

CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS PELA TÉCNICA DE TDPAC

Edison Fernandes Motta, Sylvio Dionysio de Souza, Maristela Olzon-Dionysio,
Universidade Federal de São Carlos - Dep. de Física

Artur W. Carbonari - IPEN/CNEN - SP

Rod. Washington Luiz Km 235, São Carlos - SP CEP: 13565-905 E-mail: pefm@iris.ufscar.br

RESUMO

A técnica de correlação angular perturbada ("TDPAC") foi usada para medir o gradiente de campo elétrico (GCE), de cerâmicas ferroelétricas do sistema $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($x = 0.20, 0.50, 0.70$ e 0.80), preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos. As amostras de PZT foram irradiadas por feixe de neutrons. Desta forma, os núcleos de átomos de Hf, presentes nas amostras na forma de impureza natural ZrO_2 , foram ativados. Os resultados mostram que o gradiente de campo elétrico (GCE) diminui com o aumento da concentração de Zr. A técnica se mostrou adequada para os estudos deste tipo de cerâmicas devido a sua sensibilidade em detectar pequenas variações locais.

ABSTRACT

Time differential perturbed angular correlation (TDPAC) spectroscopy was used to measure electric-field gradients of ferroelectric ceramics with composition $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($x = 0.20, 0.50, 0.70$ e 0.80), which have been prepared by conventional methods of oxides mixture. The PZT samples were irradiated by neutrons beam, providing activation of Hf nucleus which are a natural impurities in the ZrO_2 . The results showed that the electric-field gradients decreased with increasing Zr. So, the technique is appropriate for ceramics studies due its sensibility in detecting small local variations.

INTRODUÇÃO

Perovskitas são materiais cerâmicos, constituídos de elementos metálicos e não metálicos (usualmente oxigênio) que possuem um arranjo atômico peculiar. Do ponto de vista tecnológico, estes materiais têm sido objeto de grande interesse pelo fato de, tanto as perovskitas naturais quanto as sintéticas, exibirem uma gama de propriedades elétricas, sendo que em geral, uma dada estrutura cristalina está associada a uma propriedade elétrica específica. As perovskitas abrangem desde isolantes até semicondutores, condutores superiônicos (nos quais íons inteiros, ao invés de apenas elétrons, fluem através do cristal), condutores semelhantes a metais e os recém-descobertos supercondutores de alta $T_c^{(1)}$.

As perovskitas em geral possuem a composição estequiométrica ABX_3 , onde A e B são cátions metálicos e X é um ânion não metálico. A estrutura da perovskita é cúbica na qual o cátion B (de menor raio atômico) ocupa o centro de cada cubo, os cátions A ocupam os 8 vértices e os ânions situam-se no centro de cada face do cubo, como mostrado na figura 1. Um grande número de elementos podem ser combinados para formar perovskitas com estrutura ideal ou ligeiramente deformada. Bário, potássio e terras raras são alguns entre os cerca de tres dezenas de átomos que

tipicamente podem ocupar o sítio A, enquanto cerca de 50 elementos da tabela periódica podem ocupar o sítio B. O sítio X pode ser ocupado não somente pelo oxigênio mas também pelos elementos não metálicos da família dos halogênios.

As perovskitas com estrutura ideal são, como qualquer outra cerâmica, isolantes elétricos. Todos os sítios estão ocupados e as ligações químicas fortes mantêm os átomos e elétrons em seus lugares. Como consequência, a mobilidade dos elétrons pelo cristal é muito pequena. Além disto, como as ligações iônicas são muito parecidas ao longo de cada um dos 3 eixos do cubo, as propriedades das cerâmicas, tais como compressibilidade ou condutividade elétrica, são isotrópicas. Para certas regiões de temperaturas ($T < T_c$) as estruturas são levemente deformadas da perovskita ideal. Algumas vezes os átomos B são levemente deslocados de suas posições, fazendo com que a estrutura ao redor de A seja destruída, abaixando a simetria e alterando as propriedades físicas (elétricas, óticas, elásticas, etc...) das perovskitas. Um deslocamento de cargas positivas pode dar origem a uma polarização no cristal, com uma extremidade carregada positivamente e a outra negativamente. Materiais que são polarizados e cuja polarização pode ser alterada pela presença de um campo elétrico são conhecidos como ferroelétricos e são amplamente aplicados em dispositivos eletrônicos.

CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS FERROELÉTRICAS PELA TÉCNICA DE TDPAC

Edison Fernandes Motta, Sylvio Dionysio de Souza, Maristela Olzon-Dionysio,
Universidade Federal de São Carlos - Dep. de Física

Artur W. Carbonari - IPEN/CNEN - SP

Rod. Washington Luiz Km 235, São Carlos - SP CEP: 13565-905 E-mail: pefm@iris.ufscar.br

RESUMO

A técnica de correlação angular perturbada ("TDPAC") foi usada para medir o gradiente de campo elétrico (GCE), de cerâmicas ferroelétricas do sistema $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($x= 0.20, 0.50, 0.70$ e 0.80), preparadas pelo método convencional de mistura de óxidos. As amostras de PZT foram irradiadas por feixe de neutrons. Desta forma, os núcleos de átomos de Hf, presentes nas amostras na forma de impureza natural ZrO_2 , foram ativados. Os resultados mostram que o gradiente de campo elétrico (GCE) diminui com o aumento da concentração de Zr. A técnica se mostrou adequada para os estudos deste tipo de cerâmicas devido a sua sensibilidade em detectar pequenas variações locais.

ABSTRACT

Time differential perturbed angular correlation (TDPAC) spectroscopy was used to measure electric-field gradients of ferroelectric ceramics with composition $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ ($x= 0.20, 0.50, 0.70$ e 0.80), which have been prepared by conventional methods of oxides mixture. The PZT samples were irradiated by neutrons beam, providing activation of Hf nucleus which are a natural impurities in the ZrO_2 . The results showed that the electric-field gradients decreased with increasing Zr. So, the technique is appropriate for ceramics studies due its sensibility in detecting small local variations.

INTRODUÇÃO

Perovskitas são materiais cerâmicos, constituídos de elementos metálicos e não metálicos (usualmente oxigênio) que possuem um arranjo atômico peculiar. Do ponto de vista tecnológico, estes materiais têm sido objeto de grande interesse pelo fato de, tanto as perovskitas naturais quanto as sintéticas, exibirem uma gama de propriedades elétricas, sendo que em geral, uma dada estrutura cristalina está associada a uma propriedade elétrica específica. As perovskitas abrangem desde isolantes até semicondutores, condutores superiônicos (nos quais íons inteiros, ao invés de apenas elétrons, fluem através do cristal), condutores semelhantes a metais e os recém-descobertos supecondutores de alta T_c ⁽¹⁾.

As perovskitas em geral possuem a composição estequiométrica ABX_3 , onde A e B são cátions metálicos e X é um ânion não metálico. A estrutura da perovskitas é cúbica na qual o cátion B (de menor raio atômico) ocupa o centro de cada cubo, os cátions A ocupam os 8 vértices e os ânions situam-se no centro de cada face do cubo, como mostrado na figura 1. Um grande número de elementos podem ser combinados para formar perovskitas com estrutura ideal ou ligeiramente deformada. Bário, potássio e terras raras são alguns entre os cerca de tres dezenas de átomos que

tipicamente podem ocupar o sítio A, enquanto cerca de 50 elementos da tabela periódica podem ocupar o sítio B. O sítio X pode ser ocupado não somente pelo oxigênio mas também pelos elementos não metálicos da família dos halogênios.

