

# CARACTERÍSTICAS ELÉCTRICAS DE CERÁMICAS

## $\text{Pb}(\text{Zr}_{.54}\text{Ti}_{.46})\text{O}_3 + x\% \text{wt La}_2\text{O}_3$

María D. Durruthy Rodríguez y Moisés Hernández García, Centro de Ultrasónica, Instituto de Cibernética, Matemática y Física, Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, Ciudad Habana, Cuba.

### RESUMEN

Se estudia el sistema  $\text{Pb}(\text{Zr}_{.54}\text{Ti}_{.46})\text{O}_3 + x\% \text{wt La}_2\text{O}_3$  ( $x = 0.6, 0.8, 1, 3, 5$ ). Se analiza la influencia de la variación del Lantano como dopante en las características eléctricas, piezoeléctricas y estructurales. Se utilizan los métodos convencionales cerámicos a partir de óxidos para obtener las muestras.

### ABSTRACT

The sistem  $\text{Pb}(\text{Zr}_{.54}\text{Ti}_{.46})\text{O}_3 + x\% \text{wt La}_2\text{O}_3$  ( $x=0.6, 0.8, 1, 3, 5$ ) was studied. Influence of Lantano variation used with dopant in electric, piezoelectric and structural characteristic was analised. Conventional Methods Oxids was used to obtain the samples.

### INTRODUCCION

El Lantano, cuando se utilizan en cerámicas piezoeléctricas tipo PZT, es de los llamados dopantes suaves /1/. El material obtenido puede utilizarse en la construcción de dispositivos de baja potencia de emisión y en sensores ultrasónicos para detección, por ejemplo medidores de espesores.

Este dopante se introduce en la red cristalina sustituyendo al plomo en los sitios A de la estructura perovskita, ( $\text{ABO}_3$ ). Provocando un desbalance eléctrico de la estructura, dado por la diferencia de valencia ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ), el sistema lo compensa con la aparición de vacancias, las que se sitúan en las fronteras de grano /2/, impidiendo el movimiento de la frontera, con lo que se limita el crecimiento del grano y facilita la sinterización del material.

Los materiales dopados se sinterizan a temperaturas inferiores a las que sinterizan las cerámicas de PZT (plomo-zirconio-titanio) puro. Con los dopantes se obtienen variaciones de las propiedades según la aplicación. El trabajo busca optimizar las condiciones de obtención de este tipo de cerámicas a partir de la utilización de reactivos obtenidos en el país.

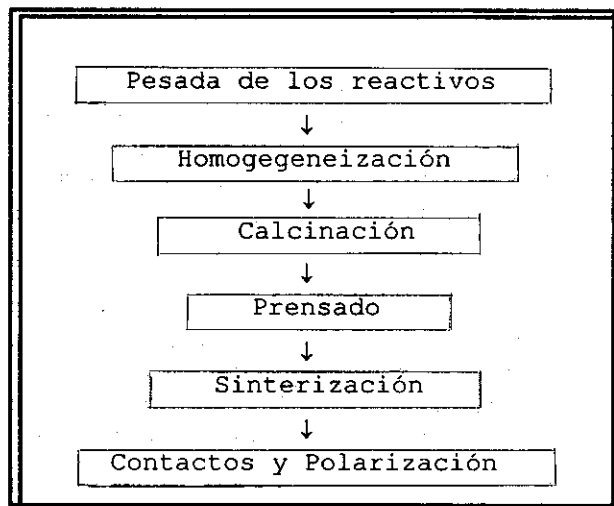
### DESARROLLO

La obtención de cerámicas piezoeléctricas por el método convencional a partir de óxidos, consta de pasos que influyen decisivamente en el producto final que se obtiene, como aparece en la secuencia del proceso que se presenta a continuación.

Las muestras fueron molidas durante 2 horas, calcinadas a  $960^\circ\text{C}$  durante 90 min., conformadas a  $1.5 \text{ T/cm}^2$  y sinterizadas a  $1250^\circ\text{C}$  para 30, 100, 300 minutos. Después de obtenida la cerámica, se realizan los contactos eléctricos con pasta de plata, se polariza a  $3 \text{ kv/mm}$  a  $150^\circ\text{C}$  durante 15 min.

Los reactivos utilizados fueron  $\text{PbCO}_3$  (98 % de la BDH),  $\text{ZrO}_2$  (99 % de la Merck),  $\text{TiO}_2$  (obtenido de la oxidación de Titanio metálico de la BDH, 99%),  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$  (31.35 % de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , purificado en el CEADEN), para la preparación de las muestras se utiliza la relación estequiométrica  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 + x\% \text{wt La}_2\text{O}_3$  donde  $x = 0.6, 0.8, 1, 3, 5$ .

### Pasos del proceso ceramico



Las cerámicas son caracterizadas por sus parámetros eléctricos, capacidad y tangente de pérdidas. A partir de estas mediciones se calcula la permitividad ( $\epsilon$ ) a temperatura ambiente ( $T_{amb.}$ ). Realizando las mediciones y el calculo antes y después de polarizar el material.

