

ESTUDIO DE LA SINTERIZACION VISCOSA EN EL SISTEMA PZT(54/46) BAJO LOS EFECTOS DE DIFERENTES SUSTITUYENTES

María Dolores Durruthy Rodríguez, Moisés Hernández García y Amaury Suárez Gómez
Centro de Ultrasónica, ICIMAF, CITMA, Vedado, La Habana, Cuba

RESUMEN

Se estudió el efecto que produce dopar con niobio y lantano sobre la estructura y las propiedades de cerámicas piezoeléctricas tipo plomo-circonio-titanio (PZT) en el sistema estequiométrico $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{V}_{\text{Pbx}/2}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3)$ y $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})_{1-5y/4}\text{Nb}_y\text{V}_{(\text{ZrTi})y/4}\text{O}_3$, $x = y = 0.6, 0.8, 1.0$ % p/p. Las muestras fueron preparadas por el método tradicional cerámico. El análisis por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Óptica (MO) condujo a que: todas las composiciones dieron lugar a muestras de fase tetragonal; como tendencia general, el tamaño de grano y la porosidad disminuyen con el aumento de la concentración del dopante. Por DRX se observa la presencia de una importante textura de fibra en las muestras dopadas con niobio, con la dirección [001] de las cristalitas paralelas al eje de simetría de las muestras; la intensidad de la textura aumentó con el contenido del dopante. Las mejores características piezoeléctricas se obtienen para 0.8 % p/p de Nb a $T_{\text{sint}} = 60$ min y 1.0 % p/p de La a $T_{\text{sint}} = 30$ min; en todos los casos al aumentar la concentración del dopante disminuyen las pérdidas eléctricas del material y aumenta la permitividad eléctrica. La temperatura de Curie es 30 grados menor que la reportada para una PZT sin dopar.

ABSTRACT

The effect of lanthanum and niobium doping on PZT piezoelectric ceramics, in the system $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{V}_{\text{Pbx}/2}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3)$ and $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})_{1-5y/4}\text{Nb}_y\text{V}_{(\text{ZrTi})y/4}\text{O}_3$, $x = y = 0.6, 0.8, 1.0$ % wt was studied. Samples were prepared by ceramic traditional methods. X Ray Diffraction shows an important fiber texture appear in niobium doped samples with [001] crystallite direction parallel to sample symmetry axes. Texture becomes more intense as the dopant concentration increases. The most suitable piezoelectric characteristics were obtained for 0.8 (% wt) [Nb] and 1.0 (% wt) [La] sintering during 60 and 30 min respectively. It can be seen that electric losses diminish and electric permittivity increases when dopant concentration is increased. Curie point is 30 degrees below the reported value for a pure undoped PZT ceramic system.

INTRODUCCION

Los dopantes en las cerámicas PZT han posibilitado cambiar sus propiedades de forma considerable.¹⁻³ Diferentes concentraciones de los mismos provocan alteraciones no solo en el proceso de obtención de las cerámicas,⁴ sino también, en sus propiedades finales. Se ha observado que son alterados los parámetros estructurales, el tamaño de grano, la densificación, las propiedades eléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas que se obtienen, entre otras.⁵⁻⁷

El presente trabajo tuvo 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, 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.

MATERIALES Y METODOS

Las composiciones trabajadas fueron $(\text{Pb}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{V}_{\text{Pbx}/2}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3)$ y $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})_{1-5y/4}\text{Nb}_y\text{V}_{(\text{ZrTi})y/4}\text{O}_3$, donde $x = y = 0.6, 0.8, 1.0$ % (p/p). Se utilizó el método tradicional cerámico con reactivos de alta pureza. Se molió durante 120 min, calcinando a 1 233 K, 90 min .

La sinterización se realizó a 1 523 K durante 30, 60, 100, 150 y 300 min, en materiales conformados a 150 MPa . Se polarizó a 2 kV/mm, 15 min y 423 K .

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

1. La densidad relativa ρ/ρ_T , donde ρ es la densidad alcanzada y ρ_T es la densidad teórica.
2. La razón de densificación ϵ_ρ^* ,⁸

$$\epsilon_\rho^* = \rho/\rho^* \quad (1)$$

donde: ρ densidad alcanzada, ρ^* su derivada con respecto al tiempo de sinterización.

3. El parámetro θ ,⁸ el cual caracteriza las contracciones volumétricas

$$\theta = 1 - \left[(1 - \Delta L/L_0)(1 - \Delta R/R_0)^2 \right] \quad (2)$$

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

$$\Delta L = L_0 - L \quad \text{y} \quad \Delta R = R_0 - R \quad (3)$$

siendo:

L_0 y L altura para el momento inicial y para el tiempo t respectivamente.

