

# INFLUENCIA DEL DOPAJE SIMULTANEO CON La Y Nb EN LA SINTERIZACION DE CERAMICAS PIEZOELECTRICAS PZT 54/46

Amaury Suárez, María D. Durruthy y Dania Mayor, Centro de Ultrasonica, ICIMAF, CITMA,  
Ciudad de La Habana, Cuba

Alina Aulet y Carlos Bello, Laboratorio de Acústica Ultrasonora, Universidad de la República Oriental  
del Uruguay, Montevideo, Uruguay

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la sinterización y el comportamiento del tamaño de grano con el tiempo de sinterizado en materiales cerámicos del sistema PZT(54/46) dopados simultáneamente con Lantano y Niobio. Los materiales de partida fueron pesados estequiométricamente para obtener la composición  $\text{Pb}_{1-\frac{3x}{2}}\text{La}_x\text{V}_x^{\text{Pb}}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})_{1-\frac{5x}{4}}\text{Nb}_x\text{V}_x^{\text{Zr/Ti}}\text{O}_3$  donde  $\text{V}^Z$  designa las vacancias creadas

a partir de la sustitución del catión Z; el dopaje con La y Nb se efectuó a concentraciones molares  $x = 0.01, 0.008, 0.006$  y  $0.004$ . El estudio se realizó para temperaturas de sinterización ( $T_{\text{sint}}$ ) de 1200 y 1250 °C durante 60, 90, 120 y 150 minutos en cada caso. Los mejores resultados para el régimen de sinterización correspondieron a  $x = 0.008$  y  $0.01$ , siendo la temperatura y el tiempo óptimos  $T_{\text{sint}} = 1250$  °C y  $t_{\text{sint}} = 90$  min. El tamaño medio de grano aumenta, con el tiempo de sinterizado, desde  $1.08 \mu\text{m}$  hasta  $2.65 \mu\text{m}$ . Para tiempos intermedios se reporta más de un valor medio de este parámetro.

## ABSTRACT

In this paper, the time behavior of both sintering process and grain size are analyzed; the studied ceramic system is PZT(54/46) simultaneously doped with La and Nb. Raw materials were stoichiometrically weighted in order to obtain  $\text{Pb}_{1-\frac{3x}{2}}\text{La}_x\text{V}_x^{\text{Pb}}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})_{1-\frac{5x}{4}}\text{Nb}_x\text{V}_x^{\text{Zr/Ti}}\text{O}_3$  being  $\text{V}^Z$

the vacancies created by the Z cation substitution; doping was carried out for  $x = 0.01, 0.008, 0.006$  and  $0.004$ ; sintering temperatures ( $T_{\text{sint}}$ ) were 1200 and 1250 °C during different sintering times ( $t_{\text{sint}}$ ) of 60, 90, 120 and 150 minutes for each doping level. Best results for sintering were attained for  $x = 0.008$  and  $0.01$  with optimal temperature  $T_{\text{sint}} = 1250$  °C and time  $t_{\text{sint}} = 90$  min. Mean grain size increases with sintering time from  $1.08 \mu\text{m}$  to  $2.65 \mu\text{m}$ . More than one mean grain size value is reported for intermediate sintering times.

## INTRODUCCION

Con el uso de dopantes en las cerámicas PZT ha sido posible cambiar sus propiedades de forma considerable.<sup>1-4</sup> Diferentes concentraciones de los mismos provocan alteraciones no sólo en el proceso de obtención de las cerámicas<sup>5</sup> sino también en sus propiedades finales.

El lantano y el niobio son de los llamados dopantes suaves<sup>6</sup> cuando se utilizan en cerámicas piezoeléctricas tipo PZT. El lantano se introduce en la red cristalina sustituyendo al plomo en los sitios A de la estructura perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) mientras que la introducción del niobio provoca la sustitución del circonio y el titanio de las posiciones B. En estas condiciones es válida la relación estequiométrica  $\text{Pb}_{1-\frac{3x}{2}}\text{La}_x\text{V}_x^{\text{Pb}}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})_{1-\frac{5y}{4}}\text{Nb}_y\text{V}_y^{\text{Zr/Ti}}\text{O}_3$  donde  $\text{V}^Z$  designa las vacancias creadas a partir de la sustitución del catión Z.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el sistema cerámico PZT 54/46 [ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ ] dopado a diferentes concentraciones de lantano y niobio conjuntamente, centrando la atención en el proceso de sinterización, analizando el comportamiento a diferentes tiempos del proceso y buscando las mejores condiciones en el menor tiempo posible.

