

## Efecto de la razón Zr/Ti sobre las propiedades de la cerámica PZT modificada con 0.05 mol de estroncio

J. Costa, A. Suárez<sup>a</sup>, J. Saniger<sup>a</sup> y F. Calderón<sup>b</sup>

Instituto Cibernética, Matemáticas y Física, Ciudad de La Habana, Cuba. jacqueline@icmf.inf.cu†

a) CCADET, UNAM, Circ. Exterior s/n, A.P. 70-186 Ciudad Universitaria, C.P. 04510 México D.F.  
boomer\_stuff@yahoo.com, jose.saniger@ccadet.unam.mx

b) Facultad de Física/Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales, San Lázaro y L, Universidad de la Habana, 10400, Cuba, calderon@fisica.uh.cu

†autor para la correspondencia

Recibido el 15/07/2008. Aprobado en versión final el 1/02/2009.

**Sumario.** Las cerámicas correspondientes al sistema cerámico titanato circonato de plomo (PZT) modificado con estroncio en diferentes regiones del diagrama de fase ( $Zr/Ti = 20/80, 40/60, 53/47, 60/40$ ), fueron sinterizadas a 1290 °C durante 70 minutos, régimen óptimo de sinterización según estudios anteriores. Se obtuvo fase tetragonal y romboédrica (la  $Zr/Ti = 53/47$  presentó mezcla de fase tetragonal y romboédrica). Con el aumento de la relación  $Zr/Ti$  la tetragonalidad y la temperatura de Curie decrecen, mientras que el tamaño de grano no mostró variación notable. Las muestras presentaron transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica de tipo normal, mostrando un comportamiento de Curie-Weiss por encima de la transición.

**Abstract.** Ceramics corresponding to the lead titanate zirconate (PZT) ceramic system modified with strontium in different regions of phase diagram ( $Zr/Ti = 20/80, 40/60, 53/47, 60/40$ ), were sinterized at 1290 °C for 70 minutes, the optimal sintering regimen according to previous studies. Tetragonal and rhombohedral phases were obtained (mixed rhombohedral and tetragonal were obtained for  $Zr/Ti = 53/47$ ). As the  $Zr/Ti$  ratio increases, tetragonality and Curie temperature decreases, while the grain size did not show a noticeable variation. Our samples showed normal ferroelectric/paraelectric transitions and a Curie-Weiss behaviour above transition temperature.

**Palabras clave.** Cerámicas PZT, 77.84.Dy, rayos x, 61.05.C-, constante dieléctrica, 78.20.Ci.

### 1 Introducción

Desde el punto de vista tecnológico la mayoría de las cerámicas piezoeléctricas que se producen en el mercado están basadas en electrocerámicas de composición  $Pb(Zr,Ti)O_3$ , conocido como PZT. En la actualidad se realizan modificaciones para buscar estabilidad en las propiedades y eliminar el envejecimiento, dadas las excelentes propiedades que manifiesta como sistema puro y modificado<sup>1,2,3,4,5,6</sup>.

Este sistema presenta la estructura tipo perovskita ( $CaTiO_3$ ) con valores óptimos de las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas en la denominada región morfotrópica (FFM) ubicada en  $Zr/Ti = 53/47$  del diagrama de fases clásico de la PZT (Figura 1)<sup>1,2,7</sup>. No obstante en la actualidad algunas propiedades se han modificado por la presencia de la fase monoclinica reportada recientemente por Noheda<sup>8</sup> y colaboradores.

En el presente trabajo hemos estudiado el sistema PZT modificado con 5 % molar de estroncio en diferen-

tes puntos del diagrama de fase

$Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_xTi_{1-x})O_3$  donde  $x = 0.20, 0.40, 0.53, 0.60$  denominado como PSZT(Zr/Ti) en el texto. En nuestro caso, como el estroncio posee una valencia estable ( $Sr^{2+}$ ), va hacia los sitios del plomo que posee la misma valencia, por lo tanto no deben surgir defectos ni vacancias en la estructura correlacionados con la compensación de carga de la celda unitaria. Se estudian las propiedades estructurales y eléctricas de dichas cerámicas en diferentes relaciones Zr/Ti del diagrama de fase.

Para garantizar la estabilidad de la estructura perovskita el nivel de dopaje con estroncio debe ser menor del 10 at.%;<sup>1</sup> en nuestro caso hemos usado solamente el 5 % molar de Sr.

