

PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LA CERÁMICA $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95})\text{O}_3$ MODIFICADA CON La

DIELECTRIC PROPERTIES OF LANTHANUM-DOPED $\text{Ba}(\text{Zr}_{0,05}\text{Ti}_{0,95})\text{O}_3$ CERAMICS

O. VÁZQUEZ^{a†}, A. FUNDORA^a, J. M. SIQUEIROS^b

a) Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Zapata / G y Mazón, Vedado, La Habana, Cuba, CP: 10400. ovazquez@imre.oc.uh.cu[†]

b) Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Apartado Postal 2681, Ensenada, Baja California, 22800, México.

[†] autor para la correspondencia.

(Recibido 15/4/2013; Aceptado 6/6/2013)

Fue estudiado el comportamiento de las propiedades dieléctricas del sistema titanato de bario y circonio modificado con lantano, $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{(Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ obtenido por el método cerámico convencional. Las permitividades y pérdidas dieléctricas fueron medidas dinámicamente desde 77 hasta 500 K utilizando la técnica de Análisis Térmico (ATE), observándose que la fusión de los máximos de permitividad revela la posible existencia de una mezcla de fase. Utilizando porcentajes de impurificación con La^{3+} menores al 10 % en el sistema $\text{Ba}(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$, podemos inducir un comportamiento relajador en el mismo, hecho poco estudiado en la literatura para cerámicas del tipo BZT. Los compuestos resultantes ($0.001 \leq x \leq 0.010$) exhiben marcados decrecimientos en los valores de la temperatura de Curie así como aumentos en los valores de permitividad dieléctrica.

The behavior of dielectric properties for the system $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{(Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ obtained by the conventional ceramic method was studied. The permittivity and dielectric losses were measured dynamically from 77 up to 500 K using the Thermolectric Analysis (ATE), noticing that the fusion of the permittivity peaks reveals the possible existence of a phase mixture. Low lanthanum impurification percents can induce a relaxor behavior, a fact rarely approached by the literature on BZT ceramics. The resulting compounds ($0.001 \leq x \leq 0.010$) exhibit marked decreases in the values of Curie temperature as well as increases of the dielectric constant.

PACS: Ferroelectric materials, 77.84.-s; Relaxor ferroelectrics, 77.80.Jk; Ferroelectric phase transitions, 77.80.B; Dielectric loss and relaxation, 77.22.Gm

INTRODUCCIÓN

Las cerámicas basadas en el sistema $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT) son materiales interesantes por su amplio uso como dieléctricos en capacitores dieléctricos comerciales. Presentan altos valores de permitividad dieléctrica, resistencia al alto voltaje, temperaturas de Curie dependientes de la composición y exhiben mejor estabilidad de la temperatura que el $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ en el estado paraeléctrico [1 - 4], ya que el ion Zr^{4+} (0.087 nm) es químicamente más estable que el Ti^{4+} (0.068 nm). Además, la conducción por salto electrónico entre el Ti^{4+} y el Ti^{3+} puede disminuirse por la sustitución del Ti con el Zr [5].

Las cerámicas ferroeléctricas nacieron a principio de los años 40 con el descubrimiento del fenómeno de la ferroelectricidad en el Titanato de Bario. Desde esa década han sido alma y corazón de varias industrias; cuyos productos van desde capacitores de alta permitividad dieléctrica hasta el desarrollo de transductores piezoeléctricos, dispositivos de coeficiente de temperatura positivos, y válvulas de luz electroópticas. En la actualidad tienen un amplio uso en la optoelectrónica, en la construcción de sensores infrarrojos y de memorias

ferroeléctricas no volátiles (FDRAM). Los materiales basados en dos sistemas composicionales, titanato de bario (BaTiO_3) y titanato de plomo modificado con circonio (PZT), han dominado este campo a lo largo de la historia [6].

