

# Influencia del radio iónico de los lantánidos cuando sustituyen al $\text{Pb}^{2+}$ en las piezocerámicas de $\text{PbTiO}_3$

O. PÉREZ MARTÍNEZ, F. CALDERÓN PIÑAR, A. PENTÓN

*Facultad de Física - IMRE, Universidad de la Habana  
San Lázaro y L. Vedado, La Habana, Cuba*

E. SUASTE GÓMEZ, M. RIVERA CRUZ

*Sección de Bioelectrónica, Departamento de Ingeniería Eléctrica  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN  
Av. IPN No. 2508, 07300 México, D.F. México*

F. LECCABUE, G. BOCELLI\* Y B.E. WATTS

*MASPEC/CNR Institute, Via Chiavari 18/a, 1-43100 Parma, Italy*

Recibido el 28 de octubre de 1993; aceptado el 24 de octubre de 1994

**RESUMEN.** Se estudian las propiedades electromecánicas de las piezo-cerámicas en la composición  $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ , donde **Ln** representa a ocho de los quince metales del grupo de los lantánidos, tales como La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho y Er. Se calculó el factor de tolerancia para cada elemento en la composición, indicando teóricamente la posibilidad de formación de la estructura perovskita, pero experimentalmente se observa un radio iónico crítico para el Gd por debajo del cual la estructura no se forma. Se destacan, para las cerámicas de Sm y Eu, altos valores del factor de acoplamiento electromecánico en el modo de espesor ( $K_t$ ) y bajos valores en el modo radial ( $K_p$ ) (alta anisotropía electromecánica), propiedad favorable para su uso en transductores de alta frecuencia (hasta 15 MHz).

**ABSTRACT.** The electromechanical properties of piezo-ceramics on the  $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$  composition are studied, where **Ln** represents eight of fifteen metals of Lantanids group, such as La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho and Er. It was calculated the tolerance factor for all of the elements in composites, indicating a theoretical possibility of perovskite structure formation, but experimentally a critical ionic radius for Gd, below which that structure is not obtained, is observed. The values of electromechanical coupling factor are emphasized, which were high in thickness mode ( $K_t$ ) and low in radial mode ( $K_p$ ) for Sm and Eu ceramics. This gives favorable properties to use in high frequency ultrasonic transducers (up to 15 MHz).

PACS: 43.88.+q; 77.84.Dy; 77.65.Fs

## 1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas acústicos para el rastreo de imágenes por ultrasonido que utilizan arreglos lineales piezoeléctricos han sido ampliamente desarrollados durante estos últimos años.

\*Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometria del CNR, Viale delle Scienze, 1-43100 Parma, Italy

Para este fin el uso de cerámicas piezoeléctricas basadas en sistemas titanato-zirconato de plomo (PZT) tienen limitaciones en cuanto a la necesidad de obtener una buena resolución en estos transductores de alta frecuencia [1]. Esto se debe a que este sistema exhibe un alto coeficiente electromecánico en el modo radial ( $K_p$ ), cuyos armónicos pueden interferir con la frecuencia fundamental de la transmisión y recepción deseada en el modo de espesor. Una solución parcial a este problema, de muy alta complejidad tecnológica, ha sido subcuadrangular cada elemento del arreglo para garantizar que la relación entre el ancho y el espesor en cada elemento del transductor sea menor que la unidad para poder eliminar los armónicos de la frecuencia del modo de vibración no deseado.

