

## Obtención de $\text{PbTiO}_3$ vía semillado de geles

J. TARTAJ<sup>1</sup>, M.E. VILLAFUERTE-CASTREJON<sup>2</sup>, J. SANIGER<sup>3</sup>, J. F. FERNANDEZ<sup>1</sup>, C. MOURE<sup>1</sup>, P. DURAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dpto. Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Arganda del Rey, España.

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México D.F.

<sup>3</sup>Instituto Tecnológico, UNAM, México D.F.

El Titanato de plomo ha sido preparado por un método sol-gel partiendo de alcóxido de titanio y acetato de plomo. La adición de nanopartículas de  $\text{PbTiO}_3$  (5% en peso) en la disolución precursora influye de manera significativa en el proceso de cristalización. Comparando con los geles no semillados, se incrementa la fracción de  $\text{PbTiO}_3$  cristalizado para una misma temperatura de tratamiento. Además, el semillado reduce la presencia de fases tipo pirocloro sin necesidad de utilizar composiciones ricas en plomo. Estos primeros resultados podrían indicar que la fase perovskita se puede formar directamente a partir de la fase amorfa.

*Palabras clave:*  $\text{PbTiO}_3$ , Sol-gel, semillado, cristalización, fase pirocloro.

### **$\text{PbTiO}_3$ obtention from seeded gels.**

Lead Titanate has been prepared by a sol-gel method using titanium alkoxide and lead acetate. The addition of solid  $\text{PbTiO}_3$  nanometer-size seeding particles (5wt%) into the precursor solution plays a crucial role during the crystallisation process. Comparing with the unseeded gels, the fraction of crystallised  $\text{PbTiO}_3$  increases for the same temperatures of treatment. Besides, seeding reduce the presence of pyrochlore secondary phases, without using lead-rich compositions. These first results could indicate that the perovskite phase is formed directly from the amorphous phase.

*Key words:*  $\text{PbTiO}_3$ , Sol-gel, Seeding, Crystallisation, pyrochlore phase.

## 1. INTRODUCCION

El titanato de plomo,  $\text{PbTiO}_3$ , es un material ferroeléctrico de estructura tipo perovskita y simetría tetragonal a temperatura ambiente, con una temperatura de Curie de 490°C, un alto coeficiente piroeléctrico, baja constante dieléctrica a temperatura ambiente y una alta polarización espontánea (1). Por tanto, el  $\text{PbTiO}_3$  se emplea como material piroeléctrico y piezoeléctrico en aplicaciones de alta frecuencia, memorias no volátiles, sensores de infrarrojo, microactuadores, condensadores, y dispositivos electroópticos (2).

La presencia de fases secundarias tipo pirocloro o deficientes en plomo como el  $\text{PbTi}_3\text{O}_7$ , fluorita, perjudiciales para las propiedades ferroeléctricas, es común en la obtención de estos materiales. Habitualmente, el empleo de composiciones ricas en plomo (hasta 20 mol% en exceso) permite la obtención de la fase perovskita pura (3). Sin embargo, y de acuerdo con Kim y col. (4), la utilización de un exceso de plomo puede resultar perjudicial en la obtención, por sol-gel, de materiales cerámicos densos de  $\text{PbTiO}_3$ .

El procesamiento químico por métodos sol-gel de este tipo de materiales está extensamente aplicado. El método se basa en la hidrólisis de alcóxidos complejos que contienen unidades Pb-O-Ti, que se obtienen fundamentalmente a través de la reacción de acetato de plomo y el alcóxido de Ti en 2-metoxietanol (5). Como alternativa, Calzada y col. (6) utilizan precursores inorgánicos como el  $\text{TiCl}_4$  y el  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

