

PROPIEDADES PIEZOELÉCTRICAS DE CERÁMICAS FERROELÉCTRICAS DE $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ DOPADAS CON Sr Y Fe

PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF FERROELECTRIC CERAMIC $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ DOPED WITH Sr AND Fe

F. A. LONDOÑO^{a†}, D. J. LÓPEZ^b, M. H. LENTE^c, J. A. EIRAS^a Y D. GARCIA^a

a) Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, Brasil. flondono@df.ufscar.br[†]

b) Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, Brasil.

c) Instituto de Ciência e Tecnologia - Departamento de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de São Paulo. São Jose dos Campos - SP - Brasil. CEP: 12231-280

[†] autor para la correspondencia

(Recibido 23/2/2012; Aceptado 21/6/2012)

Los avances alcanzados en las últimas décadas en el desarrollo de sensores y actuadores, están de la mano con los progresos alcanzados en la ciencia de los materiales, particularmente, con los materiales ferroelétricos. Estos se destacan por tener elevadas constantes piezoeléctricas y factores de acoplamiento electro-mecánico. Por tanto, dominar los procesos de producción y realizar adecuadas investigaciones de las propiedades físicas de estos materiales es importante para el desarrollo tecnológico. Fueron investigadas las propiedades piezoeléctricas de cerámicas ferroelétricas de titanato circonato de plomo, a temperatura ambiente, en las fases monoclinica [$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$] y tetragonal [$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}, \text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$], ambas dopadas con diferentes concentraciones de elementos iso-valentes (SrO) y hetero-valentes (Fe_2O_3). Una fuerte dependencia de las propiedades piezoeléctricas con la simetría y con la concentración relativa de dopantes fue observada. Los resultados son discutidos en términos de la formación de defectos, vía dopaje, y la interacción de ellos con los dominios ferroelétricos.

The progress made in recent decades in the development of sensors and actuators go hand in hand with advances in materials science, particularly with the ferroelectric materials. Those having large piezoelectric constants and large electromechanical coupling factors. Therefore, it is very important improve the production process and also to make investigations about appropriate physical properties of these materials for technological development. The piezoelectric properties of ferroelectric ceramics of lead zirconate titanate were investigated in room temperature, in the monoclinic phase [$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$] and tetragonal phase [$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}, \text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$], and doped with different concentrations of iso-valent (SrO) and hetero-valent (Fe_2O_3) elements. A strong dependence of the piezoelectric properties with the symmetry and the relative concentration of dopants were observed. The results are discussed in terms of defect formation via doping, and the interaction of them with ferroelectric domains.

PACS: Piezoelectric materials 77.84.-s, PZT ceramics 77.84.Cg, Electromechanical effects 77.65.-j

I. INTRODUCCIÓN

Los materiales basados en titanato circonato de plomo, $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}^{1-x})\text{O}_3$ (PZT), en concentraciones próximas a la frontera morfotrópica de fases, normalmente presentan una alta respuesta electromecánica y/o piezoeléctrica, la cual hace al PZT adecuado para aplicaciones en sensores y actuadores [1,2,3]. El aumento de las propiedades piezoeléctricas en las proximidades de la frontera morfotrópica de fases se debe a un aumento en la facilidad de reorientación de los dominios durante la polarización causado por la proximidad de las estructuras ferroelétricas tetragonal y romboédrica, ya que es mayor el número de direcciones disponibles para la polarización [4]. Sin embargo, con el objetivo de mejorar la densificación y las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas se ha investigado la adición de varios dopantes en el $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [5].

Las cerámicas de PZT pueden ser clasificadas dentro de dos

grupos: “hard” duras y “soft” blandas, dependiendo del tipo de dopantes usados. Las cerámicas de PZT duras pueden soportar altos niveles de excitación eléctrica, lo cual las hace adecuadas para ser usadas como transductores de alta potencia o alto voltaje, mientras las cerámicas blandas de PZT se caracterizan por tener alta permisividad lo cual las hace propicias para varios tipos de sensores, actuadores, etc [6]. El grupo formado por elementos que son incorporados con valencia mayor a la del catión substituido (por ejemplo, La^{+3}) en el lugar del Pb^{+2} , causa una disminución del campo coercitivo y de la conductividad eléctrica, un aumento en la polarización de saturación [7]. Además, promueven el movimiento de las paredes de dominio [8,9]. Estos elementos son clasificados como donadores (cerámicas blandas). Los elementos como Fe^{+3} y Na^{+1} con valencia menor son denominados aceptores (cerámicas duras). Al contrario de los donadores, aumentan el campo coercitivo, la conductividad eléctrica y disminuyen la polarización de saturación [7].