En estos tiempos se ha comenzado a prestar una mayor atención al desarrollo de materiales libres de plomo, causa de que se retome al BaTiO_3 para estos fines tratando de buscar mediante la incorporación o la modificación con cationes trivalentes o pentavalentes igualar o mejorar las propiedades dieléctricas del PZT [7]. En el presente trabajo estudiamos el comportamiento ferroeléctrico del sistema cerámico $\text{Ba}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{(Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ y discutimos la tendencia que muestra hacia la relajación.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras fueron obtenidas por el método cerámico convencional: Los óxidos y carbonatos utilizados para la obtención de las muestras fueron: BaCO_3 , La_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2 (ALFA AESAR 99,9% de pureza). Los mismos fueron pesados en una balanza digital monoplano de 0,0001 g de precisión. Se

mezclaron en un ambiente de alcohol isopropílico utilizando un molino rotatorio de circonio a una velocidad de 250 rpm y bolas de alúmina. Se molió en dos sentidos durante dos horas. Los polvos fueron secados utilizando un horno a 100 °C durante una hora y prensados en un troquel de 22 mm de diámetro a 0,066 T/cm² para su calcinación. Los pastillas fueron calcinadas sobre una lámina de alúmina a 800 °C durante dos horas a una régimen de 1 °C/min. Como criterio para determinar el fin de la reacción se tomó que las pérdidas de masa fueran iguales o superiores a las teóricas, estimadas según la ecuación de balance. Posteriormente las pastillas se trituraron y se realizó nuevamente el proceso de molienda con el mismo régimen. Luego a los polvos se le añadió alcohol de polivinil preparado al 10% a razón de una gota por gramo de material, para obtener una buena compactación de las pastillas en el proceso de prensado, criterio seguido en la literatura y utilizado en anteriores trabajos en el grupo. El prensado de los polvos en pastillas, para su posterior sinterización, se realizó a una presión de 1 T/cm², y la sinterización se realizó en todos los casos a 1300 °C durante dos horas a razón de 1 °C/min. Las dimensiones de las pastillas fueron de 11 mm de diámetro aproximadamente. Finalmente, para poder realizar las mediciones dieléctricas de las cerámicas, se depositaron contactos de plata en ambas caras, utilizando para ello pintura de plata y sometiendo luego a un tratamiento térmico de 600 °C durante 10 min.

Las permitividades y las pérdidas dieléctricas fueron medidas dinámicamente desde 77 hasta 500 K a razón de 1.5 K por minuto con un medidor de precisión LCR HP4284A en el rango de frecuencias de 100 Hz a 1 MHz. Las mediciones se llevaron a cabo durante el calentamiento en el vacío mediante un Criostato Janis VPF 700 acoplado a un controlador de temperatura Lakeshore 331.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Análisis Termoeléctrico. Estudio de las transiciones de fase. Los ferroeléctricos relajadores tales como Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN) y Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O₃ [8], muestran picos anchos para la permitividad donde la magnitud de la misma disminuye con el aumento de la frecuencia y el máximo se desplaza hacia temperaturas más altas [9]. No obstante este comportamiento relajador también se ha podido observar en sistemas como Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (BZT) [10] y Ba(Sn_xTi_{1-x})O₃ [11] donde la fase paraeléctrica está embebida en una matriz ferroeléctrica o viceversa.

En la Fig. 1 se muestran las curvas de ϵ vs T a 1 kHz del sistema Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O₃ (BZT005) modificado con La³⁺. El sistema Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O₃ puro presenta dos fases estructurales bien definidas dadas por el hombro izquierdo y el máximo de la curva de permitividad. Existen dos transiciones de fase bien definidas, una ferroeléctrica-ferroeléctrica (hombro) correspondiente a una transición estructural ortorrómbica-tetragonal y una ferroeléctrica-paraeléctrica (pico) perteneciente a una transición (tetragonal-cúbica). Ahora bien, al agregar un

1% de La³⁺ al sistema BZT005 se observa una sola transición correspondiente a una mezcla de fases, tendencia mantenida hasta llegar al 10 % del dopante donde vemos la aparición de dos máximos de permitividad. Uno representa la transición ferroeléctrica-ferroeléctrica, que suponemos corresponda a la transición ortorrómbica-tetragonal, y el otro máximo que se encuentra por encima de la temperatura de transición (385 K) puede corresponder a una transición estructural tetragonal-cúbica. Este fenómeno, nos obliga a plantearnos la necesidad de realizar un estudio detallado de Difracción de Rayos X con temperatura y de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), para corroborar dichos planteamientos.