El titanato de plomo ( $\text{PbTiO}_3$ ) es un ferroeléctrico tipo perovskita que, comparado con otras cerámicas piezoeléctricas basadas en sistemas tales como  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ , posee un valor muy pequeño en la constante dieléctrica ( $\epsilon \approx 200$ ), alta temperatura de Curie ( $T_C = 490^\circ\text{C}$ ) y una alta anisotropía entre los factores de acoplamiento electromecánicos ( $K_t/K_p$ ). Es decir, el factor de acoplamiento de dilatación en la vibración de espesor ( $K_t$ ) es mucho mayor que el factor de acoplamiento de extensión en la vibración del modo radial ( $K_p$ ). Esta propiedad ha hecho posible que estas cerámicas sean usadas en arreglos de transductores para alta frecuencia ( $> 5$  MHz), y la razón entre el ancho y espesor, en contraste con las cerámicas PZT, puede ser mayor que la unidad [1,2]. No obstante, el  $\text{PbTiO}_3$  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 material [3,4]. Por esta razón recientemente algunos autores han reportado la obtención de buenas propiedades en el  $\text{PbTiO}_3$  modificado con metales alcalinos y tierras raras. Ueda [3] reportó que la adición de pequeñas cantidades de  $\text{MnO}_2$  al  $\text{PbTiO}_3$  contribuye a obtener una alta densificación, bajas pérdidas dieléctricas y alto factor de acoplamiento electromecánico ( $K_t$ ). Yamashita [5] encontró una alta anisotropía electromecánica en el sistema  $(\text{Pb}, \text{Ca})((\text{Co},\text{W})\text{Ti})\text{O}_3$ . Takeuchi [1,2,6] estudia el comportamiento de los valores de  $K_p$ ,  $K_t$ ,  $T_C$  y  $\epsilon$  en la fórmula nominal  $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{Ln}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$  para  $\text{Ln}^{3+} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  y  $\text{Gd}$ , encontrando las mejores propiedades para  $x = 0.08$  y  $y = 0.02$  y en particular mayor anisotropía para el Sm. Este mecanismo ha tratado de ser explicado por la aparición de microfracturas, debido a que predomina la rotación en  $90^\circ$  de los dominios durante la polarización sobre la inversión de éstos en  $180^\circ$  [7].

En el estudio de las propiedades finales de estas cerámicas con respecto a la disminución del radio iónico ( $r_i$ ), algunos autores toman los valores de  $r_i$  de los elementos aislados sin tomar en consideración el estado de valencia y la posición o número de coordinación (NC) que van a ocupar en la formación de la estructura, lo cual determina el valor real de  $r_i$ , de gran importancia para los estudios estructurales de la formación y estabilidad de la estructura.

El presente trabajo tiene como objetivo profundizar en el estudio de las propiedades dieléctricas y electromecánicas de la composición nominal  $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{Ln}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{O}_3$ , para  $x = 0.08$  y  $y = 0.02$ , donde se sustituye parcialmente al  $\text{Pb}^{2+}$  por La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy Ho y Er, con radios iónicos (en la coordinación de 12 átomos de oxígenos como vecinos más próximos) de 1.26, 1.15, 1.13, 1.12, 1.11, 1.07, 1.05 y 1.02 Å, respectivamente, tomando como referencia  $r_i(\text{VI}\text{O}^{2-}) = 1.32$  Å, todas obtenidas bajo las mismas condiciones durante el proceso tecnológico.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Estabilidad de la perovskita

En el sistema  $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$  el  $\text{Mn}^{4+}$  sustituye al  $\text{Ti}^{4+}$  con NC = VI (6 átomos de oxígeno como vecinos más próximos) y  $\text{Ln}^{3+}$  sustituye al  $\text{Pb}^{2+}$  con NC = XII.

Además de la estequiometría, otro indicador a tener en cuenta para la estabilidad de la estructura perovskita es el factor de tolerancia ( $t$ ), el cual, según Krupicka [8], debe estar acotado entre 0.77 y 0.99 para este tipo de materiales (criterio puramente geométrico). En general para la estructura  $A^{2+}B^{4+}\text{O}_3$ ;  $t$  se expresa como  $t = (r_A + r_O)/\sqrt{2}(r_B + r_O)$ , donde  $r_A$  es el radio del catión que ocupa el sitio dodecaédrico (NC = XII),  $r_B$  ocupa el sitio octaédrico (NC = VI) y  $r_O$  es el radio del  $\text{O}^{2-}$ . Entonces, para el sistema en estudio,  $t$  se transforma en la siguiente expresión:

$$t = \frac{0.88 r_{\text{Pb}} + 0.08 r_{\text{Ln}} + r_{\text{O}}}{\sqrt{2}(0.98 r_{\text{Ti}} + 0.02 r_{\text{Mn}} + r_{\text{O}})}$$

Nosotros calculamos  $t$  para cada uno de los  $\text{Ln}^{3+}$  con NC = XII y comprobamos que tanto para los  $r_i$  reportados por Shannon [9] tomando como referencia el radio iónico del oxígeno  $r_i(\text{VI}\text{O}^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$  como para los  $r_i$  reportados por Krupicka [8] tomando  $r_i(\text{VI}\text{O}^{2-}) = 1.32 \text{ \AA}$ , los valores extremos están entre 0.99 para el La y 0.97 para el Er, indicando que teóricamente también es posible la formación de la estructura para los cationes más pequeños.

