

Sustitución de la posición A en la estructura Perovskita ABO_3

María Dolores Durruthy Rodríguez, Moisés Hernández García,* Héctor Camacho Montes,* Amaury Suárez Gómez* y Dania Mayor Hernández.*

Centro de Química Farmacéutica, 200 y 21, Atabey, Playa, Ciudad de La Habana. *Centro de Ultrasónica, Instituto de Cibernética, Matemática y Física. Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, Calle 15 No. 551 entre C y D, Vedado, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 16 de marzo del 2000. Aceptado: 13 de septiembre del 2001.

Palabras clave: cerámicas piezoeléctricas, PZT, sinterización, dopantes La y Bi.
Key words: piezoelectric ceramics, PZT, sintering, La and Bi doping.

RESUMEN. El trabajo se propuso estudiar la influencia de la introducción del bismuto como dopante en la estructura de la Perovskita ABO_3 , a través de la comparación de los resultados con cerámicas similares dopadas con lantano y de la aplicación de nuevos procedimientos de análisis de densificación durante la sinterización. Para ello, se estudió el sistema $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Dp}_x(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ en el que Dp designa al dopante utilizado; en este caso, lantano y bismuto a 0,6; 0,8; 1,0 % p/p. El estudio se basa en el análisis comparativo de la influencia de los dopantes en la sinterización, paso imprescindible del proceso de obtención de las cerámicas piezoeléctricas y se realizó a través de la determinación de los parámetros densidad relativa (ρ/ρ_T), razón de sinterización (ϵ_p) y las contracciones volumétricas respecto al compacto en verde (θ). Se utilizaron los métodos convencionales cerámicos a partir de la mezcla de óxidos y carbonatos metálicos (La_2O_3 , Bi_2O_3 , PbCO_3 , ZrO_2 , TiO_2). Las sinterizaciones se realizaron a 1 523 K para el lantano y a 1 423, 1 473 y 1 523 K para el bismuto durante 30, 100 y 300 min en ambos casos. Para corroborar la estructura cristalográfica, así como la fase obtenida, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X. El comportamiento observado de ϵ_p y θ para el lantano es el esperado, las condiciones óptimas se obtienen a la concentración de 1 % (p/p) a 100 min, $\rho/\rho_T = 92$ %, para el bismuto aun cuando se logra disminuir la temperatura de sinterización hasta 1 473 K, solo se alcanza un 86 % de ρ/ρ_T , y los otros parámetros (ϵ_p y θ) no tienen el desarrollo deseado.

ABSTRACT. The aim of this work was to study the possible influence of the bismuth introduction as dopant in ABO_3 Perovskite structure, through a comparison of the results obtained with similar ceramics doped with lanthanum and using new densifying analytical proceedings during the sintering process. In the present work the system $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Dp}_x(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ was studied, and Dp was the dopant used (lanthanum and bismuth in this case) at concentrations of 0.6, 0.8 and 1.0 %wt. The study is based upon a comparative analysis of dopants influence on sintering, a very important process on the obtention of piezoelectric ceramics. It was performed by determining the following parameters: relative density (ρ/ρ_T), sintering rate (ϵ_p) and volumetric shrinkage (θ) (contractions related to the green compact). Conventional methods were used for obtaining ceramics starting from carbonates and oxides metallic (La_2O_3 , Bi_2O_3 , PbCO_3 , ZrO_2 , TiO_2). Different sintering was carried out at 1 523 K for La and 1 423, 1 473 and 1 523K for Bi during 30, 100 and 300 min in both cases. X-Ray Diffraction techniques were used to validate the resultant crystallographic structure. The behavior of ϵ_p and θ for La resulted as expected; optimum conditions were reached for $T_{\text{sinter}} = 1 523$ K during 100 min for 1 % (wt) resulting in a $\rho/\rho_T = 92$ %. However, in the Bi case, even when sintering temperature was as low as 1 473 K, only a poor $\rho/\rho_T = 86$ % is reached and the rest of the parameters did not show the expected behavior.

