

ANÁLISE DA TRANSMISSÃO ÓPTICA EM CERÂMICAS FERROELÉTRICAS (Pb_{1-x}LA_x)TiO₃ (PLT) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE LANTÂNIO.

Fernando A. Londoño^{1*}, Jose A. Eiras¹, Ducinei Garcia¹

1: Dpto. de Física, GCFerr, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, Brasil

* E-mail: flondono@de.ufscar.br

Recibido: 14-May-2010; Revisado: 22-Ago-2010; Aceptado: 26-Ago-2010

Publicado On-Line el 15-Nov-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Resumo

PbTiO₃ dopado com lantânio é um material cerâmico promissor para aplicações piezoelétricas e piroelétricas, mas o processo de síntese com vistas ao estudo das propriedades ópticas, não tem sido estudado com muito detalhe. Cerâmicas ferroelétricas (Pb_{1-x}La_x)TiO₃ com $0,18 \leq x \leq 0,23$ foram fabricadas pelo método convencional de mistura de óxidos e densificadas por prensagem a quente a uma temperatura de 1220°C por 10 h. Para melhorar as propriedades ópticas foram necessários tratamentos térmicos posteriores em atmosfera de oxigênio. Alcançou-se alta densidade, microestrutura homogênea e boas características ópticas. No estudo da síntese e processamento das diferentes concentrações, observou-se que a maioria das cerâmicas apresenta transmitância aceitável enquanto comparada com outros sistemas ferroelétricos transparentes.

Palabras Claves: *Ferroelectricidade, características ópticas, transmitância, PLT.*

Abstract

PbTiO₃ ceramic doped with lanthanum is a promising material for piezoelectric and pyroelectric applications, however the synthesis process in order to study optical properties has not been studied in great detail. Ferroelectric ceramics (Pb_{1-x}La_x)TiO₃ with $0.18 \leq x \leq 0.23$ were fabricated by the conventional mixed-oxide and densified by hot pressing at a temperature of 1220°C for 10 h. To improve optical properties subsequent heat treatments in oxygen atmosphere were required. High-density, homogeneous microstructure and good optical characteristics were obtained. In the study of synthesis and processing of different concentrations, it was observed that transmittance of most of the ceramics were acceptable as compared with other transparent ferroelectric systems.

Keywords: *Ferroelectricity, optical characteristics, transmittance, PLT.*

1. INTRODUCCION

Materiais ferroelétricos são de grande interesse por apresentarem propriedades físicas com alta potencialidade para aplicações tecnológicas em sensores e atuadores [1]. Em especial, cerâmicas ferroelétricas destacam-se por apresentar excelentes propriedades (piezoelétricas, piroelétricas, dielétricas e eletro-ópticas, por exemplo), além de poderem ser fabricadas com menor custo do que de monocristais ferroelétricos e possibilitarem um amplo ajuste de composições [2]. Contudo, as propriedades de materiais cerâmicos ferroelétricos são fortemente dependentes da rota escolhida para a síntese de pós e do processamento dos corpos cerâmicos. Nesta forma, diferentes técnicas de caracterização (físicas, estruturais, microestruturais e elétricas, entre outras) são utilizadas também com vistas a controlar e adequar o processamento do

material cerâmico.

Entre os materiais ferroelétricos com importantes aplicações tecnológicas, encontra-se aqueles a base do sistema zirconato titanato de chumbo, ou simplesmente PZT, resultado da solução sólida entre os sistemas zirconato de chumbo (PZ) e titanato de chumbo (PT) [3]. Este sistema geralmente é usado com um dopante, com o objetivo de otimizar suas propriedades para específicas aplicações. Por exemplo, ao dopar PZT com lantânio, há a possibilidade de se obter cerâmicas ferroelétricas transparentes com propriedades ópticas e eletro-ópticas que possibilitam a fabricação de dispositivos como chaveadores ópticos, mostradores digitais, dispositivos de memória óptica, filtros de cor etc [1].

