CARACTERIZACION DE MATERIALES POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

Raúl Valenzuela, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

RESUMEN

La Espectroscopia de Impedancias permite la resolución (separación) de las diferentes contribuciones a la impedancia total de un material. Esta resolución está basada en el hecho de que la constante de tiempo para cada proceso es diferente. En algunos casos, sin embargo, parece que no existe una sola constante de tiempo para un proceso determinado, sino que debido a cuestiones estructurales, se presenta una distribución de constantes de tiempo.En este trabajo, se presentan diagramas de Cole-Cole de ferritas de Ni-Zn policristalinas, en las que, mediante diversas condiciones de sinterización, se han obtenido diferentes tamaños de grano, y diferentes distribuciones en dicho tamaño. Se observa que los semicírculos asociados con los granos ("bulk") y con las fronteras de grano se pueden resolver sólo en los casos en que la distribución de tamaños es estrecha. Se presenta así mismo, una revisión de la extensión de la Espectroscopia de Impedancias a los materiales ferromagnéticos. En este caso, se obtiene la resolución de los procesos de magnetización asociados con las paredes ferromagnéticas, así como el asociado con la precesión de espines (resonancia ferromagnética).

ABSTRACT

Impedance Spectroscopy allows the resolution (separation) of the different contributions to the total impedance of a material. Such a resolution is based on the differences in the time-constant for each polarization process. In some cases, however, it appears that, due to microstructural reasons, there is not a single time-constant, but a distribution of time-constants. In this paper, we present Cole-Cole plots of polycrystalline Ni-Zn ferrites with different grain sizes and different grain size distributions, obtained by means of diverse sintering conditions. The direct resolution of semicircles associated with grains from those associated with grain boundaries is only possible for tight grain size distributions. We present also a review on the extension of impedance spectroscopy to the case of ferromagnetic materials. It is shown that the magnetization processes associated with domain walls and with spin resonance can be resolved.

INTRODUCCION

La Espectroscopia de Impedancias (EI) [1] está basada en la posibilidad de separar las diferentes contribuciones a la respuesta de impedancia de un material, mediante la medición de dicha respuesta en un intervalo amplio de frecuencias. A muy bajas frecuencias, en las que todos los procesos de polarización contribuyen a la impedancia, el valor total de ésta corresponde a la suma de todos los procesos.

A medida que la frecuencia de excitación aumenta, los procesos de polarización más lentos (con una constante de tiempo τ más grande) dejan de ser capaces de seguir al campo, y por tanto, dejan de contribuir al valor total de la impedancia. A altas frecuencias, sólo los procesos con una dinámica muy rápida subsisten. Cuando un proceso deja de seguir al campo, se dice que ocurre una dispersión, y además de tener una frecuencia característica, puede ocurrir también que tenga un carácter bien definido. En muchos casos, el carácter de la dispersión puede ser de gran ayuda para el estudio del proceso de polarización que se investiga.

Los dos procesos de dispersión más simples son la relajación y la resonancia. Como en muchos otros aspectos de la EI, es muy útil recurrir a la representación de los fenómenos por medio de circuitos equivalentes, para obtener una visión clara. Una relajación se obtiene por medio de un circuito equivalente RC paralelo. La frecuencia de relajación corresponde a la condición de igualdad de impedancia en ambos brazos del circuito, es decir,

$$R = 1/\omega_x C \qquad (1)$$

en donde R y C son los componentes del circuito equivalente y ω_x es la frecuencia angular ($\omega_x = 2\pi f_x$).

En una gráfica de la parte real de la impedancia, la dispersión se presenta como una disminución paulatina de Z_r; la frecuencia de relajación corresponde al punto en el que la impedancia tiene como valor $Z_{r0}/2$, en donde Z_{r0} es el valor de Z_r a bajas frecuencias. En las gráficas de la parte imaginaria de la impedancia como función de la frecuencia, la relajación aparece como un máximo, centrado en ω_x. Así, se obtiene un semicírculo en el plano complejo o gráficas Cole-Cole.

Para la dispersión de tipo resonante, es necesario un circuito equivalente RLC. La frecuencia de resonancia ω_s se expresa como:

$$\omega_s = (1/LC)^{1/2} \qquad (2)$$

En una gráfica de la parte real de la impedancia en función de la frecuencia, se observa un aumento importante de Z_r al aproximarse a la frecuencia de resonancia, seguida de un descenso vertical que cruza el eje de las frecuencias, y un regreso asintótico hacia este mismo eje. La frecuencia de resonancia corresponde al punto $Z_r = 0$. La impedancia imaginaria pasa por un máximo estrecho para ω_s. En el plano complejo, se observa un círculo completo.

TECNICAS EXPERIMENTALES

Los resultados de propiedades eléctricas se obtuvieron con ferritas $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ (x = 0.50) preparadas inicialmente por coprecipitación, a partir de una solución acuosa de los cloruros [2]. Con objeto de obtener diversas microestructuras, se sometieron a diferentes tratamientos térmicos. La distribución en los tamaños de grano se determinó por medio de microfotografías de microscopia de barrido (Stereoscan 440 Jeol) y el programa Image Pro-Plus® image Analyzer. A las muestras en forma de pastillas, se les colocaron electrodos de oro.

Los resultados de propiedades magnéticas se obtuvieron con muestras de hilos amorfos de 125 μm de diámetro y composición $Co_{68.15}Fe_{4.35}B_{15}Si_{12.5}$, obtenidos por enfriamiento ultrarápido sobre agua [3]. Se utilizó la técnica de magnetoimpedancia gigante, en la que la corriente AC se hace circular por el material, y la impedancia de origen magnético resulta del acoplamiento entre los dominios magnéticos y el campo AC generado por la corriente.

Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente con un sistema que tiene como pieza principal el analizador de impedancias HP4192A, en el intervalo de frecuencias 5 Hz - 13 MHz, controlado por una PC [4].

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

Las muestras de ferrita se comportaron como semiconductores; gracias a que la resistencia eléctrica de las fronteras de grano fue superior a la que puede asociarse a los granos, fue posible obtener resultados que pueden aproximarse a un circuito equivalente formado por dos arreglos RC paralelos, conectados entre sí en serie. Para el tratamiento térmico más corto (1000 °C durante 12 h), se observa en la Figura 1 una resolución clara de los semicírculos asociados con los granos (semicírculos pequeños cerca del origen) por una parte, y con las fronteras de grano (semicírculo grande), por la otra. En la misma figura se presenta el diagrama de frecuencia de tamaños de grano indicando una distribución de dimensiones de grano muy estrecha.

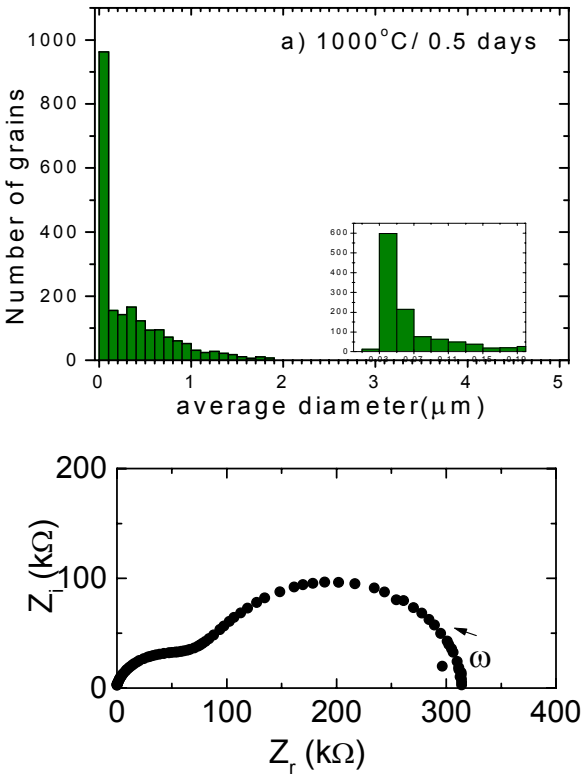


Figura 1. Distribución de tamaño de grano para un tratamiento térmico de 1000 °C durante 12 h. En el interior, una gráfica expandida. Diagrama Cole-Cole correspondiente.

Después de un nuevo tratamiento térmico (1100 °C durante 8 días), no solamente cambia el tamaño de los granos, sino también su distribución, como aparece en la Figura 2. El diagrama Cole-Cole aparece ahora sin resolución entre los semicírculos. Los valores absolutos de las impedancias han cambiado significativamente, ya que la impedancia real total ha pasado de ~310 kΩ a ~1.6 kΩ. Esto último puede entenderse cualitativamente sobre la base del cambio en trayectoria libre media de los portadores (electrones), λ, ya que para un tamaño de grano muy pequeño, λ es del orden del tamaño de grano, mientras que para granos más grandes, λ puede aumentar considerablemente.

El cambio observado en la forma de los semicírculos, por otra parte, podría explicarse sobre la base de las variaciones en las constantes de tiempo entre los granos y las fronteras de grano. Suponemos que la constante de tiempo (a través de las R y C equivalentes) depende no solamente de las dimensiones, sino también de la distribución de tamaños de grano. Cuando la distribución es muy ancha, puede llegar a darse un traslape entre las contribuciones (granos, y fronteras de grano), de tal modo que no se observe una resolución entre ambos semicírculos.

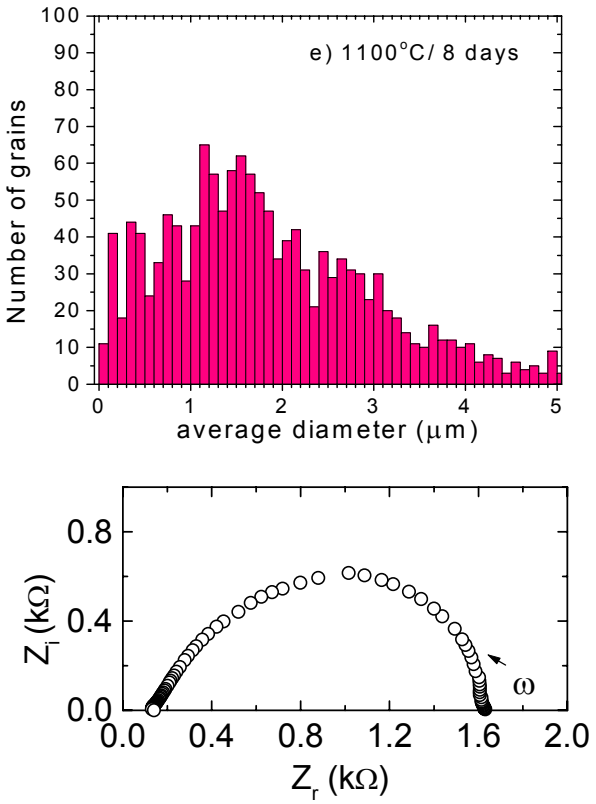


Figura 2. Distribución de tamaño de grano para un tratamiento térmico de 1100°C durante 8 días. En el interior, una gráfica expandida. Diagrama Cole-Cole correspondiente.

La EI puede extenderse al caso de los materiales ferromagnéticos [5,6]. De manera muy similar a los ferroeléctricos poseen una polarización (magnetización) espontánea, presentan dominios y paredes ferromagnéticos, una temperatura de Curie, etc. Desde luego, en vez de electrodos por medio de los cuales se produce un campo eléctrico de excitación, deben usarse embobinados a fin de producir y aplicar un campo magnético sobre la muestra. Otra diferencia importante es que se trata ahora de un circuito de corriente, y no de voltaje, como en el caso anterior. Esto nos indica que, en vez de estudiar la impedancia, resulta mucho más conveniente modificar los datos de impedancia al formalismo complejo de la inductancia, mediante la simple relación,

$$L = Z\,(j/\omega) \qquad (3)$$

en donde L y Z son los formalismos complejos de la impedancia y la inductancia, respectivamente, y j es la base de los números imaginarios. Una gran ventaja es que la permeabilidad magnética compleja puede obtenerse directamente de la inductancia, mediante el factor geométrico correspondiente.

Una aplicación interesante de la EI en materiales ferromagnéticos puede tomarse de la llamada magnetoimpedancia gigante (GMI) [7,8], en la que se hace pasar una pequeña corriente alterna (amplitud $\leq$ 10 mA RMS) por el material ferromagnético mismo. Su respuesta de impedancia depende sensiblemente de la presencia (o ausencia) de un campo magnético DC.

Por su geometría y estructura de dominios, los hilos amorfos ferromagnéticos de composición $Co_{68.15}Fe_{4.35}B_{15}Si_{12.5}$ presentan la GMI más sensible. En la Figura 3 se presentan resultados de estos materiales en el intervalo 100 Hz–6 GHz. Los resultados en el intervalo 10 MHz–6 GHz fueron obtenidos por el grupo del Prof. A. Yelon de la Escuela Politécnica de Montreal [9]. Para comprender estos resultados es conveniente recordar que los materiales ferromagnéticos poseen una magnetización espontánea, y que para disminuir su energía magnetostática tienden a formar dominios separados por paredes, los cuales están orientados en todas las direcciones. Con ello, cumplen con la condición de magnetización espontánea a nivel microscópico (dominios), y nula magnetización exterior a la escala de la muestra.

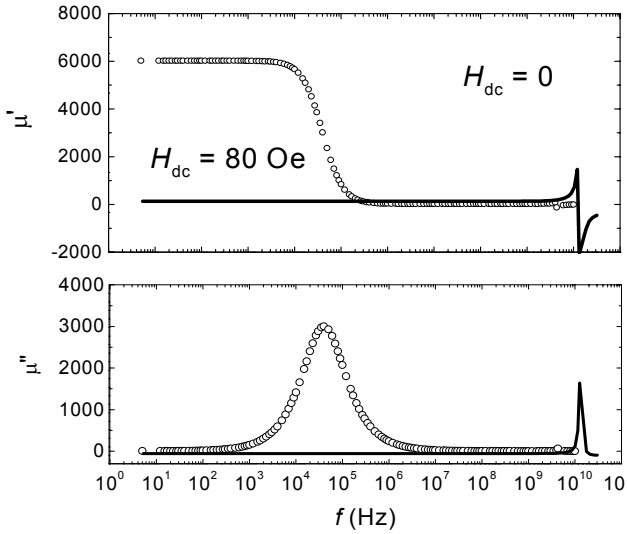


Figura 3. Gráficas espectroscópicas de la permeabilidad real e imaginaria para campo magnético nulo (círculos), y para campo magnético de saturación (línea continua).

