COMPORTAMIENTO DIELECTRICO, PIROELECTRICO Y FERROELECTRICO DEL SISTEMA CERAMICO PLZT x/65/35

L. Y. Suárez Campos y A. Peláiz Barranco, Facultad de Física, Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica (IMRE), Universidad de La Habana, La Habana, Cuba

RESUMEN

Cerámicas ferroeléctricas del tipo PLZT x/65/35 (x = 2,3,4,5), obtenidas a través del método cerámico tradicional, muestran estructura perosvkita con fase romboédrica y una disminución del tamaño de grano promedio al aumentar la concentración de lantano. Se observa una disminución del valor máximo de la permitividad dieléctrica, la temperatura de transición y la polarización remanente, y un aumento del campo coercitivo. Los resultados son discutidos sobre la base de la incorporación del lantano a la estructura y la variación del tamaño de grano. Resultados preliminares del comportamiento piroeléctrico de las cerámicas son mostrados.

ABSTRACT

PLZT x/65/35 (x = 2,3,4,5) ferroelectric ceramics show perovskite structure and a rombohedral phase. The average grain size, the maximum dielectric permittivity, the transition temperature and the remanent polarisation decrease when the lanthanum concentration increases, while the coercive field increases. The results are discussed taking into account the substitution of Pb^{2+} by La^{3+} and the variation of the grain size. Preliminary results of the pyroelectric behaviour are shown.

INTRODUCCION

De entre la amplia gama de materiales cerámicos que presentan interés en el campo de la electrocerámica se encuentran los materiales ferroeléctricos [1], cuyas 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 y capacitores eléctricos [1-2], por lo que han alcanzado un interés especial en el desarrollo de nuevas tecnologías, potenciando la creación de una industria con un mercado cada vez más creciente. Su utilización se remonta a la etapa final de la II Guerra Mundial, en la cual se empleó el titanato de bario en la generación de campos ultrasónicos para la detección subacuática de los submarinos.

A partir del descubrimiento y estudio del titanato de bario se ha desarrollado un considerable número de estudios sobre nuevos materiales cerámicos ferroeléctricos [1]. Dentro de ellos se encuentra el zirconato-titanato de plomo $Pb(Zr,Ti)O_3$, conocido como PZT, con excelentes propiedades como sistema puro y modificado [1-3]. Una estructura cristalina tipo perovskita (ABO_3) con valores óptimos de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas en la denominada región morfotrópica (Zr/Ti=0.52-0.55) [1-2,4] y la presencia de vacancias catiónicas debido a la evaporación del plomo durante la formación del compuesto, son algunas de sus características fundamentales [1].

Su estudio como sistema modificado constituye una línea de investigación en la actualidad, clasificándose en dos grandes grupos: el dopaje "blando" y el dopaje "duro", dentro de las cuales se encuentra un gran número de modificaciones a este compuesto [1-2]. En el primer caso, iones como La^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+} y Nb^{5+} crean vacancias de plomo cuando se incorporan a la estructura, ya sea ocupando los sitios A o los sitios B, para lograr la neutralidad del compuesto. Por otro lado, el dopaje "duro" involucra iones como: Mg^{2+}, Fe^{2+}, K^{1+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Sr^{3+} y Mn^{3+} que crean vacancias de oxígeno en la estructura perovskita y como en el caso anterior ocupan uno u otro sitio de la estructura según su radio iónico, pero ahora con la peculiaridad que tienen menor valencia química que el ión que sustituirán en la red, de ahí que sean las vacancias de oxígeno quienes garantizan la electroneutralidad del sistema.

En este trabajo abordaremos una modificación al sistema PZT tipo "blando", tomando como dopante el lantano (sistema PLZT). Analizaremos los efectos de dicho dopante sobre las propiedades dieléctricas, piroeléctricas y ferroeléctricas en cerámicas del tipo PLZT x/65/35 (x = 2, 3, 4, 5).

METODO DE PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se obtuvieron muestras con relación Zr/Ti=65/35, donde la composición nominal está dada por la expresión: $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{1-x/4}O_3$, considerando la creación de vacancias en los sitios B de la estructura perovskita. Esta fórmula es simplificada por la expresión PLZT La/Zr/Ti representando el

porciento atómico de cada uno de los elementos. Cinco composiciones diferentes fueron preparadas, adicionando x = 2,3,4,5 % at. de lantano, cuya representación será PLZT x/65/35.

Las cerámicas PLZT fueron preparadas a partir de óxidos de alta pureza, empleando el método cerámico tradicional. Los polvos fueron mezclados y molidos durante 2 horas en un mortero de ágata, calentados hasta 800°C por 1 hora y nuevamente molidos, luego se mezclaron con alcohol polivinílico como aglutinante. Los polvos fueron prensados con 2 ton/cm^2 en una prensa hidráulica y finalmente sinterizados a 1200°C durante 1 hora, encapsulados en crisoles de aluminio en atmósfera de aire. Para las mediciones eléctricas, electrodos de plata fueron depositados sobre las caras planas de los discos ferroeléctricos mediante un tratamiento térmico a 590 °C.