### 2.2. Elaboración de las cerámicas

Las cerámicas fueron elaboradas utilizando la tecnología del método cerámico convencional que comprende: 1) la mezcla húmeda (etanol) de los óxidos de partida  $\text{PbO}$  (98%),  $\text{TiO}_2$  (98.8%),  $\text{MnO}_2$  (95%) y los  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , todos con 99.9% de pureza; 2) el precocido de las muestras a  $800^\circ\text{C}$  durante 1 hora; 3) la molienda del material precocido durante dos horas; y 4) la sinterización de las cerámicas (previamente conformadas en discos de 1 mm de espesor por 13 mm de diámetro) a  $1220^\circ\text{C}$  durante 2 horas en un crisol de platino convenientemente sellado. La aplicación de los contactos eléctricos por ambas caras se hicieron depositando pasta de plata de tratamiento a  $600^\circ\text{C}$ . Las cerámicas fueron polarizadas a una temperatura de  $160^\circ\text{C}$  bajo una campo de polarización de  $4.5 \text{ kV/mm}$  durante 15 minutos, manteniendo el campo aplicado durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

### 2.3. Mediciones dieléctricas y electromecánicas

La determinación de la temperatura de Curie se llevó a cabo a través de la medición de capacidad *vs* temperatura utilizando un puente RLC y calentando las muestras a razón de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  en un horno previamente construido para este tipo de medición. El análisis estructural cristalográfico de las muestras, fue hecho en un difractómetro universal CAD4 utilizando la radiación  $\text{CuK}\alpha$  de  $1.5416 \text{ \AA}$ . El factor de acoplamiento electromecánico  $K_p$  fue calculado a partir de las frecuencias  $f_m$  y  $f_n$  utilizando el método de transmisión