En los materiales ferroeléctricos el movimiento de las paredes de dominios es frecuentemente controlada por dopantes, en general se ha encontrado que la densidad de paredes de dominio, estructura de dominios, y su movilidad y el tamaño de los granos de la cerámica están interrelacionados y todos dependen de la concentración de dopantes [10,11].

El objetivo de este trabajo ha sido realizar la síntesis y caracterización de cerámicas piezoeléctricas del tipo "hard" dopadas con elementos iso- y hetero-valentes cerca de la frontera de fase morfológica, con el objetivo de optimizar las condiciones de sinterización y polarización en la determinación de las propiedades electromecánicas y dieléctricas como son el factor de acoplamiento electromecánico, la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Las cerámicas de PZT fueron preparadas por el método de reacción de estado sólido, a partir de polvos de alta pureza como PbO (Aldrich 99.9%), TiO₂ (Vetec 95%), ZrO₂ (Aldrich 99.9%), Fe₂O₃ (Aldrich 99.9%) y SrO (Aldrich 99.9%). La mezcla de los polvos fue realizada con el objetivo de formar las composiciones Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O₃ y Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ dopando cada una de ellas con 1% Fe₂O₃ + 0,5% SrO y 0,02% Fe₂O₃ + 1% SrO respectivamente. Las denominaciones utilizadas en este trabajo para las diferentes cerámicas densificadas se encuentran en la tabla I. El polvo resultante se calcinó en aire a 850 °C durante 3,5 h. Para la conformación de las muestras, el polvo calcinado se mezcló con polivinil butiral (PVB) diluido previamente en acetona. Para garantizar la forma de discos, las muestras (polvo+ligando) fueron sometidas a prensado uniaxial a 4 MPa, durante 1 minuto. Después, las mismas se sometieron a prensado isostático en frío (aplicando 20 MPa, durante 15 minutos), lo que garantizó un cuerpo compacto homogéneo en verde. Posteriormente, el ligando fue retirado de las muestras tratándolas térmicamente a una temperatura de 500 °C por 4 horas, en un horno marca EDG, modelo 3000. Estas muestras fueron sinterizadas en aire a cuatro diferentes temperaturas, 1175 °C, 1200 °C, 1225 °C y 1250 °C por un tiempo de 3 h, con el objetivo de determinar a mejor condición de densificación. Para la sinterización, las muestras se colocaron en una base de alúmina y abajo de ellas se colocó polvo cerámico de la misma composición, para evitar que el Pb de las muestras se difundiera en la alúmina. Luego, la muestra y el polvo fueron tapados con un crisol el cual fue adherido a la base con una mezcla de PbZrO₃ con exceso de ZrO, garantizando así, una atmósfera rica en PbO con el objetivo de evitar excesivas pérdidas de plomo, que pueden alterar considerablemente la estequiometría en las cerámicas. La densidad de las muestras se midió utilizando el principio de Arquímedes, para lo cual se utilizó un sistema comercial marca Sartorius, modelo YDK 01-OD, acoplado a una balanza Sartorius, modelo BP 210D. Las muestras cerámicas también se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, para analizar forma y tamaño medio de los granos. Las cerámicas con mejores condiciones de sinterización fueron

caracterizadas eléctricamente. La caracterización eléctrica se realizó sobre los discos pulidos, hasta alcanzar el plano-parallelismo y electrodados con pasta de plata. Los electrodos se sinterizaron a 600 °C durante 30 minutos. Los procesos de polarización se realizaron a campos eléctricos de 30 kV/cm, 38 kV/cm y 45 kV/cm, a temperaturas de 80 °C y 120 °C durante 30 minutos. La determinación de las propiedades dieléctricas se realizó mediante un analizador de impedancias HP4192A. Las propiedades piezoeléctricas se evaluaron de acuerdo con las normas IEEE [12], empleando el método de resonancia-anti-resonancia. La ecuación (1) fue usada para calcular el coeficiente de acoplamiento piezoeléctrico plano (k_p):

$$\frac{k_p^2}{1-k_p^2} = 2.51x \left[\frac{f_a - f_r}{f_r} \right] \quad (1)$$

donde, f_r es la frecuencia de resonancia y f_a es la frecuencia de anti-resonancia.