## DESARROLLO

Para el estudio de la sinterización se analizaron tres parámetros fundamentales:

1. La densidad relativa calculada a través de:

$$\rho_{\text{rel}} = \frac{\rho}{\rho_T} \quad (1)$$

donde  $\rho$  es la densidad alcanzada durante la sinterización por el compacto y  $\rho_T$  es la densidad teórica obtenida por difracción de Rayos X para la estructura en cuestión.

2. La razón de densificación  $\dot{\varepsilon}_\rho^7$ , la cual puede ser evaluada acorde a la relación siguiente:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\rho}}{\rho} \quad (2)$$

donde  $\rho$  es la densidad alcanzada y  $\dot{\rho}$  su derivada con respecto al tiempo de sinterización.

3. El parámetro  $\theta^7$ , el cual caracteriza las contracciones respecto al compacto en verde y que está dado por:

$$\theta = 1 - \left[ \left( 1 - \frac{\Delta L}{L_0} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\Delta R}{R_0} \right)^2 \right] \quad (3)$$

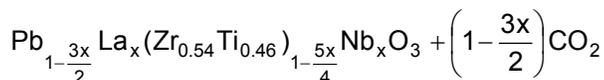
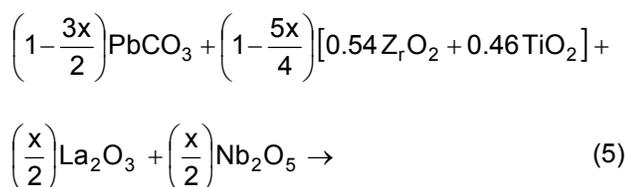
donde  $\frac{\Delta L}{L_0}$  y  $\frac{\Delta R}{R_0}$  caracterizan las contracciones longitudinales y radiales respectivamente y están dadas por:

$$\Delta L = L_0 - L, \quad \Delta R = R_0 - R \quad (4)$$

siendo  $L_0$  y  $L$  la altura para el momento inicial y para el tiempo  $t$  respectivamente. De igual forma  $R_0$  y  $R$  son el radio en el momento inicial y en el tiempo  $t$ .

## OBTENCION DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron obtenidas utilizando métodos convencionales a partir de la mezcla de los óxidos y carbonatos correspondientes. Estos reactivos de partida fueron pesados estequiométricamente de manera que se verificara la ecuación:



donde, en nuestro caso,  $x = 0.004, 0.006, 0.008$  y  $0.010$ .

Las sinterizaciones ocurrieron en el mismo horno a  $1250$  y  $1200$  °C durante 60, 90, 120 y 150 min. A las muestras sinterizadas se les calculó la densidad final de manera análoga.

## RESULTADOS

Cada una de las muestras obtenidas fue caracterizada a través de los parámetros definidos en las expresiones (1), (2) y (3). Se graficaron estos comportamientos en función del tiempo de sinterizado para cada concentración y temperatura.

### 1. Densidad relativa ( $\rho/\rho_T$ )

Comparando los resultados podemos afirmar que los comportamientos a  $1250$  °C son más favorables que para  $1200$  °C puesto que se alcanzan mayores valores de densidad (Figura 1). Se evidencia la pobre respuesta de las muestras dopadas con  $x = 0.004$  y  $0.006$  ante los cambios de temperatura y tiempo analizados, implicando que en dichas muestras la temperatura de sinterización es mayor; en ambos casos no se sobrepasa el 82 % de la densidad teórica. Para las concentraciones  $x = 0.008$  y  $0.01$  el comportamiento es similar para ambas temperaturas, sin embargo, los mejores valores de densidad se obtienen para  $1250$  °C, encontrándose entre 87 y 90 %. En todos los casos los mayores valores de densidad se obtienen en los instantes iniciales del proceso.