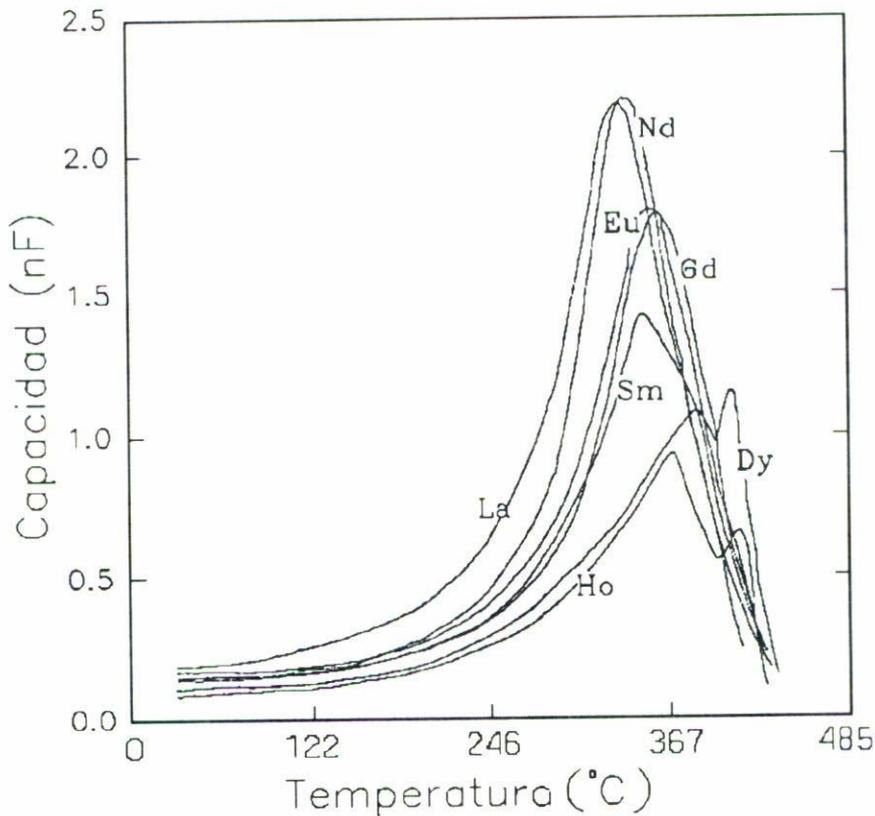


FIGURA 1. Comportamiento de la capacidad con la temperatura, para la determinación de  $T_C$ ; La (336°C), Nd (345°C), Sm (351°C), Eu (355°C), Gd (363°C). La presencia de dos máximos relativos en las muestras con Dy y Ho impiden determinar  $T_C$ . Las muestras de Er se desintegraron al manipularlas antes de esta medición.

descrito por la IRE Standards [10,11]. El factor de acoplamiento en el modo de espesor  $K_t$  fue determinado a partir de la razón de los armónicos de frecuencia, medidos respecto a la frecuencia fundamental usando la tabla de Onoe [12].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Fig. 1 se muestran las curvas de capacidad ( $C$ ) vs. temperatura ( $T$ ) de las muestras cerámicas estudiadas y los valores de  $T_C$  (véase pie de figura). Como se puede apreciar los valores de temperatura aumentan al decrecer  $r_i$ , lo cual concuerda con los valores reportados por Takeuchi [6] y Duran [7]. En el caso de los cationes más pequeños (Dy y Ho) se observan dos picos de capacidad a diferentes temperaturas, lo que hace imposible la determinación precisa de  $T_C$ . Esto pudiera estar relacionado con la incorporación simultánea del Dy, Ho y Er a los sitios de NC = VI y XII, de lo cual resulta la fragilidad de

las muestras, a pesar de que teóricamente la estructura *tolera* la sustitución del Pb por cationes con  $r_i \cong 1 \text{ \AA}$ .

Definitivamente los difractogramas realizados a algunas de las muestras estudiadas revelan en la Fig. 2 la presencia de pequeñas cantidades de  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  que no se incorpora a la estructura tetragonal perovskita en el caso del Dy y Ho. Una explicación a lo anterior se desprende del procesamiento de los datos cristalográficos para la obtención de los parámetros de la red  $c$  y  $a$ . En la Fig. 3 se observa el comportamiento creciente de la tetragonalidad expresada en la relación  $c/a$  en función del decrecimiento del radio iónico en los elementos de la serie, incluyendo los valores para el La, Sm, y Gd reportados por Duran y colaboradores [7]. Para los casos del Dy y Ho se observa un crecimiento marcado de la tetragonalidad, alcanzando valores que superan el reportado para el  $\text{PbTiO}_3$  puro.

Los valores de densidad ( $\rho$ ) y de la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) se muestran en la Fig. 4. Aquí se observa cómo en el sistema se obtienen altos valores de  $\rho$ , destacándose un máximo para el Sm, que presenta una singularidad para  $\epsilon$ , decreciente con el aumento de  $r_i$ .

Los valores de  $K_p$  y  $K_t$  para un mismo campo de polarización (4.5 kV/mm) se muestran en la Fig. 5. Aquí se observa la alta anisotropía entre los valores de los coeficientes electromecánicos, en particular el alto valor encontrado para el Sm. Para el Eu no se observó resonancia en el modo radial, por lo cual el valor de  $K_p \rightarrow 0$ ; esto sugiere una anisotropía mayor a la del Sm. Las cerámicas obtenidas con Dy fueron polarizadas y caracterizadas electromecánicamente, pero la presencia de una fase extraña (no deseada) (Fig. 1) no da crédito de buenas propiedades en esta composición, ya que la misma pudiera contribuir al deterioro de la polarización en el tiempo.