La adición de estroncio, con radio iónico inferior al Pb, debe provocar una contracción de la estructura, lo que implica que el dopaje con estroncio debe modificar el punto de Curie e igualmente la permitividad dieléctrica a temperatura ambiente. Resultados experimentales<sup>1</sup> han mostrado que la sustitución de los alcalinos en el sitio del Pb, reducen la temperatura de Curie, realzan la constante dieléctrica a temperatura ambiente; el factor de acoplamiento y el módulo elástico no son afectados grandemente mientras que el coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$  aumenta.<sup>2</sup> Recientemente Zheng<sup>9</sup> reportó que el aumento del contenido de estroncio en el sistema PZT (Zr/Ti = 1.095) dopado con 2.4 mole% de Nb, provoca una disminución de la temperatura de Curie, un ensanchamiento del pico de permitividad y decrecimiento de su valor máximo. Además reportó que el aumento de la relación Zr/Ti provoca una disminución de la tetragonalidad y de la temperatura de transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica. Un resultado similar lo obtuvo Priya<sup>10</sup> en el sistema ternario  $Pb(Zr,Ti)O_3$ - $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  modificado con 6 % molar de estroncio. Dimitriu<sup>11</sup> estudió las propiedades piezoeléctricas y ópticas del sistema PT-PZ-Pb( $Mg_{1/3}Nb_{2/3}$ ) $O_3$  dopado con Sr.

El objetivo de nuestro trabajo es reportar el efecto que produce la variación de la relación Zr/Ti en cerámicas PZT modificadas con 0.05 mol de Sr.

## 2 Método de preparación de las muestras

Las cerámicas estudiadas fueron preparadas a partir de óxidos y carbonatos de alta pureza,  $PbCO_3$  (98%, BDH),  $ZrO_2$  (99%, Merck),  $TiO_2$  (99%, Riedel-de-Häen),  $SrCO_3$  (espectralmente puro, Fluka AG) empleando el método cerámico tradicional de mezcla de polvos.

El procedimiento utilizado para la preparación de las muestras ha sido reportado anteriormente<sup>12</sup>. Luego de sinterizados cada uno de los sistemas a estudiar, las muestras fueron cortadas en forma de discos, pulidas sus superficies y sometidas a un tratamiento térmico para eliminar posibles esfuerzos mecánicos que afecten las propiedades de los materiales producto del proceso de preparación (corte y pulido).

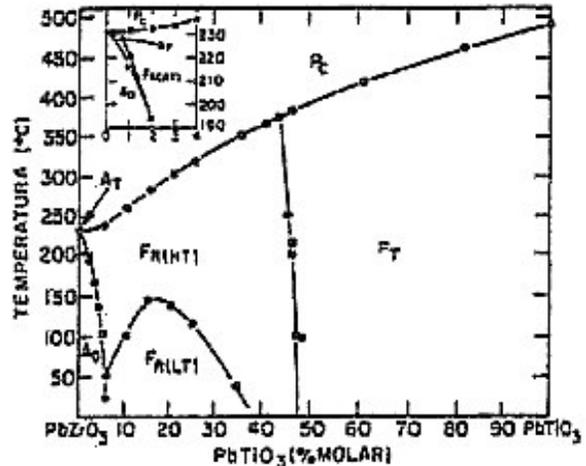


Figura 1. Diagrama de fases del sistema  $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  (PZT). La recta casi vertical ubicada aproximadamente en la relación Zr/Ti = 53/47 es la conocida Frontera de Fase Morfotrópica (FFM).

