

Titanato de plomo modificado con tierras raras; incorporación a sitios A y/o B de la estructura perovskita

Y. Méndez-González^a, A. Peláiz-Barranco^a, F. Calderón-Piñar^a, A. G. Castellanos-Guzmán^b.

^aFacultad de Física-Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana. San Lázaro y L, Vedado. La Habana 10400, Cuba; pelaiz@fisica.uh.cu

^bCentro de Investigación en Materiales, DIP-CUCEI, Universidad de Guadalajara.

Apdo. Postal 2-638, CP. 44281, Guadalajara, Jalisco, México.

†autor para la correspondencia

Recibido el 25/03/10. Aprobado en versión final el 09/09/2010.

Sumario. El trabajo presenta el análisis estructural y eléctrico de cerámicas ferroeléctricas del tipo $\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08}\text{TiO}_3$, preparadas mediante el método cerámico tradicional, donde $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd . El análisis estructural es presentado para evaluar la eventual incorporación de las tierras raras en sitios A y/o B de la estructura perovskita, lo cual promueve una variación de la tetragonalidad del sistema cuando el radio iónico de la tierra rara decrece. La eventual incorporación de las tierras raras a sitios B provoca un incremento de la tetragonalidad del sistema. Además, se incrementa la concentración de las vacancias de oxígeno para garantizar el balance de carga, lo cual conduce a un incremento de la conductividad dc.

Abstract. This paper presents a structural and electrical analysis of $\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08}\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics, which have been prepared by standard ceramic method, where $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd . The structural analysis is presented to evaluate an eventual incorporation of the Ln into A- and/or B-sites in the perovskite structure, which indeed provides a variation of the tetragonality when the ionic radii of the rare earth cation decreases. An eventual incorporation of the rare earth to the B-site promotes an increase of the tetragonality of the system and also the oxygen vacancies concentration increases to compensate for the charge imbalance. Thus, the dc conductivity increases.

Palabras clave. Conductividad eléctrica 72.20.-i; Materiales ferroeléctricos 77.84.-s; Vacancias 61.72.jd

1 Introducción

Los materiales cerámicos representan un tema de gran actualidad, ya que son importantes en el desarrollo de sensores de temperatura, sensores de movimiento, transductores, sistemas de cómputo, sistemas de ingeniería, etc¹.

Los materiales ferroeléctricos comenzaron a ser empleados, por sus propiedades piezoeléctricas, como gene-

radores de ultrasonidos, para el control de áreas abiertas, en la detección de manchas de peces, en la comunicación subacuática y en transformadores de alto voltaje². Estas cerámicas son usadas ampliamente en varios tipos de nuevos dispositivos tales como cámaras automáticas y sensores de alta resolución de imagen. Sus propiedades más relevantes son los fuertes efectos de acoplamiento, fuerte histéresis en la respuesta del campo de polarización y alta permitividad dieléctrica. Estas propiedades

los hacen factibles para el desarrollo de transductores electromecánicos, actuadores y capacitores eléctricos³. Los materiales ferroeléctricos han sido frecuentemente empleados como sensores de radiación infrarroja² dado por la variación de la polarización eléctrica espontánea con la temperatura. También en memorias ópticas y puertas luminosas por su variación del índice de refracción con el campo eléctrico y la radiación luminosa.

Entre los sistemas más estudiados está el titanato de plomo (PbTiO_3), tanto como sistema puro como modificado¹. Este es un material ferroeléctrico con estructura tipo perovskita que comparada con otras cerámicas piezoelectricas, basadas en sistemas tales como BaTiO_3 y $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, posee un valor muy pequeño de la permitividad dieléctrica, alta temperatura de Curie ($T_c \approx 490^\circ\text{C}$) y una alta anisotropía entre los factores de acoplamiento electromecánicos⁴. Esta propiedad ha hecho posible que estas cerámicas sean usadas en arreglos de transductores para alta frecuencia (> 5 MHz), y cuando la razón entre el ancho y el espesor es mayor que uno estas cerámicas pueden ser usadas en sistemas acústicos para el rastreo de imágenes (tomografía ultrasónica)⁴. Por otra parte, el PbTiO_3 puro es muy difícil de sinterizar por su alta tetragonalidad ($c/a = 1.064$), lo cual hace que al pasar por la temperatura de Curie, en la transición de la estructura cúbica a tetragonal, aparezcan tensiones que provocan la desintegración del material⁴. Sin embargo, la modificación del titanato de plomo con tierras raras ha permitido obtener materiales con una menor tetragonalidad, respecto al sistema puro, y que mantienen las buenas propiedades electromecánicas. Sobre la incorporación de diversas tierras raras a la estructura perovskita se han realizado diversas investigaciones no solo en el titanato de plomo⁵⁻⁶, sino también en el titanato de bario⁷, mostrándose la posible incorporación de estos elementos en los sitios A y/o B de la estructura perovskita según su radio iónico. Esta estructura, que se muestra en la Figura 1, esta compuesta por los llamados sitios A (vértices del cubo) que son ocupados por un elemento de baja valencia (el plomo en el caso del titanato de plomo) con doce átomos de oxígeno como vecinos más cercanos; los sitios B (centro del cubo) que son ocupados por un elemento de alta valencia (el titanio en el caso del titanato de plomo) con seis átomos de oxígeno como vecinos más cercanos; y los oxígenos que van centrados en las caras del cubo.