TECNICAS EXPERIMENTALES

Análisis Estructural

Los polvos fueron analizados a través de la difracción de rayos-x a temperatura ambiente, empleando un difractómetro SIEMENS D5000 (35kV, 30mA) y radiación CuKα. Los estudios de microscopia electrónica de barrido (SEM) fueron efectuados mediante un microscopio Cambridge-Leica Sterioscan 440 sobre las muestras fracturadas.

Análisis Termoeléctrico

La evaluación de los parámetros dieléctricos se realizó a través de un puente RLC Philips [5] a 1 kHz, en un amplio intervalo de temperaturas.

Histéresis Ferroeléctrica

Para esta técnica se empleó una variante del circuito Sawyer-Tower a 1 Hz [2], acoplado a un osciloscopio HP 54645 A, un generador de señales HP 33120A, un amplificador Trek 610D y una computadora. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Piroelectricidad

Para el estudio de las propiedades piroeléctricas las muestras se polarizaron a 1.33 kV/mm y 120 °C durante 20 minutos. La dependencia de la corriente piroeléctrica con la temperatura fue obtenida y a partir de ella se determinó el coeficiente piroeléctrico y la figura de mérito piroeléctrica a temperatura ambiente [1,5].

RESULTADOS Y DISCUSION

Los patrones de rayos-x a temperatura ambiente mostraron una estructura perovskita en cada una de las composiciones estudiadas (Figura 1). Se observó una fase romboédrica y no se obtuvieron fases no deseadas. El incremento de la concentración de lantano no afectó los parámetros de red. Por su parte, los resultados de SEM mostraron una disminución del tamaño de grano al aumentar la concentración de lantano (Figura 2).

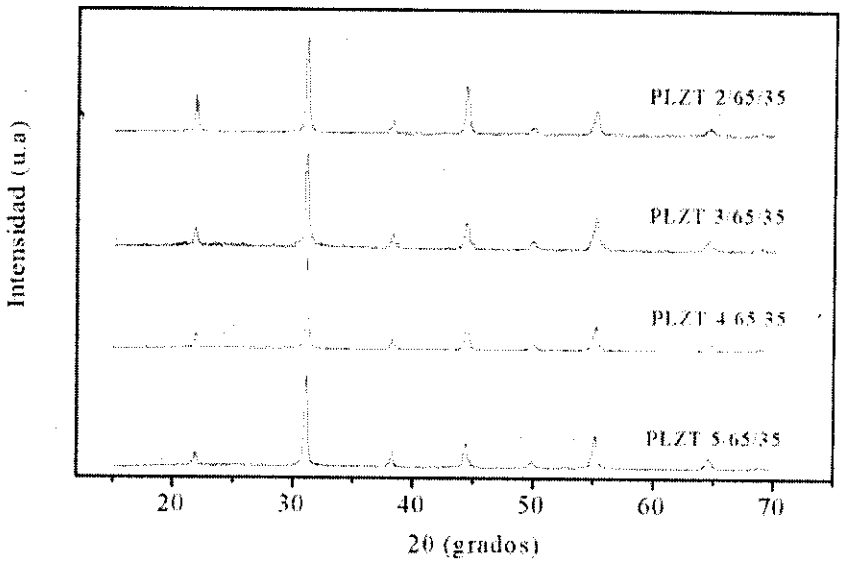

Figura 1. Patrones de difracción de rayos-x a temperatura ambiente para el sistema PLZT x/65/35.

