

Formación de fases en materiales cerámicos PZT dopados con fósforo

L. A. CELI, A. C. CABALLERO, M. VILLEGAS, J. A. EIRAS(1), C. MOURE, J. F. FERNÁNDEZ

Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.

Arganda del Rey, Madrid.

(1) Universidad Federal de São Carlos, Departamento de Física, Grupo de Cerámicas Ferroeléctricas, São Carlos SP-Brazil.

La modificación superficial de materiales cerámicos titanato circonato de plomo (PZT) con ester fosfato deja un residuo de cationes de fósforo adsorbidos en la superficie de las partículas de este polvo. Durante el proceso de sinterización, esta capa superficial reacciona con el material PZT para formar compuestos ricos en plomo, como el $Pb_3(PO_4)_2$ y el $Pb_4(P_2O_7)$. La formación de estos compuestos está en el origen de la inhibición del crecimiento de grano observada en materiales cerámicos PZT modificados con ester fosfato, así como de la reducción de las pérdidas de peso por volatilización de PbO .

Palabras Clave: Titanato circonato de plomo (PZT), formación de fases, fosfato de plomo.

Phase formation in PZT phosphorus-doped ceramics.

The surface modification of lead zirconate titanate ceramics with phosphate ester left a phosphorus residue adsorbed onto the particle surface. During the sintering processes, this surface layer reacts with the PZT to form lead rich compounds, as $Pb_3(PO_4)_2$ and $Pb_4(P_2O_7)$. The formation of such a compounds may be the responsible for the grain growth inhibition observed in PZT modified ceramics, as well as the lead loss reduction.

Key words: Lead zirconate titanate (PZT), phase formation, lead phosphate

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos basados en titanato circonato de plomo (PZT) son muy utilizados como piezoeléctricos en una amplia variedad de aplicaciones como sensores y actuadores (1-4). El control del crecimiento de grano de estos materiales es un objetivo fundamental del procesamiento cerámico, puesto que permite conseguir microestructuras más homogéneas que redundan en la mejora de las propiedades y en la reproducibilidad del material final. Una de los métodos más empleados para controlar el crecimiento de grano es el uso de dopantes. La efectividad del dopante está relacionada con su distribución en la matriz cerámica. Generalmente los dopantes se introducen durante la etapa de síntesis del polvo cerámico.

El método de dopado basado en la modificación superficial de las partículas del polvo cerámico $BaTiO_3$ (5), ha mostrado excelentes resultados en la obtención de materiales con microestructura homogénea, e inhibición del crecimiento de grano (6-7). A diferencia de los métodos tradicionales de dopado, este método de modificación superficial permite una distribución uniforme de los dopantes sobre las partículas del polvo cerámico durante los primeros estadios de la sinterización (6). El origen de este comportamiento se halla en la interacción que se produce entre el fósforo y el bario, formando una fase reactiva que recubre los granos y controla el proceso de sinterización en su primera etapa (7-8). Las características del catión Pb^{2+} permiten suponer "a priori" una interacción con el fósforo similar a la que ocurre con el catión Ba^{2+} . En trabajos previos (9) se ha mostrado que la modificación superficial de las partículas de polvo cerámico PZT con fósforo en un

0.016% en peso produce una notable inhibición del crecimiento de grano, dando lugar a una microestructura más homogénea. Este control microestructural está asociado con la densificación del material a temperaturas inferiores y una disminución de las pérdidas de peso debido a la volatilización del plomo. Si bien la reducción de la volatilización de PbO podría estar relacionada con una menor temperatura de sinterización, la posible reacción del PbO con el fósforo, puede influir notablemente en dicho proceso.

El propósito de este trabajo consiste en estudiar la posible formación de fases fosfatadas ricas en PbO durante el proceso de sinterización, como resultado de la interacción entre el polvo cerámico PZT y el fósforo que modifica la superficie de sus partículas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se ha partido de polvo cerámico PZT (10), con una composición cercana a la frontera morfotrópica de fases, $Zr/Ti = 53/47$, y cuyo contenido de P_2O_5 como impureza es muy pequeño ($<0.001\%$ en peso). Las características de dicho polvo se especificaron en un trabajo anterior (10). El tamaño promedio de partícula de este polvo cerámico es $0.37 \mu m$ y la superficie específica de $1.7 m^2/g$. La curva de distribución de tamaño de poros abarca poros de tamaño ~ 70 nm hasta 9 micras, y el pico de máxima intrusión de mercurio está centrado en $\sim 0.3 \mu m$.