INTRODUCCION

El nombre perovskita se aplica al mineral titanato de calcio (CaTiO_3) y con el se indica una estructura cristalina muy típica y simple que presentan algunos ferroeléctricos como el tantalato de sodio (NaTaO_3), tantalato de potasio (KTaO_3), niobato de potasio (KNbO_3), titanato de plomo (PbTiO_3), titanato de bario (BaTiO_3) y circonato-titanato de plomo {PZT [$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$]}, estos tres últimos cristales son también piezoeléctricos muy comunes. La fórmula química que identifica a las perovskitas es ABO_3 , donde O es oxígeno, A es el catión de radio iónico mayor (Ba, Pb, Bi) y B el catión de radio iónico pequeño (Zr, Ti, Nb). La perovskita es una combinación de los iones A y O^{2-} para formar una estructura cúbica de empaquetamiento cerrado con el ión menor y de mayor carga B en los intersticios octaédricos,¹ el ión B tiene una coordinación de seis O^{2-} (Fig. 1a-b).

En el caso del circonato-titanato de plomo [$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$] se sustituyen los iones de Ti^{4+} parcialmente por Zr^{4+} y se forma un sistema binario $x\text{PbZrO}_3$ -(1-x) PbTiO_3 ($0 \leq x \leq 1$) en el que los iones Ti^{4+} y Zr^{4+} ocupan los sitios B al azar. El diagrama de fase de este sistema binario muestra una frontera de fase casi vertical cerca de la composición Ti/Zr = 50/50 que se conoce como frontera de fase morfotrópica²⁻⁴ (FFM) (Fig. 2). La FFM separa la fase ferroeléctrica tetragonal de la romboédrica; la región de fase tetrago-

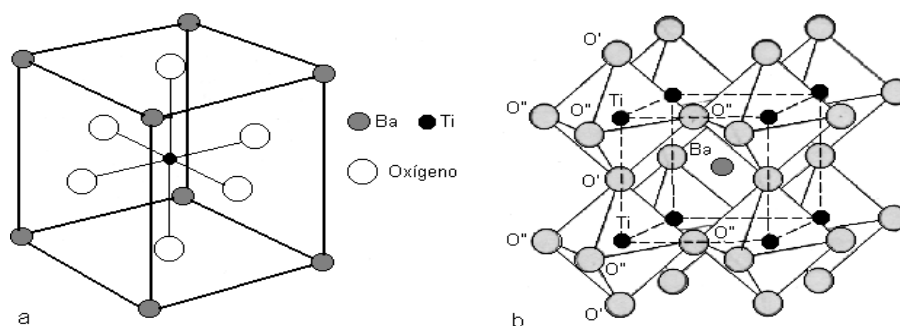


Fig. 1. Estructura cristalina tipo perovskita, ejemplificada con el titanato de bario (BaTiO_3).

a) Los sitios A de las esquinas del cubo corresponden al ión Ba^{2+} , los B en el centro del cuerpo al Ti^{4+} y los O^{2-} ocupan el centro de las caras. b) Estructura del BaTiO_3 con los octaedros formados por los átomos de oxígeno alrededor de los átomos de titanio. Con O' se designan los átomos de oxígeno situados sobre los segmentos más cortos que ligan átomos de titanio.

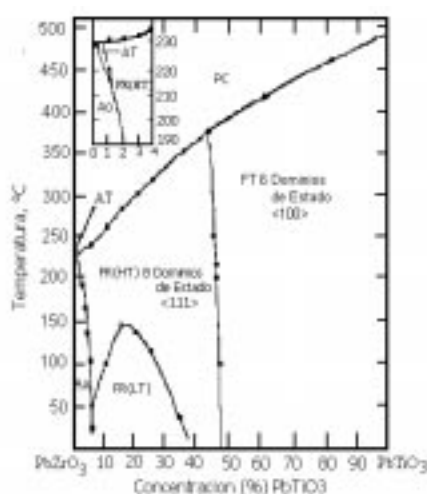


Fig. 2. Diagrama de fases del sistema $\text{PbZr}_{0.5}\text{PbTi}_{0.5}\text{O}_3$, donde se destaca la frontera de fase morfotrófica (FFM) cerca de la relación $\text{Zr}/\text{Ti} = 50/50$.