Cerámica sinterizada	Denominación
PZT (50/50) + 1%Fe-0,5%Sr	50PZT5Sr
PZT (50/50) + 0,02%Fe-1%Sr	50PZT1Sr
PZT (52/48) + 1%Fe-0,5%Sr	48PZT5Sr
PZT (52/48) + 0,02%Fe-1%Sr	48PZT1Sr

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se puede observar el comportamiento de la densidad relativa en función de la temperatura para las diferentes cerámicas de PZT sinterizadas en este trabajo. Claramente se observa que a densidad sigue la misma tendencia para las 4 cerámicas. La densidad aumenta pasando por un máximo en 1200 °C. Comparando con los datos reportados en la literatura, dicha temperatura es igual a la reportada por Rai et al [13] en la obtención de cerámicas de PZT dopadas con Fe³⁺ y La³⁺.

Los valores de densidad a partir de 1200 °C disminuyen posiblemente por causa la volatilización de PbO. A bajas temperaturas la entrada de Fe³⁺ y Sr²⁺ ocasiona extracción de PbO en la matriz de PZT (generación de vacantes de Pb⁺² y Pb⁺²/O⁻² respectivamente). Sin embargo, a altas temperaturas la descomposición del material es la causa principal de las pérdidas de peso que puede ocasionar la descomposición del PZT que genera heterogeneidades en la microestructura y por tanto una disminución de la densidad del material y de sus propiedades dieléctricas y piezoeléctricas [4,14]. Es posible también observar que las cerámicas dopadas con mayor cantidad de Fe³⁺ presentan, en general, mayores densidades que las cerámicas de PZT dopadas con Sr²⁺. Esto puede ser un indicio de que mayores cantidades de Sr²⁺ favorecen la presencia de porosidad y/o la salida de plomo. La sinterización a 1200 °C (menor que a reportada en presencia de buffer [15]) puede indicar que la mayor actividad del PbO en el material sinterizado sin buffer acelera su densificación, hecho que

puede ser atribuido a los dopantes incorporados en el PTZ. Banerjee *et al.* [16] estudiaron la influencia de varios dopantes, entre los que se encuentran SrO, en el PZT. En ese trabajo se observó que la adición de SrO, tuvo un mínimo efecto en el comportamiento de la densidad, encontrándose valores entre 93% y 95% de densidad relativa cuando es adicionado entre 1% - 4% en peso. Por otro lado, cuando se dopa PZT con Fe_2O_3 , Raman y López observaron un aumento de la densidad con el aumento de la concentración de Fe^{3+} [17].

A partir de aquí, fueron seleccionadas las cerámicas con mayor densidad para continuar con las caracterizaciones realizadas en este trabajo.

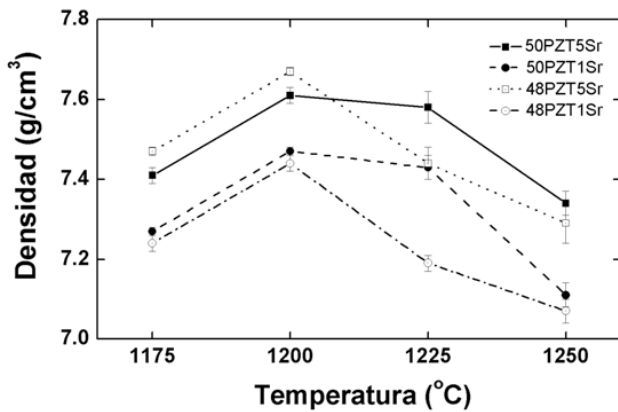


Figura 1. Comportamiento de la densidad relativa en función de la temperatura de sinterización, para las cerámicas de PZT obtenidas en este trabajo.

En la figura 2 se puede observar representativamente la microscopía electrónica de barrido de la cerámica 50PZT5Sr, obtenida a partir del ataque térmico de la superficie previamente pulida. En general todas las cerámicas presentaron granos con tendencia redonda, con cierto nivel de porosidad y bordes de grano finos. Una característica importante presente en todas las cerámicas fue el crecimiento no homogéneo de los granos, ocasionando una gran dispersión en el cálculo de los valores de tamaño medio de grano, siendo por tanto, descartado el comportamiento de ese parámetro en función de los dopantes para el presente estudio.