Para un material ferromagnético, los posibles procesos de magnetización son los asociados con las paredes magnéticas, así como los que dependen de la precesión de los espines. Es de esperarse que el primero de los procesos sea más lento, y por tanto, presente la dispersión a la menor frecuencia, ya que el movimiento de paredes es un fenómeno que depende de un gran número de espines acoplados (el espesor típico de una pared es de 50-300 distancias interatómicas). La precesión de espines, por su parte, se presenta en la mayor parte de los materiales ferromagnéticos estudiados en el intevalo de los GHz, y tiene un carácter de resonancia.

Examinando la Figura 3 puede deducirse que el elevado valor de la permeabilidad real (gráfica superior) a campo cero (círculos) se debe al proceso de movimiento de paredes. Este proceso presenta una dispersión de tipo relajación a aproximadamente 50 kHz, frecuencia a la cual la parte real pasa por la mitad de su valor de bajas frecuencias, y la parte imaginaria pasa por un máximo. El proceso de resonancia de espines a alta frecuencia es prácticamente imperceptible.

Cuando se aplica un campo de saturación, desaparecen todos los dominios y paredes magnéticos, y todos los espines de la muestra se ordenan en la dirección paralela al intenso campo aplicado. En estas condiciones, el único proceso de magnetización activo es el de resonancia de espines, que además, se presenta amplificado con respecto a la situación de campo nulo. Cuando el material está saturado, la resonancia de espines adquiere un carácter más colectivo, y esto se refleja en un aumento de los efectos observables.

CONCLUSIONES

Existe un gran número de parámetros estructurales que afectan el valor absoluto de las componentes real e imaginaria de la permeabilidad, así como las dispersiones, tales como la composición, la temperatura, el estado de esfuerzos de tensión y/o torsión, etc. Es decir, una vez determinados los efectos, es posible utilizar estas mediciones para conocer el estado de una muestra en particular. La EI se convierte así en un instrumento de caracterización potente, simple y no destructivo.

REFERENCIAS

[1] ROSS MCDONALD, J (1987): **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems** (Wiley & Sons).

[2] GUTIERREZ-AMADOR, P. (2001): **Propiedades Eléctricas y Magnéticas de Fronteras de Grano en Ferritas**, Tesis de doctorado en Química Inorgánica, UNAM, México.

[3] WASEDA, Y.; S. UENO; M. HAGIWARA and K.T. AUSTEN (1990): **Prog. Mater. Sci**. 34, 149.

[4] VALENZUELA, R.; M. KNOBEL; M. VAZQUEZ and A. HERNANDO (1994): **J. Appl. Phys**. 78, 5189.

[5] _____ (1995): **J. Phys. D: Appl. Phys**., 28, 2404.

[6] VALENZUELA, R. (2001): **Physica B** 299, 280.

[7] BEACH, R.S. and A. BERKOWITZ (1994): **Appl. Phys. Lett**. 64, 3652.

[8] PANINA, L.V.; K. MOHRI; K. BUSHIDA and M. NODA (1994): **Appl. Phys. Lett**. 65, 1198.

[9] CIUREANU, P. **et al**., (2000): **Proceedings of the 1999 Asia-Pacific Microwave Conference**, 3, 876.

PHYSICAL PROPERTIES OF SOME FERROIC $Me_3B_7O_{13}X$ BORACITES

A.G. Castellanos-Guzmán*, Laboratorio de Investigación en Materiales. DIP-Cucei, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco, México
E. Muñoz Sandoval y R. Escudero, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

ABSTRACT
In this work a short overview is presented on various physical properties of ferroic boracites. Precise measurements of low and high applied field magnetization of single crystals of ferroic $Mn_3B_7O_{13}Br$ boracite by SQUID magnetometer are reported. We found that at low temperatures (Tc < 15 K) the magnetic susceptibility is strongly dependent on the mode we cool the crystals. According to the Curie law the susceptibility of this compound is strongly antiferromagnetic, however, at about 15 K $Mn_3B_7O_{13}Br$ boracite shows an increase in the dc-susceptibility which seems to be a ferromagnetic-like transition.

Key words: Boracite crystals, ferroelectric, magnetically ordered materials, phase transitions, spontaneous magnetization, weak ferromagnetism, antiferromagnetism.

RESUMEN
Se describen brevemente varias propiedades físicas de las boracitas ferroicas y se reportan mediciones precisas de la magnetización a campos bajo y alto de monocristales de la boracita $Mn_3B_7O_{13}Br$ por medio de SQUID. Encontramos que a bajas temperaturas (T_c < 15 K) la susceptibilidad magnética de estos cristales depende fuertemente del modo en que se enfrían. De acuerdo a la ley de Curie, este compuesto es fuertemente antiferromagnético, sin embargo a 15 K $Mn_3B_7O_{13}Br$ muestra un incremento en la susceptibilidad que semeja una transición ferromagnética débil.

PACS: 67.57, Lm; 75.10, Cx; 75.40, Gb.

1. INTRODUCTION

The crystalline family known as *halogen boracites*; with more than 25 isomorphous compounds all with general formula $Me_3B_7O_{13}X$, where Me is one of the divalent metals Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn or Cd and X is usually Cl, Br and I, is a very interesting one due to its unusual ferroelectric, ferroelastic, electro-optical and magnetoelectric properties[1]. Boracites have been intensively studied since Ascher **et al**. [2] gave indisputable demonstration of Ferroelectricity in $Ni_3B_7O_{13}Cl$. All halogen boracites have a piezo-electric high temperature phase of cubic prototype symmetry (space group F43c) and most display a phase transformation from the cubic phase to a *pyroelectric, fully ferroelastic/fully ferroelectric* ortho-rhombic phase (space group $Pca2_1$). Additional phase transitions have been reported for five compositions to point groups m and 3m[1]. The transition temperatures from a piezoelectric to a pyroelectric phase (T_c), vary amply from 60 K to 800 K depending on composition but follows the order Cl > Br > I.

The interplay of ferroelectricity and magnetism in materials has been an interesting topic since the first report by Smolensky and Joffe on the synthesis of antiferromagnetic-ferroelectric perovskites [3]. The discovery of both ferroelectricity and weak ferro-magnetism in $Ni_3B_7O_{13}I$ boracite [4-5] attracted the attention of researchers on this large family of compounds, and since the first report of Ascher **et al**. [4] on magnetic susceptibility measurements of several boracites, the magnetic order has been confirmed in more than fourteen compositions of this interesting family and at least four different types of transitions from paramagnetic to ferro or antiferro-magnetic phases have been reported [5]. However, to our knowledgement very few attemps have been made to look for magnetic phase transitions in compositions with Mn as paramagnetic ion.

Manganese bromine boracite, $Mn_3B_7O_{13}Br$ (hereafter abbreviated as Mn-Br) undergoes a first order phase transition at about 538 K from a paraelectric cubic phase (space group F43c) to an orthorhombic fully ferroelectric/fully ferroelastic phase (space group $Pca2_1$) which currently is associated with a doubling of the primitive cell and a threefold splitting of the Mn positions. The crystal structure of both phases have recently been determined by Crottaz **et al**. [6], and by Kubel **et al**. [7]. We have made careful measurements of the

*Email:gcastel@cucea.udg.mx

spontaneous magnetization of Mn-Br single crystals as a function of temperature and applied magnetic field. Measurements of magnetic susceptibility versus temperature, and as a function of the applied field are also reported.

2. EXPERIMENTAL

Single crystals of Mn-Br were grown by the three-crucibles method of Schmid[8] that yielded crystals with masses up to 50 mg in weight and dimensions up to 4x3x1 mm^3. For the synthesis work, the reactants are placed in three fused silica crucibles spatially separated by quartz rods (3 mm in diameter). The three crucibles contain boron oxide, metal oxide and metal bromide respectively. The crucibles are then inserted into a quartz ampoule which is sealed under a vacuum of approximately 0.02 mbar. Chemical transport reactions were carried out by heating the ampoule at about 900 Celsius in a vertical furnace resistance-heated, over a period of 72 hours and then cooling the ampoule freely down to room temperature. Two crystals, cut from as-grown crystals parallel to$(100)_{cub.}$ and $(101)_{cub.}$ facets and masses of 42.7 mg. and 10.2 mg. respectively were selected for this study. Temperature and field-dependent magnetization data were measured using a Quantum Design Superconducting Interference Device magnetometer (MPMS-SQUID). Because the Mn-Br samples had well developed facets we could easily align them in the MPMS with different orientations. Zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) scans were used for magnetization measurements from 2 K to 300 K and from 300 K down to 2 K respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows results of all our initial measurements of the magnetization as a function of temperature in two Mn-Br single crystals under an applied field of 100 G, in a ZFC and FC sequences.

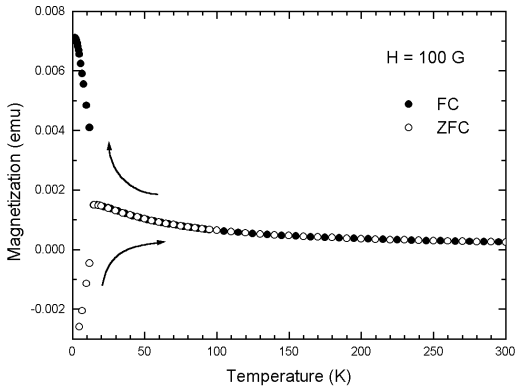


Figure 1. Temperature dependence of magnetization in Mn-Br single crystals.

A negative value of magnetization was found after ZFC measurements which was suspicious to us. Previous magnetic measurements made also by means of a SQUID magnetometer on Mn-I single crystals[9] reported that *for ZFC scans the magnetization adopted a preferred direction opposite to that enforced by FC scans*.

In order to clarify this behaviour we made careful measurements of magnetization at low applied magnetic fields on Mn-Br crystals. The results of this study showed that Mn-Br boracite is rather sensitive to remanent fields present in SQUIDs, which has an opposite direction to the magnetization and thus the latter increases in the direction of the field. The residual magnetic fields present in the MPMS system are one of the most common problems found in low field SQUID measurements. These fields can lead to spurious results such as, for example, a negative value of magnetization which is absolutely false. In order to test if this was the case for Mn-Br, as well as to eliminate the remanent fields from our measurements, we performed a fluxgate operation on the MPMS and magnetization measurements, on the same samples of Mn-Br as in Figure 1, were repeated. Results of these measurements at zero applied magnetic field and at different cooling rates are shown in Figure 2.

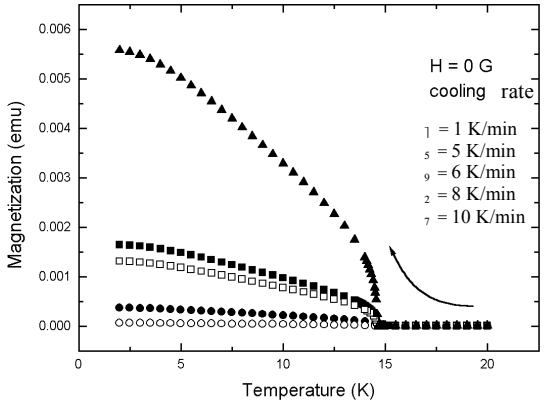


Figure 2. SQUID measurements of magnetization in Mn-Br with different cooling rates.

Figure 2 shows the thermal behaviour of magnetization (zero applied magnetic field) at different cooling rates in Mn-Br in the temperature region between 20 and 2 K, after having applied a fluxgate operation to the measuring system. These results confirm that the remanent fields in the SQUID caused a negative value of magnetization. It is also seen in this figure that the magnitude of magnetization in Mn-Br depends on the cooling rate. We believe that by cooling the Mn-Br crystals below the transition temperature (T_c = 14.5 K in Mn-Br) without an applied field its magnetic properties are determined in a metastable zone whose order

parameter depends on the cooling rate. It also could be that the exchange interactions between the Mn atoms are very sensitive to the way the sample is cooled. Such an explanation seems to be supported by the results of three different ZFC susceptibility measurements made on the same Mn-Br sample (Figure 3) at three different cooling rates. Previous to the ZFC sequence a magnetic field of 100 G was applied to the samples. In figure 3, three different types of behaviour are observed. In order to interpret the magnetic behaviour of Mn-Br it is necessary to recall that previous studies on boracites [4-5,9-10] have shown that among the three metal sites the Mn ions can form only two types of magnetic moments: One in mutually perpendicular Mn(2)-X-Mn(3) chains in the (001)-orthorhombic plane and another in the Mn(1)-X-Mn(1) chains along the [001] orthorhombic direction. and the magnitude of the magnetic effective moments is 3.8(2)μ_B /atom and 5.4 (2)μ_B/atom respectively [9].

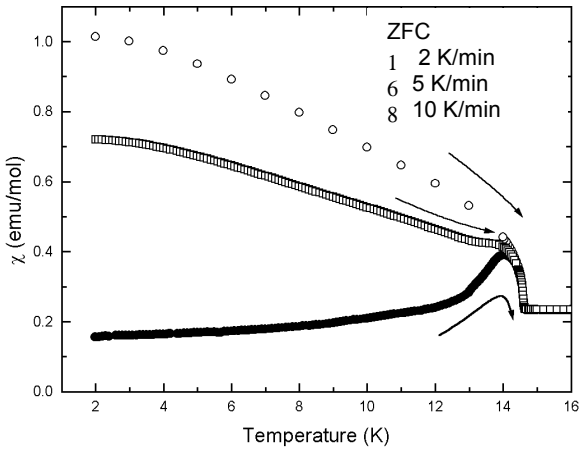


Figure 3. ZFC susceptibility measurements on Mn-Br boracite.