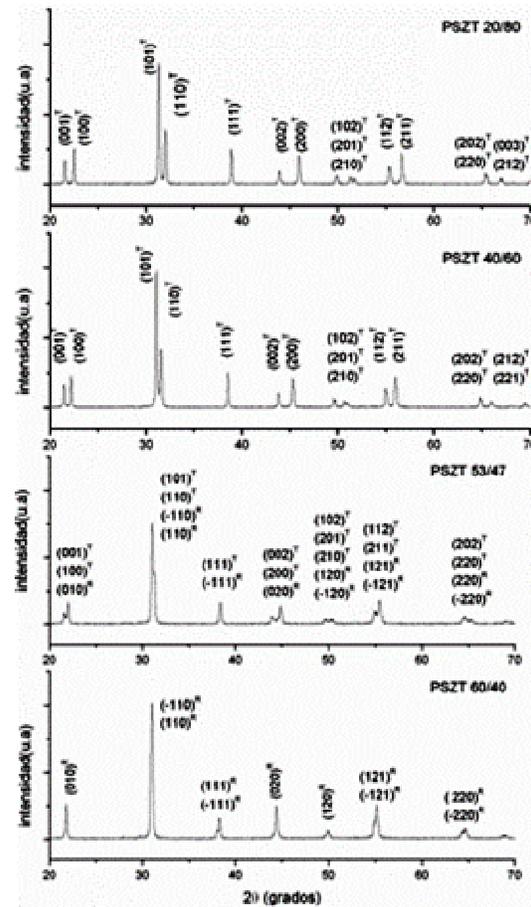


Figura 2. Patrones de difracción de rayos-x a temperatura ambiente en las muestras PSZT para las composiciones estudiadas.

Electrodos de plata se depositaron sobre las caras bajo un tratamiento térmico a 650 °C con el objetivo de pro-

porcionarles contactos eléctricos adecuados para las diferentes caracterizaciones a efectuar.

Las muestras ya sinterizadas fueron analizadas a través de la difracción de rayos-x (DRX) a temperatura ambiente, realizadas sobre muestras en polvo, empleando un difractómetro Philips PW 3710 usando radiación  $\text{CuK}\alpha$ . Se analizó en el intervalo de  $20^\circ$  a  $70^\circ$  en  $2\theta$ , con una velocidad de  $0.10$   $2\theta/\text{s}$ . Estudios de microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron efectuados mediante un microscopio JSM-5800 sobre las muestras fracturadas. Se efectuaron además, mediciones dieléctricas mediante un puente RLC QUADTECH desde  $25$  kHz hasta  $200$  kHz, cubriendo un intervalo de temperatura desde la ambiente hasta los  $450^\circ\text{C}$ .

### 3 Resultados y discusión

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos x para la PZT dopada con 5% molar de estroncio, en las cuales, se varió la relación Zr/Ti como se relacionó anteriormente. Como se destaca, en la PSZT 20/80 y 40/60 obtuvimos solo fase tetragonal ( $F_T$ ), y en la 60/40 solo fase romboédrica ( $F_R$ ). Por su parte, la PSZT 53/47 presentó mezcla de fase: tetragonal y romboédrica ( $F_{R+T}$ ), siendo mayoritaria en este caso la  $F_T$ . Para afirmar que en la PSZT 53/47, la  $F_T$  es la fase mayoritaria, calculamos el área debajo de los picos de cada fase y con esto, obtuvimos el porcentaje de fases ( $F_T/F_R \sim 77\%/23\%$ ). Con el aumento de la razón Zr/Ti, el doblete del pico (002) va desapareciendo (Figura 2), lo que indica que hay un cambio de fase tetragonal a romboédrica o a una composición con mezcla de fases en la FFM.

El valor de los parámetros de red y la tetragonalidad para las relaciones circonio-titanio estudiadas en el sistema PSZT son reportados en la Tabla I. Con el aumento de la relación Zr/Ti la tetragonalidad disminuye, mientras que el parámetro  $a$  crece,  $c$  no presenta una variación notable; este hecho también podría inferirse de la Figura 2 puesto que los picos  $(002)^T$  y  $(200)^T$  tienden a unirse cuando se aumenta la relación Zr/Ti. Para el caso romboédrico se reportan el parámetro reticular y el ángulo  $\alpha$ .

Los valores mostrados en la Tabla I para nuestro sistema, son similares a lo reportado en la literatura en sistemas PZT<sup>1, 13,14</sup>.

En el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) realizado a nuestras muestras fracturadas (Figura 3) se observa un comportamiento similar para todas las muestras en estudio en cuanto a morfología granular: se observaron granos redondeados.

La Tabla II refleja que no hay variación notable de los tamaños medios de grano al variar la relación Zr/Ti. Los datos reportados en dicha Tabla fueron calculados a través del programa Scion Image de la Scion Corporation (<http://www.scioncorp.com>), mediante el cual se midió el perímetro ( $P$ ) de los granos, considerando que estos tienen forma esférica, y posteriormente se calculó el diámetro ( $d$ ) de los mismos mediante la relación

$d = P/\pi$ , después obtuvimos la función de distribución del tamaño de grano y así obtener el tamaño promedio de los granos. Los valores obtenidos en la Tabla II nos impide elucidar una posible tendencia del tamaño de grano con la relación Zr/Ti.