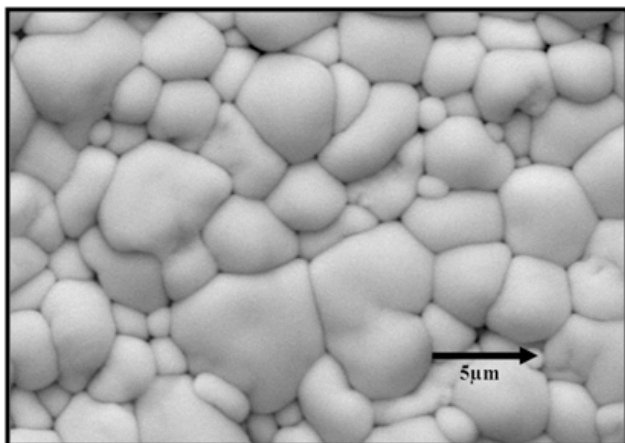


Figura 2. Microscopía electrónica de barrido de la cerámica 50PZT5Sr.

Los valores de kp en función del campo eléctrico y temperatura de polarización para las cerámicas descritas en la tabla I están representados en la figura 3. Se puede observar que el aumento del campo eléctrico y de la temperatura de polarización aumentó el valor de kp . Resultado esperado debido a que el aumento de campo eléctrico de polarización permite que mayor número de paredes de dominios se orienten en la dirección del campo aplicado, obteniéndose así, un aumento del kp [18,19].

En lo que se refiere a las cerámicas dopadas con mayor cantidad de Sr^{2+} , existe una quiebra dieléctrica cuando las cerámicas son polarizadas a 120 °C y 45 kV/cm. Esto indica que la mayor cantidad de Sr^{2+} (menor de Fe^{3+}) disminuye la resistencia eléctrica de las cerámicas, llevándolas a la quiebra dieléctrica [6]. La adición de Fe^{3+} , sustituyendo al Ti^{4+} o al Zr^{4+} brinda un efecto “endurecedor” al PZT, proporcionando a las cerámicas dopadas con mayor cantidad de Fe^{3+} , mayor resistencia mecánica, evitando así, la quiebra dieléctrica cuando sometidas a altos campos y altas temperaturas de polarización. Se puede inferir también que no existe una relación directa ni indirecta entre la densidad de las cerámicas y los valores de kp .

Comparando los valores de kp con los reportados en la literatura para la cerámica PZT(52/48), $kp = 47\%$ [20], se observa que los valores alcanzados en este trabajo son mayores. En el caso de la cerámica PZT(50/50) cuando se dopa con Sr^{2+} el valor de kp es menor que cuando es dopada con Fe^{3+} (44% y 59% respectivamente) [5,21].

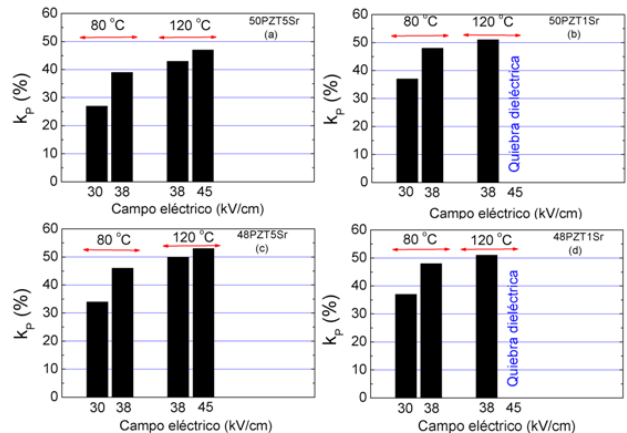


Figura 3. Comportamiento del coeficiente de acoplamiento piezoeléctrico (kp (%)) en función del campo eléctrico y de la temperatura de polarización de las cerámicas densificadas en este trabajo.

Se observa en la figura 4 el comportamiento de la constante dieléctrica en función del campo eléctrico y temperatura de polarización para las cerámicas 50PZT5Sr, 50PZT1Sr, 48PZT5Sr y 48PZT1Sr. Existe una tendencia de aumento de constante dieléctrica (K) con el aumento de temperatura y campo eléctrico de polarización. K aumenta con el incremento de la temperatura debido a la polarización interfacial llegando a ser más dominante que la polarización dipolar [13]. En lo concerniente al tipo de dopantes usados, es visible valores mayores de constante dieléctrica para las cerámicas dopadas con mayor cantidad de Sr^{2+} , resultado que es atribuido principalmente a fluctuaciones estructurales en el sitio A de