In Mn-Br, we believe that the interaction between Mn(i) and Mn(i) (i = 1, 2 or 3) is strongly antiferromagnetic. The Mn(2) and Mn(3) atoms feel a ferromagnetic interaction when they are near-neighbors and an antiferromagnetic one if they are next-near neighbors in the plane ab. The situation is different with Mn(1) and Mn(2) or Mn(3) atoms, since in this case there should be an antiferromagnetic interaction, situation which is frustrated. In Mn-I boracite, Crottaz et. al.[9] found that Mn(1) is canted by 12.0(3)º from the a axis in the (101) orthorhombic plane, so these authors deduced that such an arrangement is related to the two-steps onset of magnetic order at higher temperatures due to the frustration of the antiferromagnetic interactions between metal (2) and metal (3). In Mn-Br we think that a strong frustration produces a great instability below T_c and the direction of Mn(1) is really determined by the way the sample is cooled (rate of cooling). It is also clear that if a very small magnetic field is applied to the sample, the antiferromagnetic order is also affected by this frustration. It is also factible that when the sample is cooled from a temperature above the critical temperature, the position of the magnetic moments of some Mn(1) atoms is just frozen-in at the transition temperature and the other Mn atoms determine the ferromagnetic signal. If the cooling process is very fast all the magnetic moments on Mn(1) atoms are frozen and thus no ferromagnetic signal is obtained. Finally, if the rate of cooling is small some of the Mn(1) atoms order antiferromagnetically and some others do not manifest an antiferromagnetic alignment and thus a ferromagnetic signal is produced. This is a plausible explanation of the observed behaviour in Mn-Br under ZFC measurements.

The temperature dependence of the magnetic susceptibility of Mn-Br under different small magnetic fields is shown in Figure 4. Before measurements, the sample was cooled from 300 K down to 2 K with a cooling rate of 10 K/min. Under a field of 20 G an increase of the magnetic susceptibility is observed with a broad maximum at the transition temperature (T_c = 14.6 K) and it decreases after the transition. However, under a field of 2 G the magnitude of the magnetic susceptibility is much higher than in the former case, it decreases smoothly to a minimum at the vicinity of the transition, reaching a maximum at T_c, a temperature at which falls down abruptly.

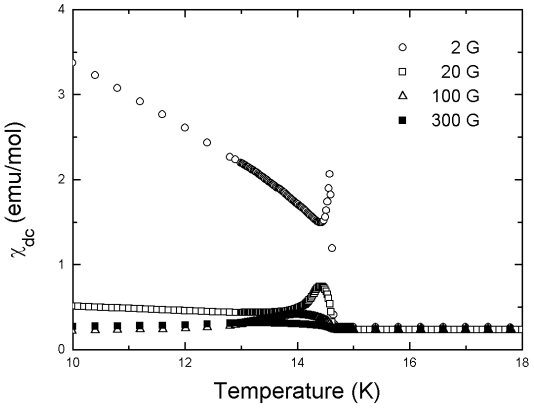


Figure 4. χ magnetic susceptibility versus temperature in Mn-Br.

The influence of the applied magnetic field on the susceptibility is dramatically shown in Figure 5. Figure 5a shows the ac-susceptibility for FC measurements whilst Figure 5b corresponds to ZFC measurements. By increasing the field the magnitude of the magnetic susceptibility in Mn-Br decreases below the transition temperature in both types of scan. However with fields higher than 0.5 T this effect disappears and the magnitude of the magnetic susceptibility is lower than in the previous cases, with a smooth kink at the transition temperature. There is a small influence of high applied magnetic fields on both types of scan as it should be expected for an antiferromagnetic system,

and there is hardly a difference between the two types of measurements. However, at low fields a great difference is observed between them. The shape of the susceptibility curve for magnetic fields higher than 0.5 T is typical of antiferromagnetics. We believe that there must be a kind of critical magnetic field at which Mn-Br experiences a transition from a weak ferromagnetism to a conventional antiferromagnetic ordering. However, we could not find such a value in our experiments on Mn-Br boracite.

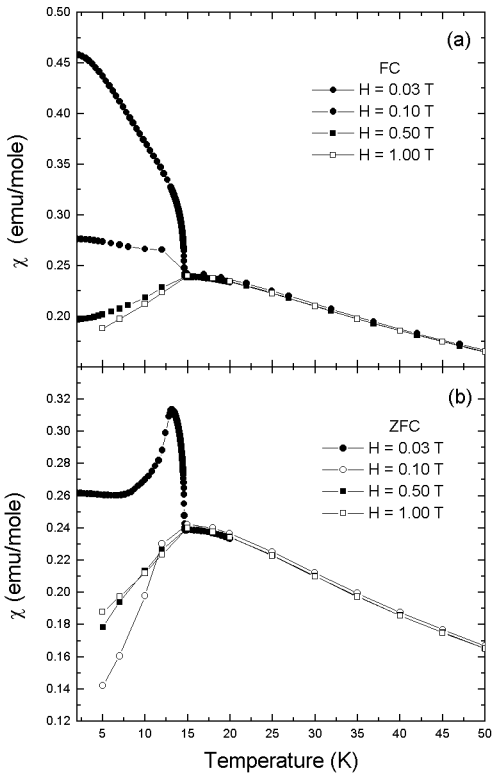


Figure 5. Magnetic susceptibility in Mn-Br under different applied magnetic fields.

As for most boracites Mn-Br follows a Curie-Weiss law (θ = -28.31 K) indicating antiferromagnetic interactions between the paramagnetic ions. The magnitude of the effective magnetic moment for Mn-Br ($\mu_{eff} = 5.919\mu_B$) obtained from the straight part of the Curie-Weiss region is very near to the values calculated from the magnitude of the spins and to that obtained from experimental data on powdered samples of the same composition[10].

Figure 6 shows the behaviour of the derivative of the susceptibility with respect to temperature under applied magnetic fields of 0.1 T (Figure 6a), and of 1 T (Figure 6b) for Mn-Br. Two completely different curves are obtained: in the one hand, under a low magnetic field, a strong and abrupt decrease in the magnetic susceptibility is present at the transition temperature. This is characteristic of a weak ferromagnetic transition. On the other hand, under a higher magnetic field the susceptibility increases continuosly from the high temperature down to the transition temperature, a temperature a which it starts to drop. This behaviour is typical of an antiferromagnetic transition.

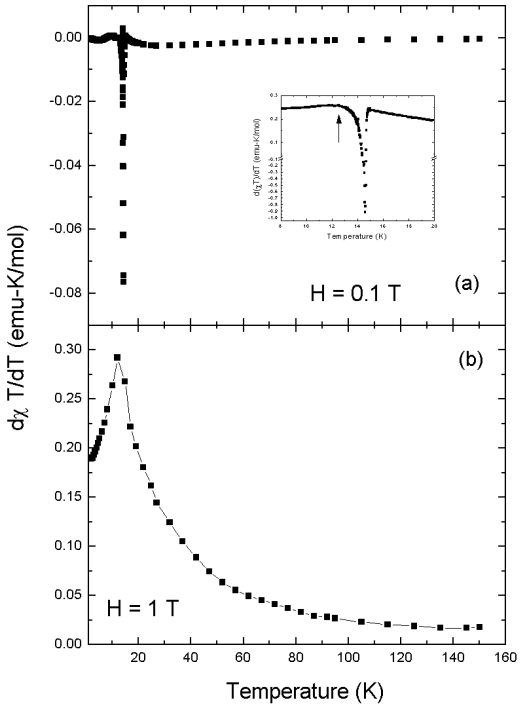


Figure 6. Derivative of the susceptibility as a function of temperature in Mn-Br.

The different behaviour of magnetic susceptibility and its derivative in Mn-Br, both depending on the applied magnetic field is a clear evidence of the presence of at least two transitions in the region around T_c in this boracite.

4. CONCLUSIONS

We have investigated magnetic properties of Mn-Br single crystals. We found that some of these properties are affected by the magnitude of the applied magnetic fields as well as for the rate of cooling the crystals. According to the Curie-Weiss and the high negative value of the Curie temperature observed in this composition its ordering at low temperature should be strongly antiferromagnetic, however what we observe from our experimental data is a weak ferromagnetic ordering in Mn-Br boracite. At 14.6~K approximately the field-cooled susceptibility increases as the temperature decreases which is an indication of a strong influence of ferromagnetic interactions in Mn-Br. The susceptibility versus temperature curve of Mn-Br under high applied magnetic fields exhibits a maximum before the antiferromagnetic transition, when the temperature decreases. Under low applied magnetic fields there is no maximum in the susceptibility curve for Mn-Br. The absence of such a maximum could be an indication of the presence of non-collinear antiferromagnetic interactions in relation

to the magnetic frustration. Further magnetic and structural studies are needed in order to clarify Mn-br properties at low temperatures.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by Direcciones Generales de Intercambio Académico from Universidad Nacional Autónoma de México and Universidad de Guadalajara, Third World Academy of Sciences Trieste and by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México through project 34959-E and its National Programme for Postdoctoral Positions. One of the authors (AGCG) express his gratitude to Fis. Víctor Manuel Rangel Cobián and Ing. Sergio Oliva León for computing assistance.

REFERENCES

[1] BURZO, E. (1993): **Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology**. New Series Group III (ed. By H .P.J. Wijn, 27h Springer-Verlag. Berlin).

[2] Ascher, E.; H. Schmid and D. Tar (1965): **Solid State Comm**. 2, 45.

[3] SMOLENSKII, G.A. and E. CHUPIS (1982): **Sov. Phys. Usp**. 25, 475.

[4] ASCHER, E.; H. RIEDER, H. SCHMID and H. STOESSEL (1966): **J. Appl. Phys**. 37, 1404.

[5] SCHMID, HANS (1975): **Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals** (Eds. A.J. Freeman and H. Schmid, Gordon and Breah, London, 121-146.

[6] CROTTAZ, O.; F. KUBEL and H. SCHMID (1995): **J. Solid State Chem**.120, 60.

[7] KUBEL, F. and O. CROTTAZ (1996): **Z. kristallogr**. 211, 924.

[8] SCHMID, H. (1965): **Journ. of Phys. Chem..Solids**, 973.

[9] Crottaz, O.; J. P. RIVERA, B. REVAZ and H. SCHMID (1997): **Ferroelectrics** 204, 125.

[10] Crottaz, O. **et al**. (1997): **Ferroelectrics**, 204, 45.

DESARROLLO ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL DE CERAMICOS DE $BaTiO_3$ DOPADO CON La_2O_3 Y Nb_2O_5

E. Brzozowski, M. Ramajo y M.S. Castro*, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) (CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata), Mar del Plata, Argentina

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es analizar la influencia de la adición de La_2O_3 y Nb_2O_5 sobre el desarrollo microestructural y estructural de cerámicos de $BaTiO_3$. La variación de los parámetros de red de la celda de $BaTiO_3$ determinada por Difracción de Rayos X (DRX) indica una tendencia hacia la estabilización de una estructura pseudocúbica para niveles crecientes de dopado. Al mismo tiempo, se observa una notable inhibición en el crecimiento de granos cuando se incrementa la concentración de dopante. Estas tendencias son más importantes cuando se incorporan La_2O_3 y Nb_2O_5 simultáneamente.

ABSTRACT

The purpose of this work is to analyze the influence of the La_2O_3 and Nb_2O_5 addition on the microstructural and structural development of $BaTiO_3$ ceramics. The variation of the $BaTiO_3$ lattice parameters determined by X-Ray Diffraction (XRD) showed the tendency to a pseudocubic structure stabilization with doping. Also, it was observed an inhibition of the grain growth with the doping. These characteristics were more evident when La_2O_3 and Nb_2O_5 were simultaneously added.

INTRODUCCION

El titanato de bario es un material electrocerámico altamente versátil desde el punto de vista de sus aplicaciones, debido a que puede ser utilizado en la fabricación de termistores con coeficiente positivo de temperatura (PTCR) o de capacitores.[1] En estos materiales la optimización del comportamiento dieléctrico requiere de microestructuras con alta densidad y tamaño de grano homogéneo. Al respecto, se ha determinado que la utilización de dopantes representa una manera efectiva de lograr un buen control microestructural.[2,3] Asimismo, se estableció que la adición de aditivos donores cambian las propiedades eléctricas de aislantes a semiconductoras.[4] Sin embargo, para altas concentraciones de dopante, el $BaTiO_3$ revierte su comportamiento al de tipo aislante.[5] Al respecto, se han propuesto diversos mecanismos de compensación de cargas que permitan explicar los cambios de comportamiento en el $BaTiO_3$.[6] Se ha establecido que el efecto de los dopantes sobre el comportamiento eléctrico del material depende de la concentración del aditivo y del sitio que ocupa en la red de $BaTiO_3$.[7]

En este trabajo se analiza el efecto del dopado de $BaTiO_3$ con Nb_2O_5 y/o La_2O_3 sobre las propiedades microestructurales y eléctricas del material,

*Email: mcastro@fi.mdp.edu.ar
FAX:+54-223-4810046

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras se prepararon a partir de titanato de bario comercial (TAM Ceramics Inc.), con el agregado de Nb_2O_5 (Fluka AG, Buchs SG) y/o de La_2O_3 (Anedra) de grado analítico. Se estudió el efecto de la adición de 0,05, 0,15 y 0,30 % mol de cada aditivo (ver Tabla I). Las materias primas fueron mezcladas mediante agitación en medio de isopropanol a 6000 rpm durante 5 minutos. Luego se evaporó el alcohol en estufa a 65 °C hasta lograr peso constante del volumen de mezcla. Posteriormente, los polvos fueron prensados isostáticamente y sinterizados en forma de cilindros de 0.8 cm de diámetro, aplicando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/minuto hasta 1350 °C durante 2 horas.

Tabla I. Nomenclatura de las muestras.

Muestra	Nb_2O_5	La_2O_3
M0	-	-
M0,05N	0,05	-
M0,15N	0,15	-
M0,30N	0,30	-
M0,05L	-	0,05
M0,15L	-	0,15
M0,30L	-	0,30
M0,05NL	0,05	0,05
M0,15NL	0,15	0,15

La densidad de las muestras sinterizadas se determinó empleando el método de inmersión de Arquímedes, mientras que las características microestructurales fueron estudiadas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) (Philips 505). Los parámetros de red de los polvos a temperatura ambiente fueron determinados por Difracción de Rayos X (Philips PW 1050/25), con radiación CuK_α empleando una tensión de 40 KV y una corriente de 30 mA. El análisis cuantitativo de la distorsión de la red se realizó considerando los picos correspondientes a $2\theta \approx 38.9°$ (planos (111)) y a $2\theta \approx 45.41°$ (planos (200)) y las ecuaciones de Bragg para el sistema tetragonal.

