

ESTUDIO DE FERROELECTRICOS TIPO PZT, OBTENIDOS POR LA RUTA DEL ÁCIDO ACÉTICO POR EL PROCESO SOL-GEL

M.G. GARNICA-ROMO¹, F SANCHEZ-ALBARRAN², J.M. YAÑEZ-LIMON³, MA. G. RIVERA-RUEDAS³, L.L. DIAZ-FLORES⁴, L. GONZALEZ-GARCIA⁵

¹Facultad de Ingeniería Mecánica, UMSNH, Santiago Tapia 403, col. Centro, Morelia, Mich. Mex.
²Facultad de Químico-Farmacobiología, UMSNH, Santiago Tapia 403, col. Centro, Morelia, Mich. Mex ,
³Cinvestav-Unidad-Querétaro, Real de Juriquilla, Qro. México, ⁴Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Tabasco, México. ⁵Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana
e-mail: gromar05@yahoo.com.mx

INTRODUCCION

Procesos de sol-gel basados en alcoхidos han sido métodos de síntesis de polvos cerámicos intensivamente estudiados, ya que pueden conseguir mejoras en la homogeneidad en sistemas de multicomponentes, con este método es posible controlar la morfología variando las condiciones de síntesis y las menores temperaturas del proceso en comparación con las cerámicas preparadas por el método cerámico convencional[1].

La ventaja de la química de soluciones consiste en el mayor control de la composición durante la mezcla de los constituyentes a un nivel molecular en la solución, muchos de los materiales de partida están disponibles con menores niveles de impurezas del que puede haber en los óxidos y carbonatos que se usan en los métodos convencionales. Otra de las ventajas de la ruta sol-gel, es que permite la manipulación de las soluciones precursoras obteniéndose cerámicos de muchas formas, rámicos densos, polvos, películas delgadas, e incluso fibras, todas fabricadas por este método. [3] El sol gel esconstituido por la mezcla de Compuestos metalorgánicos que tras la reacción con solventes apropiados forman enlaces de largas cadenas en solución; si la reacción química es controlada apropiadamente la solución se vuelve un líquido conteniendo una matriz de cadenas metalorgánicas ramificadas. Este puede secarse, convirtiéndose en un gel amorfo con componentes metalorgánicos, para eliminar dichos componentes es necesario pirolizarlos, con temperaturas de entre 400-500 °C, esto convierte el gel amorfo en complejos de óxidos metálicos. Suelen quedar trazas de carbono elemental que puede llegar a afectar la correcta cristalización del sistema a sintetizas en las etapas de procesamiento posterior. [4]

OBJETIVO

- Sintetizar cinco diferentes composiciones, tres cercanas a la línea morfotrópica (57/43, 53/47, 50/50, Zr/Ti) y dos en la zona tetragonal (45/55 y 40/60)
- Probar diferentes tratamientos térmicos y sus efectos en el polvo y las pastillas terminadas.
- Comparar el PZT obtenido con los que se reportan en otros trabajos.
- Caracterizar y evaluar la respuesta piroelectrica de las muestras del PZT elaboradas a partir de ésta ruta.

METODOLOGIA.-

Para iniciar la sinterización de las muestras se partió de los siguientes materiales de partida: $(Pb(O_2C_2H_3)_2 \cdot (H_2O)_3)$, $(Zr(OC_3H_7)_4)$, $(Ti(OC_3H_7)_4)$ y ácido acético $(O_2C_2H_4)$. Las muestras preparadas se muestran en la tabla I. Las muestras fueron obtenidos a por medio de la ruta ácido acético.

Composición Zr/ Ti	Ti(OC ₃ H ₇) ₄ Ml	Zr(OC ₃ H ₇) ₄ ml	Pb(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ *(H ₂ O) ₃ ml	CH ₄ O Ml	H ₂ O ml
53/47	11.6	19.2	24.0	10.0	8.0
50/50	12.4	18.0	24.0	10.0	8.0
45/55	13.6	16.0	24.0	10.0	8.0
40/60	14.8	14.4	24.0	10.0	8.0

Tabla 1.- Cantidades utilizada en la síntesis del PZT según la composición.

Posteriormente fueron secadas a una temperatura de 120° C, se calcinaron a 400 °C por 2 hrs y por ultimo se procedió a la cristalización en donde se sometieron a un tratamiento de 2 y 4 hrs a 700 °C . Posteriormente se hicieron pastillas las cuales fueron sinterizadas, el primero fue una rampa de calentamiento a 5 °C/minuto hasta los 500 °C, luego la rampa cambia a 2°C/minuto, hasta la temperatura final, se mantiene 4 horas a dicha temperatura y finalmente se enfría con una rampa de 3°C/min hasta los 500°C y de 5°C/minuto hasta temperatura ambiente. Luego se pulieron y polarizaron, se trabajó con voltajes de 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y 3000 V, que, dependiendo del grosor de la pastilla producían campos de hasta 6000V o 6 kV/mm y fueron aplicados por periodos de 15 min.

RESULTADOS

Los patrones de difracción de los polvos obtenidos en las composiciones estudiadas, después del proceso de calcinación a 700°C durante 2 hrs se muestran en la figura 1. La composición 57/43 presenta la fase romboédrica, en tanto que el resto de composiciones, muestran picos de difracción más anchos en torno a los 54 y 57° en la escala de 2-theta, lo cual es típico de las fases cristalinas tetraédricas correspondientes a estas composiciones, ya que estos picos en realidad son la envoltura de dos picos, los cuales se diferencian perfectamente al aumentar el tamaño de cristal. Adicionalmente en todos los patrones de difracción se observa un pequeño pico en torno a 34° el cual puede estar asociado con la fase pirocloro, la cual es una fase indeseable ya que de subsistir a temperaturas mayores de sinterización afectará negativamente las propiedades ferroelectricas de los materiales sintetizados, sin embargo también puede estar asociado con segregación de PbO. De acuerdo a lo que se reporta en la literatura [3] al parecer cuando se utilizan propóxidos hay una tendencia a conservar carbono aún después de la etapa de calcinado y esto explica en parte la presencia de dicha fase después del tratamiento térmico. Se reporta también que el uso de butóxidos y/o la extensión del tratamiento térmico previene y corrige ésta deficiencia.