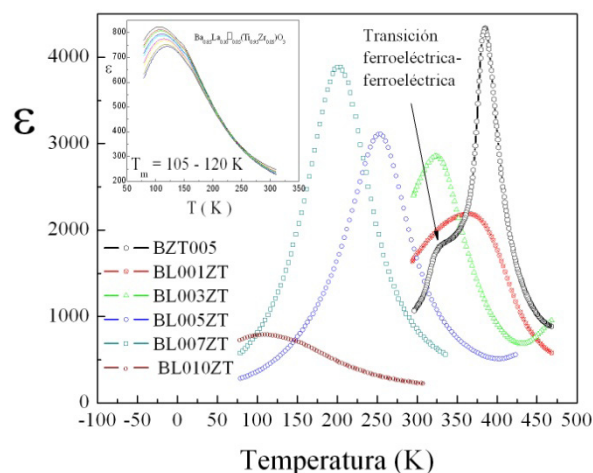


Figura 1. Gráficos de ϵ vs T a 1 kHz del sistema BZT005 modificado con La³⁺.

La Tabla (I) muestra los valores de permitividad dieléctrica máxima ϵ_{max} , temperatura a la cual se alcanza dicho máximo $T_{\epsilon_{max}}$, máximo de tangente de pérdidas dieléctricas $Tan(\delta)$ y temperatura para la que ocurre el mismo $T_{(Tan(\delta))}$ a la frecuencia de 1 KHz.

Tabla I				
Propiedades dieléctricas para el sistema Ba _{1-3x/2} La _x (Ti _{0.95} Zr _{0.05})O ₃ .				
Composición	ϵ_{max}	$T_{\epsilon_{max}}$ (K)	Tan (δ)	$T_{(Tan(\delta))}$ (K)
BZT005	4333	385.4	0.033	311.2
BL001ZT	2185	364.5	0.021	296.7
BL003ZT	2856	324.4	0.014	295.2
BL005ZT	3111	252.9	0.064	147.9
BL007ZT	3889	201.9	0.063	124.2
BL010ZT	806	107.7	0.013	149.3

Al analizar los gráficos de ϵ vs T en la Fig. 1 y los valores recogidos en la Tabla I, vemos que existe un corrimiento de la temperatura de transición hacia las bajas temperaturas con el aumento del contenido de La³⁺ en la muestra. La permitividad máxima ϵ_{max} va creciendo con el aumento del contenido de La³⁺ hasta un 7 %, valor a partir del cual decae abruptamente como se observa en el sistema BL010ZT donde este parámetro es mucho menor que en las muestras anteriores. Dicho

resultado nos puede estar indicando la presencia de un límite de solubilidad, hecho corroborado en trabajos recientes [3] donde la formación de la estructura perovskita sin impurezas para el sistema $(\text{Ba}_{1-y}\text{La}_{2y/3})\text{Zr}_{0.09}\text{Ti}_{0.91}\text{O}_3$ solo es posible para concentraciones de La por debajo del 10%. Si dichas impurezas fuesen fases no ferroeléctricas pudieran ser las causantes del decaimiento en los valores de la permitividad dieléctrica para el sistema BL010ZT.

La Fig. 2 (véase final) muestra las curvas de ϵ , $\tan(\delta)$ vs T vs f del BZT005. Como se puede apreciar en dicha figura, el sistema $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ no presenta relajación dieléctrica al no existir un corrimiento de $T_{\epsilon_{\max}}$ con respecto a la frecuencia. A pesar de que existe un desorden por la sustitución catiónica, este no es suficiente para romper el ordenamiento de largo alcance impuesto por el campo eléctrico [12]. Las regiones paraeléctricas que persisten a temperaturas menores que T_c (temperatura de Curie o de transición) producto del carácter complejo de la composición son inestables alcanzando rápidamente el estado ferroeléctrico. Este comportamiento ha sido reportado en la literatura para sistemas BZT con bajos porcentajes de circonio [13]. Se plantea que el Zr^{4+} en bajas concentraciones $x < 15\%$ no cambia el carácter ferroeléctrico normal del BaTiO_3 [14].

De la Fig. 3 a la 7 (véase final) se muestran las curvas de ϵ , $\tan(\delta)$ vs T vs f de sistema BZT modificado con La^{3+} .