El compuesto empleado como fuente de los cationes fósforo es un dispersante orgánico denominado ester fosfato, y está

compuesto del 60% de $C_4H_{11}O_4P$ y el 40% de $C_8H_{19}O_4P$ y tiene una densidad de 1.13 g/cm^3 (7). El polvo cerámico PZT se dispersó en medio isopropílico con la cantidad adecuada de ester fosfato, mediante turbinado a alta velocidad de 6.000 rpm durante 10 minutos. La mezcla se secó luego en estufa a 60°C y se tamizó a $100 \mu\text{m}$. Suponiendo que todo el fósforo del ester fosfato queda como P_2O_5 , la cantidad de P_2O_5 añadida representa el 5% en peso de PZT. A este polvo cerámico se le denominó PZTF5.

La evolución térmica del polvo cerámico PZTF5 se determinó mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimetría (TG), con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Se utilizó un analizador térmico de la casa Netzsch modelo STA 409, que incorpora un controlador de temperatura Netzsch TASC 414/2 controlado por un programa de ordenador. La evolución de las fases cristalinas se observó mediante Difracción de Rayos X (DRX), empleando un difractómetro Siemens modelo D5000, sobre muestras tratadas durante dos horas a temperaturas convenientemente seleccionadas a partir de los espectros de ATD/TG. Sobre las superficies de las muestras sinterizadas a 1100°C y a $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ se realizó microanálisis semicuantitativo mediante Microscopía Electrónica de Barrido con Energías Dispersivas (MEB-EDX), con el propósito de identificar la composición de las fases presentes. Para ello, se utilizó un microscopio Zeiss modelo DSM-950, con un espectrómetro acoplado EDS de la casa Tracor Northern. En la determinación semicuantitativa se empleó la corrección Z.A.F. Con el propósito de obtener información de los procesos que ocurren durante la sinterización del material PZT dopado con fósforo se realizaron ensayos dilatométricos sobre muestras prensadas isostáticamente, utilizando un dilatómetro Netzsch 402E7, a una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Con el fin de determinar la naturaleza de las fases de alta temperatura se determinó por DRX sobre muestras sometidas a un proceso de enfriamiento brusco ("quenching") en nitrógeno líquido.

La muestra sinterizada a 1200°C se molió en molino de tungsteno y posteriormente se mezcló con silicio, en un mortero de Agata, utilizando acetona como medio de homogeneización. La proporción de mezcla fue de PZT/Si=4. Mediante DRX se determinó los parámetros de red de la fase PZT de este polvo. El desplazamiento del espectro se corrigió previamente utilizando la línea del Si ($2\theta=28.25^\circ$) como referencia. Se empleó una velocidad de barrido en modo por pasos de $3.6^\circ 2\theta/\text{h}$. Los valores de los parámetros de red se ajustaron empleando el procedimiento de mínimos cuadrados. Con los valores de los parámetros de red obtenidos y utilizando la representación gráfica de estos parámetros en función del contenido porcentual de $PbTiO_3$ (11), se obtuvo la relación Zr/Ti de la fase tetragonal de PZT presente en el material. Para determinar cuantitativamente, mediante DRX, el contenido porcentual de la fase de ZrO_2 precipitada en la muestra sinterizada a 1200°C se realizó la calibración del equipo mediante una recta de regresión a partir de una mezcla de PZT (40/60) y ZrO_2 monoclinica. Los polvos de PZT y ZrO_2 con las concentraciones adecuada se mezclaron en un mortero de Agata con acetona, dejándose luego secar la mezcla en una estufa. El proceso se realizó tres veces, para finalmente tamizar el polvo a través de un tamiz de $63 \mu\text{m}$. El espectro de DRX de este polvo se obtuvo mediante un barrido de $0.05^\circ 2\theta/\text{s}$, utilizando las líneas más intensas y no solapadas de estas fases. Se realizaron tres difractogramas de DRX para cada muestra, controlando el mismo peso de la muestra y removiendo el polvo del portamuestras, con el fin de mejorar

la estadística y eliminar los problemas de orientación. Este proceso se realizó para cinco concentraciones diferentes de ZrO_2 , alrededor de la concentración esperada. Empleando el programa iterativo FIT de deconvolución, parte del programa Diffract/AT (Siemens), se determinaron las intensidades integradas de esos picos. Por un ajuste de mínimos cuadrados se obtuvo la curva de calibración lineal I_{ZrO_2}/I_{PZT} en función de la concentración de ZrO_2 . A partir de este valor y empleando la curva de calibración anteriormente obtenida se determinó la concentración de ZrO_2 monoclinica precipitada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra la curva de ATD-TG del polvo cerámico PZTF5. Se pueden observar dos regiones con procesos diferenciados: la primera región de baja temperatura, inferior a 620°C , corresponde a la presencia de picos endotérmicos asociados a la eliminación de agua y la cadena orgánica del ester fosfato. La segunda región de alta temperatura, superior a 620°C , corresponde a picos exotérmicos relacionados con la formación de nuevas fases.