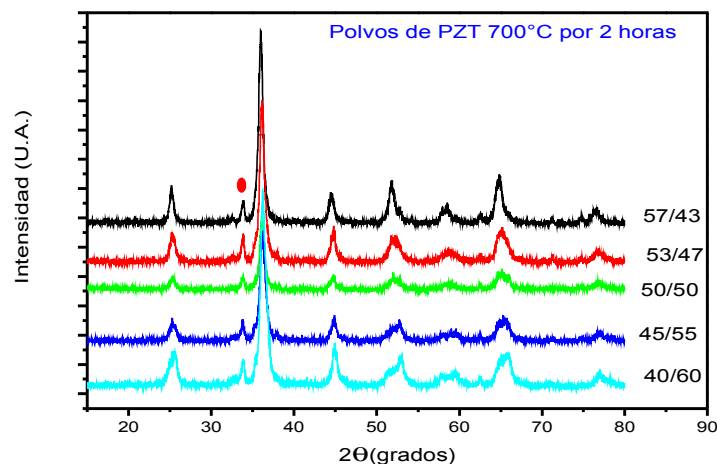


Figura 1.- Patrones de difracción de las diferentes composiciones estudiadas; el punto rojo marca un pico que puede ser la fase pirocloro o segregación de PbO.

Mediante la microscopía electrónica de barrido es posible observar la morfología y distribución de tamaño de las partículas que conforman el polvo del PZT. Así en la Figura 20 se presentan micrografías de polvo calcinado a 700°C de la composición 53/47, con una magnificación de 250x, se observan partículas alargadas cuyas dimensiones van desde las 100 micras a partículas menores a las 10 micras, también se observan aglomerados de partículas con tamaños menores a 10 micras, la distribución de tamaños es muy amplia.

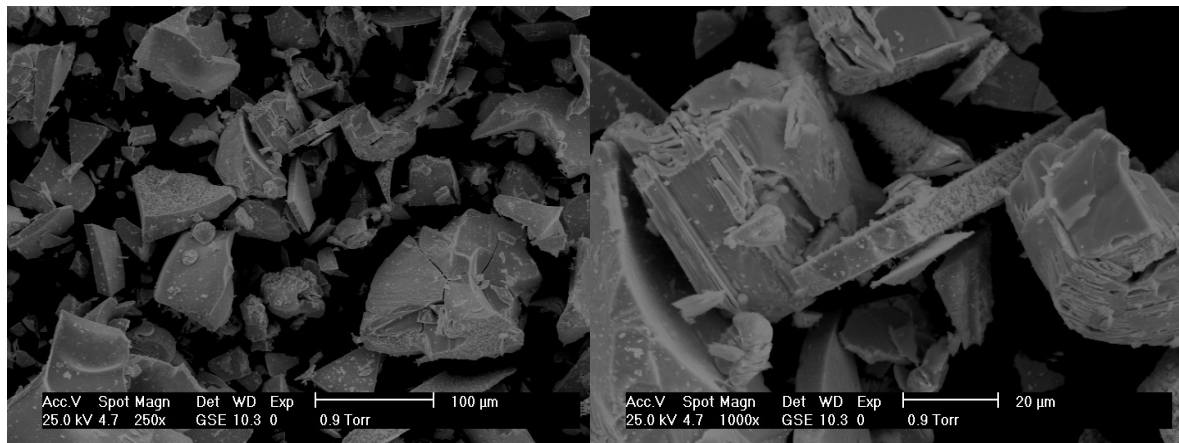


Figura 2.- Aglomerados de partículas de PZT en composición 53/47 a 250 X y 1000 X, la morfología y la distribución de tamaños es muy variable.

CONCLUSIONES

- Mediante la ruta combinada de la obtención de la solución precursora mediante el método sol-gel por la ruta del ácido acético, gelación, calcinación de polvos a 700°C y sinterización a 900, 1000 y 1000°C fue posible obtener las composiciones 57/43, 53/47, 50/50, 45/55, 40/60 del sistema PZT, libres de fases no deseadas.

-Los polvos de PZT obtenidos en la etapa de calcinación a 700°C, mostraron una distribución de tamaño de partícula muy amplio, desde partículas en forma laminar con dimensiones de 100 micras, y aglomerados de partículas cuyos tamaños individuales son menores a 1 micra.

-Mediante los datos de difracción de rayos-x se pudo determinar que la fase cristalina adicional al PZT que aparece en los polvos calcinados a 700°C, corresponde al PbO, el cual desaparece en las muestras sinterizadas, desde los 900°C.

REFERENCIAS

- [1] B. Malic y M. Kosec “Electron microscope study of alkoxide-derived compositions within the PbZrO_3 - PbTiO_3 phase diagram”. Universidad de Ljubljana, Slovenia.
- [2] Charles D.E. Lakeman y David A. Payme “ Processing effects in the sol-gel preparations of PZT dried gels, Powders, and ferroelectric thin layers” Universidad de Illinois, USA.
- [3] Brian Leclerc “Proces optimization for sol-gel PZT films”. Queen’s University, Ontario Canada.
- [4] Yasir Faheem & M. Shoaib “Sol-gel processing and characterization of phase-pure lead zirconate titanate nano-powders” . KRL, Rawalpindi 46000, Pakistan.