En la Fig. 6 se muestran los valores del factor de calidad mecánico  $Q_t$  y de la *figura de mérito*  $K_p^2 Q_t$  en el modo de espesor, para cada elemento, donde  $Q_t$  fue determinado de la expresión calculada por Filipczyński [13]:

$$Q = \frac{\pi}{2} \sqrt{1 - K_t^2} \left( 1 - \frac{4K_t^2}{\pi^2} \right) \frac{\rho c^D}{2\rho_A c^A},$$

donde  $\rho$  y  $\rho_A$  son la densidad de la cerámica y del aire respectivamente,  $c^D$  es la velocidad de propagación acústica en el transductor ( $c^D = 2hf_m$ , donde  $h$  es el espesor y  $f_m$  es la frecuencia de resonancia de la cerámica) y  $c^A$  es la velocidad de propagación acústica en el aire. El producto  $K_p^2 Q_t$  tiene un máximo para el Sm, pero en general los altos valores obtenidos dan idea de la buena calidad de estas cerámicas para su uso en transductores de alta frecuencia (1 a 15 MHz).

#### 4. CONCLUSIONES

Se muestran las propiedades estructurales, dieléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas en el sistema  $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$  para 8 de los 15 elementos que constituyen el grupo de los lantánidos, obtenidas bajo condiciones idénticas.

1. Se observa una alta anisotropía electromecánica entre los valores de  $K_p$  y  $K_t$  en todas las muestras estudiadas con mayor efecto en las cerámicas con contenido de Sm y Eu. En particular se destaca que para las cerámicas con Eu no se detecta la señal de

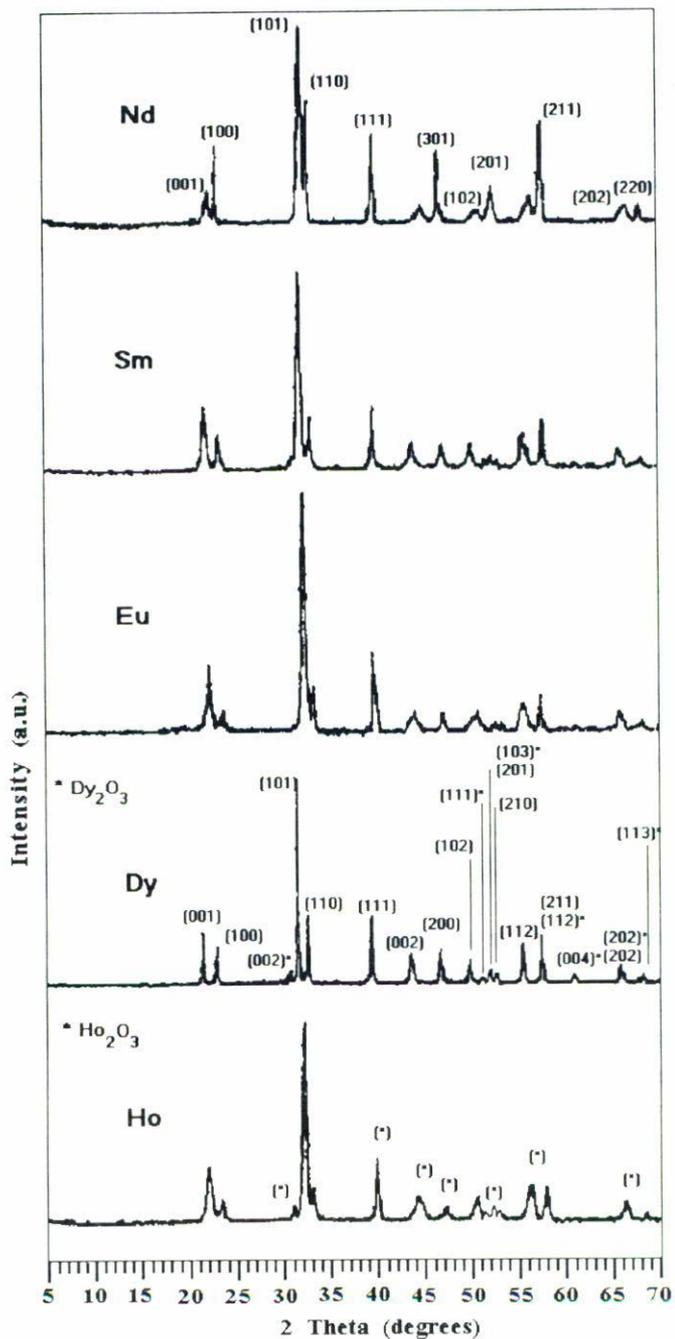


FIGURA 2. Los difractogramas de algunas piezocerámicas estudiadas demuestran la formación de la estructura tetragonal perovskita. En los cationes más pequeños se observa la presencia de pequeñas cantidades de óxido de Dy y Ho que no entran a la estructura.