3.1. Región de baja temperatura ($< 620^\circ\text{C}$).

En el intervalo comprendido entre temperatura ambiente y 210°C , el análisis de TG presenta una pérdida de peso inicial como resultado de la eliminación de agua adsorbida. Entre 210°C y 440°C se observan varios picos endotérmicos asociados con la eliminación progresiva del ester fosfato (8). A partir de la curva TG se observa para estos picos una pérdida de peso de $6.7 \pm 0.1 \%$. Este valor está en claro acuerdo con el valor teórico esperado de 6.6% , como resultado de la eliminación de las cadenas orgánicas del ester fosfato suponiendo que el fósforo residual permanece como P_2O_5 . A 350°C se observa un pico exotérmico probablemente asociado con la combustión de restos de las cadenas orgánicas anteriormente indicadas.

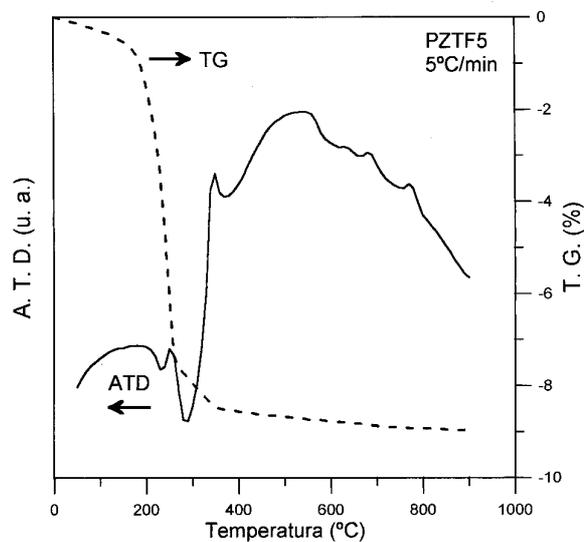


Figura 1. Curvas de ATD y TG del polvo cerámico PZTF5.

Los resultados del estudio de la evolución de fases por DRX (Figura 2), revelan la ausencia de fases cristalinas distintas a la del compuesto PZT, dentro de esta región de temperaturas. Esto parece indicar que el fósforo residual permanece adsorbido sobre la superficie de las partículas de PZT, formando una fase superficial, de acuerdo con el método de dopado empleado (12). Sin embargo la presencia de P_2O_5 puede no ser detectada, bien por que no está cristalizado, bien por estar cristalizado pero formando una capa que cubre las partículas del material cerámico PZT. Puesto que la técnica de DRX recolecta datos de dispersión coherente de muchos planos cristalinos, como los que existen en el interior de los granos, puede no ser sensible al número limitado de planos cristalinos existentes en las pequeñas cantidades de fases localizadas sobre las superficies de las partículas. En consecuencia, estas fases superficiales no serían detectadas por DRX. Por otro lado, la línea base del ATD empieza a disminuir a partir de 550°C , indicando un proceso continuo de consumo de energía. Esta temperatura es cercana a la temperatura de fusión del P_2O_5 , $580^\circ\text{--}585^\circ\text{C}$ (13). Este aspecto podría reflejar la formación de una fase reactiva sobre la superficie de las partículas de PZT, debida a la fusión del P_2O_5 o a la reacción entre el P_2O_5 y el PbO. Esta última hipótesis estaría soportada por la presencia de fase líquida a estas temperaturas en el diagrama de fases del PbO- P_2O_5 (14) para la región rica en P_2O_5 . La superficie de las partículas presentan esta situación con una mayor concentración de fósforo. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido en PbO la composición entra en el campo de formación de compuestos cristalinos. A partir de 440°C (y hasta 900°C) las variaciones de pérdida de peso son mínimas ($<0.4\%$).