nal es rica en Ti y la región de fase romboédrica lo es en Zr. Las múltiples ventajas que ofrecen los cerámicos cerca de la FFM han sido ampliamente estudiadas.^{1,5,6} Durante el curso de muchos años de desarrollo empírico se han encontrado numerosos aditivos (dopantes) que en muy pequeñas concentraciones influyen en las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de estos materiales.⁷⁻⁹ Los dopantes usados en este caso, lantano y bismuto, poseen electronegatividades y radios atómicos muy similares a los del plomo, por tanto, ambos son solubles en la matriz PZT y pueden ocupar los sitios del plomo en la posición A de la estructura perovskita (ABO_3), cumpliéndose así, la relación estequiométrica $\text{Pb}_{1-3x/2}\text{Dp}_x\text{V}_{x/2}^{\text{Pb}}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ donde $\text{V}_{x/2}^{\text{Pb}}$ designa las vacancias de plomo que se originan debido a la deferencia de valencia entre este elemento y los dopantes (Pb^{2+} , La^{3+} , Bi^{3+}).¹⁰ Estas vacancias se sitúan en la frontera de grano,⁸ impidiendo el

movimiento de la frontera, limitando el crecimiento de aquel y facilitando la sinterización del material. Los materiales dopados permiten sinterizar a temperaturas inferiores a las que se utilizan en las cerámicas de PZT (plomo-circonio-titanio) puro.¹¹⁻¹³

El trabajo tuvo como objetivo estudiar la influencia de la introducción del bismuto como dopante en la estructura de la Perovskita ABO_3 , a través de la comparación de los resultados con cerámicas similares dopadas con lantano y de la aplicación de nuevos procedimientos de análisis de densificación durante la sinterización.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizaron los métodos convencionales de preparación de cerámicas a partir de óxidos y carbonatos de metales¹⁴ para obtener la relación estequiométrica $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 + x\%$ en peso Dp ($x = 0.6; 0.8; 1.0$; Dp = La_2O_3 , Bi_2O_3). Los reactivos utilizados fueron PbCO_3 (98 %, BDH), ZrO_2 (99 %, Merck), TiO_2 (99 %, BDH), La_2O_3 (espectralmente puro Merck) y Bi_2O_3 (99,995 %, KOCH-Light Laboratories Ltd.).

Las muestras fueron homogeneizadas en un molino de mortero de ágata (Resch), durante 120 min, calcinadas a 1 233 K durante 90 min, en un horno Nabertherm L08/14 con un intervalo de temperatura hasta 1 623 K y conformadas posteriormente a 150 MPa en una prensa hidráulica Pay Unicam. Las sinterizaciones se realizaron en el mismo horno a 1 523 K para el lantano y a 1 423, 1 473 y 1 523 K para el bismuto, durante 30, 100 y 300 min en ambos casos.

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

La densidad relativa ρ/ρ_T , donde ρ es la densidad alcanzada por el

compacto durante la sinterización (g/cm^3) y ρ_T es densidad teórica calculada por Difracción de Rayos X (DRX).

La razón de densificación ϵ_p ,¹⁵ la cual puede ser evaluada acorde a la relación siguiente:

$$\epsilon_p = \rho/\rho_T \quad (1)$$

donde:

ρ densidad alcanzada.

ρ_T derivada con respecto al tiempo de sinterización.

El parámetro θ ,¹⁵ el cual caracteriza las contracciones respecto al compacto en verde y está dado por:

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

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 la altura para el momento inicial y para el tiempo respectivamente.

De igual forma, R_0 y R son el 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, ellas implican densificación.

Para la determinación de la densidad se utilizó una balanza analítica Sartorius (precisión 0,1 mg) y un micrómetro (precisión 0,1 mm). Para comprobar la correcta formación de la fase se analizaron las muestras por DRX. Los difractogramas se realiza-

ron en un equipo Philips PW 1710, con radiación Cu K α filtrada.

RESULTADOS Y DISCUSION

Dopaje con bismuto

Los resultados correspondientes a la densidad relativa (ρ/ρ_T) en función de la temperatura de sinterización para cerámicas dopadas con bismuto a diferentes concentraciones muestran que en el entorno de los 30 min de sinterización se obtienen los mejores resultados para las tres concentraciones estudiadas, la temperatura y concentración óptimas son para $T_{\text{sint.}} = 1\,473\text{ K}$ y 1 % (p/p) (Fig. 3). Debía esperarse que, a partir de alcanzarse un valor máximo de densidad, esta se mantuviera estable o constante, y no aparecieran fluctuaciones bruscas de ese valor, las cuales se aprecian claramente de la figura; estas variaciones están relacionadas con el elevado grado de volatilización del Pb presente y que, evidentemente, no fue posible evitar que escapara durante el proceso.³

Estas variaciones influyen en los demás parámetros que se analizan, la razón de densificación ε_p (Fig. 4), después de 30 min toma valores negativos para todas las concentraciones y temperaturas analizadas. Si se tiene en cuenta que la razón de densificación ε_p [ecuación 1] representa la densificación experimental por el material durante la sinterización, entonces estos valores negativos indican que está ocurriendo un proceso inverso a aquella, o sea que la cerámica está perdiendo masa o se está dilatando; en el caso bajo estudio, como se dijo antes, se detectaron sensibles pérdidas de plomo en el proceso. Los mejores resultados se obtienen ahora para 1 523 y 1 473 K a una concentración de bismuto de 1 % (p/p).