R_0 y R radio en el momento inicial y en el tiempo t .

El estudio del parámetro θ permite identificar tres casos extremos en el proceso de sinterización:

1. $\theta = 0 \Rightarrow V_f = V_i$ (no cambia el volumen de la muestra, no existe contracción).
2. $\theta = 1 \Rightarrow V_f \ll V_i$ (contracciones muy grandes)
3. $\theta < 0 \Rightarrow V_f > V_i$ (dilataciones)

Deben esperarse valores de $0 < \theta < 1$ para que ocurran contracciones. Si la masa es constante entonces, estas contracciones implican densificación.

Los DRX se realizaron en un equipo Philips PW 1710, con radiación $\text{Cu K}\alpha$ filtrada. Para la caracterización piezoeléctrica se utilizó el método normalizado de resonancia.⁹ Las características eléctricas de capacidad (C) y pérdidas ($\text{tg } \delta$) se obtuvieron en un puente RLC PM 6303 (Philips), así mismo se determinó la temperatura de Curie (T_C).

RESULTADOS Y DISCUSION

Estudio de la sinterización

En el proceso de sinterización los mayores cambios aparecen en los momentos iniciales donde ocurre un rápido crecimiento de la densidad relativa, una

disminución de ε_p^* y las contracciones volumétricas son apreciables. Para el lantano a los 30 min se obtienen los mejores resultados, a 1.0 % p/p se alcanza un 92,8 % de la ρ_T ; para el niobio la estabilización de la densidad relativa ocurre a los 60 min para 0.8 % p/p se obtiene un 93,9 % (Figura 1 a), para tiempos mayores a los 100 min. todas las muestras densifican prácticamente igual (Figura 1 b) y las contracciones en el volumen más importante ocurren hasta 30 min (Figura 1 c).

Estudio Microestructural

Los polvos presinterizados (material en verde) presentan una distribución de tamaños de partículas estrecha, estando en el intervalo de 1 a 3 μm . La microscopía óptica revela una fuerte influencia de la concentración de los dopantes sobre el tamaño de grano del material sinterizado (Tabla I); al aumentar la concentración disminuye el tamaño de grano. Estos resultados demuestran que la presencia de dopante inhibe el crecimiento de grano, resultados similares fueron encontrados por Atkin *et al.*¹⁰ y otros autores.¹¹

Tabla I. Dependencia de los tamaños de grano del material sinterizado a 1 523 K, 100 min en función de la concentración de Nb. Se presentan el intervalo de las determinaciones.

Nb %	Tamaño de granos(μm)
0.6	4 – 14
0.8	2 – 5
1.0	1 – 2.5

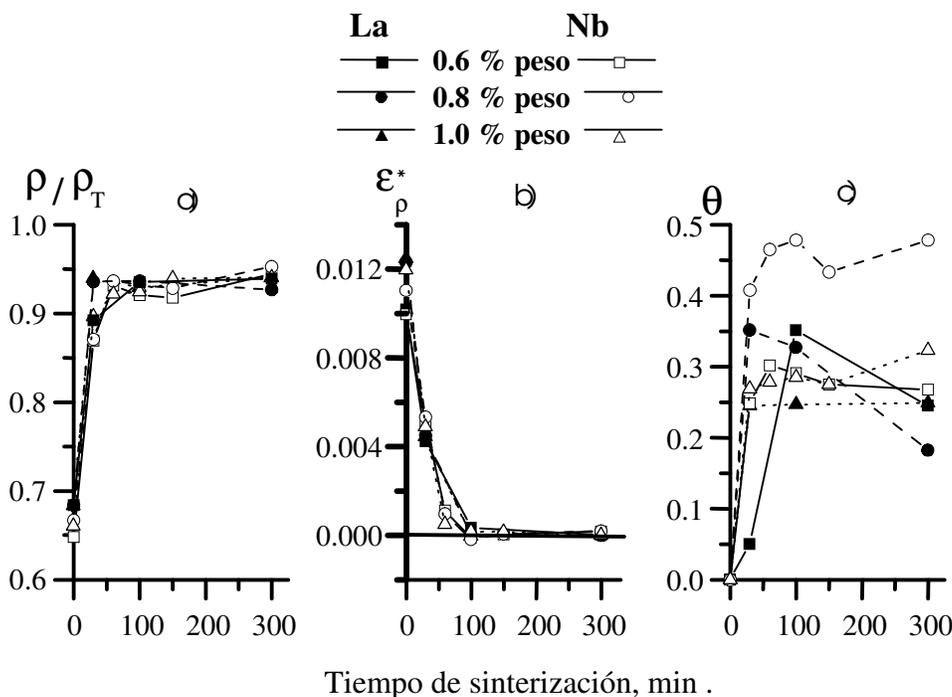


Figura 1. Resultados para:

- (a) la densidad relativa,
- (b) la densificación y
- (c) la contracción volumétrica, para las tres concentraciones y los dos dopantes (La y Nb) utilizados en el trabajo.