Con el objeto de determinar las propiedades eléctricas, se pintaron electrodos de Ag/Pd sobre las muestras. Se determinaron curvas de resistividad y permitividad dieléctrica vs. temperatura en el rango de 20-180 °C con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, empleando un electrómetro Keithley 614, para el caso de la resistividad, y un impedancímetro Hewlett Packard 4284 A con una frecuencia de 1 KHz, para el caso de la constante dieléctrica.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las Figuras 1-3 se observan las microestructuras MEB correspondientes a las muestras de $BaTiO_3$ sin dopar y dopado con Nb_2O_5 y/o La_2O_3. Como se observa en las fotografías correspondientes a las muestras de $BaTiO_3$ puro o con Nb_2O_5, se registra un crecimiento anormal de los granos (Figura 1A, B y C). En ellas es posible observar granos de tamaño superior a 100 μm inmersos en una matriz de granos muy finos (1-5 μm). Mayores adiciones de Nb_2O_5 permiten obtener una microestructura homogénea con tamaño de grano fino (Figura 1D). En cambio, cuando se incorpora La_2O_3 en muy baja concentración (0,05 % mol) se observa una microestructura homogénea compuesta de granos cuyo tamaño varía entre 3-10 μm (Figura 2A). Un incremento mayor en la concentración de aditivo restringe el crecimiento de grano originando una microestructura homogénea compuesta por granos de tamaño menor que 3 μm (Figura 2B y C). Por otro lado, cuando se adicionan simultáneamente La_2O_3 y Nb_2O_5 en una concentración de 0,05 % mol de cada aditivo, se obtiene una microestructura compuesta por granos de aproximadamente 4 μm (Figura 3A). Una mayor concentración de estos aditivos da lugar al desarrollo de una microestructura con una distribución bimodal con granos de 4 μm y 1 μm (Figura 3B).

En la Tabla II se reportan los valores de densidad vs. concentración de aditivo. En todas las muestras se observó una disminución de la densidad respecto al $BaTiO_3$ sin modificar composicionalmente. Esta disminución fue más significativa en la muestra con 0,30 % mol de La_2O_3 debido a la alta porosidad que desarrolla el sistema y al bajo grado de sinterización de las muestras.

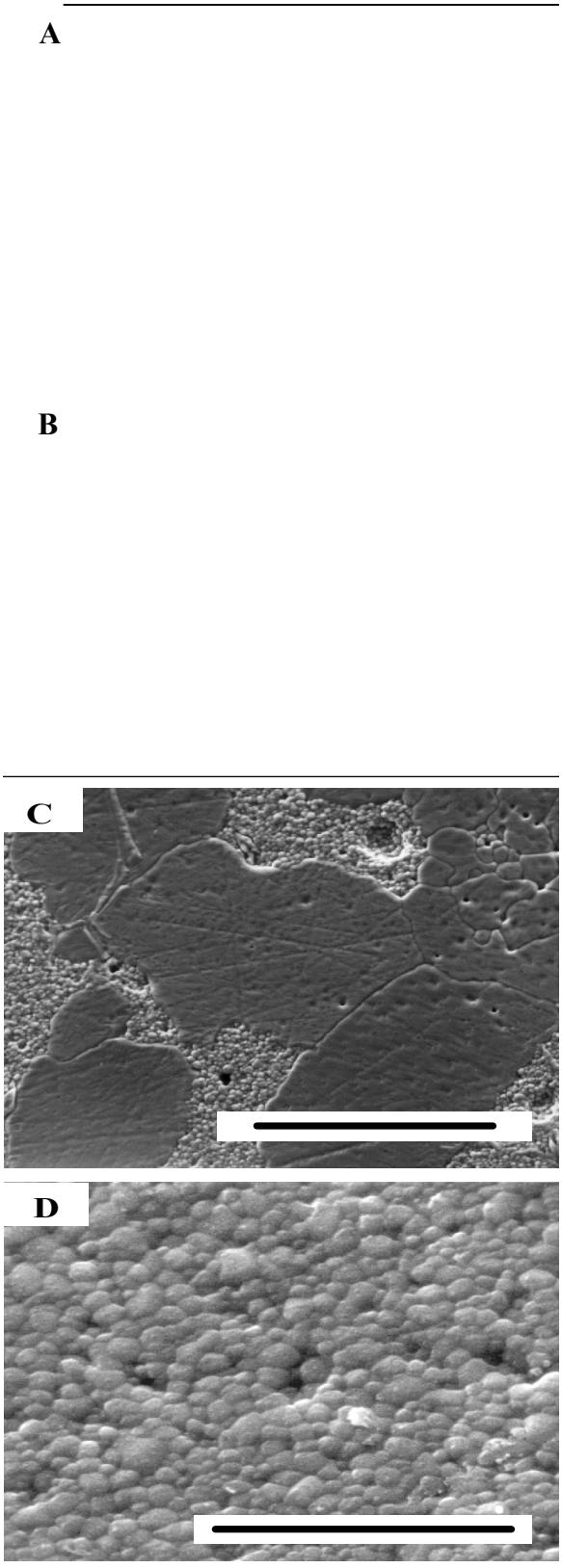


Figura 1. Microestructuras pertenecientes a las muestras.
(A) M0,
(B) M0,05N,
(C) M0,15N y
(D) M0,30N
Barras: 100 μm (A-C), 10 μm (D).

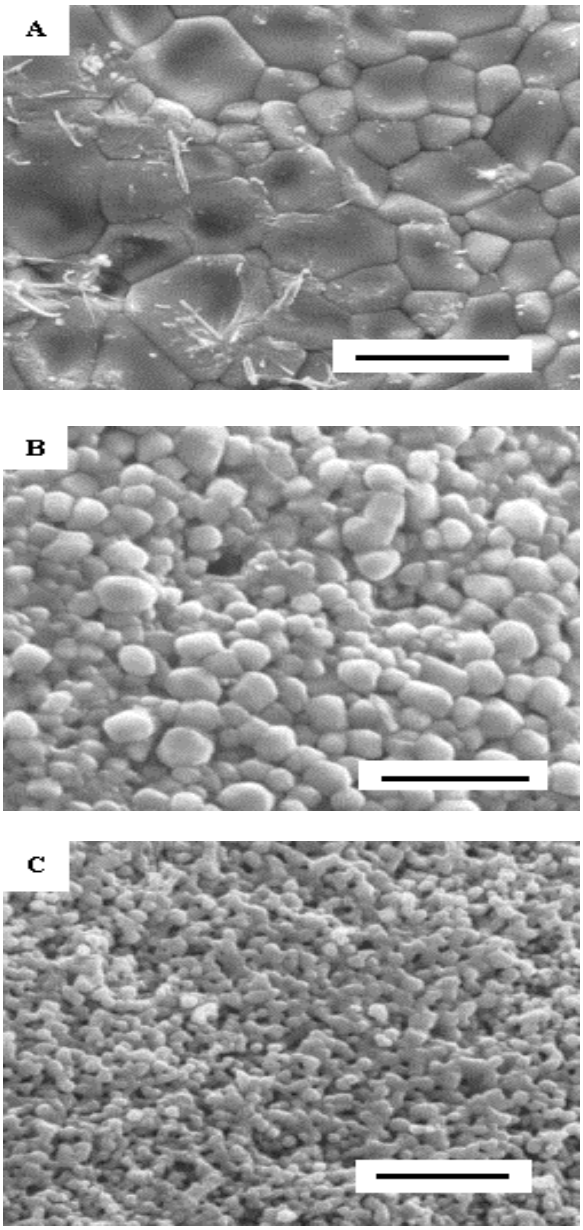


Figura 2. Microestructuras pertenecientes a las muestras.
(A) M0,05L,
(B) M0,15L y
(C) M0,30L.
Barras: 10 μm .

En la Tabla II se presentan datos de variación de los parámetros de red c/a para distintas concentraciones de aditivo. En esta tabla, se observa una notable disminución de la tetragonalidad conforme se incrementa el contenido de aditivo. En estas muestras, las fuertes tensiones mecánicas presentes en los granos de pequeño tamaño estabilizan al material en un estado principalmente pseudocúbico.[8] Sin embargo, en las muestras con bajo contenido de La_2O_3 (0,05%) no se detecta variación en la tetragonalidad del material. La adición simultánea de 0,15 % mol de La_2O_3 y Nb_2O_5 genera una notable disminución en la tetragonalidad, debido al pequeño tamaño de grano presente en las microestructuras y al reemplazo de iones bario por iones lantano como veremos a continuación.

Tabla II. Densidad y parámetro c/a de las muestras.

Muestra	Densidad (g/cm^3)	c/a
M0	**5,82**	**1,012**
M0,05N	**5,67**	**1,01**
M0,15N	**5,70**	**1,008**
M0,30N	**5,80**	**1,005**
M0,05L	**5,79**	**1,012**
M0,15L	**4,71**	**1,009**
M0,30L	**4,19**	**1,008**
M0,05NL	**5,43**	**1,011**
M0,15NL	**5,70**	**1,002**

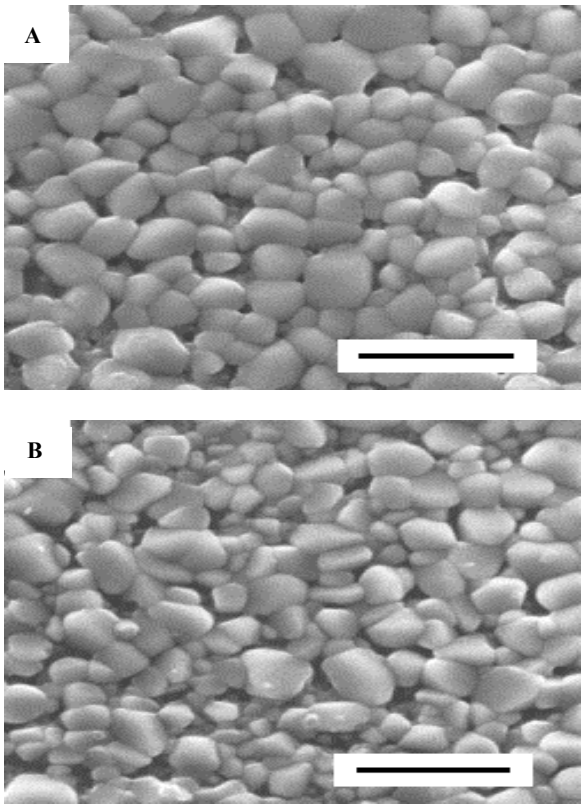


Figura 3. Microestructuras pertenecientes a las muestras.
(A) M0,05NL y
(B) M0,15NL

En el caso de la adición de niobio, a bajas concentraciones de aditivo la compensación de cargas puede realizarse a través de electrones como sigue:[9]

$$2BaO + Nb_2O_5 \rightarrow 2Ba_{Ba} + 2\ Nb_{Ti}^{\cdot} + 6O_O + \tfrac{1}{2}O_2 + 2e' \quad (A)$$

Sin embargo, cuando se incrementa la concentración de aditivo el reemplazo genera defectos

iónicos. En este caso, las posibles ecuaciones de reemplazo son:

$$BaO + Nb_2O_5 \rightarrow Ba_{Ba} + V_{Ba}" + 2Nb_{Ti}^{\cdot} + 6O_O \quad (B)$$

$$6BaO + 3Nb_2O_5 \rightarrow 6Ba_{Ba} + V_{Ba}" + 6Nb_{Ti}^{\cdot} + V_{Ti}"" + 21O_O \quad (C)$$

Las vacantes $V_{Ba}"$ pueden ionizarse y originar V_{Ba}'. La generación de vacantes de titanio puede ser importante a muy altas concentraciones de aditivo.[9]

En el caso de la adición de lantano, a bajos contenidos de aditivo las posibles ecuaciones de compensación de carga son:[10]

$$La_2O_3 + 2\,TiO_2 \rightarrow 2\,La_{Ba}^{\cdot} + 2\,Ti_{Ti} + 6\,O_O + 2\,e' + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g) \quad (D)$$

$$La_2O_3 + BaO + TiO_2 \rightarrow La_{Ba}^{\cdot} + La_{Ti}' + BaTiO_3 + 3\,O_0 \quad (E)$$

Cuando se incrementa la concentración de lantano, las ecuaciones de reemplazo propuestas son:

$$La_2O_3 + 3TiO_2 \rightarrow 2La_{Ba}^{\cdot} + 3Ti_{Ti} + 9O_O + V_{Ba}" \quad (F)$$

$$2La_2O_3 + 3TiO_2 \rightarrow 4La_{Ba}^{\cdot} + V_{Ti}"" + 3Ti_{Ti} + 12O_O \quad (G)$$

Buscaglia y col.[10] determinaron que a altas concentraciones de lantano el reemplazo de iones bario por iones lantano genera vacantes de titanio, dando prioridad a la ecuación G. En el presente estudio, el sitio preferencial para la incorporación del ión La^{+3} en la red perovskita depende no sólo de la relación entre los radios iónicos de las especies, sino también de la concentración del dopante. Estas consideraciones, junto con las ecuaciones D-G y los resultados de tetragonalidad permiten analizar la evolución del sistema La-$BaTiO_3$ conforme aumenta la concentración del aditivo. Para ello, es preciso recordar que el La^{+3} posee un radio iónico de 1,016Å, mientras que el radio iónico del Ti^{+4} es de 0,68Å y el del Ba^{+2} es de 1,34Å. Por ello, a bajas concentraciones de La_2O_3 cuando el ión La^{3+} reemplaza al Ti^{4+} y al Ba^{2+} no se registra variación en c/a. Para altos contenidos de aditivo, la red perovskita tolera una significativa diferencia entre radios iónicos a través de la incorporación exclusiva de La^{+3} en reemplazo de un ión de mayor tamaño, Ba^{+2}. En este caso se observa un descenso en la tetragonalidad, producto de la contracción de la red de $BaTiO_3$.