Analizando el comportamiento del parámetro θ (Fig. 5) para las tres temperaturas y las tres concentraciones, de nuevo los mejores resultados fueron para $t_{\text{sint.}} = 30\text{ min}$ a 1 473 K y concentración de 1 % (p/p). Los valores óptimos para bismuto resultaron $T_{\text{sint.}} = 1\,473\text{ K}$, 30 min y 1 % (p/p).

Tomando en cuenta los resultados se puede decir, que para las cerámicas dopadas con bismuto, las condiciones óptimas de sinterización son temperatura 1 473 K, tiempo 30 min y concentración 1 % (p/p).

Comparación con lantano

Al comparar los resultados correspondientes al La a 1 523 K y al

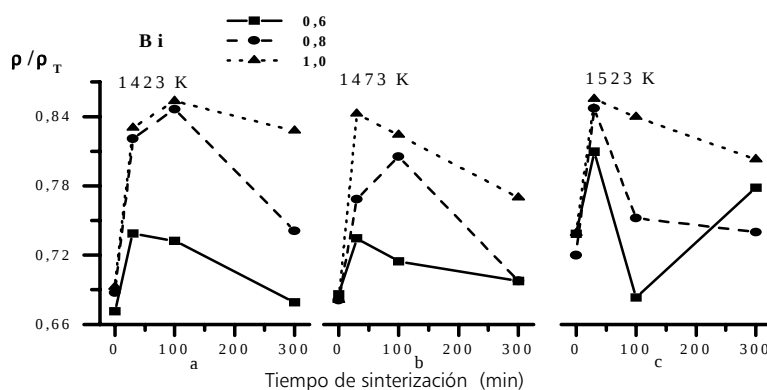


Fig. 3. Densidad relativa (ρ/ρ_T) en función del tiempo de sinterización a diferentes concentraciones de bismuto y diferentes temperaturas. a) $T_{\text{sint.}} = 1\,423\text{ K}$. b) $T_{\text{sint.}} = 1\,473\text{ K}$. c) $T_{\text{sint.}} = 1\,523\text{ K}$. Es evidente que este material después de los 30 min comienza a manifestar problemas en el proceso de densificación.

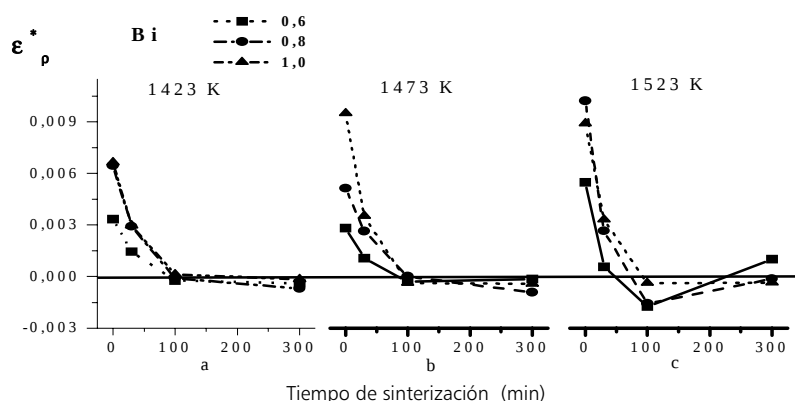


Fig. 4. Razón de densificación ε_p en función del tiempo de sinterización para diferentes concentraciones de bismuto y diferentes temperaturas, a) $T_{\text{sint.}} = 1\,423\text{ K}$. b) $T_{\text{sint.}} = 1\,473\text{ K}$. c) $T_{\text{sint.}} = 1\,523\text{ K}$. Nótese como después de los 30 min las densificaciones son negativas.