la estructura cristalina, los cuales son ocupados por Pb^{+2} y Sr^{+2} . Estudios de difracción de Rayos X, revelaron que dopar con Sr^{+2} en el sitio A en composiciones cercanas a la frontera morfotrópica de fases del PZT resulta en la intensificación de la tetragonalidad, por causa de la sustitución de átomos de Pb^{+2} (1,44 Å) que tienen menor radio que los de Sr^{+2} (1,49 Å) [22]. Sumado a lo anterior, la adición de pequeñas cantidades de Fe^{+3} en el sitio B genera vacancias de oxígeno [4] que aumentan la temperatura de Curie y el momento de dipolo de la red y por tanto, incrementa el valor de la constante dieléctrica [13]. Los valores de la constante dieléctrica obtenidos en la figura 4, son relativamente mayores a los reportados en la literatura para cerámicas de PZT y PZT dopadas con Sr^{+2} y Fe^{+3} [20,21].

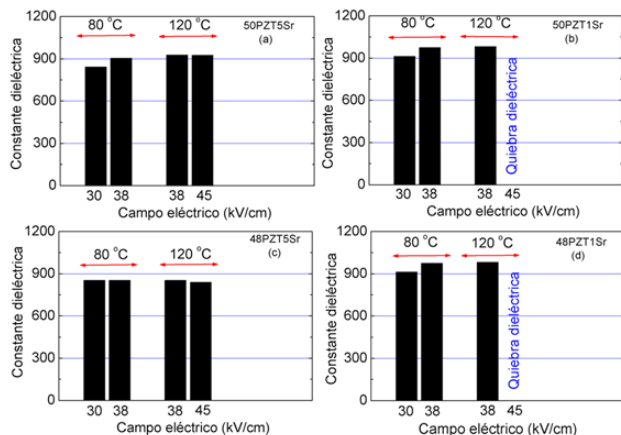


Figura 4. Comportamiento de la constante eléctrica (K) en función del campo eléctrico y de la temperatura de polarización de las cerámicas densificadas en este trabajo

Las pérdidas dieléctricas en función del campo eléctrico y temperatura de polarización pueden ser vistas en la figura 5. Una característica en común para todas las cerámicas son los bajos valores de pérdidas dieléctricas que abren la posibilidad de usar dichas cerámicas como transductores, especialmente para aquellas polarizadas a 120 °C y 38 kV/cm.

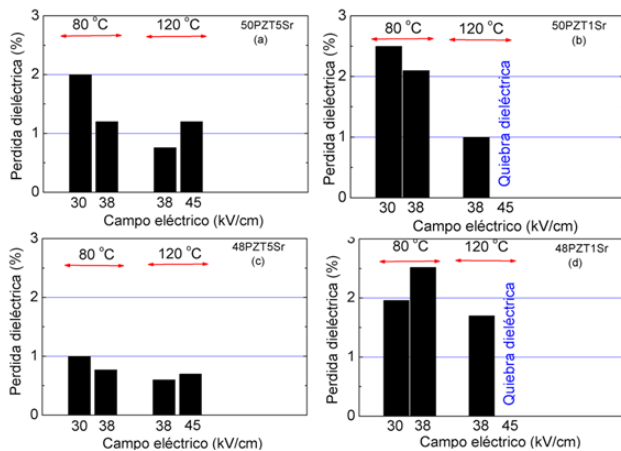


Figura 5. Comportamiento de las pérdidas dieléctricas en función del campo eléctrico y de la temperatura de polarización de las cerámicas densificadas en este trabajo

En la figura 6 se observa el comportamiento del factor de calidad mecánico en función de las condiciones de polarización de las cerámicas densificadas en este trabajo. Se puede ver mayores valores de Q_m para las cerámicas densificadas con mayor

cantidad de Fe^{+3} , resultado a ser esperado por causa del efecto “endurecedor” propiciado por las mayores cantidades de Fe^{+3} que dificulta el movimiento de las paredes de dominio [23].