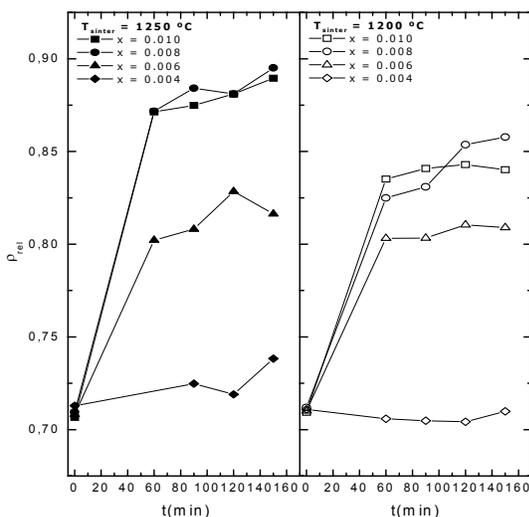


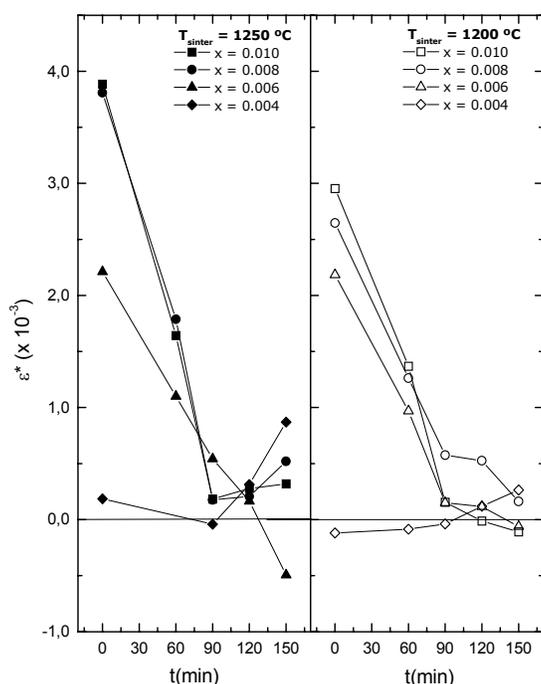
Figura 1. Comportamientos de la densidad relativa con el tiempo de sinterización para las temperaturas de  $1200$  y  $1250$  °C, a las diferentes concentraciones. Se observan los valores más altos para  $x = 0.008$  y  $0.01$ , alcanzando densidades entre 87 y 90 %.

### 2. Razón de densificación $\dot{\varepsilon}$

Para ambas temperaturas el comportamiento de la razón de densificación es el esperado en  $x = 0.006, 0.008$  y  $0.01$ , siendo alta en los inicios y tendiendo a cero a final del proceso (Figura 2). Nuevamente se obtienen los mejores resultados a  $1250$  °C en las

muestras con  $x = 0.008$  y  $0.01$ , observándose en ellas una notable pendiente para los primeros instantes del proceso. Para  $x = 0.006$ , después de 120 min, se obtienen valores negativos y nunca se tiende a cero a 1250 °C.

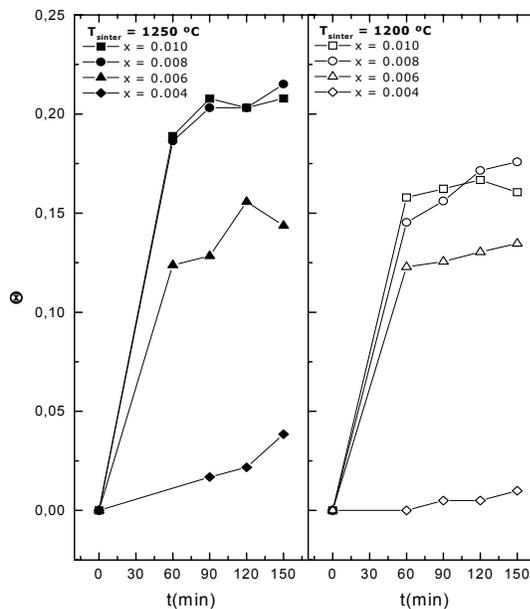
En el caso de 0.004 los resultados de este parámetro no son los adecuados, obteniéndose en algunos casos valores negativos que son atribuibles al comportamiento anormal de esta composición durante el sinterizado (Figura 3) y que reflejan pérdidas de material no asociadas a variaciones de volumen. Podemos decir que el proceso de densificación culmina a los 90 min .