O titanato de chumbo, PbTiO₃ ou simplesmente PT foi descoberto como um material ferroelétrico em

1950 [3]. O PT apresenta uma estrutura do tipo perovskita, análoga a do BaTiO_3 (BT), porém, com temperatura de transição, T_c , muito superior (120°C para BT e 490°C para o PT). O alto fator de tetragonalidade ($c/a = 1,064$), a baixa constante dielétrica ($\epsilon/\epsilon_0 \approx 200$) e a relativamente alta temperatura de transição são fatores que sugeriram que o titanato de chumbo pudesse ser utilizado em dispositivos eletrônicos em altas temperaturas e altas frequências. Entretanto, até a década de 60, o PT foi considerado de pouco interesse tecnológico por ser um material que, na forma cerâmica, se apresentava poroso e que se destruía no resfriamento após a queima, devido a grande distorção da rede durante a transição de fase cúbico-tetragonal. Além disso há grandes dificuldades de se obter PT na forma monocristalina [3].

Nos idos de 60, mostrou-se que é possível obter cerâmicas de PbTiO_3 densas e resistentes através da adição de impurezas ou pela formação de soluções sólidas, mas que, no entanto, reduzem o valor de T_c [3,4]. Os resultados obtidos apontaram o PT dopado (em baixas concentrações de aditivos) como um material a ser utilizado em dispositivos piezoelétricos, devido ao seu ainda alto ponto de Curie, baixa constante dielétrica ($200 < \epsilon' < 1000$) e alta anisotropia eletromecânica ($k_t/k_p > 1$), quando comparado ao BaTiO_3 ou a outras cerâmicas piezoelétricas comerciais. Desde então, as cerâmicas ferroelétricas baseadas em PbTiO_3 vêm sendo sistematicamente estudadas na forma monolítica e de filmes finos [4-9].

Com respeito à obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes a base de PT, um único estudo da década dos 80 [10], mostrou que a incorporação de La na rede perovskita deste material pode originar material cerâmico com alta transmitância ($\sim 60\%$ na região do visível e infravermelho) para concentrações entre 18% e 22% em mol de lantânio. Contudo, nesse trabalho, não foi apresentado um estudo detalhado sobre as condições de processamento, nem sobre os fatores físicos (análise estrutural e microestrutural) que afetam a transmitância óptica em função da concentração de lantânio.

Assim, o objetivo deste trabalho é caracterizar e analisar a influência da concentração de lantânio e das condições de processamento (no caso, por reação de estado sólido) nas propriedades estruturais, microestruturais, e ópticas de cerâmicas de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ (PLT), para $0,18 \leq x \leq 0,23$ a fim

de se estudar as potencialidades de suas características ópticas e eletro-ópticas para aplicações tecnológicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho, adotou-se o procedimento geral apresentado no fluxograma da Figura 1, no qual mostra-se cada uma das etapas seguidas para a obtenção de corpos cerâmicos de PLT. O procedimento inicia-se com os pós precursores tratados previamente, que são, então, misturados na estequiometria desejada, durante 3 h a uma velocidade de 200 rpm em moinho giratório, utilizando-se frascos de polietileno contendo cilindros de zircônia. Água destilada foi usada como meio líquido para a mistura. Logo os pós foram calcinados a temperatura de 850°C , por 3h. A partir destas condições, conseguiu-se pós com distribuição de tamanho de partículas micrométricas.