3.2. Región de alta temperatura ($> 620^\circ\text{C}$)

En esta región de la curva de ATD-TG continúa el proceso de consumo de energía, probablemente asociado a la presencia de una fase reactiva debida a la interacción del P_2O_5 o la fase rica en fósforo, con PbO. La curva de ATD muestra dos picos exotérmicos a 680°C y a 770°C atribuibles a la formación de nuevos compuestos. Los diagramas de DRX (Figura 2) realizados sobre muestras en polvo a partir de de discos sometidos a las temperaturas de $730^\circ\text{C}/2\text{h}$ y $810^\circ\text{C}/2\text{h}$ y a diferentes velocidades de enfriamiento en cada caso, mostraron la presencia de nuevas fases cristalinas. Hasta 620°C se observó exclusivamente la fase correspondiente al material cerámico PZT de partida. A 730°C (con un enfriamiento lento) se observó la presencia de las fases $Pb_3(PO_4)_2$ (JCPDS #25-1394) y $Pb_4(P_2O_9)$ (JCPDS #27-0275), y la presencia de trazas de las fases $Pb_9(PO_4)_6$ (JCPDS #33-0768) y $Pb_4O(PO_4)_2$ (JCPDS #06-0403). A 810°C (con un enfriamiento lento) se observó la presencia de las mismas fases anteriores, pero con un incremento importante de las fases $Pb_9(PO_4)_6$ y $Pb_4O(PO_4)_2$ y la aparición de trazas de ZrO_2 monoclinica (JCPDS # 37-1413). La matriz de PZT experimenta un ligero desplazamiento hacia la fase tetragonal. El fosfato de plomo $Pb_3(PO_4)_2$ (15-16), es un material ferroelástico con simetría monoclinica por debajo de la temperatura de transición de 180°C , adquiriendo simetría romboédrica, $Pb_9(PO_4)_6$, por encima de esta temperatura. Por otro lado, el fosfato de plomo $Pb_4(P_2O_9)$ tiene simetría monoclinica por debajo de la temperatura de 256°C . Por encima de esta temperatura se transforma a la simetría romboédrica. Estas dos fases coexisten, ya sea con simetría monoclinica o con simetría romboédrica, hasta la temperatura de 957°C ,

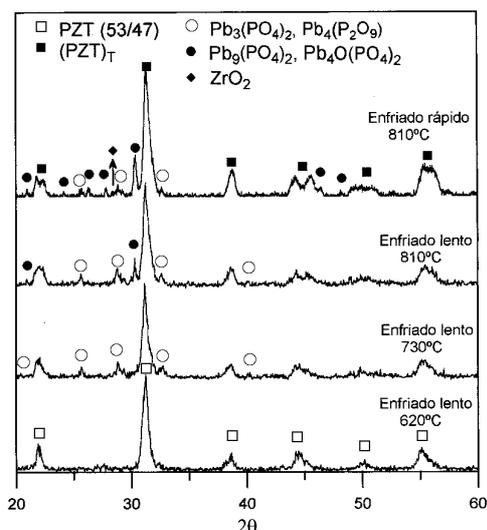
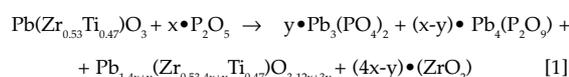


Figura 2. Evolución de las fases cristalinas en PZTF5, mediante DRX, para diferentes tratamientos térmicos.

cuando funden congruentemente (14). La presencia de los dos picos exotérmicos a 680°C y a 770°C se pueden asociar a la cristalización de las fases amorfas de estos fosfatos de plomo. Con el propósito de identificar la presencia de las fases de alta temperatura de los fosfatos de plomo, se realizó un enfriamiento rápido en nitrógeno líquido que permitiera congelar las fases presentes a la temperatura correspondiente. De esta forma, a 810°C con enfriamiento rápido, se observó el incremento sustancial de los fosfatos de plomo $Pb_9(PO_4)_6$ y $Pb_4O(PO_4)_2$ (ver la línea en $\sim 30^\circ 2\theta$), y la disminución significativa de las fases de baja temperatura $Pb_3(PO_4)_2$ y $Pb_4(P_2O_9)$. Este aspecto se debe a que las fases correspondientes de alta temperatura no disponen del tiempo suficiente para transformarse. La formación de los fosfatos de plomo debería dejar un exceso de ZrO_2 , debido a la disminución de PbO de la estructura cristalina del material PZT, y produciendo la reducción local de la relación Zr/Ti (17). En consecuencia, la formación de fosfatos de plomo está acompañada de la presencia de ZrO_2 monoclinica y del desplazamiento de la simetría cristalina del PZT hacia una mayor tetragonalidad (figura 2). Este aspecto se observa en la separación del doblete 100 y 001 ($\sim 22^\circ 2\theta$), y del doblete 200 y 002 ($\sim 44^\circ\text{--}45^\circ 2\theta$).

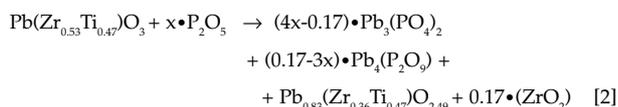
De acuerdo con los resultados anteriores, se propone que el P_2O_5 (considerado como equivalente del fósforo que presenta el sistema) de la capa superficial que cubre las partículas cerámicas, interacciona con el compuesto PZT según la siguiente reacción:



Con el fin de verificar estos procesos de reacción se realizaron análisis de MEB-EDS sobre muestras de PZTF5 a