**Figura 2.** Evolución del proceso de densificación con el tiempo de sinterización para las temperaturas de 1200 y 1250 °C, a las diferentes concentraciones. Obsérvense los valores negativos obtenidos en cada caso. Es notable la mejor pendiente para  $x = 0.008$  y  $0.01$  a 1250 °C.

### 3. Contracción volumétrica ( $\theta$ )

Como es de esperarse, los resultados para la contracción en el volumen son similares a los encontrados en los parámetros anteriores (Figura 3). Con  $x = 0.004$  nuevamente no se registran contracciones notables para ninguna de las temperaturas y los tiempos analizados. En  $x = 0.008$  y  $0.01$  se obtienen los mejores resultados en ambas temperaturas.



**Figura 3.** Razón de contracción volumétrica ( $\theta$ ) con el tiempo de sinterización para las temperaturas de 1200 y 1250 °C, a las diferentes concentraciones. Es notable la analogía que existe entre los distintos comportamientos de los parámetros analizados.

### 4. Tamaño de grano

Se tomaron fotografías SEM a muestras con  $x = 0.01$  sinterizadas a 1250 °C durante 60, 90 y 150 min (Figura 4[a-c]). Una vez procesadas estadísticamente (Tabla I) se obtuvo las funciones de distribución de tamaño de grano y, consecuentemente, el valor medio en cada caso (Figura 4[d]).

Los resultados obtenidos fueron:

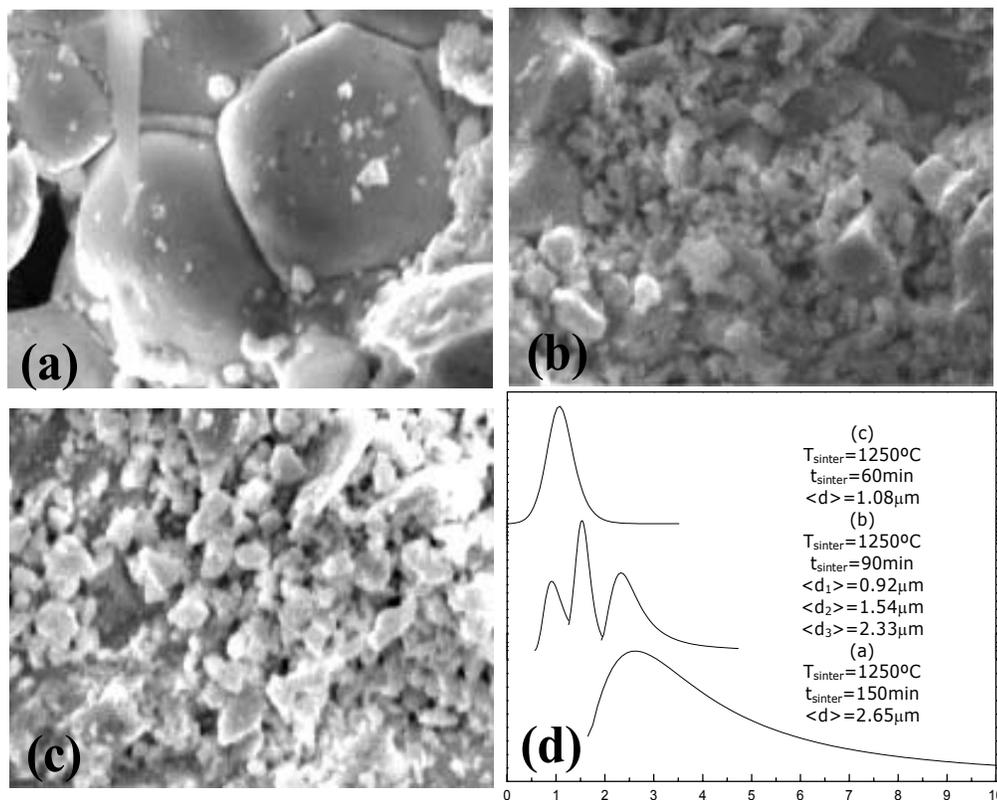
**Tabla I.** Resultados obtenidos para la determinación de tamaño de grano a partir de las fotografías SEM mostradas en la Figura 4.