En la Fig. 3 observamos que con el 1% de La^{3+} las curvas de ϵ vs T vs f se anchan lo cual nos indica que estamos en presencia de un comportamiento ferroeléctrico relajador [15]. En los ferroeléctricos normales la transición desde el estado ferroeléctrico hacia el paraeléctrico se caracteriza por presentar máximos de permitividad bien definidos con la temperatura, observándose un pico estrecho en dichas curvas (ver sistema BZT005 Fig. 1), no siendo así para los sistemas relajadores donde la temperatura para la cual se obtiene el máximo de permitividad dieléctrica real no se define claramente, mostrando picos anchos en este comportamiento, razón por la cual se les llamó en un inicio sistemas con transición de fase difusa (TFD) [16]. Este es un resultado interesante porque vemos que un bajo nivel de impurificación con La^{3+} es capaz de introducir un cambio tal en la estructura del $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ que se produce una dispersión con la frecuencia. Este fenómeno de relajación está asociado a la formación de nanorregiones polares con un momento dipolar distribuido aleatoriamente [17]. Por tanto podemos inferir que a medida que el La^{3+} se introduce en la estructura del BZT005 el mismo contribuye a la formación de nanorregiones polares. Además, existe una fusión de los máximos asociados a las transiciones de fase ortorrómbica-tetragonal y tetragonal-cúbica, con un corrimiento del pico hacia las altas temperaturas a medida que aumenta la frecuencia, comportamiento típico en los sistemas relajadores [4, 5, 18-24].

Ahora bien, las Fig. 4, 5, 6 y 7 muestran que con el incremento del contenido de La^{3+} existe una tendencia a la disminución en

el ancho de los picos de permitividad dieléctrica y un aumento del fenómeno de la relajación. La Tabla II expone los resultados obtenidos para las temperaturas pertenecientes a los máximos de permitividad a las frecuencias de 100 Hz y 1 MHz para todos los sistemas así como la diferencia entre las mismas.

Esto nos hace pensar que el aumento de La^{3+} favorece el carácter relajador del sistema, o sea se favorece formación de nanoregiones polares responsables de este fenómeno. Dicho resultado se encuentra en completa concordancia con la literatura donde se plantea que al impurificar sistemas cerámicos como el $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8-x/4}\text{O}_3$ donde (Ln = La, Sm, Eu, Dy, Y) pertenecientes a las tierras raras, estas pueden inducir la ocurrencia del comportamiento ferroeléctrico relajador [24].

Composición	$T_{\epsilon_{\max}}(K)$ 100 Hz	$T_{\epsilon_{\max}}(K)$ 1 MHz	$\Delta T(1 \text{ MHz}-100 \text{ Hz})$
BZT005	385.4	385.4	0
BL001ZT	364.5	369.3	5.2
BL003ZT	324.4	326.2	3.0
BL005ZT	252.9	257.0	4.5
BL007ZT	201.9	207.6	6.3
BL010ZT	107.7	120.4	15.2

También es conocido que cerámicas de $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ con $x > 20\%$ presentan este carácter relajador donde con el incremento de la frecuencia la permitividad dieléctrica ϵ disminuye y la temperatura (T_m) correspondiente al máximo de permitividad dieléctrica se desplaza hacia las altas temperaturas mientras que la temperatura de los máximos de pérdidas dieléctricas incrementa al igual que los picos de pérdidas aumentan con la frecuencia [17, 23, 24].

Como planteamos anteriormente de las Figs. 3 - 7 se puede observar una leve dispersión con la frecuencia, este efecto se hace más notable para el sistema BL010ZT asemejándose al comportamiento de un ferroeléctrico relajador típico [14]. No obstante, se ha podido ver que la incorporación de La^{3+} ha favorecido el aumento de los valores de permitividad dieléctrica hasta llegar al 10% de La^{3+} para el cual decae la permitividad. Esto nos hace pensar que el impurificante puede contribuir de manera constructiva al aumento en la permitividad hasta un determinado por ciento, mientras que por encima del mismo la incorporación es destructiva por lo que decaen dichos valores. Como señalamos anteriormente, el La^{3+} pudiera presentar un límite de solubilidad, hecho que imposibilitaría su total inclusión en la estructura para una concentración por encima del 10 %, pues pudieran formarse fases no ferroeléctricas que deprimieran la permitividad dieléctrica del material. Esta problemática es estudiada actualmente y en próximo trabajo serán presentados los resultados del análisis.