**Tabla I**

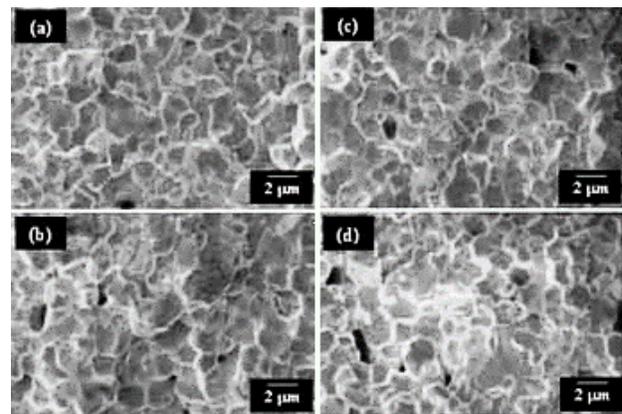
Parámetros de red y tetragonalidad en el sistema PSZT variando la relación Zr/Ti. En la composición PSZT 60/40 se reporta el valor de  $a$  y  $\alpha$  asociado a la fase romboédrica obtenida. El error de  $c/a$  es de  $0.001$ .

PSZT Zr/Ti	a (Å)	c (Å)	c/a
20/80	3.956	4.123	1.042
40/60	4.008	4.134	1.032
53/47 <sup>T</sup>	4.040	4.125	1.021
60/40	4.083	4.083	$\alpha=89.85^\circ$

**Tabla II**

Tamaño medio de granos para las composiciones PSZT Zr/Ti estudiadas.

PSZT Zr/Ti	Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )
20/80	5.6
40/60	6.2
53/47	6.2
60/40	5.4



**Figura 3.** Fotografías SEM tomadas a las cerámicas PSZT con distintas relaciones de Zr/Ti estudiadas: (a) 20/80, (b) 40/60, (c) 53/47 y (d) 60/40.

En la dependencia de la permitividad dieléctrica ( $\epsilon$ ) con la temperatura ( $T$ ), a una frecuencia fija, obtenemos valor máximo en la temperatura a partir de la cual el sistema pasa del estado ferroeléctrico a un estado desordenado (paraeléctrico), desapareciendo la polarización espontánea característica de estos sistemas.

Se trata de una transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica y la temperatura a la cual ocurre es la conocida temperatura de Curie ( $T_c$ ). La transición de fase ferroeléctrica a paraeléctrica denominada de tipo normal (TFN) presenta las siguientes características: (1) se obtiene un pico bien definido de la permitividad dieléctrica

a la temperatura de transición, (2) el valor máximo de la permitividad ( $\epsilon_{\max}$ ) y la temperatura a la cual ocurre este máximo ( $T_m$ ) no depende de la frecuencia, (3) las pérdidas dieléctricas tienen este mismo comportamiento y la temperatura del valor máximo de las pérdidas dieléctricas ( $T_{\tan\delta\max}$ ) y  $T_m$  coinciden, (4) en este tipo de transición, la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura por encima de la transición está descrita por la ley de Curie-Weiss, dada por  $\epsilon = C/(T - T_C)$ , donde  $C$  es la constante de Curie-Weiss.

La Figura 4 muestra, como ejemplo, la dependencia de la permitividad dieléctrica ( $\epsilon$ ) con la temperatura para las relaciones Zr/Ti de 20/80 y 60/40 para todas las frecuencias estudiadas. En la Tabla III se muestran los valores de  $T_m$  así como la permitividad a temperatura ambiente ( $\epsilon$  a  $T_{\text{amb}}$ ) para todas las composiciones. Con el aumento de la relación Zr/Ti la temperatura de transición decrece y la  $\epsilon$  a  $T_{\text{amb}}$  presenta un valor máximo en la FFM.

Con el aumento de la relación Zr/Ti, al disminuir la tetragonalidad del sistema, se espera una disminución del momento dipolar intrínseco y por tanto un decremento de la temperatura de transición. Este resultado se observa en el experimento (Tabla III) y es congruente además con lo reportado en el conocido diagrama de fases de la PZT (Figura 1).

Los valores de la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica de nuestro sistema son inferiores a los del sistema PZT puro, esto es un efecto de la incorporación del estroncio en la estructura<sup>9</sup>, por lo que podemos afirmar que el estroncio sustituyó al plomo en la estructura perovskita. La permitividad dieléctrica a temperatura ambiente presenta un pico característico en el entorno de la FFM (Tabla III).