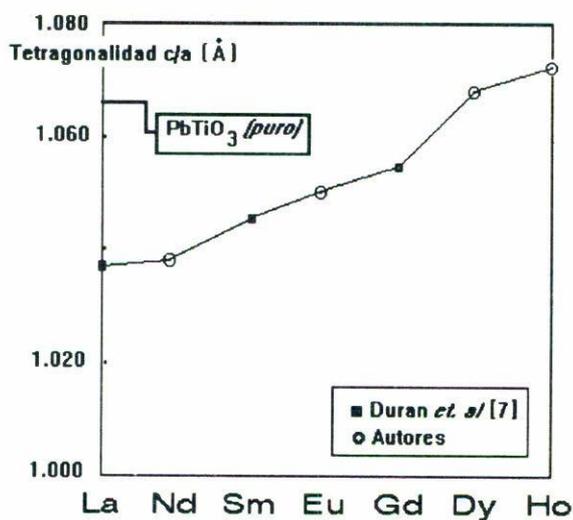


FIGURA 3. Comportamiento creciente de la tetragonalidad dada en la razón de los parámetros de la red  $c$  y  $a$ . Los valores del La, Nd y Gd son tomados de la Ref. [7]. Los valores de  $c/a$  para el Dy y Ho superan al valor de 1.064 Å reportado para el  $\text{PbTiO}_3$ .

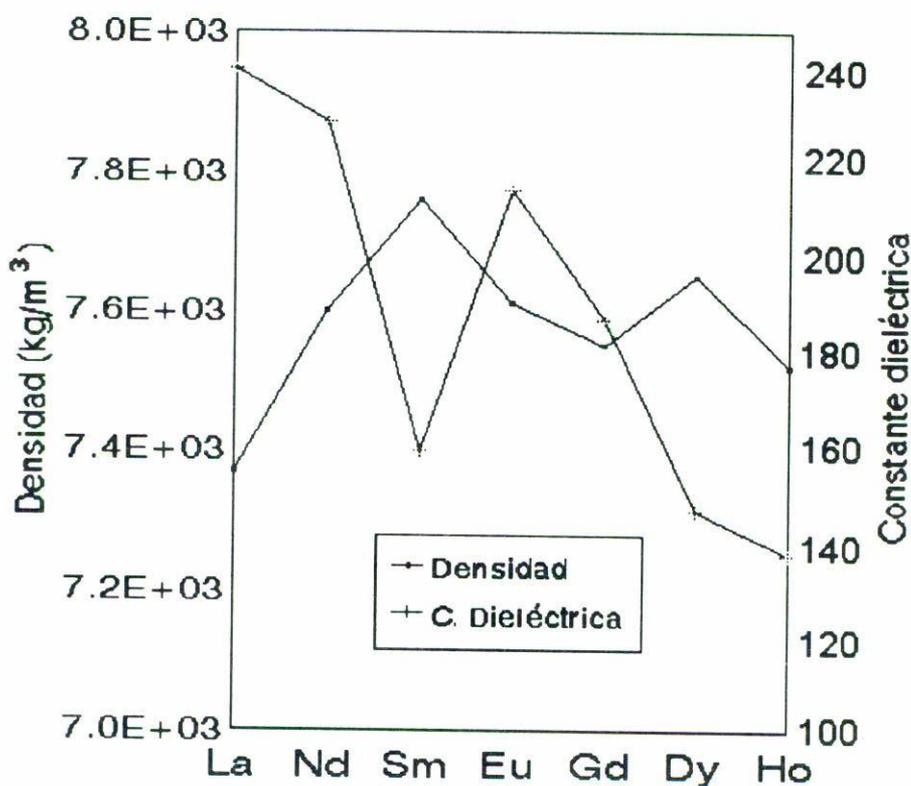


FIGURA 4. Comportamiento de la densidad ( $\rho$ ) y la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) con el decrecimiento de  $r_i$  en la serie Ln. Se observa un comportamiento anómalo para el Sm.