1100°C/2h y a 1200°C/2h (Figura 3). Estas micrografías muestran la presencia de la fase $Pb_3(PO_4)_2$, cuya morfología es la de prismas fracturados de varias decenas de micras de largo y de aproximadamente 6 μm de diámetro, así como la presencia de ZrO_2 y prismas cúbicos de PZT < 2 μm . La presencia de fracturas en los prismas de fosfato de plomo indica que se han generado fuertes campos de tensiones durante la formación de estas grandes estructuras (Figura 3 A), impidiendo probablemente hasta cierto límite, adquirir una configuración de dominios ferroelásticos estables. Esto explicaría la reducción de la fase de baja temperatura observada por DRX, a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento térmico empleado. Mediante el análisis EDS sobre los cristales de $Pb_3(PO_4)_2$ se obtuvieron los siguientes datos semicuantitativos: PbO ~83% y P_2O_5 ~17%. Los valores porcentuales de esta composición son: PbO 82.51% y P_2O_5 17.49%, ajustándose muy bien a los valores experimentales. La presencia del fosfato de plomo $Pb_4O(PO_4)_2$ no se observó mediante MEB, debido probablemente a la pequeña cantidad existente.

Sobre muestras sinterizadas a 1200°C/2h (enfriamiento lento) se obtuvieron difractogramas de DRX, observándose la presencia de $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, ZrO_2 monoclinica y PZT tetragonal (figura 4). Los parámetros de red de la fase PZT de esta muestra (PZTF5 1200°C), obtenidos mediante DRX, son $a=3.9670\pm 0.00005$ Å, $c=4.1297\pm 0.00005$ Å y la relación de tetragonalidad $c/a=1.040\pm 0.0005$. Con los valores de estos parámetros y utilizando los datos de Shirane y col. (11) se obtuvo una relación de Zr/Ti $\approx 40/60$ para esta fase de PZT, correspondiendo a un material muy desplazado de la frontera morfotrópica de fase, hacia la región tetragonal. La concentración de ZrO_2 monoclinica precipitada en este material PZTF5, y obtenida mediante el método de calibración efectuado por DRX, corresponde a un valor de 17%. Asumiendo que todo el PbO reacciona con el P_2O_5 para formar los fosfatos ricos en PbO, la ecuación [1] se transforma en:



La composición de esta fase de PZT tetragonal en el material PZTF5 1200°C es $(Pb_{0.83}(Zr_{0.36}Ti_{0.47})O_{2.49})$, siendo equivalente a $Pb(Zr_{0.43}Ti_{0.57})O_3$. Debido a que los datos de Shirane y col. (11) para la determinación de la relación Zr/Ti están referidos al sistema $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ puro, la presencia de modificadores de la red perovskita, en este caso Sr^{2+} y Nb^{5+} , pueden justificar las discrepancias con los valores obtenidos experimentalmente. La presencia de Sr^{2+} en sitios A de la red perovskita desplazan la frontera morfotrópica de fases hacia la región romboédrica (18), debido a que este catión posee menor radio iónico (1.54 Å) que el Pb^{2+} (1.63 Å) (19). Por el contrario, el catión Nb^{5+} no produce el desplazamiento de la frontera morfotrópica, puesto que su radio iónico (0.78 Å) es comparable con el radio iónico del Zr^{4+} (0.86 Å) y del Ti^{4+} (0.75 Å), y además, en la composición formulada para el material PZT empleado en este trabajo, sustituye tanto al Zr^{4+} como al Ti^{4+} .

En la figura 5 se muestran las curvas de contracción relativa así como de velocidad de contracción del material cerámico PZTF5. Se observa que a 218°C se produce una primera contracción del material asociada con la pérdida de la cadena orgánica del ester fosfato. Una segunda contracción a 607°C puede esta asociada con la formación de la fase reactiva que