Se observa que las mayores contracciones están acompañadas de menores tamaños de grano, de lo que se deduce que inhibir el crecimiento de grano trae como consecuencia mayores densificaciones durante el sinterizado. Este resultado, está acorde los de Tin *et al.*,¹² el cual obtiene que en presencia de crecimiento de grano las razones de densificación son mucho menores. De esta manera, se puede afirmar que al aumentar la concentración de Nb y La, el sistema tiende a favorecer la disminución de superficie específica sin crecimiento de grano.

Los parámetros reticulares (Tabla II) fueron estimados a partir de los difractogramas, se observa que con el aumento de la concentración del lantano disminuye la distorsión tetragonal (resultados similares han sido reportados en estudios en otros materiales por diferentes autores¹³⁻¹⁵), sin embargo, para las cerámicas dopadas con niobio las variaciones observadas de la relación entre los parámetros reticulares (c/a) con la concentración del dopante son del orden de la incertidumbre, por lo que no se puede afirmar una influencia considerable de la concentración en estos parámetros.

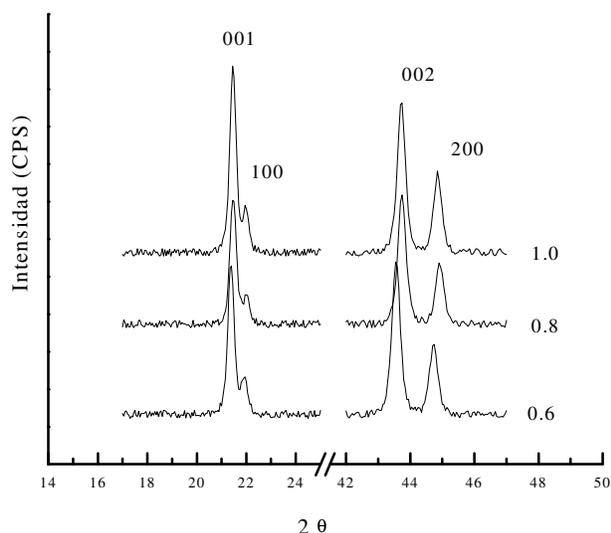


Figura 2. Difractogramas para las tres concentraciones de niobio en 2θ entre 14-24 y 44-50. Puede apreciarse el efecto de textura y como aumenta con la concentración del dopante. El efecto es más notable en los picos 100/001 que en los 200/002.

Tabla II. Resultados comparativos entre los datos experimentales obtenidos para ambos dopantes en las diferentes concentraciones. Error del equipo ± 0.001 nm .

% p/p	Parámetros experimentales para el lantano			Parámetros experimentales para el niobio		
	a (nm)	c (nm)	a/c	a (nm)	c (nm)	a/c
0.6	0.40774	0.41592	0.98033	0.4080	0.4169	0.97865
0.8	0.40766	0.41404	0.98459	0.4062	0.4156	0.97738
1.0	0.40852	0.41106	0.99382	0.4046	0.4138	0.97776

Los resultados de los difractogramas para diferentes concentraciones de los dopantes demostraron que existe en todos los casos una sola fase y es tetragonal. Se observó efecto de textura para el niobio que favorece los picos (001) sobre los (100), el cual está más acentuado en estos picos que en los (002)/(200), así como que la textura aumenta con la concentración del dopante (Figura 2). Para el lantano no se observó el efecto.

Estudio dieléctrico

En todos los casos disminuyen las pérdidas eléctricas con el aumento de la concentración de los dopantes. De las mediciones de permitividad dieléctrica vs temperatura se evidencia (Figura 3) que existe en las muestras una sola fase ferroeléctrica. La T_C está en el rango de $603 \text{ K} < T_C < 608 \text{ K}$, el cual es inferior en unos 30 grados a los reportados por otros autores⁶ para PZT pura. Las características electromecánicas presentan valores óptimos para 0.8 p/p de Nb, $K_t = 0,48$, $K_p = 0,38$, $Q_m = 105$ y 1.0 % (p/p) de La, $K_t = 0,40$, $K_p = 0,26$, $Q_m = 55$.