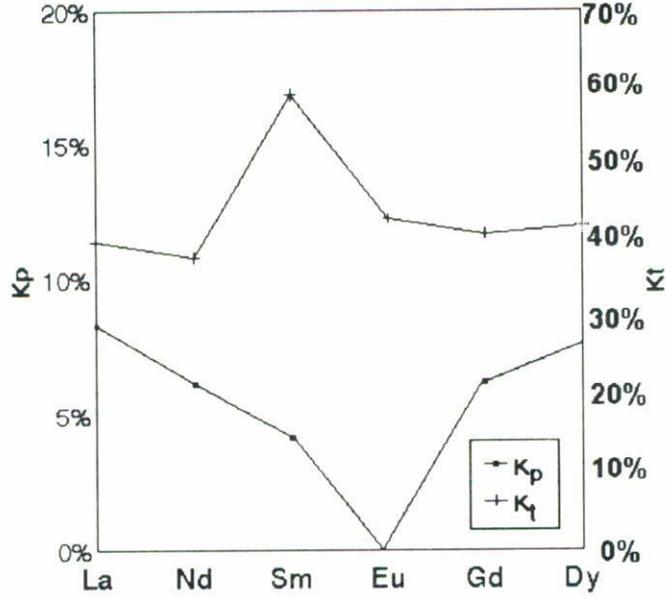


FIGURA 5. Se observa alta anisotropía electromecánica en estos materiales, acentuándose para el Sm y Eu. Los valores obtenidos para el Dy no son totalmente confiables por la presencia de una fase no deseada (véase la Fig. 1.).

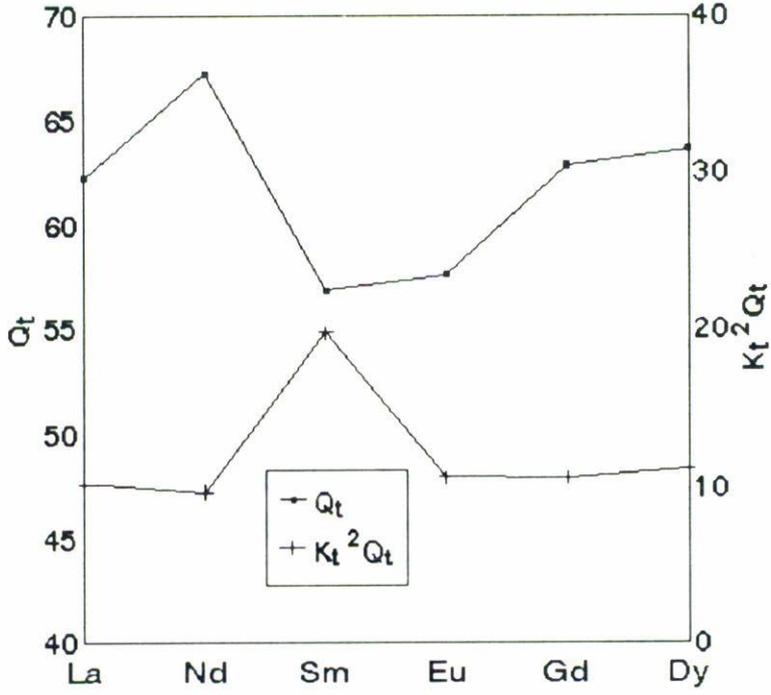


FIGURA 6. Los altos valores de la *figura de mérito* en el modo de espesor, reafirman las excelentes propiedades de estos materiales para ser utilizados como transductores de alta frecuencia.

frecuencia de resonancia esperada para el modo radial, por lo que asumimos que  $K_p \rightarrow 0$  similarmente al caso de las cerámicas estudiadas por Yamashita [5] y Duran [7] en el sistema  $(\text{Pb,Ca})((\text{Co,W})\text{Ti})\text{O}_3$ .

2. Se observa un alto incremento de la  $T_C$  y de la tetragonalidad ( $c/a$ ) con un decrecimiento de  $\epsilon$ , con una singularidad para  $\epsilon$  en el Sm.

