

## Efecto del cromo (Cr) sobre las propiedades eléctricas en el sistema PZT modificado con estroncio y cromo

J. Costa Marrero, A. Suárez-Gómez<sup>a</sup>, J. M. Saniger Blesa<sup>a</sup> y F. Calderón-Piñar<sup>b</sup>

Centro de Ultrasonía ICIMAF, Calle 15 #551 e/ C y D Vedado, Ciudad de La Habana 10400, Cuba;  
jacqueline@icmf.inf.cu

a) CADET, UNAM, Circ. Exterior s/n, A.P. 70-186 Ciudad Universitaria, C.P. 04510 México D.F.

b) Facultad de Física/IMRE, San Lázaro y L, Universidad de la Habana 10400, Cuba.

Recibido el 6/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

**Sumario.** En todos los ferroeléctricos, utilizados como capacitores o transductores, el estudio de la conductividad eléctrica es muy importante ya que las propiedades físicas asociadas son dependientes del orden y naturaleza de la conductividad en estos materiales. Usualmente, en materiales dieléctricos la conductividad eléctrica debe crecer con la temperatura. Se ha observado en cerámicas ferroeléctricas con transición de fase normal ferroeléctrica-paraeléctrica, que alrededor de la temperatura de transición  $T_c$  la conductividad muestra un punto crítico. En este trabajo se estudia el sistema no estequiométrico titanato-circonato de plomo (PZT) modificado con estroncio y cromo en la frontera de fase morfotrópica. Se investigó el comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura y la frecuencia. En todas las muestras, la conductividad siguió la ley universal de Jonscher, además presentó un máximo a la temperatura de transición.

**Abstract.** In all ferroelectrics, used as capacitor or transducer, the control of the conductivity is very necessary to improve the physical properties, because these compounds are used in industrial application and, thus, knowledge about this parameter is particularly important. In dielectrics, in general, the electrical conductivity increase with increasing temperature. It should be emphasized that in ferroelectrics there is also a maximum at the phase transition temperature  $T_c$  (critical point), where  $T_c$  is the temperature at which permittivity is at its maximum value. In the present paper the electric parameters of modified PZT  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + x\% \text{wtCr}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$ , near the morphotropic boundary zone, is studied and it is shown that the ferroelectric paraelectric transition temperature can be determined using ac measurements. The variation of the conductivity as a function of the temperature and frequency was studied. In all samples, the total conductivity  $\sigma(\omega)$  as a function of frequency, exhibits a power law dependence ( $\sigma = \sigma_0 + A\omega^s$ , Jonscher universal response).

**Palabras clave.** Conductividad eléctrica 72.15.Cz, cerámicas PZT 77.84.Dy.

### 1 Introducción

El sistema ferroeléctrico  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) ha sido estudiado intensivamente para aplicaciones tecnológicas. Este compuesto cristaliza en la estructura tipo perovskita, cuya fórmula química es  $\text{ABO}_3$ , donde A y B son sitios ocupados por los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $(\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+})$  respectivamente<sup>1</sup>.

Usualmente se realizan muchas investigaciones para mejorar las características de la PZT mediante sustituciones en los sitios A ó B de la estructura. En nuestro caso, hemos estudiado el sistema cerámico PZT en la frontera de fase morfotrópica ( $\text{Zr}/\text{Ti} = 53/47$ ) con una modificación simultánea con estroncio y cromo en los

sitios A y B respectivamente. En este caso el estroncio reemplaza parcialmente a los iones plomo de, acuerdo al radio iónico, mientras que el cromo, por su parte, reemplaza parcialmente a los iones circonio y titanio<sup>2,3</sup>.

En el caso particular del dopaje duro, los iones dopantes tienen menor valencia química que el ión que sustituirán, provocando vacancias de oxígeno en la estructura para mantener la electroneutralidad de la red<sup>4</sup>. Iones dopantes duros como  $K^+$ ,  $Na^+$ , ocupan los sitios A de la estructura perovskita e iones como  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , ocupan los sitios B de la misma. Los iones dopantes duros son considerados centros de cargas negativas (como las impurezas aceptoras en semiconductores); mientras que las vacancias de oxígeno son consideradas centros de cargas positivas (como las impurezas donoras en semiconductores)<sup>1,5</sup>.

El ión  $Cr^{3+}$  generalmente se incorpora al sitio B de la estructura perovskita y actúa como endurecedor o estabilizador dependiendo de la cantidad que se adiciona. Una cerámica PZT dopada con cromo tiene alta  $Q_m$ , mientras que sus pérdidas dieléctricas se incrementan y la  $k_p$  decrece con el aumento de la concentración<sup>1</sup>.