En la Tabla III se presentan los valores de resistividad a temperatura ambiente para las muestras con La_2O_3 y/o Nb_2O_5. Se observa que las muestras con bajos contenidos de Nb_2O_5 o La_2O_3 presentan los menores valores de resistividades. Sin embargo al incrementar la concentración de aditivo se verifica un notable incremento en la resistividad. La adición simultánea de La_2O_3 y Nb_2O_5 en bajas concentraciones genera en el material una resistividad intermedia entre M0,05N y M0,05L. Mayores incrementos de estos aditivos origina un notable aumento en la resistividad del material. Para explicar estos cambios, debe considerarse que cuando se adicionan los aditivos en baja concentración se liberan electrones a la banda de conducción, durante la sustitución en la red, que aumentan la conductividad del material. Además, en estas muestras se registraron granos de gran tamaño, que favorecen la formación de dominios ferroeléctricos. En consecuencia, a temperatura ambiente la polarización espontánea del material cancela las barreras de potencial situadas en los bordes de grano.

Tabla III. Resistividades de las muestras.

Muestra	Resistividad (ohm.cm)
M0,05N	$2{,}02 \times 10^{6}$
M0,15N	$4{,}22 \times 10^{6}$
M0,30N	$2{,}78 \times 10^{8}$
M0,05L	$5{,}30 \times 10^{7}$
M0,15L	$7{,}02 \times 10^{11}$
M0,30L	$>1 \times 10^{12}$
M0,05NL	$1{,}69 \times 10^{7}$
M0,15NL	$5{,}90 \times 10^{11}$

Por otra parte, se registró un notable aumento en la resistividad luego de la incorporación de 0.30 % mol de La_2O_3. Este comportamiento se debe a un cambio en el mecanismo de compensación de cargas cuando se incorporan altas concentraciones de aditivo. En este caso, la generación de una gran cantidad de defectos iónicos ($V_{Ba}"$, $V_{Ti}""$) que consumen electrones, contribuyen a mantener el carácter aislante del material. Además, es preciso mencionar que la presencia de granos muy pequeños que se estabilizan en una estructura principalmente tipo pseudocúbica, junto con la alta porosidad de las muestras con altos contenidos de La_2O_3, también tienden a aumentar la resistividad del material. En este punto, resulta apropiado mencionar la diferencia entre el comportamiento de las muestras dopadas con Nb_2O_5 o con La_2O_3. Para una concentración de 0.15% de óxido dopante, la incorporación de Nb_2O_5 genera una microestructura de granos de gran tamaño que permiten la existencia de mecanismos de conducción y dan lugar a una relativamente baja resistividad eléctrica en el material. Sin embargo, la misma concentración de La_2O_3 incorporada al $BaTiO_3$ permite obtener una microestructura homogénea con granos más finos. En este caso, una mayor densidad de bordes de grano favorece la alta resistividad eléctrica medida en estos materiales.

En la Figura 4 se muestran las curvas de permitividad vs. temperatura para las muestras con Nb_2O_5 y/o La_2O_3. En esta figura, es posible observar un comportamiento Curie–Weiss típico cuando se incorpora el aditivo en pequeñas concentraciones (0.05 %). Las muestras con altos contenidos de niobio o con 0.15 % mol de La_2O_3 y Nb_2O_5 presentan un ensanchamiento de la curva ε vs. T en un amplio rango de temperaturas por debajo del pico de transición tetragonal–cúbico del $BaTiO_3$. Estos rasgos son característicos de microestructuras en las que existe más de una contribución a la curva ε vs. T, como en las microestructuras tipo "core-shell".[11,12] Las muestras con alta concentración de lantano presentaron un pico bien definido en las cercanías de la temperatura de Curie y en ellas no se observó un comportamiento tipo "core-shell".

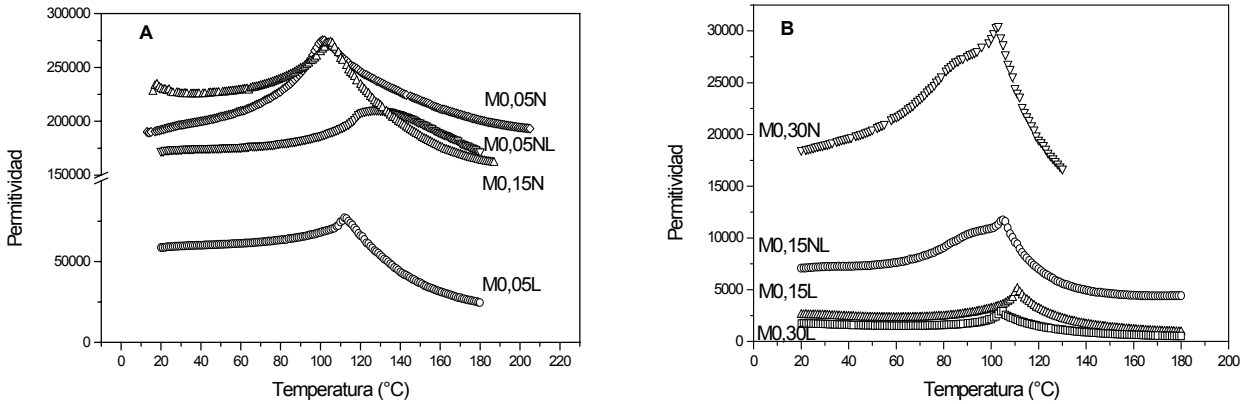


Figura 4. Curvas de permitividad dieléctrica vs. temperatura para las muestras
(A) M0,05N, M0,15N, M0,05L, M0,05NL;
(B) M0,30N, M0,15L, M0,30L, M0,15NL.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados anteriores es posible concluir que:

a) La adición de cantidades apropiadas de Nb_2O_5 y/o La_2O_3 permite controlar el crecimiento de los granos en cerámicos de $BaTiO_3$.

b) El agregado de estos aditivos estabilizan al material en un estado pseudocúbico.

c) La adición de Nb_2O_5 favorece la estabilización de materiales con un gradiente composicional tipo "core-shell".

d) La adición de La_2O_3 inhibe fuertemente el crecimiento de grano y no favorece la formación de estructuras tipo "core-shell" dentro de los granos.

REFERENCIAS

1. HIROSE, N.; J.M.S. SKAKLE and A.R. WEST (1999): **Journal of Electroceramics** 3, 233.
2. KISHI, H.; N. KOHZU; Y. IGUCHI and J. SUGINO (1999): **Jpn. J. Appl. Phys**. 38, 5452.
3. XUE, L.A. and R.J. BROOK (1989): **J. Am. Ceram. Soc**. 72, 34.
4. CHIOU, S.; M. KOH and J. DUH (1987): **J. Mat. Sci**. 22, 3893.
5. DESU, S.B. (1992): **Key Eng. Mat., Trans. Tech. Pub**., 66-67, 375.
6. DYNNA, M. and Y. CHIANG (1989): "Sintering of Advanced Ceramics, Ceramic Transactions" (edited by C.A. Handwerker, J.E. Blendell, W.A. Kaysser, **The Am. Ceram. Soc**., Westerville, Ohio) 17, 547-555.
7. KURATA, N. and M. KUWABARA (1993): **J. Am. Ceram. Soc**. 76, 1605.

8. BEGG, B.D. **et al**. (1994): “Grain Boundaries and Interfaces in Electronic Ceramics, Ceramics Transactions” (edited by L.M. Levinson, S. Hirano, **The Am. Ceram. Soc., Ohio**, 41, 169-176.

9. CHAN, H.; M. HARMER and D. SMYTH (1986): **J. Am. Ceram. Soc**. 69, 507.

10. BUSCAGLIA, M.T.; V. BUSCAGLIA; M. VIVIANI and P. NANNI (2001): **J. Am. Ceram. Soc**. 87, 376.

11. BOW, J. (1988): **M.R.L. Bull Res. Dev**. 2, 59.

12. RAWAL, B.; M. KAHN and W. BUESSEM (1981): “Advances in Ceramics, Grain boundary phenomena in electronic ceramics” (edited by L.M. Levinson, **The Am. Ceram. Soc**., Ohio) 1, 172-188.

PIES DE FIGURAS

¿TRANSICION DE FASE DEL FERROELECTRICO $PbTiO_3$ A BAJA TEMPERATURA? UN ESTUDIO EPR

D. Ramírez-Rosales y R. Zamorano-Ulloa
Depto. de Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, Zacatenco, México, D.F., México
O. Pérez-Martínez†
Facultad de Física, Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba

RESUMEN

Efectuamos experimentos de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) sobre iones paramagnéticos (Fe^{3+}, Mn^{2+} y Mn^{4+}) que son impurezas en el cerámico ferroeléctrico $PbTiO_3$. Las diferentes absorciones EPR de Fe^{3+}, Mn^{2+} y Mn^{4+} dan una clara evidencia de una transición de fase local en la región de 130 K. Previas anomalías estructurales han sido reportadas en la región de 180 K. Varios autores apuntan que hay algunas dificultades para reproducir dichos resultados, pero aún así reportan una transición de fase inconmensurable. En un estudio previo sobre el efecto de los iones como impurezas en $PbTiO_3$: Mn^{4+} identificamos la posición por sustitución que cada uno de estos ocupan en la red. La variación de parámetros EPR g e interacción hiperfina con la temperatura, indican que todos estos sitios de la red están experimentando cambios con la temperatura. Cambios precursores de la transición de fase local, empiezan a ser observados al menos desde 180 K pero son dramáticos a T≈ 130 K. Los experimentos son altamente dependientes de la rapidez con la que la temperatura cambia, encontrando que la razón de cambio debe ser de 1.0 ^{0}C/min o menor. Todos los cambios observados son irreversibles.

ABSTRACT

We carry out Electron Paramagnetic Resonance (EPR) experiments on paramagnetic ions (Fe^{3+}, Mn^{2+} y Mn^{4+}) that are impurities of the $PbTiO_3$ ferroelectric. The different EPR absorption of these ions give a clear evidence of a local phase transition in the 130 K region. Structural anomalies in the 180K region have been reported. Several authors have pointed out difficulties to reproduce such temperature changes and yet, they report an incommensurable phase transition. In a previous EPR work on the effect of Fe^{3+}, Mn^{4+} and Mn^{2+} as impurities in $PbTiO_3$: Mn^{4+} we identified the locations that each one if these ions occupy into the lattice. The g-factor the hyperfine interaction parameter and crystal field splitting parameter give us that information. The temperature variation of these parameters in this work are indicating that these experience change with temperature. “Precursor changes” (lattice sites) to the local phase transition are observed at temperatures as high as 180K. But dramatic changes occur at T ≅ 130K. The results of these experiments are highly dependnt on the rate of change temperature. We found for this transition to be observed that the rate of should be 1.0 ^{0}C/min or slower. All the observed EPR changes are irreversible.

1. INTRODUCCION

El titanato de plomo ($PbTiO_3$) es una cerámica de la familia de las perovskitas, la cual ha sido considerada como un material ferroeléctrico del tipo desplazativo. A la temperatura de T_c = 763 K, $PbTiO_3$ sufre una transición de fase de primer orden, de la fase cúbica paraeléctrica a tetragonal ferroeléctrica. Ha sido demostrado [1] que tanto los átomos de Pb como de Ti son desplazados de sus correspondientes planos de oxígenos. Contrario al caso de $BaTiO_3$, el octaedro de oxígeno no es distorsionado en el $PbTiO_3$ durante esta transición de fase.

Algunas evidencias a favor de la existencia de dos nuevas fases cerca de T = 170 K y T = 120 K, fueron reportadas por Kobayashi et al [2, 3] por primera vez en 1956. Mediciones muy precisas por rayos x, de la dependencia de la temperatura de las constantes de red [4] llevan a la conclusión de que hay una transición de fase estructural en el monocristal de $PbTiO_3$ a T ≈ 170-180 K. Las mediciones de birrefringencia óptica apoyan también la posibilidad de una transición de fase a T = 180 K. Por otro lado, mediciones dieléctricas apoyan a la transición a T = 120 K. [3] Sin embargo, no se tiene ninguna conclusión definitiva hasta la fecha.

La enorme aplicación de las cerámicas de $PbTiO_3$ han inducido a una extensiva investigación en torno a ellas. Estudios de $PbTiO_3$ en monocristal, son menos numerosos por las dificultades que se tienen en su fabricación. Esto hace más difícil el responder a las preguntas concernientes a la estructura y propiedades del $PbTiO_3$, incluyendo la fuerte influencia de las impurezas y los defectos en la red. Estas últimas razones, ponen de manifiesto la necesidad de buscar técnicas de caracterización alternativas para el estudio de estas importantes cerámicas.

Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) es una poderosa técnica espectroscópica capaz de determinar sin ambigüedad el estado de valencia de iones paramagnéticos sustituidos en la red, así

†In memoriam

como también, obtener información estructural local y simetría de las impurezas paramagnéticas incorporadas a ésta. [5, 6] Muchos estudios EPR han reportado información detallada de los parámetros, cuando se incorporan de manera intencional o no intencional a la red, impurezas paramagnéticas tales como Cr, Fe, Mn, Cu, Co, en sistemas $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ y por supuesto $PbTiO_3$ [7-9]

En este estudio, usamos la técnica EPR para obtener información acerca de las posibles transiciones de fase local a baja temperatura ($T \approx 170$ K y $T \approx 130$ K) usando impurezas naturales tales como iones de Mn^{4+}, Mn^{2+} y Fe^{3+} en el sitio del Ti (sitio B), usando éstos como marcadores magnéticos para seguir la evolución de la red en estas posibles transiciones de fase local a baja temperatura en $PbTiO_3$. Se debe establecer si la impureza, usada como marcador magnético sigue los desplazamientos de la red en la fase ferroeléctrica o no. Esa es otra razón por la cual es importante estudiar $PbTiO_3$ cerámico por la técnica EPR, la cual es muy sensible a pequeñas distorsiones en la simetría de la red y a los desplazamientos de los iones.