3. Las muestras de titanato de plomo con Ho y Er se desintegraron al intentar manipularlas, de una manera muy similar a cuando hemos intentado obtener  $\text{PbTiO}_3$  puro, exhibiendo una tetragonalidad ( $c/a$ ) mayor que este último para el Dy y Ho. Además, en los rayos X de las mismas se observa la presencia de óxidos de tierras raras que no se incorporan a la estructura. Luego concluimos, que existe un radio iónico crítico en la sustitución parcial del Pb por los elementos de la serie, determinado por el valor de  $r_i = 1.11 \text{ \AA}$  del Gd a partir del cual, para valores más pequeños, la estructura resulta realmente inestable en la composición  $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ .

Los altos valores de la *figura de mérito* y la alta anisotropía electromecánica son una medida de las buenas propiedades que exhiben estos materiales para ser utilizados como transductores de alta frecuencia. En un trabajo anterior [14] nosotros reportamos el valor del coeficiente piroeléctrico para el caso del La ( $2.0 \times 10^{-8} \text{ C cm}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) y comprobamos su alta sensibilidad para la detección de la radiación infrarroja. El estudio de las propiedades piroeléctricas de los otros elementos de la serie en esta composición será objetivo de próximos trabajos.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. E. Moreno (ICIMAF.ACC.Cuba) por facilitarnos la Ref. [13]. A la ayuda brindada por el M.C. Jesús Martínez del Depto de Física del CINVESTAV. A la Sociedad Mexicana de Ciencias de Superficies y de Vacío por permitirnos presentar este trabajo en su XIII Congreso, Cancún, Quintana Roo, 26 de septiembre de 1993. Este trabajo se ha podido concluir gracias al apoyo del CONACyT al proyecto Desarrollo de cerámicas piezoeléctricas y sus aplicaciones en la Industria, la Medicina y la Biotecnología (92E016), y al PREAIN (consolidación de la Planta Docente) 92.5230, 1993.

#### REFERENCIAS

1. H. Takeuchi, S. Jyomura, C. Nakaya y Y. Ishikawa, Proceedings of the 4th Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, Kyoto (1983), *Jpn. J. of App. Phys.* **22** (1983), Sup. 22-2 pp. 166.
2. H. Takeuchi, S. Jyomura y C. Nakaya, Proceedings of the Sixth International Meeting on Ferroelectric, Kobe (1985), *Jpn. J. of App. Phys.* **24** (1985), Sup. 24-2 p. 36.
3. Y. Ueda, *Jpn. J. of App. Phys.* **11** (1972) 450.
4. N. Ichinose, Y. Fuse, Y. Yamada y R. Sato, Proceedings of the 7th Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, Kyoto (1989), *Jpn. J. of App. Phys.* **28** (1989), Sup. 28-2 p. 87.
5. Y. Yamashita, K. Yokoyama, H. Honda y H. Okuma, Proceedings of the 3th Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications, Kyoto (1981), *Jpn. J. of App. Phys.* **20** (1981), Sup. 20-4 p. 183.

6. H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto y Y. Ito, *J. Acoust. Soc. Am.* **72** (1982) 1114.
7. P. Duran, J.F. Fernández Lozano, F. Capel y C. Moure, *Journal of Materials Science* **24** (1989) 447.
8. S. Krupicka, *Física de las Ferritas*, Ed. Mir, Moscú (1982) p. 90 (en ruso).
9. R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A 32** (1976) 751.
10. IRE Standards on Piezoelectric Crystals, *Proc. IRE* **49** (1961) 1161.
11. E. Suaste y J. Acosta, *Rev. Mex. Ing. Biom.* **13**, No. 2, (sept. 1992) 297.
12. M. Onoe, H. Tiersten y A.H. Meitzler, *J. Acoust. Soc. Am.* **35** (1963) 36.
13. L. Filipczyński y G. Lyapacewicz, *Proceedings of Vibration Problems*, Warsaw **2**, 10 (1969) 213.
14. O. Pérez, I. Chebotariova, F. Calderón, R. Hernández y O. Carriaga, *Proceedings of Workshop on Optoelectronics and Their Applications*, La Habana, Edizioni ETS, Pisa (1993) 209.