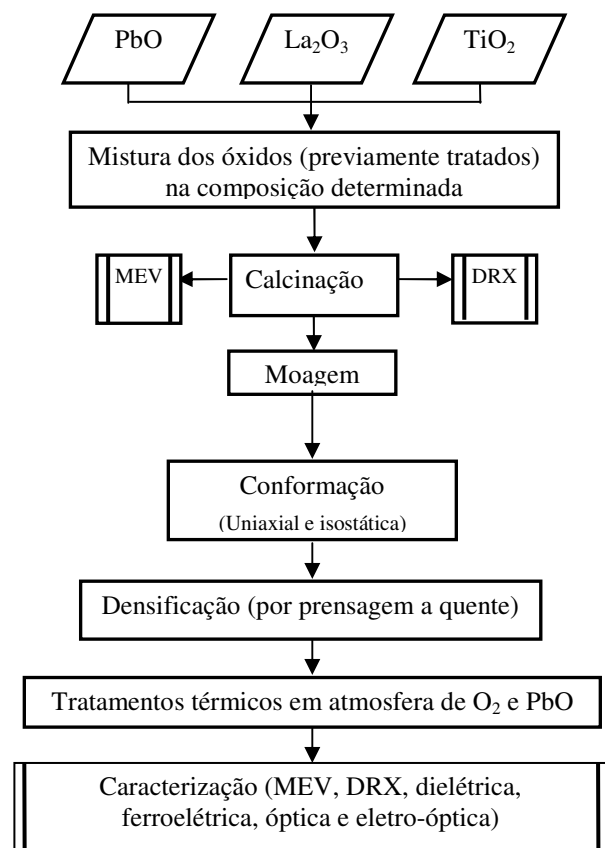


Figura 1. Fluxograma do procedimento seguido para a obtenção e caracterização de cerâmicas de titanato de chumbo modificado com lantânio (PLT).

Para a conformação dos pós em amostras cilíndricas (14 mm de diâmetro e 10 mm de espessura), adicionou-se material ligante (Polivinil Butiral, ou

PVB), diluído em acetona. A conformação se deu a frio, através de prensagem uniaxial (65 MPa), e isostática (90 MPa). Posteriormente, as amostras “verdes” foram submetidas a uma temperatura de 500°C, por 240 min, para a retirada do material ligante.

Aplicou-se a técnica de densificação por prensagem uniaxial a quente (PUQ), já que possibilita a obtenção de corpos cerâmicos altamente densos. Foi utilizada uma prensa uniaxial a quente marca Thermal Technology, modelo HP22-0614-SC. Uma representação esquemática do processo de densificação por PUQ das amostras de PLT esta representado na Figura 2. A temperatura foi elevada a uma taxa 5° C/min até alcançar 1000° C. A partir desta temperatura a taxa de aquecimento foi de 2° C/min até atingir-se uma temperatura de 1220° C, que foi mantida por 10h. A pressão, por sua vez, foi elevada a uma taxa de subida de 0,2 MPa/min até alcançar-se 6,2 MPa, que foi mantida por 2h. Atmosfera de oxigênio com pressão de 30 kPa, foi utilizada a partir do momento que se atingiu a temperatura de 1000° C, apenas sendo removida durante o resfriamento.

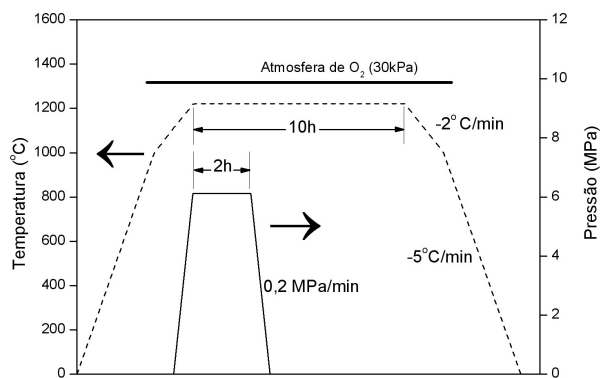


Figura 2. Representação esquemática do processo de densificação por prensagem uniaxial a quente dos corpos cerâmicos de PLT. A linha contínua indica o tempo no qual é mantida a atmosfera de oxigênio.

Devido à opacidade e da cor avermelhada apresentadas pelas amostras prensadas a quente, tratamento térmico em forno convencional foi realizado com atmosfera rica em chumbo e oxigênio.

A Figura 3 ilustra as etapas correspondentes aos tratamentos térmicos adotados após a prensagem a quente das amostras, indicando as condições utilizadas para temperatura, o tempo e a atmosfera de oxigênio. Após o primeiro tratamento térmico

(TT1), foram caracterizadas algumas propriedades dos corpos cerâmicos, verificando-se características ópticas não apropriadas. Não obstante, uma melhora na transmitância óptica, em relação aquela das cerâmicas apenas prensadas uniaxialmente a quente foi observada. Portanto, decidiu-se aplicar, no mesmo corpo cerâmico, tratamento térmico adicional (TT2). Após este tratamento, a transmitância óptica apresentou melhora significativa. Finalmente, um terceiro tratamento térmico (TT3) foi adotado, alcançando-se assim, características ópticas comparáveis às reportadas na literatura para cerâmicas ferroelétricas transparentes.