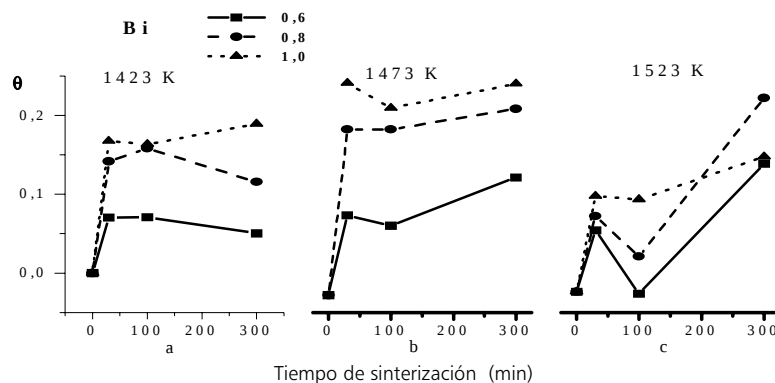


Fig. 5. Contracción volumétrica del compacto respecto al material en verde (θ) en función de la temperatura de sinterización, para las tres concentraciones de bismuto y las temperaturas. a) $T_{\text{sint.}} = 1\,423\text{ K}$. b) $T_{\text{sint.}} = 1\,473\text{ K}$. c) $T_{\text{sint.}} = 1\,523\text{ K}$.

Bi a 1 473 K, se observó que para el primero los mejores resultados fueron para 1 % (p/p) a 100 min, $\rho/\rho_T = 92\%$ que es mejor que la obtenida por el bismuto a la misma temperatura, $\rho/\rho_T = 86\%$ (Fig. 6).

Uno de los resultados más importantes que se esperaba obtener era disminuir la temperatura de sinterización provocada por ambos dopantes con respecto a una PZT pura¹¹

(1 553 a 1 573 K), para el bismuto este valor es, como ya se ha visto, significativamente menor: $T_{\text{sin-Bi}} = 1\,473\text{ K}$, y para el caso del lantano es $T_{\text{sin-La}} = 1\,523\text{ K}$.¹⁶ Comparando las densidades relativas para el lantano y el bismuto en sus respectivas temperaturas de sinterización y a diferentes concentraciones de los dopantes (Fig. 6) se apreció que la mayor densidad relativa alcanzada por el lantano es

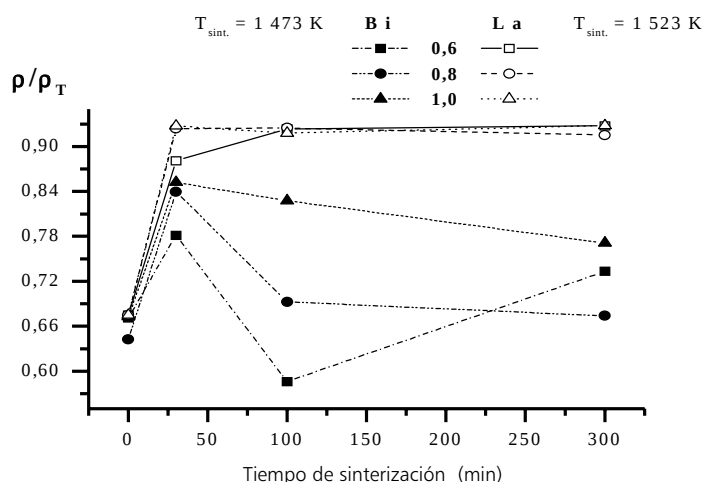


Fig. 6. Densidades relativas para el lantano y el bismuto a las temperaturas óptimas de sinterización de ambos dopantes, $T_{sint.} Bi = 1473 K$; $T_{sint.} La = 1523 K$. El lantano presenta mejores resultados, ya que logra estabilizar la densidad en el tiempo para las tres concentraciones a partir de los 30 min.