Las características piezoeléctricas se miden según el circuito resonante de la IRE Standard on Piezoelectric Crystal /3/. Con los datos obtenidos calculamos las constantes electromecánicas  $k_p$ ,  $k_t$ , y la  $Q_m$ .

Se analizó por DRX las muestras, para comprobar la correcta formación de la fase y observar la existencia o no de textura.

## RESULTADOS

Un parámetro importante de la sinterización es la densificación, la que nos informa del estado alcanzado por el material durante este proceso de calentamiento. En la Figura 1 aparece la densificación para los diferentes tiempos de sinterización y las distintas concentraciones preparadas. Como se observa existe dependencia de la densidad con la concentración del dopante y el tiempo de sinterización. Se observa mayor influencia en este parámetro hasta el 1%. Siendo despreciable para las demás concentraciones.

En la Figura 2, se presentan las pérdidas eléctricas y la permitividad ( $\epsilon$ ) vs. la concentración. En todos los casos, obtenemos una disminución de las pérdidas con la concentración y con el tiempo de tratamiento. La permitividad se comporta inversamente como es usual, aumentando con la concentración y con el tiempo de sinterización. Para la permitividad obtenemos que  $(\epsilon_a) > (\epsilon_d)$ , ( $\epsilon_a$  antes,  $\epsilon_d$ ) después de polarizar), este efecto ha sido observado por otros autores /4, 5/, debe aclararse que en nuestro caso la diferencia realmente no es significativa para ningún caso analizado.

Las constantes electromecánicas  $K_t$  y  $K_p$  aparecen en las Figuras 3 y 4. Se evidencia el máximo de  $K_t$  en 1 %wt de Lantano, en todos los tiempos de sinterización. El máximo de  $K_p$  es obtenido en 3 %wt de La y este aumenta con el aumento del tiempo de sinterización (Figura 4).

Del análisis de los difractogramas (Figura 5) estimamos los parámetros reticulares, de ellos observamos que con el aumento de la concentración de lantano disminuye la distorsión tetragonal del material. Resultados similares han sido reportados en estudios en otros materiales por diferentes autores, como el Titanato de Plomo /1, 6/.

Utilizando el programa FULLPRUF /7/, se aplicó el método de Rietveld a los difractogramas experimentales, con el cual se estimó la existencia de textura producida por el aumento de la concentración del dopante. Los resultados son presentados en la Tabla I.

Tabla I. Resultados comparativos entre los datos experimentales y los obtenidos por el programa FULLPROF.

Concentración de Lantano	Parámetros experimentales		Parámetro de orientación preferente
	a (nm)	c (nm)	
1.0 %	0.40774	0.41592	- 0.542
3.0 %	0.40766	0.41404	- 0.526
5.0 %	0.40852	0.41106	-0.414

Los mismos de la tabla indican que existe textura en todas las muestras analizadas, y que la misma decrece con el incremento de la concentración del dopante.

Analizando el conjunto de resultados obtenidos, sugerimos considerar la concentración de 1%wt de Lantano como la óptima para los trabajos de construcción de sensores acústicos. Se obtiene una relación favorable  $K_t/K_p = 2.043$ , así como que los valores de  $K_p$ ,  $Q_m$  y  $\epsilon$  son los adecuados para este tipo de sensores.

## CONCLUSIONES

El objetivo del trabajo era buscar el conjunto de propiedades óptimas de cerámicas que serán utilizadas en la construcción de sensores para medidores de espesores. Recomendamos que con los reactivos presentados y la metodología establecida en el Laboratorio de Cerámicas Piezoeléctricas del CENUS, la concentración que presenta el conjunto de parámetros mejores es el 1 % sinterizado 300 minutos.

**Características eléctricas de cerámicas**  
 $Pb(Zr_{.54}Ti_{.46})O_3 + x\%wt La_2O_3$ .

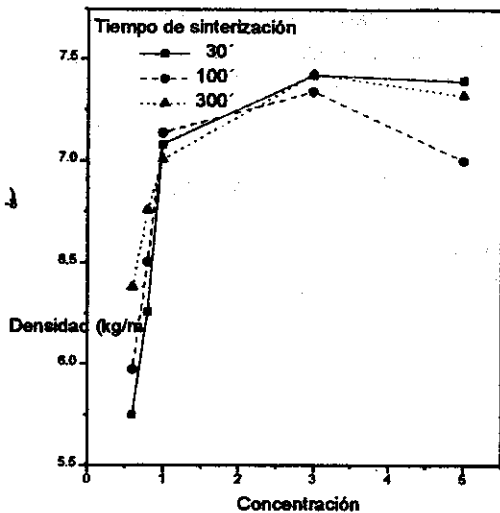


Figura 1.- Resultados de la densificación de cerámicas sinterizadas a diferentes tiempos con distintas concentraciones de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado como dopante.