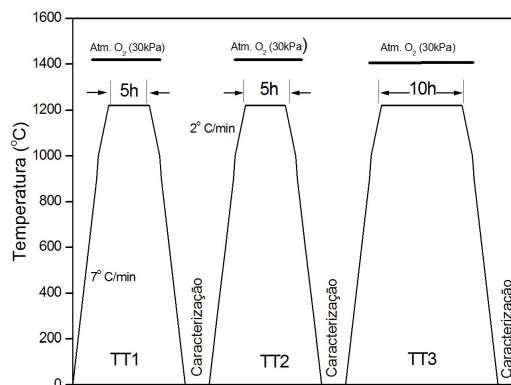


Figura 3. Representação esquemática das condições utilizadas nos tratamentos térmicos após prensagem a quente dos corpos cerâmicos de PLT.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise estrutural dos pós

A Figura 4 apresenta os padrões de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos pós de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ calcinados a 850°C/3h, para $0,18 \leq x \leq 0,23$, denominados neste trabalho PLTx com $18 \leq x \leq 23$. Observa-se, nessa Figura, que os padrões são muito semelhantes entre si, apresentando como fase majoritária à estrutura perovskita com simetria tetragonal, já esperada para materiais a base de PbTiO_3 . Nos difratogramas também percebe-se picos de baixa intensidade que não pertencem à fase perovskita. Eles foram identificados como sendo as fases La_2O_3 (ficha JCPDS #220369) e PbO massicot (JCPDS #030577). A presença de fase PbO pode estar associada ao excesso desse elemento nas composições, deliberadamente colocado para compensar as perdas por volatilização de PbO que poderiam ocorrer durante o processo de queima do material, em altas temperaturas. Resultados similares têm sido publicados na literatura [11,12].

Com respeito à fase La_2O_3 , sua presença se deve

possivelmente ao fato de que a temperatura de calcinação dos pós não ser suficientemente alta para a completa difusão e incorporação do íon La na rede cristalina do PT para altas concentrações.

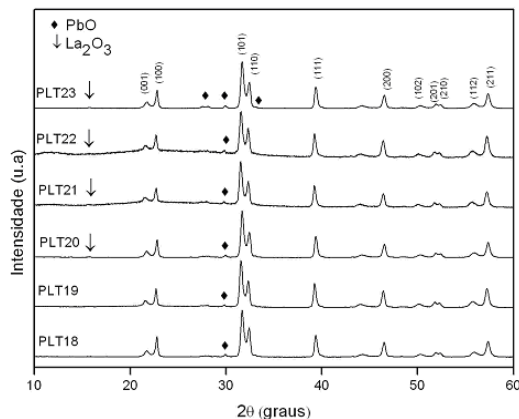


Figura 4. Padrões de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos pós calcinados de PLT, para as diferentes concentrações de lantânio. A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria tetragonal análoga ao do PbTiO_3 (JCPDS ficha # 060452).

3.2 Análise microestrutural dos pós

Percebeu-se que, para todas as composições, há partículas com formas irregulares, aparência de agregados, e tamanhos médios na faixa de micron. Além disso, não se observou uma tendência de variação na distribuição da forma ou do tamanho de partícula em função da concentração de lantânio. Na Figura 5 encontram-se uma micrografia representativa dos pós de PLT (PLT18), calcinados a 850° C/3h.

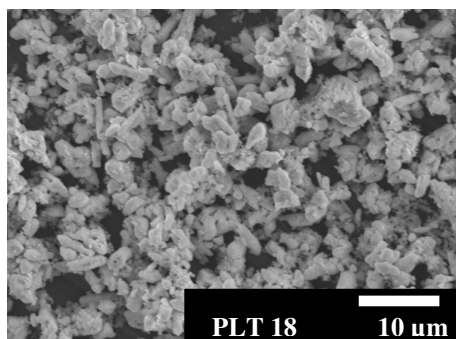


Figura 5. Micrografia representativa dos pós de PLT, calcinados a 850° C/3h.