Los valores obtenidos para las pérdidas dieléctricas son bajos para todo el rango de composición estudiado. Esta característica es deseable en aplicaciones tales como el

desarrollo de capacitores o memorias (DRAM).

CONCLUSIONES

Se logró obtener por el método cerámico convencional muestras policristalinas del sistema $\text{Ba}_{1-3x/2} \text{La}_x \text{Ti}_{x/2} (\text{Zr}_{0,05} \text{Ti}_{0,95}) \text{O}_3$. La fusión de los máximos de permitividad para los sistemas modificados con lantano revela la posible existencia de una mezcla de fases. El Análisis Termoeléctrico como técnica de caracterización dieléctrica reveló la presencia de transiciones de fase estructurales y la tendencia hacia un comportamiento relajador inducido por la impurificación con La^{3+} . Se observó que el sistema BZT pudiera presentar un límite de solubilidad para la inclusión del La^{3+} al 10% en la estructura perovskita, hecho atribuible al decaimiento en las propiedades dieléctricas del sistema. Suponemos que hasta el 7% en concentración, el La se incluya en la estructura del BZT contribuyendo de manera constructiva al aumento de la permitividad dieléctrica del sistema. Una vez superado este límite y alcanzado el 10 %, el La pudiera segregarse como una fase no ferroeléctrica que deprime la permitividad dieléctrica del material, de aquí que disminuyan sus valores. En próximo trabajo expondremos los resultados del análisis por DRX de los sistemas estudiados.

El uso de modificantes como las tierras raras permite obtener valores de permitividad dieléctrica cercanos a los del sistema puro, pudiendo emplear dichos compuestos para desarrollar capacitores cerámicos de altas prestaciones y dispositivos de almacenamientos de datos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración del Dr. Harvey Amorín por el apoyo brindado para la realización de las mediciones termoeléctricas.

-
- [1] Zhi Yu Ruyan Guo, and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **88**, 1 (2000).
[2] Chou et al., *J. Appl. Phys.* **102**, 084106 (2007).
[3] C. Ostos et al., *Solid State Sciences* **11**, 1016 (2009).

- [4] X.G. Tang et al., *Solid State Communications* **136**, 89 (2005).
[5] Q. X. Liu X.G.Tang, Y.P. Jiang, et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 114105 (2006).
[6] G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 797 (1999).
[7] T. Takenaka, H. Nagata, *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 2693 (2005).
[8] Shanming Ke, Huiqing Fan, Haitao Huang, Helen L. W. Chan, and Shuhui Yu, *J. Appl. Phys.* **104**, 034108 (2008).
[9] Ph. Sciau, G. Calvarin, J. Ravez, *Solid State Commun.* **113**, 7782 (2000).
[10] Z. Yu, A. Chen, R. Guo, and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **92**, 2655 (2002).
[11] V. V. Shvartsman, W. Kleemann, J. Dec, Z. K. Xu, and S. G. Ku, *J. Appl. Phys.* **99**, 124111 (2006).
[12] L. A. Correo, "Síntesis y caracterización de la cerámica ferroeléctrica PST50/50 dopada con La y Nd", Tesis de Maestría, Guadalajara, México, (2007).
[13] Z. Yu, C. A. R. G and S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **92**, 3 (2002).
[14] A. Simon, J. Ravez and M. Maglione, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 963 (2004).
[15] V. Bovtun, J. Petzelt, V. Porokhonskyy, S. Kamba and Y. Yakimenko, *Journal of the European Ceramic Society* **21** 1307 (2001).
[16] O. García Zaldívar, "Estudio de las propiedades relajadoras de sistemas PLZT", Tesis para optar por el grado de Doctor en Ciencias Físicas, Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE-UH), La Habana, Cuba, 2012.
[17] A. S. Bhalla, A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, *Journal of Materials Science* **41**, 8796 (2006).
[18] X. L. Dong R. H. Liang, Y. Chen, et al., *Ceram. Int.* **33**, 957 (2007).
[19] L. N. Gao J. W. Zhai, X. Yao, et al., *Mater. Lett.* **62**, 3198 (2008).
[20] B. Jaffe W. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic, London, 1971).
[21] A. Simon et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 963 (2004).
[22] T. Maiti, R. Guo, and A. S. Bhalla, *J. Appl. Phys.* **100**, 114109, (2006).
[23] X. Chou, J. Zhai and Xi Yao, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 27992801 (2007).
[24] A. Quintana, "Influencias de la adición de Mg^{2+} en las propiedades ferroeléctricas del sistema BZT", Tesis de Maestría, Ciudad de La Habana, Cuba, (2009).