El objetivo de este trabajo es aplicar los conceptos básicos del semillado (7,8) en la obtención de  $\text{PbTiO}_3$  por sol-gel. En trabajos previos, se ha estudiado los efectos del semillado en la

temperatura y cinética de cristalización de la circona tetragonal dopada con itria (9). Se pretende, en este primer ensayo, reducir o incluso inhibir la formación de fases secundarias a través de la reducción de la temperatura de cristalización y/o la mejora de la cinética de formación de la fase perovskita,  $\text{PbTiO}_3$ , frente a otras fases, tipo pirocloro fundamentalmente. Y todo esto, mediante la adición al correspondiente precursor, formado por composiciones estequiométricas de un alcóxido de titanio y de acetato de plomo, de nanopartículas de  $\text{PbTiO}_3$  previamente obtenidas. La obtención de  $\text{PbTiO}_3$  a partir de geles, a temperaturas más bajas de las normalmente utilizadas, podría mejorar las condiciones de preparación de películas delgadas de dichos materiales, minimizando las tensiones térmicas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El método de preparación está basado en el propuesto por Kumar (10). El precursor de  $\text{PbTiO}_3$  ha sido preparado disolviendo cantidades estequiométricas de acetato de plomo anhídrido en ácido acético glacial en concentración 1M y de tetrabutoxido de titanio en isopropanol con una relación 1/1. Ambas disoluciones se mezclaron a temperatura ambiente manteniendo una agitación constante durante 24 horas, para asegurar la formación de la fase precursora intermedia formada por enlaces Pb-O-Ti. Al aumentar el tiempo de reacción de síntesis del alcóxido complejo, se incrementa el grado de polimerización y

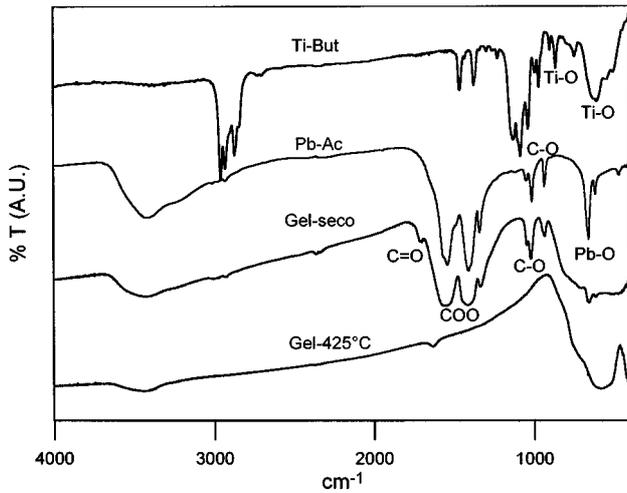


Fig. 1- Espectroscopía de IR. Espectros de  $Ti(C_4H_9)_4$ ,  $Pb(OCOCH_3)_2$ , Gel seco, y Gel calcinado a  $425^\circ C$ -10h.

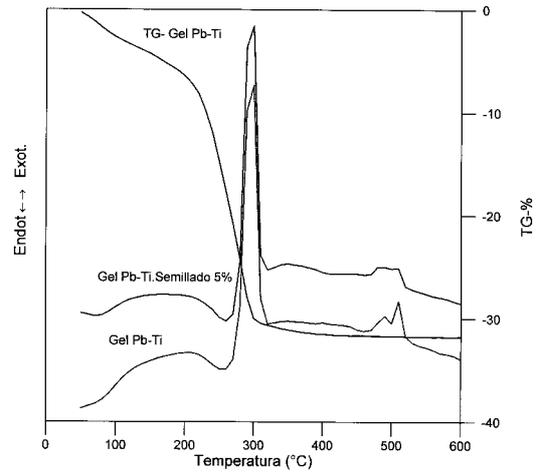


Fig. 2- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico del gel semillado con un 5% en peso de partículas y el no semillado.

en consecuencia la obtención de la fase perovskita a más bajas temperaturas (1). Para la hidrólisis de la solución precursora, se añadió lentamente una mezcla de agua / isopropanol en continua agitación. A continuación, se añadió una suspensión de partículas cristalinas de  $PbTiO_3$  en isopropanol, preparadas previamente por este mismo método de sol-gel y en una proporción de un 5% en peso sobre la cantidad final de  $PbTiO_3$ . El tamaño cristalino de las partículas de  $PbTiO_3$  es de  $\approx 10nm$ , según se determinó por DRX usando la fórmula Sherrer (11). Para asegurar una dispersión homogénea de las partículas de  $PbTiO_3$ , que actúan como semillas, en el sol ya hidrolizado, se mantuvo en agitación hasta que la viscosidad del sol fue suficiente para evitar el depósito de dichas partículas. El gel semillado obtenido se secó en un cristizador a temperatura ambiente durante 72 horas. Los monolitos obtenidos a partir del gel ya seco fueron calcinados a temperaturas entre 400 y  $500^\circ C$  a distintos tiempos y a una velocidad de calentamiento de  $1^\circ C / min$ .