Diversos estudios<sup>6</sup> han apuntado que impurezas del grupo del cromo tienen efecto combinado de parcial donador y parcial aceptor sobre las propiedades electromecánicas de las cerámicas. Se considera que esto está relacionado a más de un estado de valencia del ión de transición en la red.

En este trabajo se estudia la influencia del dopante cromo en las características eléctricas de las cerámicas en estudio.

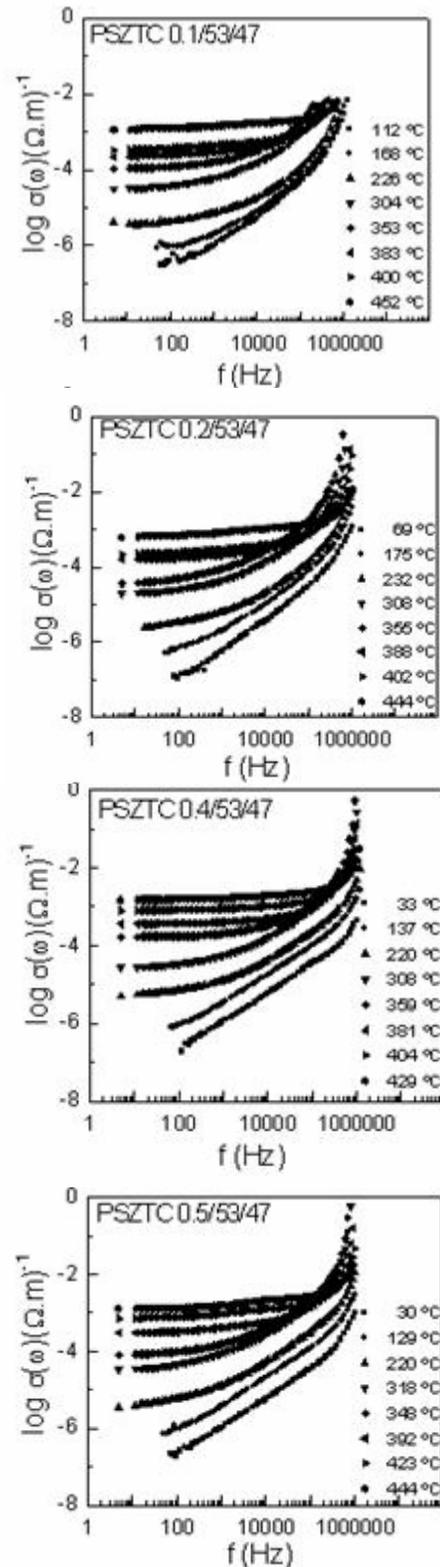
## 2 Método de preparación de las muestras

Los cerámicos se obtuvieron por el método tradicional a partir de óxidos y carbonatos de alta pureza:  $PbCO_3$  (98 % de pureza, suministrado por BDH),  $ZrO_2$  (99 %, Merck),  $TiO_2$  (99 %, Riedel-de-Häen),  $SrCO_3$  (98 % de pureza, Fluka AG) y  $Cr_2O_3$  (puro para análisis, Rea-chim).

Las condiciones fueron creadas para obtener el sistema no estequiométrico:

$Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + x\%wtCr_2O_3$ , donde  $x = 0.1, 0.2, 0.4$  y  $0.5$ , que en lo adelante designaremos por PSZTC  $x/53/47$ .

Se realizó la pesada de los reactivos de partida y seguidamente una molienda durante 120 minutos; la presinterización (calcinación) fue realizada en un horno Nabert-herm L08/14 en dos etapas: primero calentando hasta una temperatura de 850 °C, para la cual se comienza a verificar la correcta formación de fases, y después hasta 950 °C para garantizar el mayor avance posible en la reacción de estado sólido propuesta.



**Figura 1.** Dependencia de la conductividad del sistema con la frecuencia en el plano logarítmico, para diferentes temperaturas.

El tiempo total de calcinación fue de 150 min.

El material obtenido, nuevamente molido, fue tamizado y aglutinado con una solución al 10 % de alcohol polivinílico. Los polvos secos fueron prensados a 250 MPa en una prensa hidráulica y finalmente sinterizados a 1290 °C durante 70 minutos.

La información experimental de carácter eléctrico y dieléctrico se obtuvo mediante un analizador de impedancias Hewlett-Packard 4192A controlado por una computadora. Las mediciones fueron efectuadas isotérmicamente desde la temperatura ambiente hasta los 450°C, cubriendo un intervalo de frecuencia desde los 5 Hz hasta los 13 MHz y aplicando un voltaje de 1 V a las muestras.

Los espectros de resonancia paramagnética electrónica (EPR) fueron tomados en el laboratorio MMB de la ESFM del IPN en México mediante un espectrómetro EPR JEOL JES-RE3X. Se llevaron a cabo mediciones a 300 K y a 77 K en temperatura. Se varió la potencia de microondas de 1 mW hasta 40 mW, a una frecuencia de microondas alrededor de 9.45 GHz (Banda X).