3.3 Análise estrutural das cerâmicas

A Figura 6 apresenta os padrões de difração de raios X das cerâmicas PLT, densificadas por prensagem a quente, para as diferentes concentrações de lantânio.

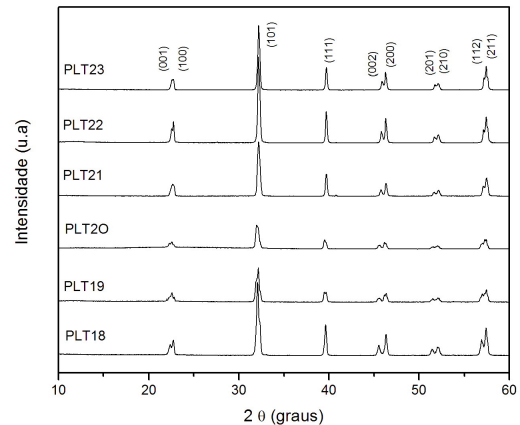


Figura 6. Padrões de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PLT, densificados por prensagem a quente.

Observou-se que todas as composições apresentam, como única fase, a de estrutura perovskita com simetria tetragonal. Não foi detectada a fase cristalizada de PbO ou mesmo referente aos planos cristalográficos da fase La_2O_3 , como no caso dos pós calcinados. Pode-se observar a aproximação que ocorre entre os picos referentes aos planos cristalográficos (001) e (100) e (002) e (200), a medida que se aumenta a concentração de lantânio, indicando tendência para uma estrutura com simetria cúbica. Possivelmente isto ocorre devido à incorporação do cátion La^{+3} à rede do PbTiO_3 .

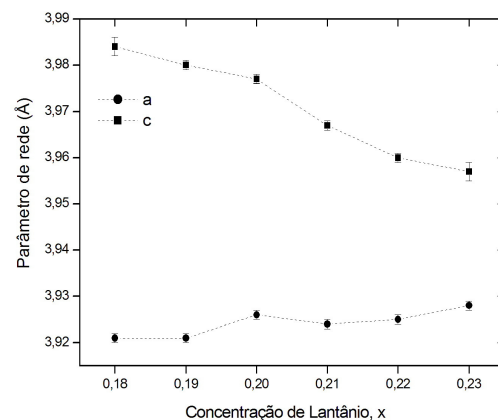


Figura 7. Parâmetros de rede, a e c, dos corpos cerâmicos de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ densificados por prensagem a quente. Os parâmetros foram calculados a partir dos dados obtidos pelos perfis de DRX da Figura 6. As linhas pontilhadas são apenas um guia para os olhos e as barras representam o desvio padrão de cada parâmetro.

Por sua vez a fase óxido de chumbo, encontrada nos pós calcinados, deve ter se alojado em finas

películas ou em uma fase amorfa nos contornos de grão dos corpos cerâmicos densificados, como já observado por Goo e colaboradores em cerâmicas de PZT [13].

A Figura 7 representa a evolução dos parâmetros estruturais em função da concentração de La dos corpos cerâmicos de PLT prensados a quente, calculados a partir dos dados obtidos pelos perfis de DRX da Figura 6. Nota-se uma diminuição no valor do parâmetro c e um aumento no parâmetro a , com o aumento da concentração de lantânio. Isto confirma a tendência de transição de fase para uma estrutura cúbica quando se aumenta a concentração de lantânio. Este resultado está em concordância com aqueles publicados na literatura, em trabalhos anteriores que analisaram as características estruturais do sistema PbTiO_3 com a adição de La [11,14,15].

3.3.1 Medidas de densidade

Os valores de comportamento da densidade aparente, ρ_a , e da densidade relativa em função da concentração de lantânio para as cerâmicas de PLT densificadas por prensagem uniaxial a quente são apresentadas na Tabela 1. Ao analisar-se o comportamento do valor da densidade aparente, ρ_a , pode-se ver que este oscila entre 7,36 e 7,46 g/cm^3 , com uma leve tendência a aumentar seu valor quando se aumenta a concentração de La.