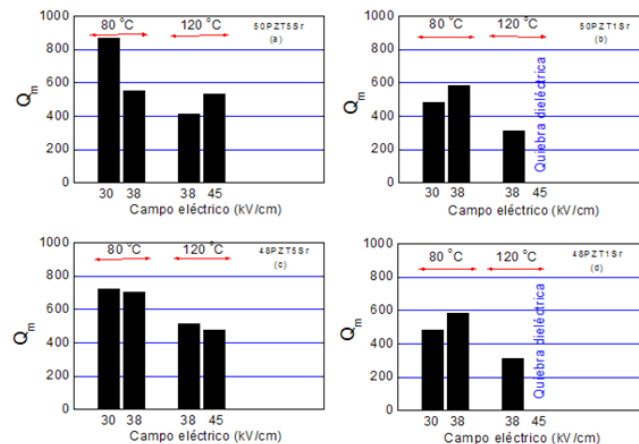


Figura 6. Comportamiento del factor de calidad mecánico (Q_m) en función del campo eléctrico y de la temperatura de polarización de las cerámicas densificadas en este trabajo

IV. CONCLUSIONES

Las mejores condiciones de polarización dependen del tipo y concentración de los dopantes. Las cerámicas 50PZT5Sr y 48PZT5Sr, dopadas con mayor cantidad de Fe^{+3} , tienen como mejor condición de polarización 45 kV/cm a 120 °C por 30 min. En el caso de las cerámicas 50PZT1Sr y 48PZT1Sr, dopadas con mayor cantidad de Sr^{+2} , tienen como mejor condición de polarización 38 kV/cm a 120 °C por 30 min.

Altos valores de acoplamiento electromecánico hacen a estas cerámicas apropiadas para la construcción de transformadores piezoeléctricos, actuadores y transductores de alta potencia y alto voltaje, especialmente las dopadas con mayor cantidad de Fe^{+3} (50PZT5Sr y 48PZT5Sr).

En las cerámicas del sistema PZT estudiadas en este trabajo, la adición de mayores cantidades de Fe^{+3} propicio una menor movilidad de dominios originando un efecto “endurecedor” que fue observado por valores levemente menores de constante dieléctrica y mayores valores de factores de calidad mecánicos, siendo que el proceso de reorientación de dominios fue altamente dependiente de la presencia de impurezas.

La introducción de mayores cantidades de Sr^{+2} en el PZT, incremento la constante dieléctrica en los sistemas cerámicos a base de PZT analizados en este trabajo, por causa de la ocupación de Sr^{+2} en los sitios del Pb^{+2} en la estructura perovskita, hecho que aumento el factor de tetragonalidad y por tanto, las propiedades dieléctricas de las cerámicas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico e institucional de las agencias brasileras CAPES, FAPESP, CNPq y de la fundación venezolana FUNDAYACUCHO.

-
- [1] B. Jaffe, W. R. Cook y H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, (London: Academic Press, 1971), pp. 5-10.
- [2] S. E. Park, y T. R. Shrout, *J. Appl. Phys.* **82**, 1804 (1997).
- [3] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
- [4] T. Jardiel, y col., *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **41**, 10 (2002).
- [5] F. Kulcsar, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 343 (1959).
- [6] N. Duan, y col., *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1786 (1997).
- [7] L. Wu, y col., *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 2803 (1983).
- [8] C. Tanasoiu, E. Dimitriu, y C. Miclea, *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1187 (1999).
- [9] H. Zheng, y col., *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1371 (2001).
- [10] L. Jin, Z. He, y D. Damja, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 1 (2009).
- [11] X. L. Zhang, y col., *J. Mater. Sci.* **18**, 968 (1983).
- [12] T. I. O. E. A. E. Engineers, *Piezoelectric IEEE Standards on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176*, (New York, USA, 1987).
- [13] R. Rai, y col., *Phys. B. Condens. Matter.* **382**, 252, (2006).
- [14] K. H. Hardtl, y H. Rau, *Solid State. Commun.* **7**, 41 (1969).
- [15] L. A. Celi, y col., *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **38**, 493 (1997).
- [16] A. Banerjee, A. Bandyopadhyay, y S. Bose, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1594 (2006).
- [17] K. Ramam, y M. Lopez, *Phys. Status Solidi A* **203**, 3852 (2006).
- [18] S. Ikegami, I. Ueda, y T. Nagata, *J. Acoust. Soc. Am.* **50**, 1060 (1971).
- [19] I. Ueda, *Japan J. of Appl. Phys.* **11**, 450 (1972).
- [20] F. Kulcsar, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 49 (1959).
- [21] T. B. Weston, V. M. Webster, y V. M. Mcnamara, *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 253 (1969).
- [22] R. Koduri y L. Salinas, *Phys. Status Solidi A* **203**, 2119 (2006).
- [23] T. Tadayuki, *Ferroelectrics.* **41**, 143 (1982).
-