Estos estudios con tierras raras, tanto en el titanato de bario como en el titanato de plomo, es un tema abierto en la ciencia de materiales con vistas a obtener nuevos sistemas ferroeléctricos, para el desarrollo de dispositivos que requieren elevados coeficientes piezoelectricos y electromecánicos. Desde el punto de vista básico, el análisis de la incorporación de las tierras raras en uno u otro sitio de la estructura perovskita es un tema aún sin una explicación definitiva, y en muchos casos solo ha sido posible evaluarlo a través de modelaciones matemáticas.

Los resultados de estas investigaciones constituyen la motivación de este trabajo, cuyo objetivo es estudiar cerámicas de titanato de plomo dopadas con diferentes tie-

rras raras, a partir de estudios estructurales y de conductividad de corriente directa "dc". Se tendrá en cuenta el factor de tolerancia para analizar la estabilidad de la estructura. La evaluación de una eventual incorporación de las tierras raras a sitios B de la estructura, a partir del análisis estructural y eléctrico refleja la novedad y actualidad de la temática abordada en el trabajo.

2 Procedimiento experimental

Las cerámicas fueron preparadas mediante el método cerámico tradicional¹ a partir de la composición nominal $(\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08})\text{TiO}_3$, donde $\text{Ln}=\text{La,Nd,Sm,Eu,Gd}$. Los polvos fueron calcinados a 900°C por dos horas en aire y la sinterización se llevó a cabo a 1220°C por dos horas, igualmente en aire. Las muestras fueron nombradas como PTLa, PTNd, PTSm, PTEu y PTGd, respectivamente. El análisis de difracción de rayos-x se llevó a cabo a temperatura ambiente, sobre las muestras en polvo, empleando un difractor SIEMENS D-500 (radiación de cobre, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

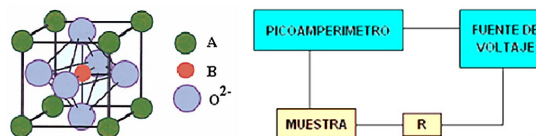


Figura 1.- Estructura Perovskita.

Figura 2.- Montaje experimental para la determinación de la conductividad de corriente directa. La resistencia R ($2\text{M}\Omega$) tiene como función la protección del picoamperímetro.

Tabla I

Radios iónicos de los diferentes elementos según el número de coordinación correspondiente a cada sitio de la estructura perovskita^{4,8}.

Iones	Radio iónico	
	No. de coordinación 6 (sitio B)	No. de coordinación 12 (sitio A)
Pb^{2+}	-	1.63 \AA
Ti^{4+}	0.74 \AA	-
La^{3+}	1.17 \AA	1.50 \AA
Nd^{3+}	1.12 \AA	1.41 \AA
Sm^{3+}	1.10 \AA	1.38 \AA
Eu^{3+}	1.09 \AA	1.30 \AA
Gd^{3+}	1.08 \AA	1.29 \AA

Tabla II

Valores de la conductividad de corriente directa

Muestra	σ_{dc} [$10^{-9}(\Omega.m)^{-1}$]
PTLa	0.599
PTNd	0.603
PTSm	1.010
PTEu	0.850
PTGd	1.292

Para las medidas de conductividad de corriente directa

“dc” se depositaron contactos de plata en las muestras mediante un tratamiento térmico a 590°C. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente mediante el montaje experimental mostrado en la Figura 2. Se conectó el picoamperímetro en serie con la muestra en cuestión y esta a su vez se conectó a una fuente de voltaje, mediante la cual se aplicó un voltaje de “dc” de 10V. A partir de ese valor de voltaje aplicado y el valor de corriente medido mediante el picoamperímetro, se calculó la resistencia R de cada muestra (Ley de Ohm). Una vez conocida la resistencia se calculó la conductividad de corriente directa (σ_{dc}) utilizando la Ecuación 1, donde h y A son el espesor y el área de la muestra, respectivamente,