Tabela 1. Densidade aparente e relativa dos corpos cerâmicos de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ densificados por prensagem a quente.

Cerâmica	Densidade aparente (g/cm^3)	Densidade relativa (%)
PLT18	7,38±0,01	100,40
PLT19	7,40±0,01	100,95
PLT20	7,38±0,02	101,51
PLT21	7,42±0,01	102,06
PLT22	7,44±0,02	102,91
PLT23	7,38±0,02	102,93

Observa-se, também na Tabela 1, que, ao aumentar-se a concentração de La^{+3} no PLT, aumenta os valores das densidades relativas. Tal fato pode ser por causa do aumento da concentração de fase PbO devido ao excesso que se origina da fórmula nominal adotada. Além disso, Hennings e Hardtl [16] sugeriram que, para concentrações acima de 10% em mol de lantânio em cerâmicas de PT,

também são formadas vacâncias de Ti^{+4} , além das de Pb^{2+} . Ou seja, o aumento de vacâncias nos sítios de titânio, também pode ser uma das razões desse resultado.

3.4 Análise microestrutural das cerâmicas

Uma análise quantitativa do tamanho médio de grão, em função da concentração de lantânio e dos tratamentos térmicos, para as cerâmicas de PLT prensadas uniaxialmente a quente é apresentada na Figura 8. Nessa Figura, ao analisar-se a influência da concentração de La^{+3} no PLT, observa-se um aumento linear no tamanho de grão com o aumento na concentração de lantânio para todos os tratamentos térmicos. Se os resultados para os valores médios de tamanho de grão são analisados em função do tratamento térmico, percebe-se que quanto maior a concentração de lantânio, maior tempo de tratamento térmico se faz necessário para que ocorra uma variação efetiva de tamanho de grão.

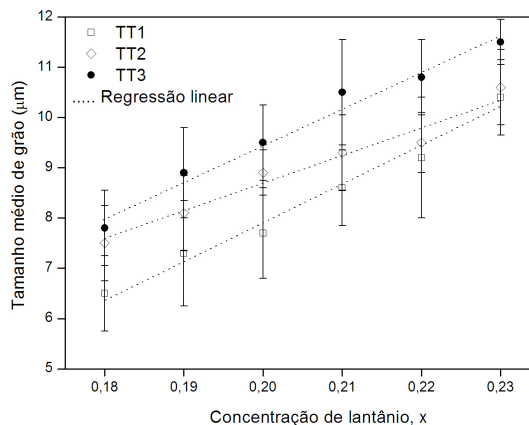


Figura 8. Tamanho médio de grão em função da concentração de lantânio para os diferentes tratamentos térmicos (TT1, TT2 e TT3), após densificação por prensagem a quente. As barras representam a dispersão da distribuição do tamanho de grão e, a linha pontilhada, ajuste linear.

3.5 Análise de transmitância óptica

A obtenção de alta transparência no espectro que abarca o visível é uma necessidade básica para a utilização de um material ferroelétrico cerâmico como dispositivo óptico e eletro-óptico. As cerâmicas obtidas neste trabalho, principalmente após o tratamento térmico TT3, apresenta-se translúcidas ou transparentes. A Figura 9 mostra a fotografia de uma cerâmica ferroelétrica de PLT, obtida após o tratamento térmico TT3.

A influência da concentração de lantânio em função do comprimento de onda da luz incidente na transmitância das cerâmicas de PLT, depois de cada tratamento térmico, pode ser analisada a partir da Figura 10. Em geral se pode afirmar que os valores de transmitância para as amostras de PLT obtidas neste trabalho, após o terceiro tratamento térmico TT3 são adequadas para aplicações ópticas e eletro-ópticas quando comparadas com as cerâmicas de PLZT [17,18].



Figura 9. Exemplo típico de uma cerâmica ferroelétrica de PLT18, polida opticamente após prensagem a quente e tratamento térmico TT3, com espessura de 600 μm .