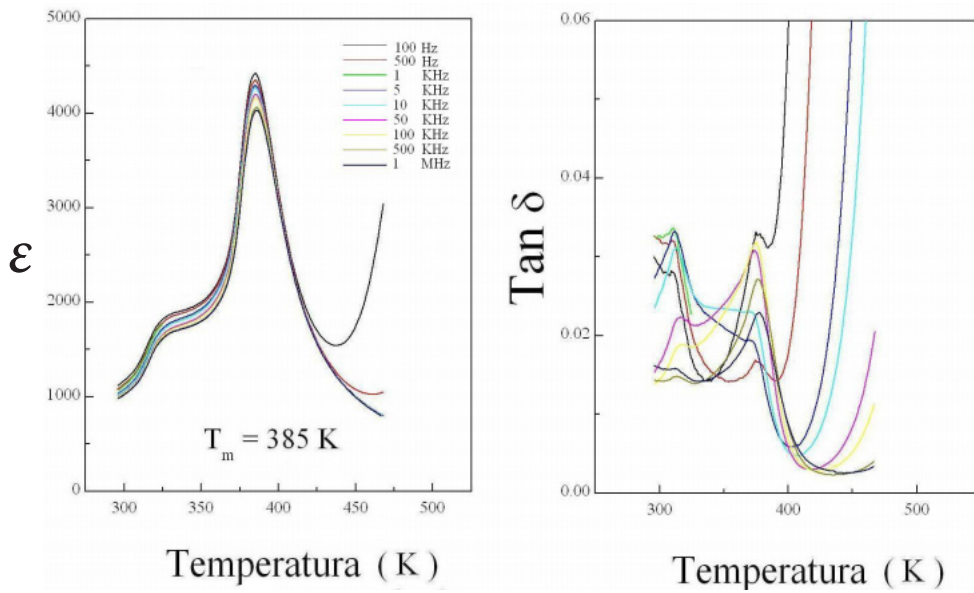
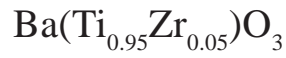


Figura 2. Gráfico de ϵ y $\text{Tan } (\delta)$ vs T para el sistema BZT005. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.

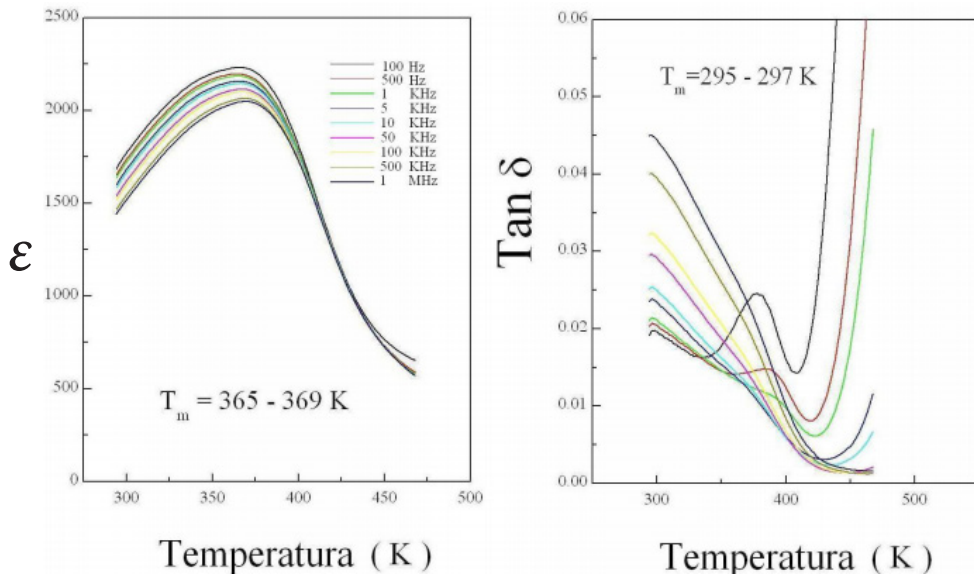
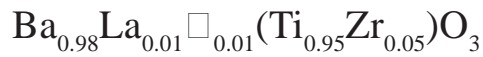


Figura 3. Gráfico de ϵ y $\text{Tan } (\delta)$ vs T para el sistema BL001ZT. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.