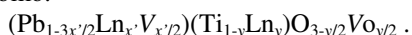
$$\sigma_{dc} = \frac{h}{RA} \quad (1)$$

3 Resultados y discusión

En la Figura 3 se muestra el patrón de difracción para las composiciones estudiadas a temperatura ambiente. El indexado es el mismo para todas las muestras. En todos los casos se obtuvo una estructura perovskita (ABO_3) tetragonal. En el caso de la sustitución en la muestra por Neodimio (PTNd) se ve la formación de una fase no deseada alrededor de $2\theta = 31^\circ$ (señalado por *), pero en una cantidad muy pequeña.

En la Figura 4 se muestran los parámetros de red para cada composición y los valores de tetragonalidad dados por la relación c/a. En el caso del parámetro c se observa un aumento del mismo para todas las sustituciones en el Titanato de Plomo puro. En el caso del parámetro a hay un aumento cuando se incorporó Neodimio (PTNd) y para los demás casos hubo una disminución del mismo. Al sustituir parcialmente al plomo por las tierras raras se observa un aumento de la tetragonalidad en todos los casos. Esto sugiere una incorporación de los elementos en sitios B de la estructura perovskita. Analizando la ecuación nominal, donde se ha concebido que las tierras raras deben ocupar sitios A, tenemos que debe ocurrir una disminución de la tetragonalidad dado que los radios iónicos (ver Tabla I) para cada tierra rara son menores que el radio iónico del plomo. Sin embargo, a partir de los radios iónicos para sitios B, pueden verse valores superiores al del titanio (Ti^{4+}), lo cual debe reflejarse en un aumento de la tetragonalidad, como muestran los resultados experimentales.

Como mencionamos previamente, las muestras estudiadas fueron preparadas considerando vacancias en los sitios A de la estructura perovskita. En general, la ecuación nominal puede escribirse: $(Pb_{1-3x/2}Ln_xV_{x/2})TiO_3$, donde $x = 0.08$ para este estudio y V representa las vacancias en los sitios A. Si consideramos una incorporación eventual de una cantidad de iones Ln en los sitios A y/o B de la estructura, la composición nominal puede ser reescrita como:



Como se puede ver, en esta nueva expresión $x'+y=0.08$, porque en el nuevo análisis se ha continuado

considerando la concentración inicial de tierras raras (i.e., las muestras cerámicas han sido preparadas considerando un 8 at% de tierras raras). A partir de esta nueva expresión, la estabilidad de la estructura ha sido evaluada considerando una incorporación eventual de alguna cantidad de tierras raras en el sitio B de la estructura perovskita. Este análisis ha sido llevado a cabo tomando en cuenta los valores del factor de tolerancia (t) que han sido reportados⁴ para una estructura perovskita estable ($0.77 \leq t \leq 0.99$). El factor de tolerancia da una medida teórica de la estabilidad de la estructura. La Figura 5 muestra los valores del factor de tolerancia como una función de y (posible concentración de tierras raras en sitios B).

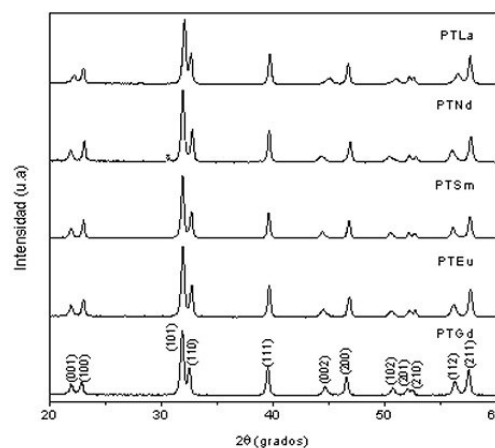


Figura 3.- Patrones de difracción de rayos-x a temperatura ambiente para el sistema cerámico PTLn. El indexado es el mismo en todos los casos.

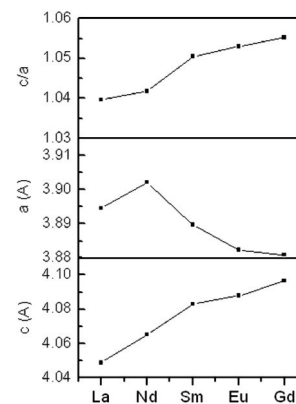


Figura 4.- Dependencia de los parámetros de la red y la tetragonalidad (c/a) con el radio iónico de las tierras raras.