Figura	T (°C)	t(min)	d (μm)
4(c)	1250	60	1.08
4(b)		0.92	
		90	1.54
2.33			
4(a)	150	2.65	

El caso (c) muestra una población muy uniforme de granos pequeños con  $d = 1.08 \mu\text{m}$ . En el caso (b) fueron analizadas tres poblaciones dada la poca homogeneidad observada en las fotos obtenidas. Esto es prueba de que, aun para tiempos de 90 min, el crecimiento del grano es incompleto: se observa

una población de granos muy pequeños ( $d = 0.92 \mu\text{m}$ ) resultante del crecimiento de las otras dos poblaciones; una de ellas ( $d = 2.33 \mu\text{m}$ ) va tendiendo al valor

medio para tiempos grandes (caso (a):  $d = 2.65 \mu\text{m}$  para  $t = 150 \text{ min}$ ) mientras que la otra población ( $d = 1.54 \mu\text{m}$ ) desaparecerá con el aumento del tiempo.



**Figura 4.** Fotografías SEM de muestras con  $x = 1.0$

sinterizadas a  $1250^{\circ}\text{C}$  durante

a) 150min

b) 90min

c) 60min

d) Funciones de distribución de tamaño de grano y valores medios obtenidos para cada uno de los casos anteriores.

En la muestra (b) se reportan tres valores medios de tamaño de grano dada la poca uniformidad observada en este caso.

## CONCLUSIONES

Se estudió el régimen de sinterizado del sistema cerámico PZT 54/46 dopado simultáneamente con La y Nb. Las composiciones donde se obtienen los mejores resultados para los parámetros analizados son  $x = 0.008$  y  $0.01$ , siendo la temperatura y el tiempo óptimos  $1250^{\circ}\text{C}$  y  $90$  minutos respectivamente. Las concentraciones de

$0.004$  y  $0.006$  evidencian por su comportamiento que sus temperaturas de sinterización son más elevadas que las trabajadas.

Las mediciones de tamaño de grano ilustran la dinámica del crecimiento de los granos en el material y muestran que, aun para el tiempo óptimo de  $90$  minutos, el crecimiento del grano es incompleto.

## REFERENCIAS

1. JAFFE, H. (1969): "Piezoelectric Applications of Ferroelectrics", IEEE Transaction on Electron Devices (Ed-16), 557-561
2. TAPANOI, C.; S. TASHIRO and H. IGARASHI (1994): **J. Phys.** **33**, 9B, 5336.
3. TANI, T.; N. WATANABE; K. TAKATOKI and S. HORTI (1994): **Jpn. J. Appl. Phys.** Pt 1, **33**, 9B, 5352.
4. UMAKANTHAN, K.; A. BHANUMATHI; G.N. RAO and K.V. RAMANAN (1994): **Indian J. Pure Appl. Phys.** **32**, 756.
5. DURRUTHY, M. D.; L. FUENTES; M. HERNANDEZ and H. CAMACHO (2000): **Journal of Materials Science** **35**, 9, 2311.
6. YAHUAN, XU (1991): "Ferroelectric Materials and Their Applications" (Ed. North Holland, Elsevier Science Publishers B.V.) 130-146.
7. BOCCACCINI, A. (1995): **Journal of Materials Science**, **30**, 5652.