As perovskitas com estrutura ideal são, como qualquer outra cerâmica, isolantes elétricos. Todos os sítios estão ocupados e as ligações químicas fortes mantêm os átomos e elétrons em seus lugares. Como consequência, a mobilidade dos elétrons pelo cristal é muito pequena. Além disto, como as ligações iônicas são muito parecidas ao longo de cada um dos 3 eixos do cubo, as propriedades das cerâmicas, tais como compressibilidade ou condutividade elétrica, são isotrópicas. Para certas regiões de temperaturas ($T < T_c$) as estruturas são levemente deformadas da perovskita ideal. Algumas vezes os átomos B são levemente deslocados de suas posições, fazendo com que a estrutura ao redor de A seja destruída, abaixando a simetria e alterando as propriedades físicas (elétricas, óticas, elásticas, etc...) das perovskitas. Um deslocamento de cargas positivas pode dar origem a uma polarização no cristal, com uma extremidade carregada positivamente e a outra negativamente. Materiais que são polarizados e cuja polarização pode ser alterada pela presença de um campo elétrico são conhecidos como ferroelétricos e são amplamente aplicados em dispositivos eletrônicos.

do Zr possuírem raios atômicos relativamente próximos.

CONCLUSÃO

A técnica PAC fornece informações locais, uma vez que o campo hiperfino medido fornece o valor do GCE, o qual reflete a soma das contribuições do campo elétrico da vizinhança da ponta de prova. No presente trabalho observamos a sensibilidade da técnica para a troca dos átomos de Zr por Ti, os quais são característicos deste tipo de cerâmica. Os resultados são consistentes pois à medida que aumentamos a concentração de Zr, a temperatura da transição ferro-para-elétrica se aproxima da temperatura ambiente (em que foram feitas as medidas), sendo esperado que também o GCE diminua, o que foi observado neste trabalho. Esses resultados mostram que a caracterização desta cerâmica é segura pela técnica PAC, a qual pode também contribuir para o entendimento de diversas propriedades do PZT.

AGRADECIMENTOS

Nossos agradecimentos ao Dr. José Antonio. Eiras, pelo uso dos laboratórios do grupo de Cerâmicas Piezoelétricas (DF/UFSCar) para confecção das amostras, e a Dra. Ducinei Garcia pelas discussões proveitosas. Ao aluno Evandro da Cruz pela confecção de algumas das amostras medidas. Ao DEMa/UFSCar pelo uso do difratômetro de raios-X e a CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Levinson, L.M., Eletronic Ceramics, Marcel Dekker Inc., (1986).
- [2] Jaffe, B, Cook Jr, W.R. and Jaffe, H, Piezoelectric Ceramics, Academic Press London and New York (1971).
- [3] Raser, R.L.; Catchen, G.L.; Ferroelectrics 150-151(1993).
- [4] Karlsson, E.; Matthias, E; Sigbahn, S. "Perturbed Angular Correlations" Amsterdam, North-Holland, 1965.
- [5] Butz, T.; Lorf, A.; Phys. Lett. 97A(1983)217
- [6] Catchen, G.L.; Rearick, T.M.; Phys. Review B, 49, 318-326 (1994).
- [7] Catchen, G.L.; Wukitch, S.J. and Spaar, D.M. Phys Review B, 42, 1885-1894(1990).

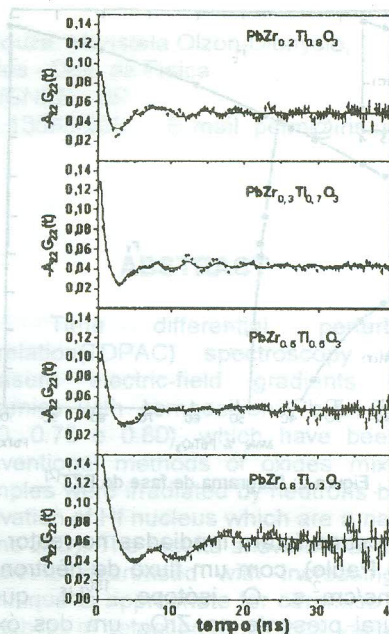


Figura 3: Espectro de correlação angular, a temperatura ambiente, das amostras de PZT sinterizadas a 1200°C por 3,5 h.