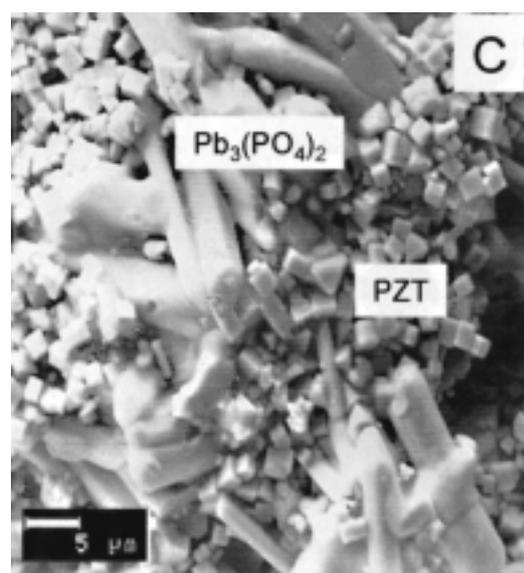
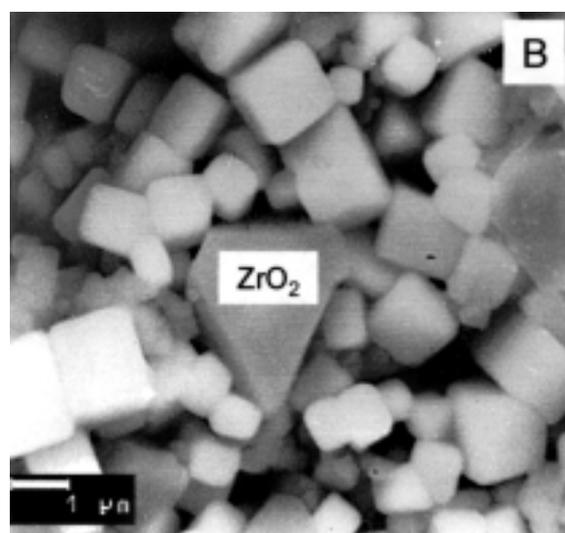
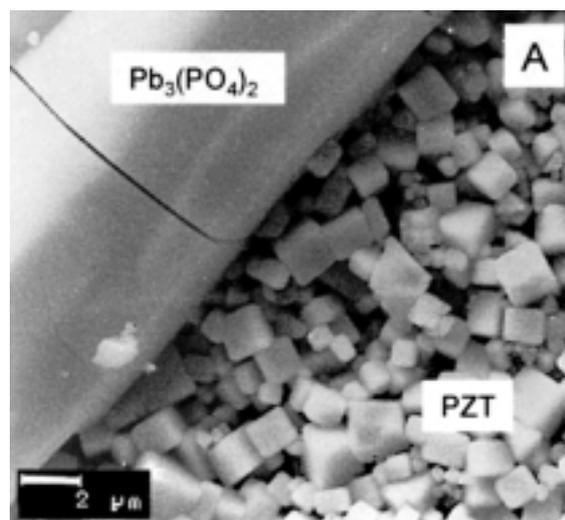


Figura 3. Micrografías mediante MEB de PZTF5 sinterizado con diferentes tratamientos térmicos: A) y B) 1100°C/2h, y C) 1200°C/2h.

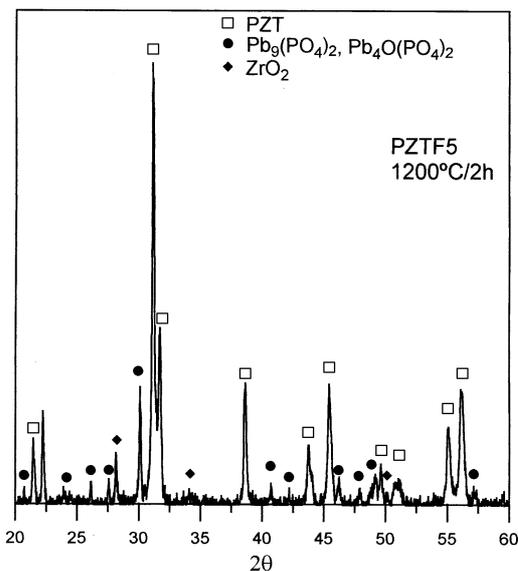


Figura 4. Diagrama de DRX de PZTF5 sinterizado a 1200°C/2h.

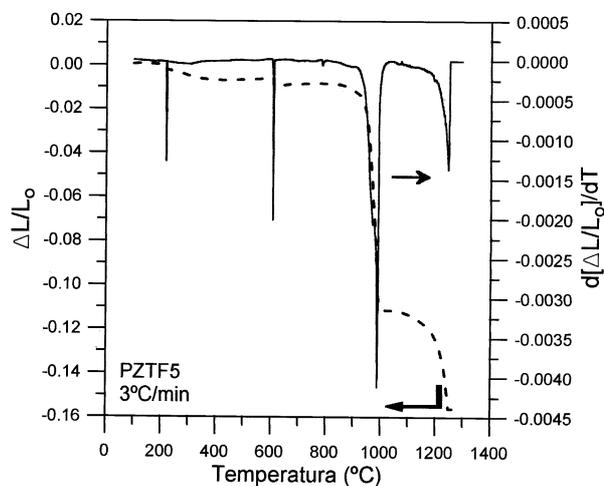


Figura 5. Contracción y velocidad de contracción del material PZTF5.