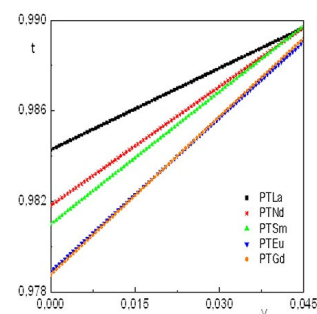


Figura 5.- Factor de tolerancia (t) considerando una eventual incorporación de pequeñas concentraciones de tierras raras (y) a sitios B de la estructura perovskita. Se muestra solamente el intervalo de “y” que corresponde a una estructura estable.

El análisis fue realizado considerando el cambio en los valores de y desde 0 hasta 0.08, lo cual considera las tres situaciones posibles (i- $y=0$, las tierras raras pueden solo ocupar sitios A; ii- $0 < y < 0.08$, las tierras raras pueden ocupar ambos sitios A y B; $y=0.8$, las tierras raras pueden ocupar solo sitios B). Como se observa, teóricamente, es posible obtener una perovskita estable cuando una parte de las tierras raras ocupa los sitios B de la estructura.

Ahora, la posible incorporación de las tierras raras a sitios B de la estructura conduce a la creación de vacancias de oxígeno, para mantener el balance de carga en el sistema. Son precisamente estos los defectos móviles más probables en la estructura perovskita¹. Luego, de ocurrir un incremento en la concentración de vacancias de oxígeno esto debe reflejarse en un aumento del número de portadores móviles y por consecuencia en un aumento en la conductividad.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la conductividad de corriente directa para cada una de las muestras. Se observa una tendencia al aumento de la conductividad del sistema a medida que disminuye el radio iónico de la tierra rara, lo cual está en concordancia con el análisis de la tetragonalidad y la posible incorporación de las tierras raras en los sitios B de la estructura.

3 Conclusiones

Se realizó el análisis estructural de cerámicas de titanato de plomo modificado con tierras raras, evidenciándose un aumento de la tetragonalidad con la disminución del radio iónico de las tierras raras. Esto sugirió una posible incorporación de las tierras raras en sitios B de la estructura perovskita.

El análisis teórico de la estabilidad de la estructura permitió evaluar una posible incorporación de tierras raras en el sitio B con una estructura estable.

Se observó una tendencia al aumento de la conductividad de corriente directa con la disminución del radio iónico de las tierras raras, asociado al incremento de las

vacancias de oxígeno, en correspondencia con su eventual incorporación en los sitios B de la estructura perovskita.

Agradecimientos

A la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS) por los proyectos Research Grant: RG/PHYS/LA No. 99-050, No. 02-225 y No. 05-043, y al ICTP por el apoyo a la Red Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos. Gracias a Regina de Lahaye Torres. Gracias al Centro de Investigación en Materiales, DIP-CUCEI, Universidad de Guadalajara.

Referencias

1. Y. Xu, en *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands, 1991).
2. K. M. Rabe, Ch. H. Ahn y J. -M. Triscone, en *Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective* (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2007).
3. G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology", *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 797818 (1999).
4. O. Pérez Martínez, en Estudio de sistemas ferroeléctricos de alta anisotropía electromecánica. Tesis de Maestría, Facultad de Física, Universidad de la Habana, Cuba (1994).
5. O. Pérez Martínez, J. M. Saniger, E. Torres García, J. O. Flores, F. Calderón Piñar, J. C. Llópiz y A. Peláiz Barranco, "Inclusion of Dy, Ho and Er in B sites of modified lead titanate", *J. Mat. Sci. Lett.* 16, 11611163 (1997).
6. A. Peláiz Barranco, J. D. S. Guerra, F. Calderón Piñar, C. Aragón, O. García Zaldívar, R. López Noda, J. A. Gonzalo y J. A. Eiras, "Dielectric response features and oxygen migration on rare earth modified lead titanate ferroelectric ceramics", *J. Mat. Sci.* 444, 204211 (2009).
7. M. Teresa Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, C. Bottino y P. Nanni, "Incorporation of Er^{3+} into $BaTiO_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 15691575 (2002).
8. F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Wilkinson y M. Bochmann, en *Advanced Inorganic Chemistry* (Wiley, New York, 1999).