Observa-se na Figura 10(a), cerâmicas com menor concentração de La (PLT18–PLT20), cujo comportamento ferroelétrico é maior, apresentam valores superiores de transmitância do que aquelas com altas concentrações (à exceção da PLT21). Isto pode ser um indício de que, para o tratamento térmico TT1, no qual a perda de PbO é menor quando comparado com os outros tratamentos, os centros espalhadores de origem extrínseca (por exemplo, excesso de PbO nos contornos de grão e presença de fases precipitadas com o aumento de La) têm maior influência que os de origem intrínseca (domínios ferroelétricos, distribuídos no volume dos grãos). Para as amostras obtidas após tratamento térmico TT2 (Figura 10b)) observa-se um aumento da transmitância para todos os corpos cerâmicos (à exceção da PLT23), isto devido possivelmente à maior eliminação de PbO nos contornos de grão e ao aumento de tamanho de grão (diminuindo o número total de grãos e sua influência como centro espalhador). A Figura 10(c) mostra os valores de transmitância para as amostras obtidas após o tratamento térmico TT3, nota-se valores altos de transmitância para as cerâmicas PLT20 e PLT21 provavelmente por gerarem menor espalhamento por domínios ferroelétricos (menores c/a) ou por fases segregadas. A baixa transmitância da amostra PLT23 pode ser justificada exatamente

por presença de fases segregadas a base de lantânio (embora não detectadas por DRX) já que o caráter ferroelétrico desta composição seria o mais fraco entre todas, contribuindo muito pouco ao espalhamento por domínios [19].

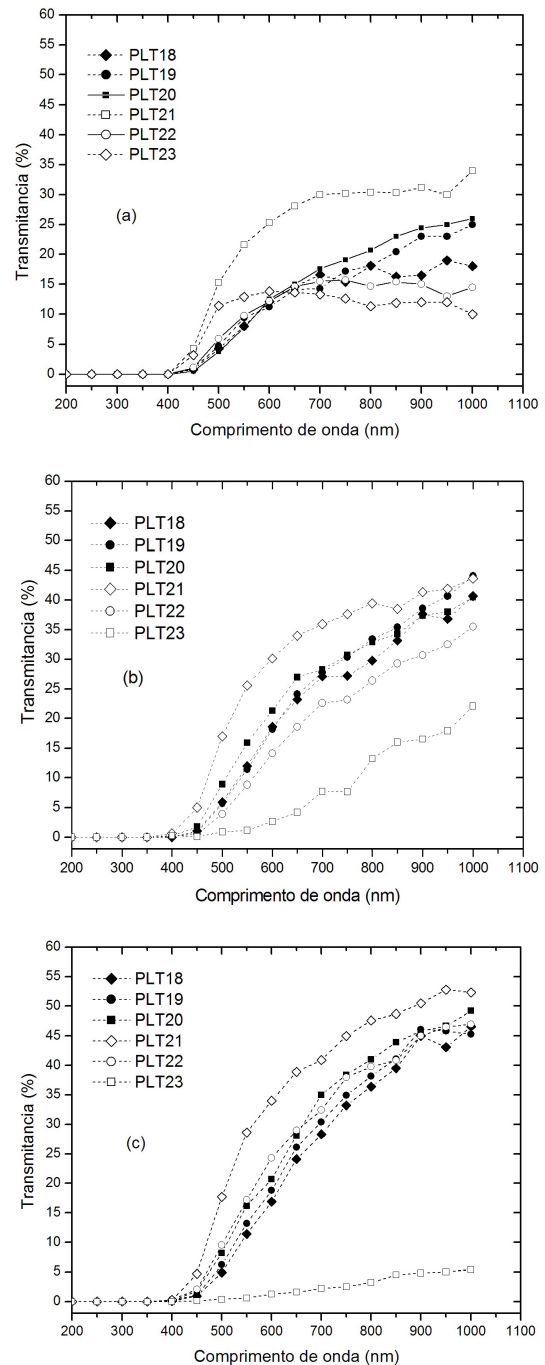


Figura 10. Transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente, a temperatura ambiente, para as amostras de PLT, prensadas a quente após tratamento térmico: (a) TT1, (b) TT2 e (c) TT3. Amostras polidas opticamente e com 600 μm de espessura. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.