2. EXPERIMENTAL

La muestra de $PbTiO_3$ fue preparada por la ruta cerámica convencional, usando PbO (98 %), TiO_2 (99.9%), MnO_2 (99%) como reactivos. El Fe^{3+} viene como impureza en los reactivos anteriores. La mezcla estequeométrica de los óxidos fue calcinada a 900 ^oC por 2 h. El polvo calcinado fue compactado en forma de disco y luego sinterizado en aire a 1220 ^oC por 2 h en un crisol de platino y luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Las mediciones EPR de la cerámica en polvo se efectuaron en banda X en un espectrómetro JEOL JES-RES3X, operando a 100 KHz de campo de modulación y equipado con un accesorio de baja temperatura. Los espectros EPR fueron obtenidos variando la temperatura en un intervalo de 300 a 77 K. La razón de cambio de la temperatura con el tiempo debe ser a lo más 1 ^0C/min o menor. A una razón mayor que ésta, es imposible detectar cambios en los espectros, esto es, $PbTiO_3$ es altamente sensible a la rapidez con la cual baja la temperatura y los cambios son irreversibles. El campo magnético es barrido de cero a 800 Gauss. Los valores de g fueron calculados de mediciones exactas de campo magnético con resolución de $\pm$ 0.1 Gauss y los parámetros de la fuente de microondas, así como también usando un marcador estándar de Mn^{2+} (weak pitch).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Variando la temperatura de 300 a 77 K, podemos observar la serie de espectros EPR para $PbTiO_3$ que consisten de 4 diferentes grupos de líneas. Los espectros a 300 K y 77 K son mostrados en la Figura 1. El primer grupo de líneas (R1), es debido a centros paramagnéticos de Fe^{3+}, los cuales están presentes en la muestra como inevitables impurezas. Este espectro, de simetría axial, es típico de iones $3d^5$ con espín S = 5/2 cuando el campo magnético externo es mucho más pequeño que el campo cristalino axial (D >> gβH). Este espectro fue descrito anteriormente [10] y es una línea que se mantiene constante al bajar la temperatura.

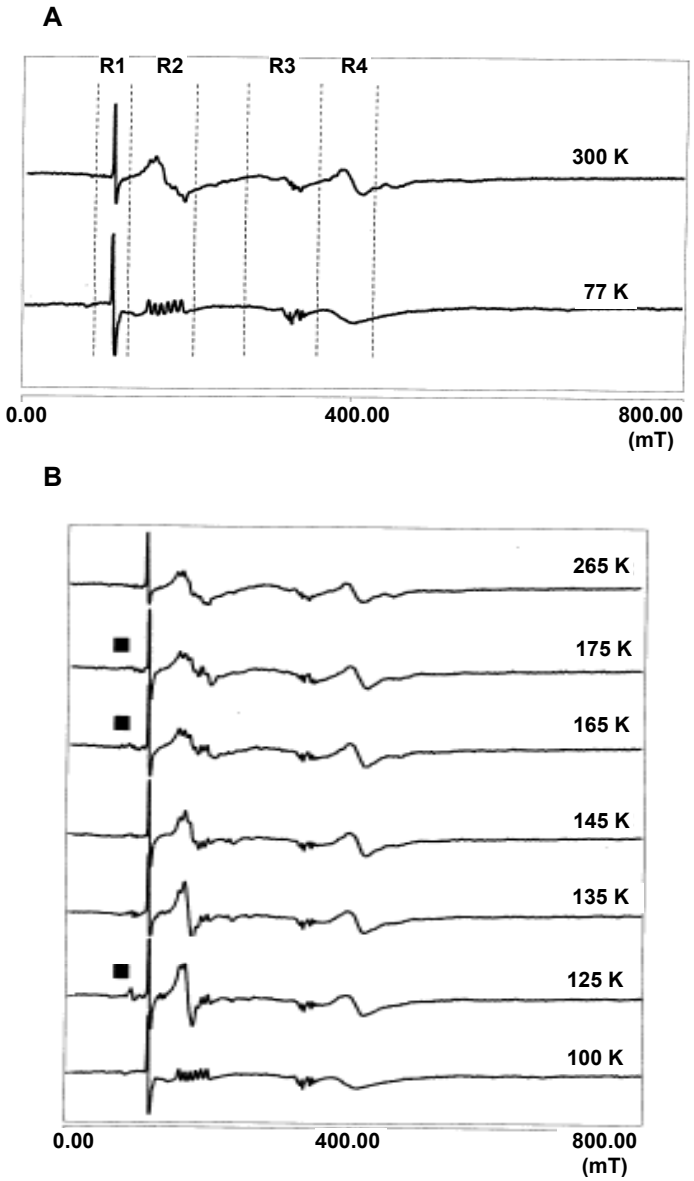


Figura 1. Espectro EPR para el $PbTiO_3$ a diferentes temperaturas.

Así, nuestra atención se centra principalmente en las líneas EPR del segundo grupo (R2), las cuales son debidas a Mn^{4+} (S = 3/2), el cual sustituye al Ti^{4+} [7, 10, 11]. La evolución de las líneas de Mn^{4+} al bajar la temperatura se muestra en la figura 2. El grupo de líneas R2 consiste de tres señales superpuestas alrededor de g = 4; una de ellas es ancha (Γ = 39.50 mT) teniendo sobre ella una segunda señal con el típico desdoblamiento hiperfino (6 líneas más pequeñas) debido a la interacción de los electrones del Mn^{4+} con su núcleo (I = 5/2). Superpuesta a éstas, una tercer señal EPR relativamente más delgada (Γ = 11 mT) y que se encuentra casi sobre la tercer línea hiperfina (contando de izquierda a derecha), crece conforme la temperatura disminuye.

Es precisamente esta tercera línea la que a $T \approx 130$ K sufre un cambio abrupto, indicando sin lugar a dudas, un cambio fuerte en el ambiente magnético de los iones Mn^{4+} y en consecuencia un cambio en la red. Estos iones de Mn^{4+} fueron previamente identificados [10] como iones localizados en la estructura, ocupando sitios B ligeramente distintos; B y B'; esto es, sitios B "geográficamente" diferentes. Probablemente los sitios de Mn^{4+} que generan las señales B corresponden a regiones magnéticamente concentradas, quizás cerca o en las fronteras de grano y paredes de dominios. Mientras que los centros de Mn^{4+}, que generan las señales B' están más diluidos magnéticamente indicando que son centros que se encuentran más internos en el volumen de los granos.

El cambio de las señales EPR en la región R2 es dramático, pero no implica necesariamente un cambio drástico en la estructura. Basta un cambio pequeño en la configuración de la red, sin ser necesariamente una transición de fase, para que el campo cristalino se modifique, creciendo o decreciendo. [12]

La determinación de la posición de los iones paramagnéticos (Fe^{3+}, Mn^{2+} y Mn^{4+}) en la red es uno de los problemas más importantes que requieren de la técnica EPR para investigar transiciones de fase en sólidos. De hecho, sólo iones metálicos que sustituyen átomos de la red y que sigan los cambios de ésta, son capaces de "sentir" las variaciones de la estructura de la red. Se ha mostrado en $PbTiO_3$ que el ión Mn^{4+} sigue el desplazamiento del ión Ti^{4+}, mientras que las impurezas de Fe^{3+} se mantienen fijas en el sitio B a temperaturas por arriba de helio líquido [13].

El pequeño cambio en las dimensiones de la red observados en [4] a $T \approx 180$ K y en [3] $T \approx 120$ K no pueden cambiar el valor del parámetro axial D de campo cristalino significativamente. Por tanto llegamos a la conclusión de que la única razón del cambio abrupto de D, es el desplazamiento del ión Mn^{4+} a lo largo del eje *c*, desde el centro del octaedro de oxígeno, el cual empieza a ocurrir a $T \approx 160$ K. Otra explicación posible, puede incluir el desplazamiento de los iones de oxígeno a lo largo del eje *c*.

El desplazamiento espontáneo de los iones (Ti^{4+}, Mn^{4+}, Cr^{3+}, etc.) a alguna temperatura T_0, es usualmente llamado transición de fase local o inestabilidad de la configuración local. Un mecanismo para la transición de fase local fue propuesto en [14, 15]. Este mecanismo propone que los iones y/o impurezas se mueven del centro del octaedro de oxígeno a $T < T_0$, con la transformación de sus potenciales de un sólo pozo a múltiples pozos.

Es imposible decidir entre estas dos posibilidades, sobre la base de los datos EPR. Sin embargo, el desplazamiento de los iones de oxígeno parece ser menos probable, porque esto ocasionaría perturbaciones sustanciales en la red, lo cual estaría en completo desacuerdo con los experimentos de propiedades dieléctricas reportado por Kobayashi. [3, 16].

Keeble **et al**. [17] usando la técnica EPR, reportó una transición de fase local alrededor de $T \approx 180 - 170$ K en $PbTiO_3$ monocristal usando Cr^{3+} y Mn^{4+} como impurezas sustituyendo al Ti. Nosotros para el $PbTiO_3$ cerámico en ese intervalo, sólo apreciamos señales incipientes de cambios en el espectro EPR; por consiguiente en el campo cristalino D y en consecuencia posibles cambios en la estructura. La transición de fase local que nosotros reportamos es alrededor de T = 130 K, de la cual poco se sabe y fue reportada por primera vez por Kobayashi. [16]

Desde este punto de vista, nosotros enfatizamos que principalmente a través del ión Mn^{4+}, observamos una transición de fase local, en la fase ferroeléctrica tetragonal del $PbTiO_3$, con dos posibles orientaciones de la polarización espontánea a lo largo de $\pm c$. En esta fase ferroeléctrica, se sabe que el ión de Ti^{4+} tiene un desplazamiento relativo del centro del octaedro de oxígenos de 0.3 Å [11]. Por otro lado, el ión Mn^{4+} sustituye al ión Ti^{4+} manteniendo su posición centrada en el sitio B, por lo menos para altas temperaturas.

Conforme la temperatura decrece, el desplazamiento del Mn^{4+} de su posición central para $T < 130$ K puede ser resultado de la interacción del ión con los fonones de la red, es decir, la formación de la inestabilidad configuracional local, puede ser relacionada con la inestabilidad de los fonones de la red. Se sigue de lo anterior que puede existir una inestabilidad configuracional de la coincidencia de T_0 con las pequeñas anomalías a baja temperatura en los experimentos de birrefrigencia [18], constantes

de red [4] y mediciones dieléctricas [3]. Ligeros cambios de la estructura del cristal a T ≈ 130 K pueden llevar a incrementar la sensibilidad de la red a cualquier perturbación de ella. Esto es, puede resultar en una deformación del potencial local para el ión Mn^{4+}, y así, en una transición de fase local.

El tercer grupo de señales EPR (R3), consta de una señal muy ancha ($\Gamma \approx 120$ mT). Esta señal es debida a iones de Mn^{2+} teniendo una fuerte interacción dipolar magnética y de ahí un ancho (Γ) grande. Esta señal disminuye en intensidad y prácticamente desaparece en T ≈ 77 K, a la vez que sufre un ligero corrimiento a campos altos, indicando que su ambiente magnético cambia, conforme la temperatura disminuye. Lo anterior implica que el parámetro D también cambia, incrementándose ligeramente. Las señales adicionales superpuestas sobre esta, son debidas a impurezas de Cu y no contribuyen a esclarecer la transición buscada.

Por último, el cuarto grupo (R4), sólo consta de una señal en g ≈ 1.558 a T ≥ 130 K, la cual se satura conforme desciende la temperatura. Para T < 130 K, la señal sufre un corrimiento hacia campos bajos, teniendo una g ≈ 1.6052, la cual permanece al menos hasta 77 K. Este corrimiento implica una disminución del parámetro D de ese sitio magnético, donde el comportamiento de esta señal es contrario al de la señal R3.

Este cambio abrupto en g, coincide también con T≈ 130 K, siendo otra clara prueba de que la red esta sufriendo algún cambio estructural. Esta última señal, podría corresponder a Mn^{4+}-V_O donde el ión Mn^{4+} es penta-coordinado con oxígenos, esto es, en sitios donde existe una vacancia de oxígeno V_O. [7,10]

4. CONCLUSIONES

La sustitución de iones paramagnéticos de Fe^{3+}, Mn^{2+} y Mn^{4+} por Ti en el cerámico $PbTiO_3$ fue hecha, para "seguir" la evolución de la red al bajar la temperatura. Los diferentes ambientes magnéticos y eléctricos de cada uno de estos iones dan evidencia de una transición de fase local a T ≈ 130 K. Los cambios abruptos de algunas señales de los espectros EPR indican claramente esta transición.

A una temperatura de T≈ 180 K, ha sido reportada otra transición de fase local. Nosotros sólo vemos ligeros cambios en los espectros EPR, esto es, señales incipientes de una remota transición de fase local a esta temperatura.

Sin embargo, a T ≈ 130 K, las señales de la región R2 cambian abruptamente, así como también la señal de R4. Esto implica sin lugar a dudas un cambio en la simetría de la red y en los parámetros axiales de campo cristalino D. Estos cambios son asociados principalmente a un desplazamiento de los iones Mn4+, Mn2+ del centro del octaedro de oxígenos en la dirección de ± c.

Lo anterior ha sido interpretado como la transformación del pozo de potencial de los iones por un potencial mucho más complicado, un potencial de pozos múltiples. Dicho de otro modo, este cambio en la red o en los potenciales, es el resultado de la interacción de los iones con los fonones de la red. Ligeros cambios de la estructura de la red a T ≈ 130 K, pueden llevar a incrementar la sensibilidad de la red a cualquier perturbación de ella. Esto es, puede resultar en una deformación del potencial local para el ión Mn^{4+}, y así, en una transición de fase local.

La transición de fase local o inestabilidad de la configuración local, es altamente dependiente de la temperatura. Es posible obtenerla a la razón de cambio de 1 ^{o}C/min o menor. Todos los cambios en los espectros y en consecuencia en la estructura, son irreversibles.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS) y a la ICTP, Trieste-Italia, por el apoyo económico a la Red Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos.

REFERENCIAS

[1] SHIRANE, G.; R. PEPINSKY and B.C. FRASER: (1956): **Acta Crystallogr**. 9, 131.

[2] KOBAYASHI, J and R. UEDA (1955): **Phys. Rev**. 99, 1900.

[3] KOBAYASHI, J.; S. OKAMOTO and R. UEDA (1956): **Phys. Rev**. 103, 830.

[4] KOBAYASHI, J.; Y. UESU; Y. SAKEMI and T. HOSOKAWA (1981): **Ferroelectrics** 10, 571.

[5] PILBROW, J.R. (1990): "Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance" (Clarendon Press. Oxford).

[6] KEEBLE, D.J.; E.H. POINDEXTER and G.J. GERARDI (1997): **Appl. Spectroscopy** 51, 117.

[7] MÜLLER, K.A.; W. BERLINGER; K.W. BLAZEY and J. ALBERS (1987): **Solid State Communications** 61, 21.

[8] IZAKI, T. **et al**. (1993): **Search** 53, 29.

[9] IZAKI, T. and A. WATANABE (1995): **Fourth Euro Ceramics** 5, 33.