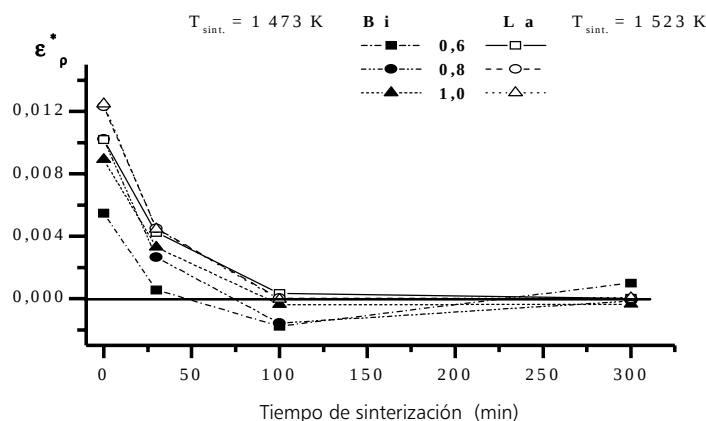


Fig. 7. Razones de densificación obtenidas para el lantano y el bismuto en sus respectivas temperaturas de sinterización para diferentes concentraciones de los dopantes. El comportamiento del lantano es el esperado, no así el bismuto para el cual después de los 30 min toma valores negativos para las tres concentraciones.

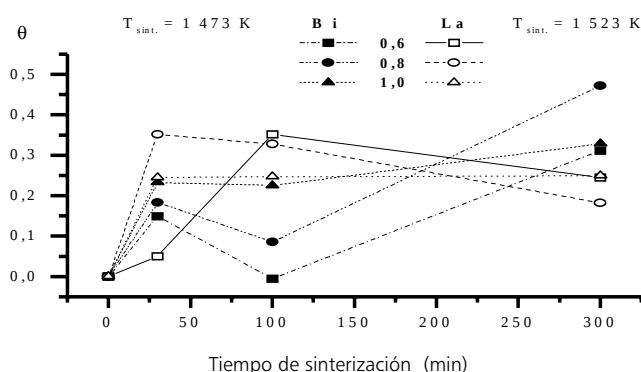


Fig. 8. Contracción volumétrica θ para el lantano y el bismuto en sus respectivas temperaturas de sinterización para las diferentes concentraciones de los dopantes.

de 92 % a 1 % (p/p) a 100 min y para el bismuto se obtuvo 86 % a la misma concentración para 30 min.

La razón de densificación ϵ_p presenta un comportamiento esperado,^{15,17} (Fig. 7) para ambos dopantes, en los primeros instantes de la

sinterización, donde el proceso ocurre más rápidamente, es elevada y con el transcurso del tiempo disminuye. Se apreciaron mejores resultados para el lantano, pues después de 100 min de sinterización densifican prácticamente igual, a diferen-

cia del caso del bismuto, para el que después de 30 min los valores tienden a ser negativos.

De θ se aprecia que las contracciones ocurren en los primeros 30 min (Fig. 8); tiempo a partir del cual tienen lugar pequeñas dilataciones en casi todas las muestras, sobre todo, en cerámicas dopadas con bismuto, como ya se analizó. Para el lantano el comportamiento es prácticamente idéntico a las tres concentraciones.

A pesar de haber logrado disminuir considerablemente la temperatura de sinterización (80 K) en el caso del bismuto, no se obtuvieron buenos resultados para los demás parámetros que caracterizan al sinterizado del cerámico: densidad relativa, razón de sinterización y contracción. En ambos casos, el análisis por DRX demuestra que la estructura cristalográfica presente es tetragonal, coincidiendo con la reportada por otros autores.¹⁸

CONCLUSIONES

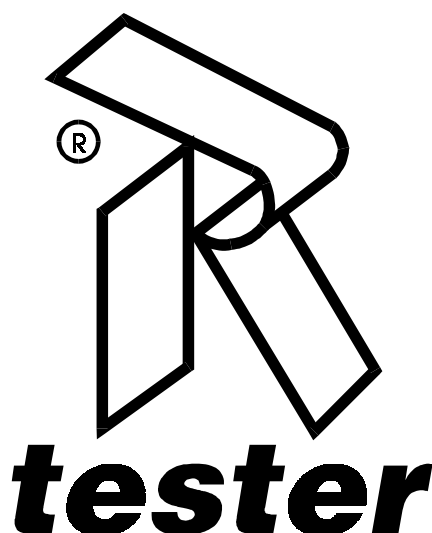
La introducción en el sistema PZT de dopantes produce considerables alteraciones en los parámetros del proceso de sinterización. Con la introducción de lantano y de bismuto se obtiene una disminución de la temperatura de sinterización en comparación con la PZT pura. La concentración de los dopantes desempeña un importante papel: a mayor concentración de los dopantes mejores densidades, mejor proceso de densificación y contracción. Las densificaciones más rápidas corresponden a los dopajes más elevados. Los resultados con el lantano son mucho mejores, aun cuando la temperatura de sinterización es algo mayor.