La estructura del gel se estudió por espectroscopía

IR.(Perkin Elmer mod.1760x). Las temperaturas de cristalización se determinaron por ATD/ATG (Netzsch STA-409). Las fases presentes y el grado de cristalización se analizaron mediante DRX (Siemens D 5000).

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los espectros IR del  $Ti(C_4H_9)_4$ ,  $Pb(OCOCH_3)_2$ , el gel seco y el mismo gel calcinado a  $425^\circ C$  durante 10 horas se muestran en la Figura 1. La banda del gel a  $1700\text{ cm}^{-1}$  ( $C=O$ ) corresponde a la formación del éster,  $CH_3COOR$ . Las bandas a  $1558$  y  $1413\text{ cm}^{-1}$  ( $COO$  asimétrico) son más anchas que las del acetato de plomo, el mantenimiento de estas bandas indica que tales unidades estructurales están retenidas dentro de la estructura del gel (1,12). Las bandas desdobladas correspondientes al enlace  $C-O$ ,  $1085$  y  $1036\text{ cm}^{-1}$ , y  $Ti-O$ ,  $901$  y  $864\text{ cm}^{-1}$ , del alcóxido de titanio pasan a detectarse, en el caso del gel seco, a  $1046$  y  $936\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Esto indica la asocia-

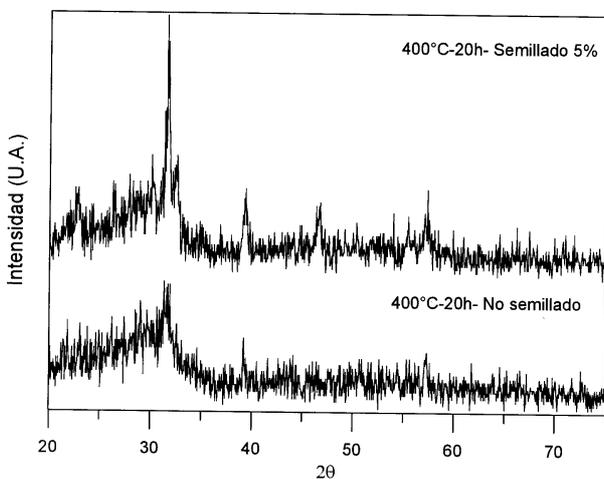


Fig. 3- Análisis por difracción de rayos X de muestras de gel semilladas y no semilladas calcinadas a temperaturas de  $400^\circ C$ -20h.

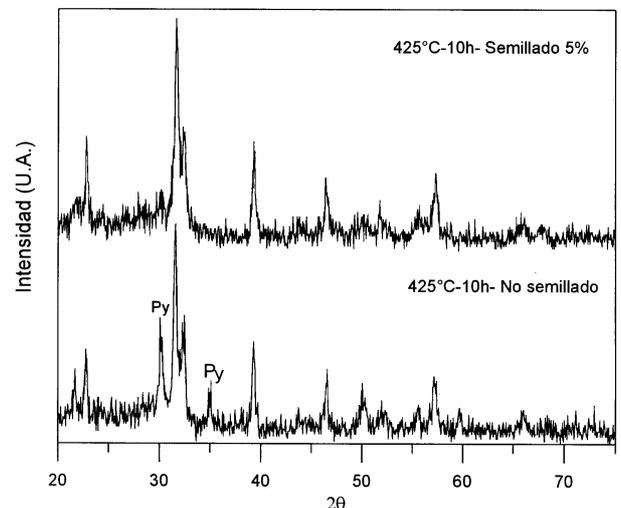


Fig. 4- Análisis por difracción de rayos X de muestras de gel semilladas y no semilladas calcinadas a temperaturas de  $425^\circ C$ -10h. Py (Pirocloro).

ción del alcóxido de titanio y el acetato de plomo, de hecho, el mecanismo propuesto para la formación de la solución precursora que contienen el alcóxido complejo está basado en una reacción de transesterificación del grupo R del alcóxido por el Pb del acetato (13). El ensanchamiento de las bandas Pb-O del acetato de plomo ( $661\text{cm}^{-1}$ ) y Ti-O del alcóxido de titanio en el gel calcinado a  $425^\circ\text{C}$  sugiere la formación de enlaces Pb-O-Ti (1,12).