[10] RAMIREZ-ROSALES, D.; R. ZAMORANO-ULLOA and O. PEREZ MARTINEZ (2201): **Solid State Communications** 118, 371.

[11] LAGUTA, V.V. **et al**. (1997): **J. Phys. Condens Matter** 9, 10041.

[12] JIMENEZ–SANDOVAL, O. **et al**. (1998): **Dalton Transactions** 1551.

[13] LAGUTA, V.V. **et al**. (1996): **Phys. Rev. B** 54, 12353.

[14] KRISTOFEL, N.N. (1979): **Fiz. Tverd. Tela** 21, 895.

[15] BADALYAN, A.G.; P.G. BARANOV and V.S. VIKHNIN (1985): **Zh. Eksp. Teor. Fiz**. 88, 1359.

[16] KOBAYASHI, J.; Y. UESU and Y. SAKEMI (1993): **Phys. Rev. B** 28, 3866.

[17] KEBLEE, D.J.; A.O. TOOKE; M. LOYO-MENOYO and E.H. POINDEXTER (1998): **J. Korean Phys. Soc**. 32, S675 (1998).

[18] KOBAYASHI, J.; Y. UESU and T. HOSOKAWA (1980): **Phys. Status Solidi** (a) 59, K143.

PROPIEDADES DIELECTRICAS DE MATERIALES FERROELECTRICOS EN EL INTERVALO DE FRECUENCIAS DE 100Hz – 2GHz

J. de los Santos* y J. A. Eiras, Grupo de Cerámicas Ferroeléctricas - Departamento de Física, Universidad Federal de São Carlos - UFSCar -, São Carlos, SP, Brasil

RESUMEN

Alta estabilidad de los parámetros dieléctricos con la frecuencia y bajas perdidas dieléctricas, son características deseadas para el uso de materiales ferroeléctricos en dispositivos de microondas en la región de altas frecuencias (sistemas inalámbricos de comunicación). Además, particularidades en las propiedades físicas de estos materiales, como por ejemplo, una relajación dieléctrica en torno de la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica para frecuencias de microondas, los hacen muy interesantes para ser investigados en ese intervalo de frecuencias. Estudios recientes, en la región de microondas, han sido llevados a cabo para un intervalo amplio de temperaturas, usando el método de reflectometría. En este sentido, la permitividad dieléctrica es obtenida a partir de los coeficientes de reflexión real e imaginaria (Γ', Γ'') medidos en función de la frecuencia. Sin embargo, debido al hecho de que los ferroeléctricos presentan alta permitividad existe una gran dificultad para medir el coeficiente de reflexión en esos materiales, ocasionando una pérdida de precisión en las medidas. Además, resonancias propias del sistema pueden ocurrir dependiendo de la presión que se aplica al colocar la muestra. En este trabajo se presenta un nuevo dispositivo que está siendo implementado, con el objetivo de eliminar estos efectos. La caracterización dieléctrica es llevada a cabo mediante un analizador de red. Son presentados resultados para cerámicas de $BaTiO_3$ en un intervalo de frecuencia de 100Hz-2.0GHz. La relajación, que se observa alrededor de 800 MHz, fue estudiada en temperaturas entre 300K–450K.

ABSTRACT

High stability of dielectric parameters, such as real and imaginary component of dielectric permittivity (ε', ε'') and low dielectric losses (tan δ) in a wide range of frequency, have led to a rising interest the use of ferroelectric materials in the high frequency region for microwave devices (e.g. wireless communication systems). Physical properties particularities, especially a dielectric relaxation around the ferroelectric-paraelectric transition temperature, for the microwave frequencies, make them very interesting to be investigated in that frequency region. Recently, microwave dielectric studies have been performed in a wide temperature range mainly by using the reflectometric method. In this method the reflection coefficients (Γ', Γ'': real and imaginary component, respectively) versus frequency are measured, and the complex dielectric permittivity ($\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$) was obtained after further calculations. However, for high dielectric permittivities, as in ferroelectric materials, the real and imaginary parts of the reflection coefficient become difficult to measure with increasing frequency and the dielectric response is governed mainly by resonance effects of the system, which lead to camouflage the real dielectric behavior of the sample under test. This work presents an alternative technique for the dielectric dispersion measurement of high permittivity materials (specially ferroelectrics) that is being implemented to reduces theses additional effects. Dielectric characterization was made by using a Network Analyzer HP-8719C. The obtained results, for $BaTiO_3$ ceramics, are presented in a frequency and temperature ranges of 100Hz–2.0GHz and 300K–450K, respectively. Dielectric relaxation was observed for a frequency around 800 MHz.

INTRODUCCION

La creciente necesidad de alta velocidad de transmisión de datos y el uso de los materiales como dieléctricos resonantes, ha originado el interés de su estudio en la región de frecuencias de GHz, y promovido la investigación de nuevos materiales cerámicos dieléctricos en frecuencias de microondas [1,2,3]. La naturaleza de la dispersión dieléctrica de los materiales cerámicos en altas frecuencias, en el rango de 10^6 Hz – 10^9 Hz ha sido estudiada desde 1940 [4], aunque sólo en los últimos 15 años se ha prestado especial atención a las propiedades de los materiales relajadores, de especial interés desde el punto de vista físico [5]. Entre ellos se destacan los materiales ferroeléctricos, que presentan peculiaridades en las propiedades dieléctricas tales como, el carácter de relajación de la polarización [6,7,8]. Estas propiedades pueden ser investigadas analizando la dependencia de la permitividad dieléctrica real e imaginaria en función de la frecuencia, en un amplio intervalo. El sistema ferroeléctrico $BaTiO_3$ (titanato de bario) fue uno de los primeros en mostrar el fenómeno de relajación dieléctrica en la

***Email**: santos@df.ufscar.br

región de micro-ondas [9,10]. Sin embargo, la aplicabilidad de este sistema fue limitada debido a las altas pérdidas dieléctricas en esta región de frecuencias, y por tanto el estudio de la dispersión dieléctrica se ha extendido hacia otros sistemas [11], entre los cuales se destaca el titanato de bario modificado, con gran potencial para su aplicación en capacitores, actuadores, transductores y dispositivos electroópticos [12,13]. En la Tabla I se presenta algunos valores de permitividad dieléctrica de algunas sustancias obtenidos, para altas $\varepsilon(\infty)$ y bajas $\varepsilon(0)$ frecuencias [14], a partir del índice de refracción y campos estáticos, respectivamente. Se puede observar una diferencia sistemática entre los valores de altas y bajas frecuencias, característico de sistemas relajadores.

Tabla I. Valores de permitividad dieléctrica de algunas sustancias para altas y bajas frecuencias.

SUSTANCIA	$\varepsilon(0)$	$\varepsilon(\infty)$
AgBr	**13.10**	**4.62**
LiCl	**11.05**	**2.75**
MgO	**9.80**	**2.95**

Varios modelos han sido propuestos con el objetivo de explicar la dispersión de materiales ferroeléctricos, usando el método de cavidad resonante como técnica principal [5,15]. No obstante, en la región de microondas, los elevados valores de permitividad y pérdidas dieléctrica dificultan las mediciones, motivo por el cual se debe prestar una especial atención al tipo de caracterización, principalmente con la calibración del sistema de medida. Estudios recientes han sido llevados a cabo en un intervalo amplio de temperatura [16] principalmente por técnica coaxial y usando el método de reflectometría, donde puede determinarse la permitividad dieléctrica a partir de los coeficientes de reflexión por medio de las relaciones (1) [14].

$$\varepsilon' = \frac{1}{Af}\left[\frac{-2\Gamma''}{(1+\Gamma')^2+\Gamma''^2}\right]$$
$$\varepsilon'' = \frac{1}{Af}\left[\frac{1-\Gamma'^2-\Gamma''^2}{(1+\Gamma')^2+\Gamma''^2}\right] \qquad (1)$$

En estas relaciones f es la frecuencia; A es determinada por la impedancia característica (Z_o = 50 Ω) y las dimensiones de la muestra: $A = 2\varepsilon_o \frac{\pi^2 r^2}{t} Z_o$. ε_o es la permitividad del vacío; r el radio, y t la espesura de la muestra. En el caso de materiales de elevada permitividad, la determinación de los coeficientes de reflexión con la frecuencia es afectada debido a la falta de sensibilidad del sistema de medida empleado y como consecuencia la respuesta real de la muestra puede ser enmascarada. Producto de estas dificultades, relacionadas principalmente con la instrumentación, pocos trabajos focalizando medidas continuas de frecuencias en materiales ferroeléctricos, para la región de microondas se puede encontrar en la literatura. El objetivo de este trabajo es presentar la implementación de una técnica experimental para la caracterización dieléctrica de materiales ferroeléctricos en la región de micro-ondas, usando medidas continuas de frecuencia. La respuesta dieléctrica (comportamiento de los parámetros dieléctricos) con la frecuencia fue obtenida para una cerámica de titanato de bario en el intervalo de frecuencias y temperatura de 50 MHz – 2.0 GHz y 300K-450K, respectivamente.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La caracterización dieléctrica fue llevada a cabo usando un analizador de red HP-8719C, en un rango de frecuencias de 50 MHz to 2 GHz. Para obtener la respuesta dieléctrica del material en estudio, fue empleada la técnica de reflectometría [14]. Para esta técnica, es usado tradicionalmente el método conocido como "sonda coaxial" que se presenta en la Figura 1. Sin embargo para materiales con elevada permitividad dieléctrica, tales como los materiales ferroeléctricos, este método presenta algunas desventajas: a. con el aumento de la frecuencia, el módulo del coeficiente de reflexión $|\Gamma|$ se acerca a la unidad y su fase ϕ tiende a cero. Por lo tanto el grado de dificultad de la medición aumenta y la calidad de los resultados depende en gran medida de las condiciones de calibración inicial del analizador; b. capas de aire en la interfase electrodo-muestra causan grandes errores en la medición si la muestra no es manipulada correctamente y c. para altos rangos de temperaturas, diferentes expansiones (o contracciones) térmicas en la interfase electrodo-muestra, también pueden causar errores en las mediciones, causados tanto por efectos de resonancias como por capas de aires.

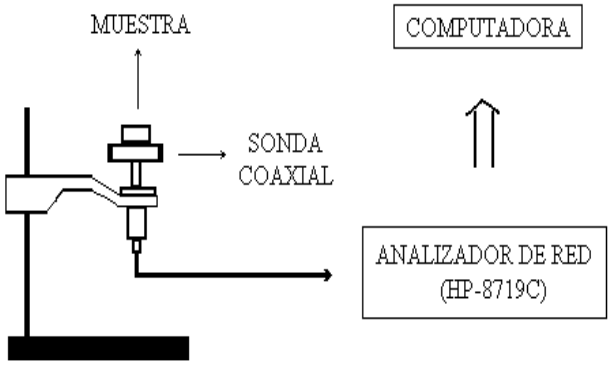


Figura 1. Diagrama experimental para la determinación de la dispersión dieléctrica en microondas usando el método de sonda coaxial.

Estos efectos, originados fundamentalmente para materiales de elevada permitividad, fueron eliminados con la implementación de un método alternativo denominado "línea coaxial", que se muestra en la figura 2. Un soporte de base móvil es sugerido en este trabajo y acoplado al final de la línea coaxial para obtener un mejor control de la posición de la muestra, por ajuste de presión. Para determinar la dependencia del coeficiente de reflexión con la frecuencia fue llevado a cabo un cuidadoso procedimiento de calibración. De este modo se garantiza eliminar efectos originados por reflexiones espurias que pueden resultar de discontinuidades en la línea de transmisión. Tres terminales de impedancia (0 Ω, 50 Ω and 0 Ω^{-1}) correspondientes a coeficientes de reflexión de –1, 0 y 1, respectivamente, fueron usadas para la calibración en todo el rango de frecuencia de medición.

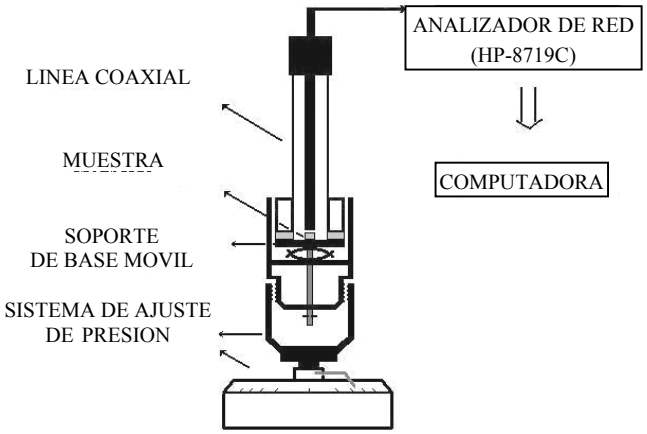


Figura 2. Diagrama experimental para la determinación de la dispersión dieléctrica en microondas usando el método de línea coaxial.

Cerámicas Ferroeléctricas de titanato de barrio fueron caracterizadas para un intervalo de frecuencia y temperatura de 50 MHz – 2.0 GHz y 300 K – 450 K, respectivamente. Inicialmente, el sistema fue probado con cerámicas de alumina (Al_2O_3) usado como material de referencia por su bajo valor de permitividad dieléctrica ($\varepsilon \cong 8$) y ampliamente encontrado en la literatura (20). Para eliminar las capas de aire intermediarias, un riguroso proceso de pulimento fue llevado a cabo en las superficies de las muestras usando polvo de alumina de 1 μm y así garantizar superficies planas y paralelas. Electrodos de oro fue previamente depositado por sputtering sobre las caras de discos con 2.0 mm de diámetro y 0.5 mm de espesura.

RESULTADOS Y DISCUSION

Como fue mencionado anteriormente, en una etapa inicial el montaje experimental fue probado con un material de baja permitividad dieléctrica para comprobar la eficacia de nuestro sistema, mediante el uso del método de línea coaxial. Los resultados de dispersión dieléctrica, llevados a cabo con alumina a temperatura ambiente, evidenciaron la presencia de ruidos en la respuesta dieléctrica, atribuidos a la presencia de capas de aire intermediarias y resonancias propias del sistema de medidas. Estos efectos adicionales fueron eliminados mediante un proceso riguroso de pulimento y por variación de presión, controlada por un turquímetro acoplado al final del soporte de base móvil. Así, garantizamos un óptimo acoplamiento entre la muestra y el sistema de medición y por tanto la respuesta dieléctrica es caracterizada solo por la respuesta real del material estudiado. Los resultados concordaron satisfactoriamente con los reportados en la literatura para este material.