BIBLIOGRAFIA

1. Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann, D.R. Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., 67-68, 1976.
2. Jaffe H. Piezoelectric Applications of Ferroelectrics. IEEE Transaction on Electron Devices, Ed-16, 557, 1969.
3. Durruthy M.D., Fuentes L., Camacho H., Hernández M., Domínguez H. Síntesis y Control de Cerámicas PZT. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, 28, 125, 1997.
4. Xu Yuhuan Ferroelectric Materials and Their Applications. North-Holland, 3-100, 1991.
5. Jaffe B., Cooke W.R., Jaffe H. Piezoelectric Ceramics, Academic Press, London, 1971.
6. Berlincourt D., Jaffe B., Jaffe H., Krueger H.H.A. Transducer Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics. IRE Transactions on Ultrasonic Engineering, 61, 1960.

7. Tapanoi C., Tashiro S., Igarashi H. Piezoelectric properties of fine-grained lead zirconate titanate ceramics modified with $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. **Jpn. J. Phys.**, **33 9B**, 5336, 1994.
8. Tani T., Watanabe N., Takatoki K., Hori S. Piezoelectric and Dielectric properties for doped lead zirconate titanate ceramics under strong field. **Jpn. J. Appl. Phys.**, **33 9B**, 5352, 1994.
9. Umakanthan K., Bhanumathi A., Rao G.N., Ramanan K.V. Calcination and Sintering Studies on Modified Lead Zirconate Titanate Ceramics Materials. **Indian J. Pure Appl. Phys.** **32**, 756, 1994.
10. Pauling, Linus. The Nature of the Chemical Bond. University Press. Ithaca, New York, 93, 403, 514, 1960.
11. Landolt-Börnstein Tables Grup III, Ferro and Antiferroelectric Substances. Edited by K. H. Hewegw, Ed Springer- Verlag 3, 79, 1969.
12. Yahuan Xu. Ferroelectric Materials and Their Applications. Ed. North Holland., Elsevier Science Publishers B.V., 130-146, 1991.
13. Tanasoiu C., Dimitriu E., Miclea C. Effect of Nb, Li doping on the structural and piezoelectric properties of PZT type ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, **19**, 1187, 1999.
14. Sue Tae Chung, Wu-II Lee, Sang-Hee Cho, Proc. 6th Int. Meet on Ferroelectricity. Kobe 1985. **Jpn. J. Appl. Phys.**, **245**, 436, 1985.
15. Boccaccini A. Creep and densification during anisotropy sintering of glass powders. **Journal of Materials Science**, **30**, 5652, 1995.
16. Durruthy M.D., Hernández M. Características Eléctricas de Cerámicas $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3 + x\%(\text{wt})\text{La}_2\text{O}_3$. **Revista Cubana de Física**, **15**, 19, 1997.
17. Durruthy M.D., Fuentes L., Hernández M., Camacho H. Influence of the niobium dopant concentration on the $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ ceramics sintering and final properties. **Journal of Materials Science**, **35**, 2311, 2000.
18. Hammer M., Hoffman M.J. Detailed X-Ray Difracción and correlation of microestructural and electromechanical properties of La-doped PZT ceramics. **Journal of Electroceramics**, **2**, 75, 1998.

UNA EXPERIENCIA ESPECIALIZADA EN MAS DE 30 AÑOS DE INVESTIGACIONES EN ESTE CAMPO AL SERVICIO DE SU INVERSION.



R tester le ofrece servicios especializados en protección contra la corrosión con el fin de elevar la durabilidad, confiabilidad y el tiempo de vida útil de los materiales metálicos o no, de los equipos, sus partes y accesorios, así como de las instalaciones.

SERVICIOS:

- ☒ Evaluación y caracterización de la agresividad corrosiva de la atmósfera y del agua de mar en los lugares de interés.
- ☒ Pronóstico de la resistencia a la corrosión.
- ☒ Ensayos acelerados.
- ☒ Selección de materiales con resistencia óptima a la corrosión.
- ☒ Asesoría técnica y consultoría especializada.
- ☒ Ensayos mediante técnicas electroquímicas de avanzada, seguras y rápidas.
- ☒ Evaluación y certificación de la calidad de materiales metálicos y poliméricos.
- ☒ Evaluación de la calidad del aire para la obtención de licencia ambiental.

R tester

Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y Calle 158, Playa, Apartado Postal 6414, Ciudad de La Habana.