### 3 Resultados y discusión

Los resultados de la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) muestra la dependencia con la frecuencia ( $f$ ) (Figura 1) para diferentes temperaturas que abarcan desde el estado ferroeléctrico al paraeléctrico para el sistema PSZTC.

En todas las composiciones la conductividad sigue la ley potencial universal de Jonscher<sup>6</sup>. Para bajas temperaturas, las curvas experimentales exhibieron un comportamiento “ac” y a medida que aumenta la temperatura, la componente “dc” comienza a manifestarse, así, a medida que la temperatura aumenta, la componente “ac” aparece a más altas frecuencias.

El comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura para 10 kHz se muestra en la Figura 2. En nuestro sistema, la conductividad crece con la temperatura en todas las composiciones estudiadas hasta alcanzar un máximo, el cual no depende de la frecuencia y coincide con el máximo de la permitividad dieléctrica porque tiene una transición de fase tipo normal. Se puede observar que la conductividad crece con la adición de cromo. Los estudios de resonancia paramagnética electrónica realizados a nuestras muestras revelaron la existencia del  $\text{Cr}^{3+}$  (ver ref. [7]), incorporándose en el sitio de ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ) como aceptor, creando vacancias de oxígeno para mantener la electroneutralidad de la red. Un aumento en las vacancias de oxígeno crece el número de centros aceptores<sup>8</sup>, por lo que el incremento de la conductividad con el cromo se atribuye a un incremento en el número de portadores de carga móviles en la red.

La energía de activación por encima de la transición se calculó mediante la relación de conductividad de Arrhenius, y los valores se muestran en la tabla 1. Dichos valores se asocian a movimientos de iones oxígeno mediante un mecanismo de vacancias<sup>6,9,10</sup>.

La dependencia con la frecuencia para la permitividad real e imaginaria de nuestro material, para todas las concentraciones estudiadas a dos temperaturas seleccionadas aparece en la Figura 3. Podemos observar que hay dispersión a bajas frecuencias (DBF), pequeña dependencia con la frecuencia para el comportamiento de  $\epsilon'(\omega)$ , mientras que  $\epsilon''(\omega)$  decrece linealmente y no presentó pico.

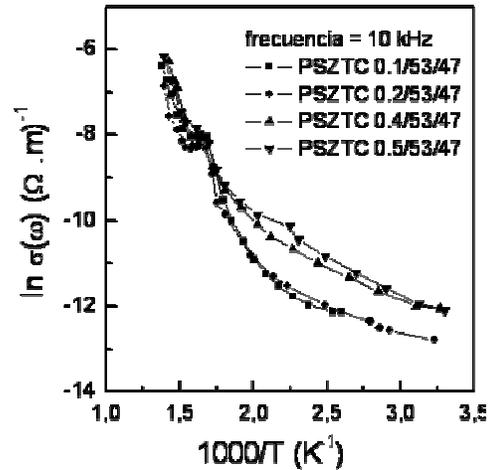
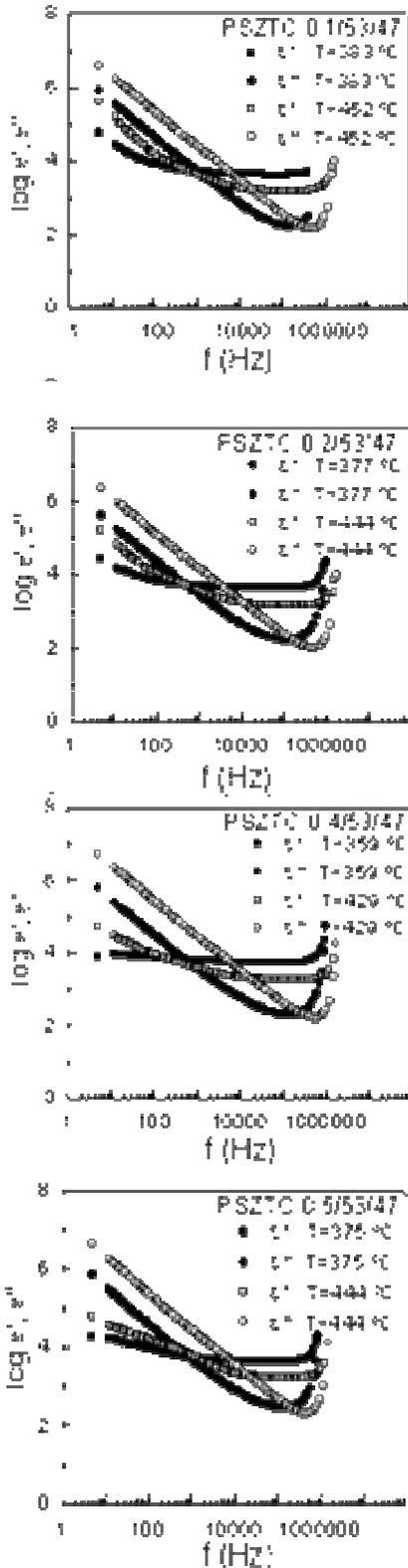


Figura 2. Dependencia de la conductividad de la PSZTC para todas las composiciones estudiadas para 10 kHz.