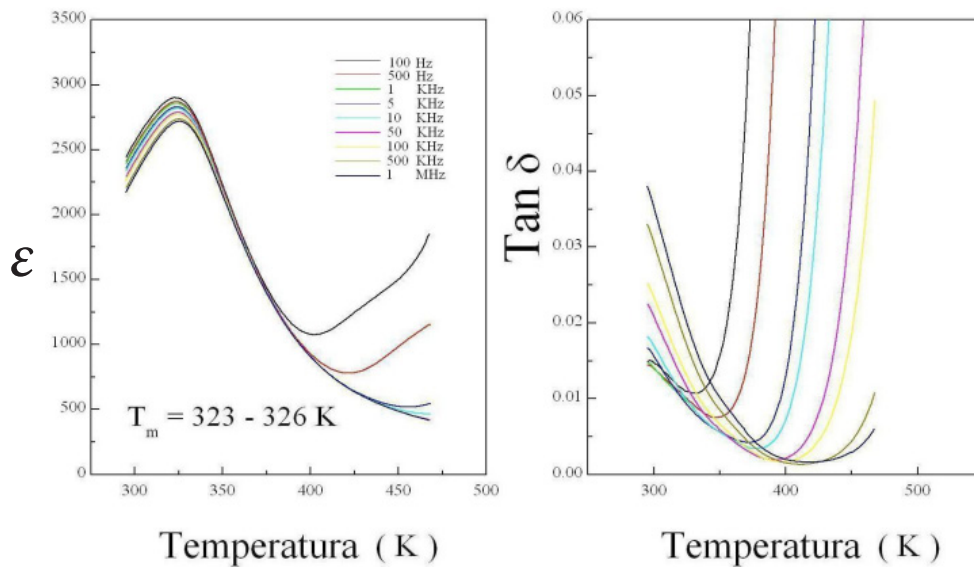
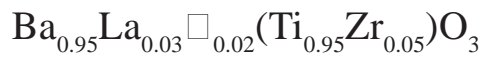


Figura 4. Gráfico de ϵ y $\text{Tan } (\delta)$ vs T para el sistema BL003ZT. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.

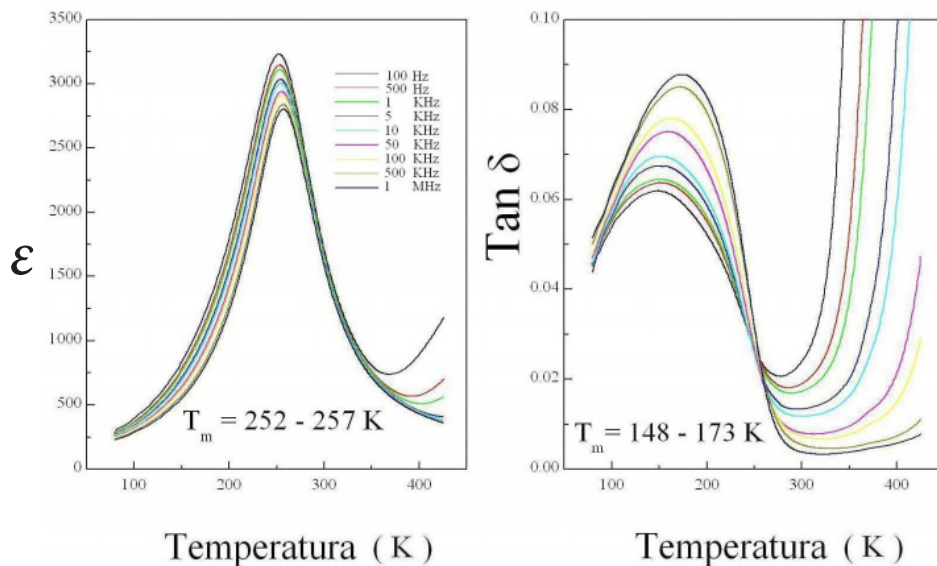
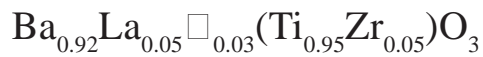


Figura 5. Gráfico de ϵ y $\text{Tan } (\delta)$ vs T para el sistema BL003ZT. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.