4. CONCLUSÕES

Cerâmicas de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$, PLT, foram estudadas para as composições $0,18 \leq x \leq 0,23$. Análise de difração de raios X revelou para todos os corpos cerâmicos densificados por prensagem uniaxial a quente, a formação de fase única perovskita, sendo que a incorporação do lantânio na rede do PT pode ser comprovada pela redução da distorção na cela unitária.

Os resultados microestruturais mostraram um aumento no tamanho de grão com o aumento do conteúdo de lantânio, assim como uma microestrutura caracterizada pela baixa concentração de poros.

A transmitância das cerâmicas de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$, prensadas uniaxialmente a quente, foi fortemente dependente dos tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio devido possivelmente à redução de fase de PbO nos contornos de grão, a qual não foi detectada através da técnica de DRX.

A transmitância das cerâmicas de $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ ($0,18 \leq x \leq 0,23$) após 20h de tratamento térmico, apresentou forte dependência com a concentração de lantânio. Ambas, baixas e altas concentrações de La, no intervalo analisado, não conduziram a materiais com alta transmitância óptica, contudo por motivos distintos. Para pequenas concentrações de lantânio, a alta birrefringência e as paredes de domínios ferroelétricos provocam grande espalhamento de luz, e nas amostras contendo maiores concentrações de lantânio este efeito é devido a fases precipitadas nos contornos de grão, que provocam opacidade.

5. AGRADECIMENTOS

À FAPESP, Capes, CNPq e FUNDAYACUCHO pelo apoio financeiro, à Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas pela utilização dos serviços do Lab. de DRX, do IFSC-USP, e ao Sr. Francisco Jose Picon pelo suporte técnico.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Haertling GH. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999; **82** (4): 797-818.
- [2] Kingery D. *Introduction to Ceramics*, New York: John Wiley and Sons, 1960.
- [3] Jaffe B, Cook W, Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics*, London: Academic Press, 1971.
- [4] Tien TY, Carlson W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1962; **45** (12): 567-571.
- [5] Ueda I, Ikegami S. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1968; **7** (3): 236.
- [6] Ueda I. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1972; **11** (4): 450.
- [7] Yamamoto T, Igarashi H, Okazaki K. *Ferroelectrics*. 1983; **50** (1): 273-278.
- [8] Devilliers DR, Schmid HK. *J. Mat. Sci.* 1990; **25** (7): 3215-3220.
- [9] Lee, E. *Appl. Phys. Lett.* 2005; **86** (3): 1-3
- [10] Yamamoto T, Igarashi H, Okazaki K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1983; **66** (5): 363-366.
- [11] Garcia D. *Cerâmicas de titanato de chumbo (PbTiO_3) dopadas com La, Sr, Nb e Mn: Preparação e Caracterização*, Dissertação (mestrado em física). São Carlos (Brasil): Universidade de São Paulo, 1989.
- [12] Garcia D, Eiras J. A. *Ferroelectric*. 1991; **123** (1): 51-59.
- [13] Goo E K W. al. *J. Am. Ceram. Soc.* 1981; **64** (9): 517-520.
- [14] Chen J, Xing, X, Yu R, Dengand J, Liu G. *J. Alloys Comp.* 2005; **388** (2): 308-313.
- [15] Tickoo R, Tandon RP, Mehra NC, Kotru PN. *Mat. Sci. Eng. B.* 2002; **94** (1): 1-7.
- [16] Hennings D, Hardtl K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1972; **55** (5): 230.
- [17] Abe Y, Kakegawa K. *J. Am. Ceram. Soc.* 2002; **85** (2): 473-475.
- [18] Snow G. S. *J. Am. Ceram. Soc.* 1973; **56** (2): 91-96.
- [19] Londoño F. *Processamento e Caracterização de Cerâmicas Eletro-ópticas do sistema ferroelétrico ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x$) TiO_3* , Dissertação (mestrado em física). São Carlos (Brasil): Universidade Federal de São Carlos, 2006.