Las curvas correspondientes al análisis térmico diferencial y termogravimétrico se muestran en la Figura 2. Se produce una primera pérdida de peso de  $\approx 25\%$  a temperaturas en torno a  $300^\circ\text{C}$ , y está asociada con el principal pico exotérmico que corresponde a la combustión de las mayoría de los componentes orgánicos. No se han apreciado diferencias entre el gel semillado con un 5% de partículas y el no semillado, en este primer intervalo del análisis. A  $\approx 490$  y  $510^\circ\text{C}$ , el gel no semillado mostró dos picos exotérmicos, por el contrario el gel semillado mostró un solo pico más ancho que los anteriores. Estos picos se atribuyen a la cristalización de la fase perovskita,  $\text{PbTiO}_3$  (14).

Los análisis por difracción de rayos X de muestras de gel calcinadas a temperaturas entre  $400$  y  $500^\circ\text{C}$ , Figuras 3-5, presenta diferencias significativas entre las muestras semilladas y no semilladas, principalmente relacionadas con la formación de la fase pirocloro y la fracción de cristalización. En geles no semillados y calcinados de  $\text{PbTiO}_3$  se detectó la presencia de fases tipo pirocloro en mayor proporción que en geles semillados y calcinados igualmente a temperaturas de  $400$  y  $425^\circ\text{C}$ . Además, la fracción de fase  $\text{PbTiO}_3$  cristalizada es mayor en las muestras semilladas, la figura correspondiente a muestras calcinadas a  $400^\circ\text{C}$  es clara a este respecto.

#### 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Carper y col. (15) estudian el método sol-gel para la preparación de películas delgadas de  $\text{PbTiO}_3$  partiendo de una relación atómica Pb/Ti=1.1, no observan la presencia de  $\text{PbTi}_3\text{O}_7$  y lo atribuyen al exceso de plomo utilizado, sin embargo sugieren que ciertas porciones de la película pueden haber desarrollado un ordenamiento local en la forma de una estructura tipo pirocloro deficiente en oxígeno, que desaparece a tratamientos superiores a  $600^\circ\text{C}$ .

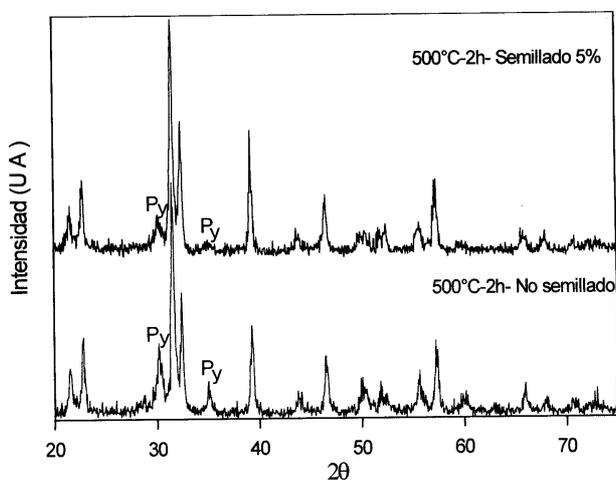


Fig. 5- Análisis por difracción de rayos X de muestras de gel semilladas y no semilladas calcinadas a temperaturas de  $500^\circ\text{C}$ -2h. Py (Pirocloro).

En este trabajo y de manera similar al anterior, el pico de difracción detectado a  $2\theta \approx 29^\circ$  indica la formación de esta fase metaestable tipo pirocloro. Sin embargo, incluso utilizando composiciones estequiométricas no se detectan fases deficientes en plomo. Seifert y col. (16) a partir, igualmente de composiciones estequiométricas de Pb y Ti si obtienen como fase secundaria la fase tipo fluorita. Además, la adición de partículas nanocristalinas de  $\text{PbTiO}_3$  al gel, 5% en peso, favorece la cristalización de  $\text{PbTiO}_3$  y reduce significativamente la formación de fases secundarias, tipo pirocloro fundamentalmente.