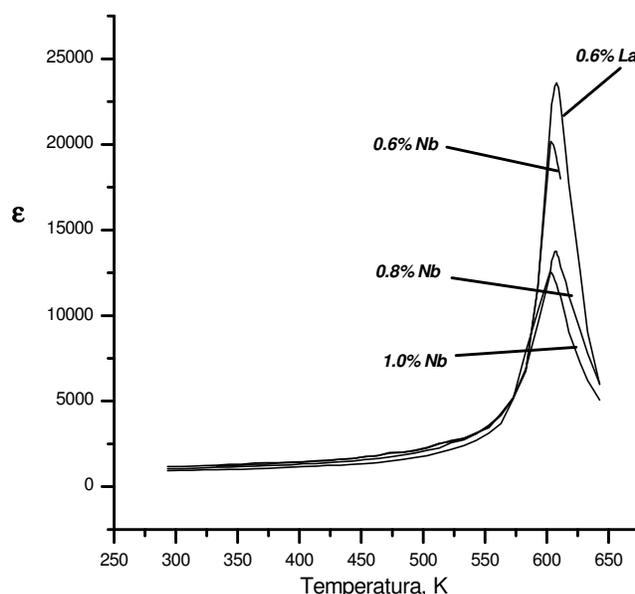


Figura 3. Comportamiento de la permitividad dieléctrica con la temperatura para las composiciones estudiadas en 100 minutos de sinterización.

CONCLUSIONES

Se evidenció una fuerte influencia de la concentración de los dopantes en el proceso de sinterización, la densidad aumenta con la concentración de los mismos. Densificaciones más rápidas corresponden a los dopajes mayores. Así mismo el tamaño de grano decrece con el aumento de la concentración.

Para ambos dopantes se obtiene una sola fase que es tetragonal y existen efectos de textura para el niobio que aumentan con la concentración.

Se disminuye la temperatura de Curie 30 grados con respecto a una PZT pura. Las mejores propiedades eléctricas se obtienen para 0,8 % p/p de niobio y 1,0 % p/p de lantano.

REFERENCIAS

1. TAPANOI, C.; S. TASHIRO and H. IGARASHI (1994): **Jpn. J. Phys.**, 33 9B, 5336.
2. TANI, T.; N. WATANABE; K. TAKATOKI and S. HORTI (1994): **Jpn. J. Appl. Phys.**, 33 9B, 5352.
3. UMAKANTHAN, K.; A. BHANUMATHI; G.N. RAO and V. RAMANAN (1994): **Indian J. Pure Appl. Phys.**, 32, 756.
4. DURRUTHY, M.D.; L. FUENTES; M. HERNANDEZ and H. CAMACHO (2000): **Journal of Materials Science**, 35, 2311.
5. SUE TAE CHUNG, WU-II LEE and SANG-HEE CHO (1985): "Proc. 6th Int. Meet on Ferroelectricity", Kobe, 1985, **Jpn. J. Appl. Phys.**, 245, 436.
6. LANDOLT-BÖRSTEIN (1969): **Tables Group III, Ferro and Antiferroelectric Substances**. Edited by K. H. Hewegw, Ed Springer- Verlag, 3, 79.
7. YAHUAN, XU (1991): **Ferroelectric Materials and Their Applications** (Ed. North Holland., Elsevier Science Publishers B.V.), 130-146.
8. BOCCACCINI, A. (1995): **Journal of Materials Science**, 30, 5652.
9. IEEE, Standards on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176 (1987).
10. TIN J.M., LIN R.Y., **Journal of Materials Science**, 29, 1867, (1994).
11. ATKIN, R.B. and R.M. FULRATH (1971): **Journal American Ceramic Society**, 54, 554.
12. MOURE, C.; M. VILLEGAS; J.F. FERNANDEZ and P. DURAN (1992): **Ferroelectrics**, 127, 113.
13. YAHUAN, XU (1991): "**Ferroelectric Materials and Their Applications** (Ed. North Holland., Elsevier Science Publishers B.V.) 130-146.
14. GARCIA, DUCINEI (1990): **Cerámicas de Titanato de Plomo (PT)**. Tesis de Maestría, Brasil.
15. HAMMER, M. and M.J. HOFFMAN (1998): **Journal of Electroceramics**, 2, 75.