Como a Fig. 29, porém para as amostras de PT + Sr + Mn, em função da concentração de Sr.

Fig. 31: Como a Fig. 29, porém para as amostras de PT + La, em função da concentração de La.

Fig. 32: Como a Fig. 29, porém para as amostras de PT + La + Mn e PT + Nb + Mn, em função da concentração de La e Nb, respectivamente.

Fig. 33: Fator de dissipação dielétrica, para as amostras polarizadas (4kV/mm, 15 min, 100°C) e não polarizadas de PT + Sr, em função da concentração de Sr.

Fig. 34: Como a Fig. 32, porém para as amostras de PT + Sr + Mn, em função da concentração de Sr.

Fig. 35: Como a Fig. 32, porém para as amostras de PT + La, em função da concentração de La.

Fig. 36: Como a Fig. 33, porém para as amostras de PT + La + Mn e PT + Nb + Mn, em função da concentração de La e Nb, respectivamente.

Fig. 37: Temperatura de Curie, para as amostras a base de PT, em função da concentração do aditivo. Os valores de T_c foram obtidos a partir das curvas da constante dielétrica ϵ' versus temperatura, em 1 kHz.

Fig. 38: Dependência da temperatura de Curie como função da concentração de lantânio, apresentada na ref. (46).

Fig. 39: Temperatura de Curie T_c , para as amostras à base de PT, em função do fator de tetragonalidade c/a .

(a)

(b)

Fig.40: Admitância em função da frequência na região da ressonância fundamental, vista da tela do analisador de espectro, para uma amostra TL15 : (a) modo de vibração planar ($f_r \simeq 174$ kHz, banda de frequência = 50 kHz); (b) modo de vibração de espessura ($f_r \simeq 2,3$ MHz, banda de frequência = 2 MHz).

Fig. 41: Dependência do fator de acoplamento eletromecânico k_t do modo de vibração espessura com a concentração de La, para as composições TL. Os resultados obtidos, para diferentes condições de polarização (campo elétrico, tempo e temperatura), são comparados aos resultados da ref. (47).

Fig. 42: Como a Fig. 41, porém para o fator de acoplamento k_p do modo de vibração planar.

Fig. 43: Dependência do fator de acoplamento eletromecânico k_t do modo vibração de espessura com a concentração de Sr, La e Nb, para as amostras TML, TS e TMN.

Fig. 44: Como a Fig. 43, porém para o fator de acoplamento k_p do modo de vibração planar.

Fig. 45: Dependência da constante de frequência N_t do modo de vibração de espessura com a concentração de aditivo, para as amostras à base de PT.

Fig. 46: Como a Fig. 45, porém para a constante de frequência N_p do modo de vibração planar.