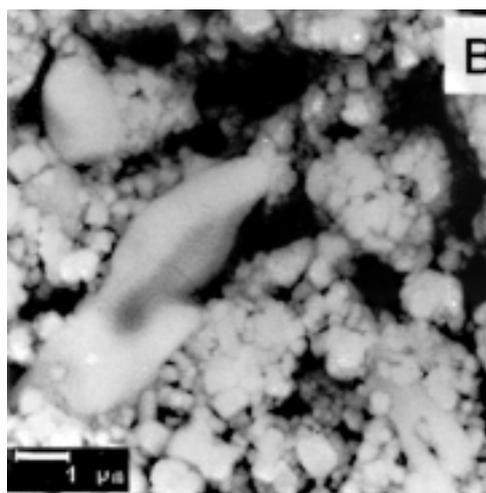
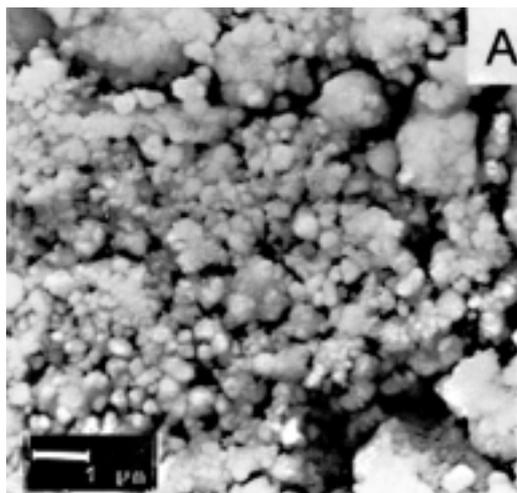


Figura 6. Micrografías mediante MEB de muestras de PZTF5 tratadas a A) 900°C y B) 1010°C y enfriadas rápidamente en aire.

produce una ligera contracción. A 785°C se observa una pequeña variación en la velocidad de contracción, relacionada con la formación de la fase $Pb_9(PO_4)_6$, en acuerdo con el resultado del ATD (Figura 1). A 989°C ocurre una contracción de ~10%, con una gran velocidad de contracción, atribuible a un mecanismo de sinterización reactiva asistida probablemente con una pequeña cantidad de fase líquida, debido a la cercanía del punto de fusión congruente (957°C) de los fosfatos de plomo (14). Con el propósito de averiguar dicho mecanismo de sinterización se observó mediante MEB muestras sinterizadas a 900°C y a 1010°C (antes y después del proceso de contracción) y enfriadas rápidamente en aire. En la figura 6 se observa, que a 900°C se ha producido un acercamiento de las partículas del polvo cerámico y el comienzo de la aparición localizada de cuellos de sinterización. Sin embargo a 1010°C se constata la presencia de grandes prismas fracturados, correspondientes a la fase $Pb_9(PO_4)_6$, por analogía con los

resultados mostrados anteriormente en la figura 3. Por tanto, la gran contracción mostrada en los resultados de la dilatometría de la figura 5, está asociada con la formación de grandes estructuras prismáticas, constituidas por las fases $Pb_9(PO_4)_6$ y $Pb_4O(PO_4)_2$.

En el intervalo de temperatura entre 1000°C y 1100°C no se observa una contracción significativa del material PZTF5. Sin embargo, a partir de 1100°C y hasta la temperatura de 1250°C, el material vuelve a contraer ~4%. La contracción varía muy rápidamente en un intervalo estrecho de temperaturas (1200° - 1250°C), alcanzándose la máxima velocidad de contracción a 1246°C. Este resultado es atribuible a la fusión de los compuestos fosfatados ricos en PbO, que a estas temperaturas forman una fase líquida (14).

Esta secuencia de reacciones juega un papel fundamental durante el proceso de sinterización del material cerámico PZT modificado superficialmente con fósforo (9). La presencia del

fósforo adsorbido sobre la superficie de las partículas del polvo cerámico PZT produce enriquecimiento de Pb^{2+} en la superficie de las mismas, a medida que aumenta la temperatura. Esta capa superficial es la responsable de impedir el transporte de masa entre las partículas adyacentes, inhibiendo el crecimiento de grano y favoreciendo la coalescencia y eliminación de poros, durante la primera etapa de sinterización. Además, como consecuencia de la formación de la capa superficial rica en PbO, se evita su volatilización, reduciendo las pérdidas de peso de estos materiales cerámicos.

4. CONCLUSIONES

El dopado superficial de PZT con ester fosfato produce una capa amorfa de fósforo residual adsorbida sobre la superficie de las partículas del material PZT. Por encima de la temperatura teórica de fusión del P_2O_5 , esta capa adsorbida empieza a reaccionar con su entorno formando compuestos ricos en Pb. Según el diagrama de fases del sistema PbO- P_2O_5 (14), debería en principio formarse una fase líquida rica en P_2O_5 , sin embargo su reacción con PbO impide la formación de grandes cantidades de líquido. Por encima de 680°C una cierta cantidad de $Pb_3(PO_4)_2$ empieza a formarse, desplazando al sistema PZT hacia la región rica en TiO_2 , y precipitándose ZrO_2 monoclínica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CICYT la financiación del presente trabajo dentro del proyecto MAT97-0694-C02-01 y al programa CYTED. D. Luis Alberto Celi agradece al programa de becas ICI de la AEI y a FUNDACYT de Ecuador por la ayuda brindada a través de una beca pre-doctoral, así como a la Escuela Politécnica Nacional, de Quito-Ecuador, por su auspicio.