**Características eléctricas de cerámicas**  
 $Pb(Zr_{.54}Ti_{.46})O_3 + x\%wt La_2O_3$ .

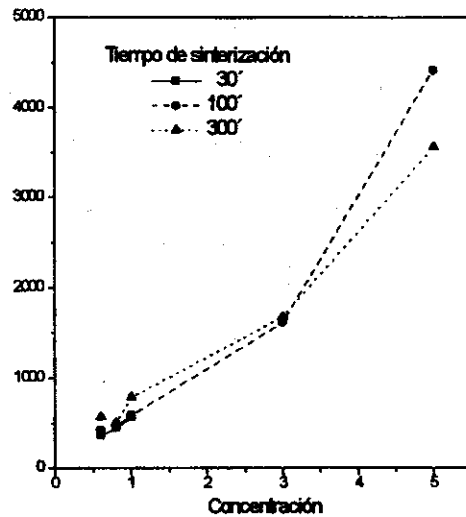


Figura 2.- Comportamiento de la permitividad con la concentración del dopante y el tiempo de sinterización.

**Características eléctricas de cerámicas**  
 $Pb(Zr_{.54}Ti_{.46})O_3 + x\%wt La_2O_3$ .

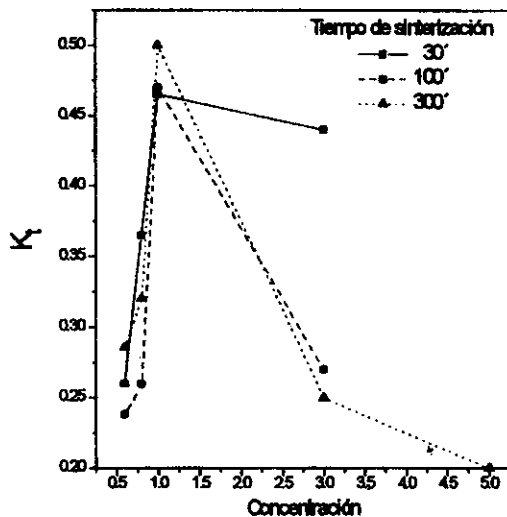


Figura 3.- Constante electromecánica vs. Concentración para diferentes tiempos de sinterización.

**Características eléctricas de cerámicas**  
 $Pb(Zr_{.54}Ti_{.46})O_3 + x\%wt La_2O_3$ .

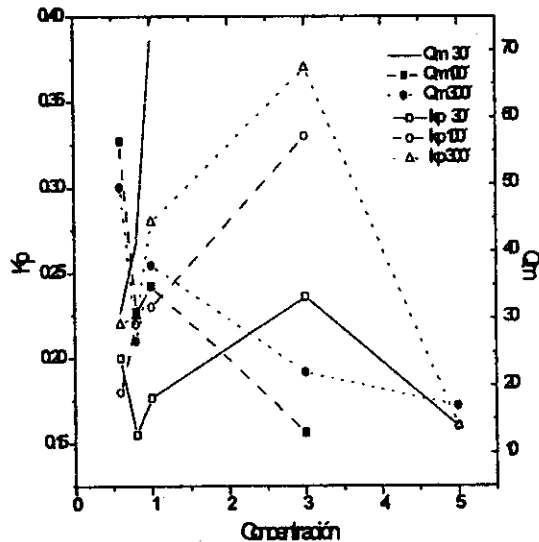


Figura 4.- Resultados de la constante electromecánica k<sub>p</sub> y la Q<sub>m</sub> vs. concentración de lantano. Por regla general cuando uno aumenta el otro disminuye.

## REFERENCIAS

1. YAHUAN, XU. (1991): "Ferroelectric Materials and Their Applications". Ed. North Holland., Elsevier Science Publishers B.V., (pp 130-146).
2. ATKIN, R.B. and J.B. Fulrath. (1971) : "Point Defects and Sintering of Lead Zirconate Titanate.", J. Am. Ceram. Soc., 54 [5] 265-270
3. IRE: (1961) : Standarts on Piezoelectrics Crystal: Measurement of Piezoelectric Ceramics"- Proc. IRE, 61, 1451, 1161-69.
4. CHO, S.H. and James V. Biggers. "Characterization and Sintering of Lead Zirconate-Titanate Powders" Journal of the American Ceramic Society, Vol 66, No 10, pp 743-746.
5. RICOTE, J. (sept. 1994): "Relaciones Microestructura-Propiedades Ferropiezoelectricas en Cerámicas de Titanato de Plomo modificado". Tesis Doctoral, Madrid, España.
6. García Ducinei, (1990): "Cerámicas de Titanato de Plomo (PZ)". Tesis de Maestría, , Brazil.
7. Rodríguez-Carvajal, J.; (Oct.1994): Program Fullprof, Version 2.6.1 ILLJRC.