Seifert y col. (16), explican la formación de fases metaestables intermedias en base a que el cambio de energía libre del proceso de cristalización es grande y por tanto cinéticamente lento, así la transformación y descomposición a estructuras más estables, fase perovskita, requiere temperaturas superiores. De esta forma, la reducción de la energía libre de cristalización podría resultar beneficiosa para reducir la presencia de fases intermedias, tipo pirocloro fundamentalmente. En esta línea y basándonos en trabajos previos (9,17), podría considerarse que la cristalización de  $\text{PbTiO}_3$  se inicia por la nucleación de la nueva fase en puntos energéticamente favorables proporcionados por la presencia de partículas cristalográficamente adecuadas, nanopartículas de  $\text{PbTiO}_3$  isoestructurales con el producto final  $\text{PbTiO}_3$ , entonces el aumento de la frecuencia de nucleación desplazará el comienzo de la cristalización a temperaturas inferiores y/o incrementará la velocidad de nucleación, en este caso cristalización, al reducir la energía de activación para este proceso. El estudio de la cinética de cristalización a partir del cálculo de la fracción de cristalización sería recomendable para verificar estos supuestos, en futuros trabajos se abordarán estos aspectos.

Estos resultados podrían relacionarse con la intensidad de los picos obtenidos en el ATD a temperaturas de  $\approx 490^\circ\text{C}$ . En el caso de las muestras semilladas el ancho pico exotérmico podría corresponder en primer lugar a la cristalización de  $\text{PbTiO}_3$  y en segundo lugar y con menor intensidad, a la formación de la fase pirocloro. De esta forma se explica que esta fase prácticamente no se detecta por DRX a temperaturas inferiores a  $500^\circ\text{C}$ , sin embargo a esta temperatura ya aparece en pequeñas proporciones. En el caso de la muestra no semillada, el segundo pico exotérmico correspondiente a la formación de la fase pirocloro sería más intenso y así la formación de la fase pirocloro estaría más favorecida, obteniéndose una mayor proporción de esta fase, como así ocurre y se muestra en las figuras de DRX correspondientes.

Moon y col. (2), obtienen películas delgadas de  $\text{PbTiO}_3$  a partir de composiciones estequiométricas de Pb y Ti y sobre sustratos sobre los que previamente se han depositado partículas de  $\text{PbTiO}_3$  que actúan como semillas. Muestran la ausencia de fases tipo pirocloro o fluorita, de hecho plantea la posibilidad de que el precursor amorfo cristalice directamente a la fase perovskita. Esta posibilidad ya había sido mencionada por Liu y col. (18) en la obtención de PZT partiendo de composiciones ricas en plomo. En el presente trabajo nada se puede confirmar al respecto, aunque la menor fracción de fase pirocloro obtenida en el caso de las muestras semilladas podría indicar que es posible la obtención de la fase perovskita directamente. Sería recomendable, en próximos experimentos, incrementar la fracción de semillas con el objetivo de reducir aun más la temperatura de formación de la fase  $\text{PbTiO}_3$  o acelerar su velocidad de formación, inhibiendo así, en mayor grado o incluso totalmente la formación del pirocloro.

## 5. CONCLUSIONES

La adición de partículas nanocristalinas de  $\text{PbTiO}_3$  al gel precursor en una proporción de 5% en peso, favorece la formación de esta fase, perovskita, en detrimento de la formación de otras fases secundarias no deseadas, como la fase pirocloro. Además, la fracción cristalizada de  $\text{PbTiO}_3$  en ambas muestras, a la misma temperatura y tiempo de calcinación,  $400^\circ\text{C}$ , es superior en el caso del gel semillado. A temperaturas de  $425^\circ\text{C}$  y superiores este efecto en la cristalización ya no es tan evidente.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado dentro de los proyectos CICYT, MAT97-0694-C02-01, PAPIIT IN106998, CONACYT 27624U y DGIA (Dirección General de Intercambio Académico).

J. Tartaj agradece la Beca de Intercambio recibida, UNAM-CSIC, para la realización de parte de este trabajo en el Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México D.F.