BIBLIOGRAFÍA

- H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics: History and Technology". J. Am. Ceram. Soc. 82 [4] 797-818 (1999).
- J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure, "Materiales cerámicos ferroeléctricos y sus aplicaciones". Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio, 32 [1], 5-15, 1993.
- K. Spanner, W. W. Wolny, "Trends and Challenges in New Piezoelectric Actuator Applications (Review)". En ACTUATOR 96, 5th International Conference on New Actuators. Editor H. Borgmann, publicado por AXON Technologie Consult GmbH, Bremen (Alemania) (1996).
- "Products For Micropositioning", Catálogo de Productos, Physik Instrumente (PI) GmbH & Co., Alemania (1997).
- J. F. Fernández, A. C. Caballero, P. Durán, C. Moure, "Improving sintering behaviour of $BaTiO_3$ by small doping additions". J. Mater. Sci. 31, 975-981 (1996).
- A. C. Caballero, J. F. Fernández, P. Durán, C. Moure, "Phosphor-doped $BaTiO_3$: microstructure development and dielectric properties". J. Mater. Sci. 30, 3799-3804 (1995).
- A. C. Caballero, J. F. Fernández, C. Moure, P. Durán, "Effect Of Residual Phosphorus Left By Phosphate Ester On $BaTiO_3$ Ceramics". Mater. Res. Bull. 32(2) 221-229 (1997).
- A. C. Caballero, J. F. Fernández, C. Moure, P. Durán, "Phases Formation in Phosphorus Doped $BaTiO_3$ ". Mater. Letters 35, 72-77 (1998).
- L. A. Celi, A. C. Caballero, M. Villegas, P. Durán, C. Moure, J. F. Fernández, "Microestructura y Propiedades de Materiales Cerámicos tipo PZT con Control de Crecimiento de Grano". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 38[5] 487-91 (1999).
- L. A. Celi, A. C. Caballero, M. Villegas, P. Durán, C. Moure, J. F. Fernández, "Efecto de las características de los polvos cerámicos sobre la densificación y propiedades de materiales cerámicos PZT". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 38[5] 493-97 (1999).
- Y. Xu, "Ferroelectric Materials and their applications". North-Holland, The Netherlands, p. 109 (1991).
- N. Le Bars, D. Tinet, A. M. Fangere, H. Van Damme, P. Levitz, "Adsorption Mechanism of Phosphate Ester on Barium Titanate in Organic Medium. Preliminary Results on the Structure of the Adsorbed Layer". J. Phys. III, 1, 707-18 (1991).
- Handbook of Chemistry and Physics. Editores R. Weast, S. Selby, C. Hodgman. Edición 46, edit. The Chemical Rubber Co., U.S.A. (1965).
- Ernest Levin, Carl Robbins, Howard McMurdie, "Phase Diagrams for Ceramists". Compilado en la National Bureau of Standards (EUA). Editor Margie Reser. The Am. Ceram. Soc., pp. 117 (1964).
- L. H. Brixner, P. E. Bierstedt, W. F. Jaep, J. R. Barkley, "a- $Pb_3(PO_4)_2$ - A Pure Ferroelastic". Mat. Res. Bull. 8, 497-504 (1973).
- M. Hata, F. Marumo, S. Iwai, H. Aoki, "Structure of a Lead Apatite $Pb_3(PO_4)_2$ ". Acta Cryst. B36, 2128-2130 (1980).
- J. F. Fernández, C. Moure, M. Villegas, P. Durán, M. Kosec, G. Drazic, "Compositional Fluctuations and Properties of Fine-Grained Acceptor-Doped PZT Ceramics". J. Europ. Ceram. Soc. 18, 1695-1705 (1998).
- F. Kulcsar, "Electromechanical Properties of Lead Titanate Zirconate Ceramics with Lead Partially Replaced by Calcium or Strontium". J. Am. Ceram. Soc. 42[1] 49-51 (1959).
- O. Muller, R. Roy, "The Major Ternary Structural Families". Springer-Verlag, Germany, p. 5-7 (1974).

Recibido: 07.03.00

Aceptado: 01.08.00

10th International Meeting on Ferroelectricity

September 3-7—2001 Spain

ORGANISED BY:

The IMF-10 Organizing Comité

COORGANISED BY:

Universidad Autónoma de Madrid
 Universidad Politécnica de Madrid (E.T.S.I.T.)
 Consejo Superior de Investigaciones Científicas
 Real Sociedad Española de Física
 Academia de Ingeniería de España
 Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

Mailing Adress: IMF-10 Secretariat: Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. CSIC.
 Ctra. Valencia, km. 24,300 • 28500 Arganda del Rey • Ph: +34 91 871 18 00 • Fax: +34 91 870 0550
 E-mail: imf10@etsit.upm.es • http://www.imf10.etsit.upm.es