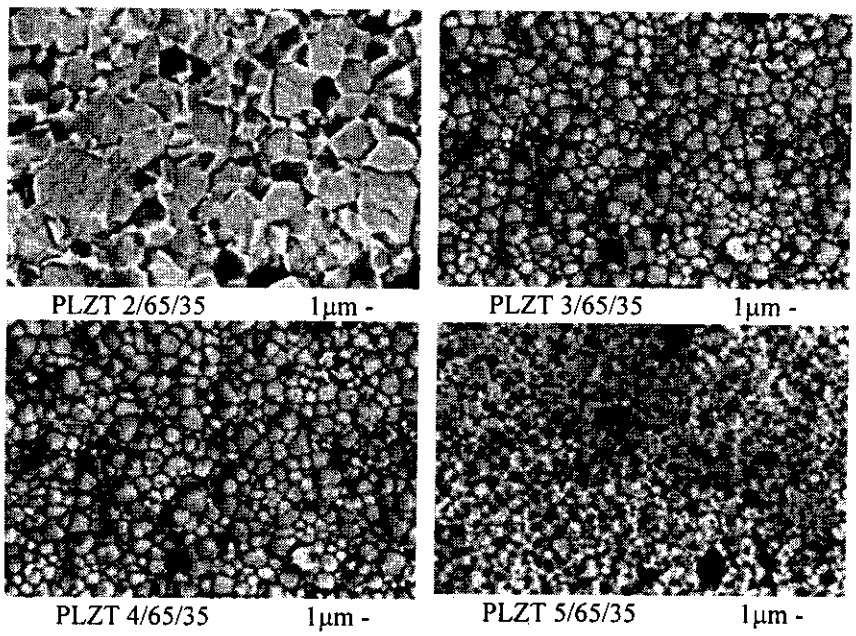

Figura 2. Resultados de SEM a temperatura ambiente para el sistema PLZT x/65/35.

El comportamiento de la permitividad dieléctrica (ε) con la temperatura a 1 kHz se muestra en la Figura 3. Se observa una disminución del máximo de este parámetro (ε_{max}) con el aumento de la concentración del dopante, tendencia que se ve afectada por el resultado mostrado por la muestra PLZT 5/65/35. El incremento de la permitividad en este caso se atribuye a un incremento en la conductividad para esta composición. Todas las composiciones mostraron el cumplimiento de la Ley de Curie-Weiss para temperaturas superiores a la de transición.

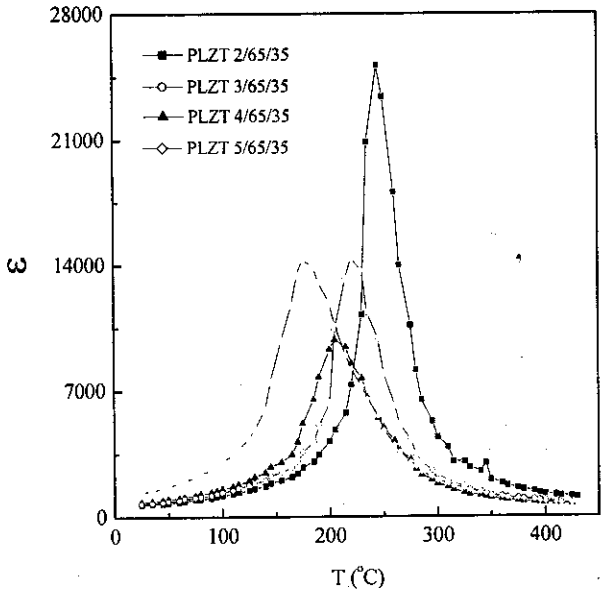

Figura 3. Dependencia de la permitividad dieléctrica con la temperatura a 1kHz para el sistema PLZT 3/65/35

Tabla I. Parámetros dieléctricos para el sistema PLZT x/65/35.

Composición	ε_{max}	T_m (°C)
PLZT 2/65/35	25151	245
PLZT 3/65/35	14374	220
PLZT 4/65/35	9813	205
PLZT 5/65/35	14254	175

La Tabla I muestra los valores máximos de permitividad (ε_{max}) y la temperatura de transición (T_m). Al sustituir Pb^{2+} por La^{3+} en la estructura perovskita se generan vacancias de plomo para la conservación de la electroneutralidad del sistema y se afectan las interacciones de largo alcance que establecen el carácter ferroeléctrico [1]. Esto trae consigo la disminución de la energía térmica necesaria para pasar al estado paraeléctrico, decreciendo así la temperatura a la cual se produce la transición ferroeléctrica-paraeléctrica (T_m). Por otro lado, la incorporación del lantano también afecta el momento dipolar del sistema y con esto el valor de la polarización, dada la diferencia de carga y tamaño con relación al plomo. Esto se refleja en la variación de la permitividad dieléctrica.

La Figura 4 muestra los lazos de histéresis a temperatura ambiente para un máximo campo aplicado de 1.1 kV/mm y la Tabla II recoge los valores de la polarización remanente (P_r), la máxima polarización para el campo eléctrico aplicado (P_{max}) y el campo coercitivo (E_c), extraídos de los correspondientes lazos. La polarización remanente muestra una disminución con el incremento del dopante, y el campo coercitivo tiende a aumentar aunque para las mayores concentraciones de lantano muestra una disminución. Este aumento de E_c está asociado a la disminución del tamaño de grano a medida que se aumenta la concentración del dopante. La disminución del campo coercitivo para las muestras PLZT 4/65/35 y 5/65/35, pese a la disminución del tamaño de grano, se puede atribuir a un incremento de la conductividad del material que favorece la orientación de los dominios con un menor campo eléctrico [6]. La disminución de la polarización remanente está dada por la afectación del momento dipolar debido a la incorporación del lantano a la estructura. La razón (P_r/P_{max}) muestra la presencia de un estado muy próximo a la saturación.