La dispersión a bajas frecuencias está caracterizada por la ausencia del pico de pérdidas dieléctricas, además, la respuesta dieléctrica crece hacia las bajas frecuencias obedeciendo una ley de potencia ( $\epsilon'(\omega) \propto \epsilon''(\omega) \propto f^{a-1}$ ) con un pequeño valor de  $a$ . El exponente  $a$  se calculó mediante la pendiente del gráfico  $\log \epsilon''$  vs.  $\log f$  (Figura 3), dichos valores se muestran en la tabla 2, indicando a que temperatura fueron calculados. Se observa que hay pequeños valores del parámetro  $a$  ( $a \ll 1$ ) lo que indica la presencia de poca DBF en las muestras estudiadas. Podemos decir entonces, que en nuestro sistema, los portadores de carga están dominando en la respuesta del material.

| PSZTC x/53/47 | 0.1  | 0.2  | 0.4  | 0.5  |
|---------------|------|------|------|------|
| $E_a$ (eV)    | 0.88 | 0.86 | 0.99 | 1.01 |

| PSZTC x/53/47 | 0.1  | 0.2  | 0.4  | 0.5  |      |      |      |      |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| T(°C)         | 383  | 452  | 377  | 444  | 359  | 429  | 375  | 444  |
| $a$           | 0.05 | 0.04 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 0.06 | 0.02 |



**Figura 3.** Dependencia de la permitividad real e imaginaria con la frecuencia, para dos temperaturas seleccionadas para el sistema PSZTC  $x/53/47$ .

## 4 Conclusiones

Las cerámicas ferroeléctricas PSZTC  $x/53/47$   $x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5$ , siguieron la ley de Jonscher, donde la conductividad “ac” se presentó a bajas temperaturas y la “dc” comenzó a manifestarse a medida que se aumentaba la temperatura. La conductividad alcanzó un máximo a la temperatura de transición para cada composición y crece con el incremento de la concentración de cromo debido a la creación de vacancias de oxígeno. La energía de activación es asociada a movimiento de iones (oxígeno), mediante un mecanismo de vacancias.

## Agradecimientos

A. Suárez Gómez agradece el apoyo brindado por los programas ICTP-CLAF y UNAM-DGEP para la realización de este trabajo

## Referencias

1. Y. Xu, in *Ferroelectric materials and their applications*, Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands (1991).
2. Lian-Xing He, Ming Gao, Cheng-En Li, Wei-Ming Zhu, Han-Xue Yan, Effects of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition on the piezoelectric properties and microstructure of  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_y(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x-y}\text{O}_3$  ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 21 703-709 (2001)
3. Y. D. Hou, P. X. Lu, M. K. Zhu, X. M. Song, J. L. Tang, B. Wang, H. Yan, “Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition on the structure and electrical properties of  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.20}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})_{0.80}\text{O}_3$  ceramics”, *Materials Science and Engineering B*, 116 104-108 (2005).
4. B. Jaffe and W. Cook, in *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press. London (1971).
5. A. Peláiz Barranco, *Propiedades ferroeléctricas y mecanismos de conductividad en el sistema PZT modificado*, PhD Thesis, University of Habana, Cuba (2001).
6. L. Wu, Yi-Yeh Lee and Chich-Kow Liang, Microstructure and properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  doped lead titanate piezoceramics, *ISAF'92 Proceedings of the Eighth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* 529-532 (1992).
7. V. Villegas Rueda, *Estudio EPR del ión cromo en el ferroeléctrico  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3+x\% \text{wt Cr}_2\text{O}_3$* , Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Física y Matemáticas, México, (2005).
8. R.W. Whatmore, O. Molter and C.P. Shaw, Electrical properties of Sb and Cr doped  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003).
9. A. Peláiz Barranco, F. Calderón Piñar, O. Pérez Martínez, E. Torres García, Effects of  $\text{MnO}_2$  additive on the properties of  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbCu}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$  ferroelectric ceramic system, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 523-529 (2001).
10. Yun Wu, Mike J. Forbess, Seana Seraji, Steven J. Limmer, Tammy P. Chou, Guozhong Cao, Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_9$  ferroelectrics, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 10. 2001.