## BIBLIOGRAFÍA

1. T. Fukui, "Influence of Preparation Conditions on Crystallization Behaviour of the Complex Alkoxide Derived  $\text{PbTiO}_3$  Powder". *J. Sol-Gel Science and Tech.* **11** 31-41 (1998).
2. J. Moon, J.A. Kerchner, J. LeBleu, A.A. Morrone, and J.H. Adair, "Oriented Lead Titanate Film Growth at Lower Temperatures by the Sol-Gel Method on Particle-Seeded Substrates". *J. Am. Ceram. Soc.* **80** [10] 2613-2623 (1997).
3. M.L. Calzada, M. Alguero, and L. Pardo, "Chemistry-Crystallization-Microstructure Relations of Sol-gel Derived Lanthanum Modified Lead titanate Thin films". *J. Sol-Gel Science and Tech* **13** 837-841 (1998).
4. S. Kim, M. Jun, and S.Hwang, "Preparation of Undoped Lead Titanate Ceramics Via Sol-Gel Processing". *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [2] 289-296 (1999).
5. J.B. Blum, and S.R. Gurovich, "Sol-Gel-Derived  $\text{PbTiO}_3$ ". *J. Mater. Sci.* **20** 4479-4483 (1985).
6. M.L. Calzada, and L. Del Olmo, "Sol-Gel Processing by Inorganic Route to Obtain a  $\text{TiO}_2$ -PbO Xerogel as Ceramic Precursor". *J. Non Cryst. Solids.* **121** 413-416 (1990).
7. J. L. McArdle and G. L. Messing, "Transformation and Microstructure Control in Boehmite-Derived Alumina by Ferric Oxide Seeding". *Adv. Ceram. Mater.* **3** [4] 387-392 (1988).
8. J. Tartaj, "Proceso de Nucleación Heterogénea de la Fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre Partículas Cristalográficamente Adecuadas ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* **35** [6] 429-432 (1996).
9. J. Tartaj, J. F. Fernández, C. Moure and P. Durán, "Influence of Seeding on the Crystallisation Kinetics of Air-Calcined Y-TZP Gel-Derived Precursors". *Mat. Res. Bull.* **32** 1525-1533 (1997).
10. V. Kumar, "A Simple System for the Preparation of Submicrometer Lead Titanate Powders by the Sol-Gel Method". *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [10] 2775-2778 (1996).
11. K. P. Klug and L. E. Alexander, "Crystallite Size and Lattice Strains from Line Broadening". pp. 618-708 en *X-ray Diffraction Procedures, Chap. 9*. Ed. John Wiley & Sons, New York, (EE.UU.) 1974.
12. R.A. Shu Li, S.R. Condrate, and R.M. Spriggs, "A FTIR and Raman Spectral Study of the Preparation of Lead Titanate ( $\text{PbTiO}_3$ ) by a Sol-Gel Method". *Spectroscopy Letters* **21** [9,10] 969-980 (1988).
13. Y. Hayashi, and J.B. Blum, "Sol-Gel-Derived  $\text{PbTiO}_3$  part 2. Structural Control of Monolithic Gels". *J. Mater. Sci.* **22** 2655-2660 (1987).
14. O. Yamaguchi, A. Narai, T. Komatsu, and K. Shimizu, "Crystallization and Transformation of Distorted Cubic  $\text{PbTiO}_3$ ". *J. Am. Ceram. Soc.* **69** [10] C-256-257 (1986).
15. M.D. Carper, and P.P. Phulé, "Preparation of Oriented  $\text{PbTiO}_3$  Thin Films using a Spin-on Sol-Gel Process". *Appl. Phys. Lett.* **63** [2] 153-155 (1993).
16. A. Seifert, F.F. Lange, and J.S. Speck, "Epitaxial Growth of  $\text{PbTiO}_3$  Thin Films on (001)  $\text{SrTiO}_3$  from Solutions Precursors". *J. Mater. Res.* **10** 791-794 (1995).
17. J. Tartaj, J. F. Fernández, C. Moure and P. Durán, "Effects of Seeding on the Crystallisation Kinetics of Air-Calcined Ytria-Doped Hydrous Zirconia". *J. Europ. Ceram. Soc.* **18** 229-235 (1998).
18. Y. Liu and P.P. Phulé, "Nucleation- or Growth- Controlled Orientation Development in Chemically Derived Ferroelectric Lead Zirconate Titanate  $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$  ( $x=0.4$ ), Thin films". *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [2] 495-498 (1996).