La Tabla III muestra los resultados del coeficiente piroeléctrico (p) y la figura de mérito piroeléctrica (R_v) a temperatura ambiente, observándose una disminución de p en correspondencia con la disminución de la polarización del sistema cerámico con el incremento de la concentración de lantano. Los resultados de ambos parámetros muestran cerámicas con buenas propiedades para ser empleadas como sensores piroeléctricos [7-9].

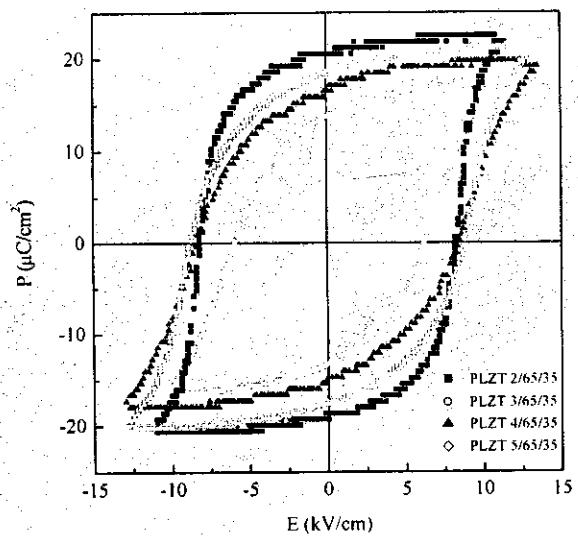

Figura 4. Histéresis ferroeléctrica a temperatura ambiente a 1Hz para el sistema PLZT x/65/35.

Tabla II. Parámetros de los lazos de histéresis ferroeléctrica para el sistema PLZT x/65/35.

Composición	P_r (C/m^2)	P_{max} (C/m^2)	P_r/P_{max}	E_c (10^5 V/m)
PLZT 2/65/35	0.21	0.23	0.92	8.14
PLZT 3/65/35	0.18	0.21	0.86	8.90
PLZT 4/65/35	0.17	0.20	0.85	8.48
PLZT 5/65/35	0.14	0.17	0.80	6.16

Tabla III. Coeficiente piroeléctrico (p) y figura de mérito piroeléctrica (R_v) a temperatura ambiente.

Composición	p (μC/m^2°C)	R_v (μC/m^2°C)
PLZT 2/65/35	368	0.53
PLZT 3/65/35	299	0.40
PLZT 4/65/35	249	0.30
PLZT 5/65/35	190	0.14

CONCLUSIONES

Las cerámicas ferroeléctricas PLZT x/65/35 (x = 2,3,4,5) mostraron estructuras perovskitas con fase romboédrica y una disminución del tamaño de grano con el incremento de la cantidad de lantano. La permitividad dieléctrica máxima al igual que la temperatura de transición disminuye al aumentar la concentración del dopante dado que la incorporación del lantano a la estructura afecta las interacciones de largo alcance, que establecen el carácter ferroeléctrico, y el momento dipolar. Así mismo se obtiene una disminución de la polarización remanente y una tendencia al aumento del campo coercitivo con la concentración de lantano. Las cerámicas muestran buenas propiedades para aplicaciones piroeléctricas.

REFERENCIAS

1. XU, Y. (1991): "Ferroelectric Materials and Their Applications", editado por Y. Xu (Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands,

2. JAFFE, B.; W. COOK and H. JAFFE (1971): "Piezoelectric Ceramics" (Academic Press, London-New York.

3. FERNANDEZ, J. F.; P. DURAN and C. MOURE (1993): **Bol. Soc. Esp. Cer. y Vidr.** 32(1), 5.

4. NOHEDA, B. **et al.** (1999): **Appl. Phys. Lett.**, 74(14), 2059.

5. PELAIZ BARRANCO, A. (1995): "Sistemas ternarios basados en $PbTiO_3$-$PbZrO_3$ (PZT)", Tesis de Licenciatura, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.

6. OKAZAKI, K. and K. NAGATA (1972): **J. Amer. Ceram. Soc.** 56(2), 82.

7. PELAIZ BARRANCO, A. (2001): "Propiedades ferroeléctricas y mecanismos de conductividad en el sistema PZT modificado", Tesis de Doctorado, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.

8. LANDOLT-BORNSTEIN (1993): "Numerical data and functional relationships in Science and Technology", editado por D. F. Nelson (Springer-Verlag Berlin, Heilderberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, 29, 339-351.

9. LOZINSKI, A.H. (1998): **Memorias de Photovoltaic and Optoelectric Processes** (Bucharest, Romania, July 4-7, 69-71.