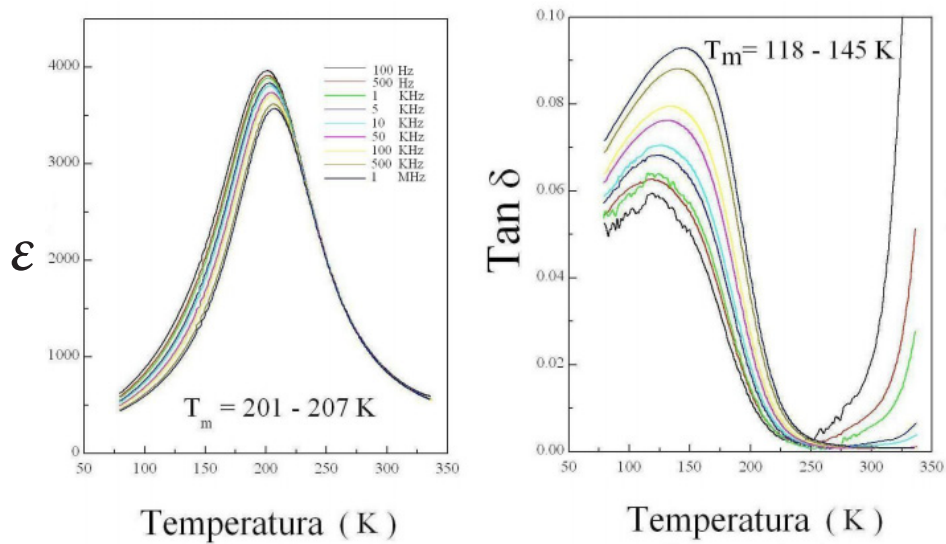
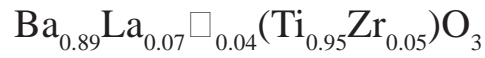


Figura 6. Gráfico de ϵ y $\text{Tan } (\delta)$ vs T para el sistema BL007ZT. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.

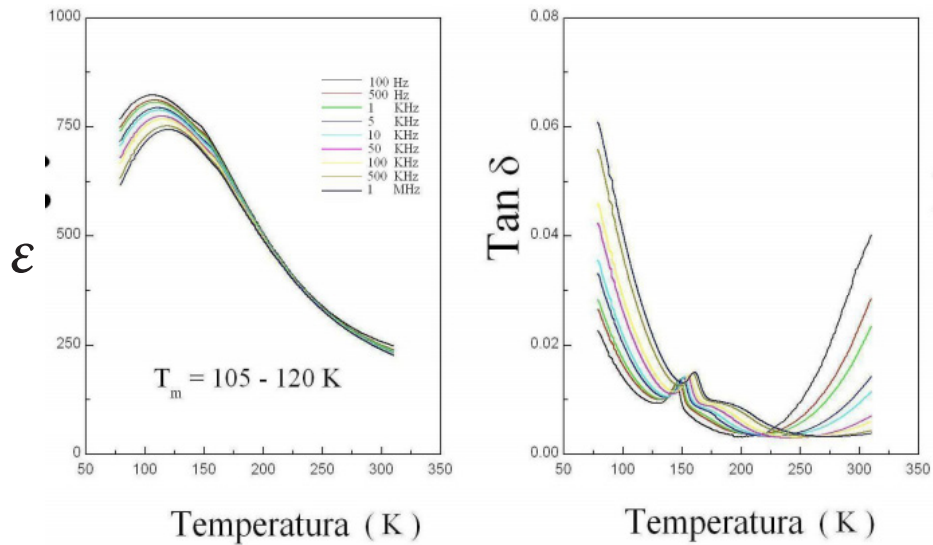
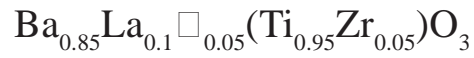


Figura 7. Gráfico de ϵ y $\text{Tan } (\delta)$ vs T para el sistema BL010ZT. Las frecuencias de mediciones fueron en todos los casos 0.1 kHz, 0.5 kHz, 1 kHz, 5 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 500 kHz y 1 MHz.