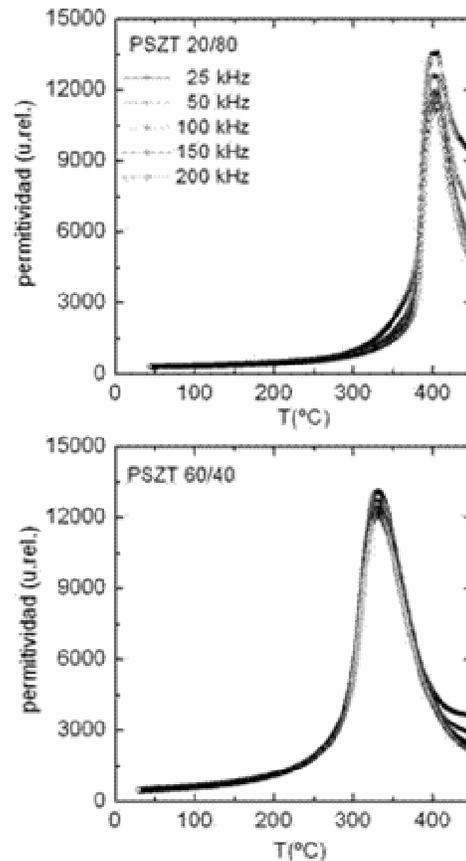
En la dependencia de la permitividad dieléctrica con la temperatura, no se observó corrimiento alguno del máximo de la permitividad con la temperatura al variar la frecuencia (Figura 4). Esto implica que, para las relaciones Zr/Ti estudiadas, no hay relajación. En este tipo de transición se cumple perfectamente la ley de Curie-Weiss en el estado paraeléctrico, tal y como se ilustra en la Figura 5.

En esta Figura podemos observar que las PSZT 20/80 y 40/60 presentan un comportamiento similar en las curvas, todas las curvas tienden a cortarse en un punto en el plano ( $\epsilon^{-1}$ ,  $T$ ). Este comportamiento está asociado a los dipolos efectivos que presenta la muestra durante la medición.

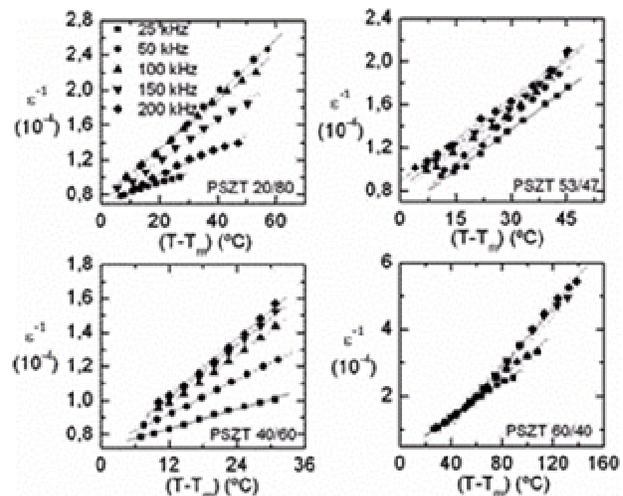
A mayor frecuencia menor permitividad y menos contribución de los dipolos asociadas a la carga espacial. Observar en la figura 5 que las mismas están invertidas respecto a la frecuencia de medición en la figura 4.

La pendiente de la curva está relacionada con la constante de Curie  $C$  ( $T_c = \gamma C$ ), donde  $T_c$  es la temperatura transición y  $\gamma$  es la constante asociado al campo interno. En el caso PSZT 60/40 con la fase romboédrica  $F_R$ , la familia de rectas son una especie de envolvente tangente

a una ( $T - T_m$ ) dada. Es decir la permitividad cerca de la transición no cambia apreciablemente con la frecuencia.



**Figura 4.** Dependencia de la permitividad dieléctrica con la temperatura para todas las frecuencias analizadas para el sistema PSZT con las relaciones Zr/Ti de 20/80 y 60/40.



**Figura 5.** Cumplimiento de La Ley de Curie-Weiss para el sistema PSZT para todas las relaciones Zr/Ti estudiadas en todo el rango de frecuencias analizado.

En el caso de la PSZT 53/47 con mezcla de fase ( $F_{T+R}$ ), ocurre un comportamiento similar.

Finalmente el comportamiento de la Ley de Curie

Weiss nos expresa que la transición es normal.

**Tabla III**

Permitividad dieléctrica ( $\epsilon$ ) a temperatura ambiente y temperatura de transición para todas las frecuencias y las relaciones Zr/Ti estudiadas.

PSZT Zr/Ti	$\epsilon$ a $T_{amb}$ (u.rel.)				
	25 kHz	50 kHz	100 kHz	150 kHz	200 kHz
20/80	304	304	305	306	303
40/60	297	297	297	296	296
53/47	858	856	855	855	854
60/40	497	496	494	493	493
PSZT Zr/Ti	$T_m$ (°C)				
	25 kHz	50 kHz	100 kHz	150 kHz	200 kHz
20/80	405	401	403	406	405
40/60	403	403	403	403	403
53/47	363	363	364	364	363
60/40	331	331	331	331	329

## 4 Conclusiones

En las cerámicas estudiadas obtuvimos mezcla de fases tetragonal y romboédrica en la FFM y a medida que nos alejamos de dicha frontera, se observaron fases típicas de cada composición. Los parámetros de red se modifican y la tetragonalidad disminuye con el aumento de la relación Zr/Ti. El estudio SEM arrojó que la morfología granular y el tamaño medio de los granos no presentaron variaciones notables con la relación Zr/Ti. Se detectaron transiciones de fase normales cumpliendo la Ley de Curie-Weiss por encima de la temperatura de transición. La temperatura a la cual se alcanza el máximo de la permitividad dieléctrica ( $T_m$ ) decrece con el incremento de la relación Zr/Ti. El estroncio entró en la estructura perovskita provocando una disminución de la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica con respecto a dicha temperatura en el sistema PZT puro.

## Agradecimientos

Agradecemos el apoyo brindado por los programas ICTP-CLAF y UNAM-DGEP, al proyecto PLVIII 13 CYTED y a la red de Materiales Ferroeléctricos NET 43.

## Referencias

1. Y. Xu, in *Ferroelectric Materials and Their Applications*, Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands (1991).
2. B. Jaffe and W. Cook, in *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press. London (1971).
3. L. E. Cross, in *Ferroelectric Ceramics: Tailoring Properties for Specific Applications*, Ferroelectric Ceramics, Birkhäuser Verlag, Basel. Boston, London (1993).
4. D. Damjanovic, F. Chu, D. V. Taylor, H. Demartin, L. Sagalowicz, P. Duran and N. Setter, Engineering of piezoelectric properties in ferroelectric ceramics and thin films, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 38, No. 6, 538-544 (1999).
5. M. D. Durruthy, M. Hernández, H. Camacho, A. Suárez and D. Mayor, Sustitución de la posición A en la estructura perovskita  $ABO_3$ , *Revista CENIC Ciencias Químicas*, Vol. 32, No. 3, 161-165 (2001).
6. M. D. Durruthy, A. Suárez and D. Mayor, Sustitución de las posiciones A y B en la estructura Perovskita por dopaje simultáneo con Lantano y Niobio, *Reporte de Investigación del ICIMAF*, 157 (2001).
7. X. H. Du, J. Zheng, U. Belegundu and K. Uchino, Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary, *Applied Physics Letter*, 72, 2421-2423 (1998).
8. B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones and L. E. Cross, Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , *Physics Review B*, 63, 014103 (2001).
9. H. Zheng, I. M. Reaney, W. E. Lee, N. Jones and H. Thomas, Effects of strontium substitution in Nb-doped PZT ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1371-1375 (2001).
10. S. Priya, H.-W. Kim and K. Uchino, Low temperature coefficient of resonance frequency composition in the system  $Pb(Zr,Ti)O_3$ - $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 10, 1907-1911 (2004).
11. E. Dimitriu, R. Ramer, C. Ghica, A. Iuga and V. Ghiordeanu, Piezoelectric and optical properties of Sr-doped PT-PZ-Pb( $Mg_{1/3}Nb_{2/3}$ ) $O_3$ , *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1703-1708 (2004).
12. J. Costa Marrero, Influencia del estroncio y cromo sobre la ferroelectricidad y conductividad del sistema PZT, Tesis de maestría, Facultad de Física, Universidad de la Habana, Cuba, (2007).
13. J. Joseph, T. M. Vimala, V. Sivasubramanian, V. R. K. Murthy, Structural investigations on  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  solid solutions using the X-ray Rietveld method, *Journal of Materials Science*, 35, 1571-1575 (2000).
14. J. Frantti, J. Lappalainen, S. Eriksson, V. Lantto, S. Nishio, M. Kakihana, S. Ivanov and H. Rundlof, Neutron diffraction studies of  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 5697-5703 (2000).