Un material ferroeléctrico, con elevada permitividad dieléctrica (>100), fue caracterizado con vistas a evaluar la respuesta de nuestro sistema. En este sentido, en la Figura 3 se muestra la dependencia con la frecuencia de la permitividad dieléctrica real e imaginaria, respectivamente, para una cerámica de titanato de bario. Se puede observar claramente como la respuesta obedece a un comportamiento típico de relajación en este rango de frecuencias, que se corresponde con los resultados observados en la literatura para este material [17]. Se puede observar como en la región de 10^7 a 10^8 Hz la componente real permanece invariante con el aumento de la frecuencia. Por encima de 10^8 Hz, ε' disminuye continuamente mientras que la componente imaginaria experimenta un máximo en todo el intervalo de frecuencias. La frecuencia correspondiente al máximo de la componente imaginaria es conocida como frecuencia de relajación (fr) y está asociada a un determinado mecanismo de polarización activado entorno de esta frecuencia característica.

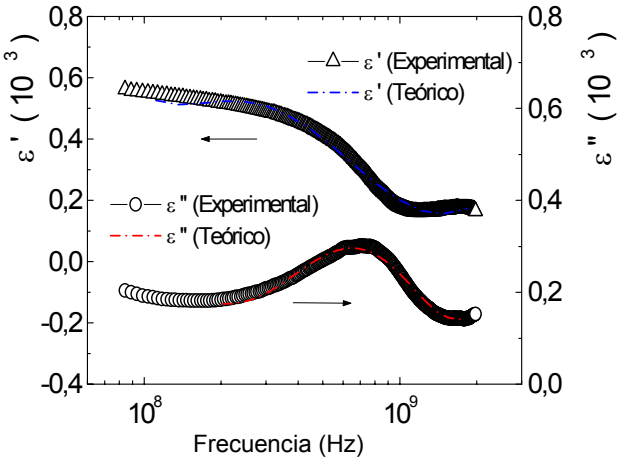


Figura 3. Dispersión dieléctrica del titanato de bario a temperatura ambiente.

Para caracterizar la relajación dieléctrica, las curvas experimentales fueron ajustadas según las relaciones de Debye (2). Esta representación, mostrada en la propia Figura 3, por líneas discontinuas,

evidencia un comportamiento típico da relajación de Debye que concuerda con los resultados experimentales.

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{1+(\omega\tau)^2}$$
$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \qquad (2)$$

donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia de medida; τ es el tiempo de relajación del proceso ($\tau = f_r^{-1}$ siendo f_r la frecuencia de relajación); ε_o y ε_∞ son las permitividades dieléctricas de baja ($f << f_r$) y alta ($f >> f_r$) frecuencia, respectivamente. La diferencia $\varepsilon_o - \varepsilon_\infty$ es conocida como intensidad de relajación. Estos parámetros fueron obtenidos a partir de las curvas teóricas, resultando: $f_r = 7 \cdot 10^8$ Hz, $\tau = 1.3 \cdot 10^{-9}$ s, $\varepsilon_o - \varepsilon_\infty = 339$ y $\varepsilon_\infty = 155$. Es importante señalar que en el intervalo de 10^2 a 10^7 Hz el efecto de relajación no fue observado, para temperatura ambiente.

Por otro lado, las medidas dieléctricas de alta frecuencia también fueron obtenidas para varias temperaturas, desde ambiente hasta 420 K (entorno de Tc), observándose que la relajación dieléctrica no ocurre solamente en la región ferroeléctrica, sino también en la región paraeléctrica entorno de Tc. La Figura 4 muestra la variación de la intensidad y de la frecuencia de relajación con la temperatura. El máximo de $\Delta\varepsilon$ (T) y el mínimo de fr (T) ocurren en la misma temperatura, que se corresponde con la temperatura de Curie medida en bajas frecuencias.

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares de la caracterización dieléctrica, obtenidos en la región de microondas demuestran que el método propuesto puede ser usado para el estudio de una cerámica ferroeléctrica de alta permitividad dieléctrica, siguiendo el método de medida continua de frecuencia. La fácil configuración geométrica de la muestra y su pequeño tamaño permiten reducir el costo de producción de los materiales a ser caracterizados, así como obtener la dependencia con la temperatura, de la respuesta dieléctrica, hecho que no era posible hasta el momento mediante el uso del método de sonda coaxial. De este modo, podemos extender el intervalo de temperatura de medida en un amplio rango de frecuencias de microondas para el estudio de materiales ferroeléctricos, incluyendo aquellos con permitividad dieléctrica muy elevadas (ε >>100).

Temperatura (K)

Figura 4.

REFERENCIAS

1. KAZAOUI, S.; J. RAVEZ and J.L. MIANE (1991): **J. Non-Cryst. Solids** 131-133, 1202.
2. WAKINO, K.; M. MURATA and H. TAMURA (1986): **J. Am. Ceram. Soc**. 69(1), 34.
3. CUTMORE, N.; T. EVANS and D. CRNOKRAK (2000):**Minerals Engineering** 13(7), 729.
4. JONSCHER, A.K. (2001): "Dielectric Relaxation in Solids" (Chelsea Dielectric Press LTD), 62-292.
5. _____ (1999): **J. Phys. D: Appl. Phys**. 32(57).
6. GRIGAS, J.; J. BANYS and R. SOBIESTIANSKAS (1992): **Ferroelectrics** 133, 199.
7. PETZELT, J. **et al**. (1992): **Ferroelectrics** 133, 205.
8. PERRY, C.H.; B.N. KHANNA and G. RUPPRECHT (1964): **Phys. Rev. A** 135(2), 408.
9. KAZAOUI, S.; J. RAVEZ; C. ELISSALDE and M. MAGLIONE (1992): **Ferroelectrics** 135, 85.
10. MAGLIONE, M.; R. BÖHMER; A. LOIDL and U.T. HÖCHLI (1989): **Phys. Rev. B** 40(16), 11441.
11. LU, Z.G. and G. CALVARIN (1995): **Phys. Rev. B** 51(5), 2694.

12. KAMBA, S. **et al**. (2000): **J. Phys.: Condens. Matter** 12(4), 497.

13. KERSTEN, O. and G. SCHMIDT (1986): **Ferroelectrics** 67, 191.

14. BASSORA, L.A. (1999): "Caracterização dielétrica de materiais ferroelétricos na região de microondas", Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSCar, São Carlos-SP – Brasil, (1999).

15. LANAGAN, M.T. **et al** (1988): **Ferroelectrics** 82, 91.

16. MOUHSEN, A.; M.E. ACHOUR; J.L. MIANE and J. RAVEZ (2001): **Eur. Phys. J. Appl. Phys**. 15(2), 97.

17. McNEAL, M.P.; S.J. JANG and R. E. NEWNHAM (1998): **J. App. Phys**. 83(6), 3288.

INFLUENCIA DEL DOPAJE SIMULTANEO CON La Y Nb EN LA SINTERIZACION DE CERAMICAS PIEZOELECTRICAS PZT 54/46

Amaury Suárez, María D. Durruthy y Dania Mayor, Centro de Ultrasónica, ICIMAF, CITMA, Ciudad de La Habana, Cuba
Alina Aulet y Carlos Bello, Laboratorio de Acústica Ultrasonora, Universidad de la República Oriental del Uruguay, Montevideo, Uruguay

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la sinterización y el comportamiento del tamaño de grano con el tiempo de sinterizado en materiales cerámicos del sistema PZT(54/46) dopados simultáneamente con Lantano y Niobio. Los materiales de partida fueron pesados estequiométricamente para obtener la composición $Pb_{1-\frac{3x}{2}}La_xV_{\frac{x}{2}}^{Pb}\left(Zr_{0.54}Ti_{0.46}\right)_{1-\frac{5x}{4}}Nb_xV_{\frac{x}{4}}^{Zr/Ti}O_3$ donde V^Z designa las vacancias creadas a partir de la sustitución del catión Z; el dopaje con La y Nb se efectuó a concentraciones molares x = 0.01, 0.008, 0.006 y 0.004. El estudio se realizó para temperaturas de sinterización (T_{sint}) de 1200 y 1250 ºC durante 60, 90, 120 y 150 minutos en cada caso. Los mejores resultados para el régimen de sinterización correspondieron a x = 0.008 y 0.01, siendo la temperatura y el tiempo óptimos T_{sint} = 1250 ºC y t_{sint} = 90 min. El tamaño medio de grano aumenta, con el tiempo de sinterizado, desde 1.08 μm hasta 2.65 μm . Para tiempos intermedios se reporta más de un valor medio de este parámetro.

ABSTRACT

In this paper, the time behavior of both sintering process and grain size are analyzed; the studied ceramic system is PZT(54/46) simultaneously doped with La and Nb. Raw materials were stoichiometrically weighted in order to obtain $Pb_{1-\frac{3x}{2}}La_xV_{\frac{x}{2}}^{Pb}\left(Zr_{0.54}Ti_{0.46}\right)_{1-\frac{5x}{4}}Nb_xV_{\frac{x}{4}}^{Zr/Ti}O_3$ being V^Z the vacancies created by the Z cation substitution; doping was carried out for x = 0.01, 0.008, 0.006 and 0.004; sintering temperatures (T_{sint}) were 1200 and 1250 ºC during different sintering times (t_{sint}) of 60, 90, 120 and 150 minutes for each doping level. Best results for sintering were attained for x = 0.008 and 0.01 with optimal temperature T_{sint} = 1250 ºC and time t_{sint} = 90 min. Mean grain size increases with sintering time from 1.08 μm to 2.65 μm . More than one mean grain size value is reported for intermediate sintering times.

INTRODUCCION

Con el uso de dopantes en las cerámicas PZT ha sido posible cambiar sus propiedades de forma considerable.[1-4] Diferentes concentraciones de los mismos provocan alteraciones no sólo en el proceso de obtención de las cerámicas[5] sino también en sus propiedades finales.

El lantano y el niobio son de los llamados dopantes suaves[6] cuando se utilizan en cerámicas piezoeléctricas tipo PZT. El lantano se introduce en la red cristalina sustituyendo al plomo en los sitios A de la estructura perovskita (ABO_3) mientras que la introducción del niobio provoca la sustitución del circonio y el titanio de las posiciones B. En estas condiciones es válida la relación estequiométrica $Pb_{1-\frac{3x}{2}}La_xV_{\frac{x}{2}}^{Pb}\left(Zr_{0.54}Ti_{0.46}\right)_{1-\frac{5y}{4}}Nb_yV_{\frac{y}{4}}^{Zr/Ti}O_3$ donde V^z designa las vacancias creadas a partir de la sustitución del catión Z.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar el sistema cerámico PZT 54/46 [$Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$] dopado a diferentes concentraciones de lantano y niobio conjuntamente, centrando la atención en el proceso de sinterización, analizando el comportamiento a diferentes tiempos del proceso y buscando las mejores condiciones en el menor tiempo posible.

DESARROLLO

Para el estudio de la sinterización se analizaron tres parámetros fundamentales:

1. La densidad relativa calculada a través de:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_T} \qquad (1)$$

donde ρ es la densidad alcanzada durante la sinterización por el compacto y ρ_T es la densidad teórica obtenida por difracción de Rayos X para la estructura en cuestión.

2. La razón de densificación $\dot{\varepsilon}_\rho$ [7], la cual puede ser evaluada acorde a la relación siguiente:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\rho}}{\rho} \qquad (2)$$

donde ρ es la densidad alcanzada y $\dot{\rho}$ su derivada con respecto al tiempo de sinterización.

3. El parámetro θ[7], el cual caracteriza las contracciones respecto al compacto en verde y que está dado por:

$$\theta = 1 - \left[\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0} \right) \cdot \left(1 - \frac{\Delta R}{R_0} \right)^2 \right] \qquad (3)$$

donde $\frac{\Delta L}{L_0}$ y $\frac{\Delta R}{R_0}$ caracterizan las contracciones longitudinales y radiales respectivamente y están dadas por:

$$\Delta L = L_0 - L \ , \ \Delta R = R_0 - R \qquad (4)$$

siendo L_o y L la altura para el momento inicial y para el tiempo t respectivamente. De igual forma R_o y R son el radio en el momento inicial y en el tiempo t.

OBTENCION DE LAS MUESTRAS

Las muestras fueron obtenidas utilizando métodos convencionales a partir de la mezcla de los óxidos y carbonatos correspondientes. Estos reactivos de partida fueron pesados estequiométricamente de manera que se verificara la ecuación:

$$\left(1-\frac{3x}{2}\right)PbCO_3 + \left(1-\frac{5x}{4}\right)\left[0.54\,Z_rO_2 + 0.46\,TiO_2\right] +$$

$$\left(\frac{x}{2}\right)La_2O_3 + \left(\frac{x}{2}\right)Nb_2O_5 \rightarrow \qquad (5)$$

$$Pb_{1-\frac{3x}{2}}La_x(Zr_{0.54}Ti_{0.46})_{1-\frac{5x}{4}}Nb_xO_3 + \left(1-\frac{3x}{2}\right)CO_2$$

donde, en nuestro caso, x = 0.004, 0.006, 0.008 y 0.010.

Las sinterizaciones ocurrieron en el mismo horno a 1250 y 1200 ºC durante 60, 90, 120 y 150 min. A las muestras sinterizadas se les calculó la densidad final de manera análoga.

RESULTADOS

Cada una de las muestras obtenidas fue caracterizada a través de los parámetros definidos en las expresiones (1), (2) y (3). Se graficaron estos comportamientos en función del tiempo de sinterizado para cada concentración y temperatura.

1. Densidad relativa (ρ/ρ_T)

Comparando los resultados podemos afirmar que los comportamientos a 1250 ºC son más favorables que para 1200 ºC puesto que se alcanzan mayores valores de densidad (Figura 1). Se evidencia la pobre respuesta de las muestras dopadas con x = 0.004 y 0.006 ante los cambios de temperatura y tiempo analizados, implicando que en dichas muestras la temperatura de sinterización es mayor; en ambos casos no se sobrepasa el 82 % de la densidad teórica. Para las concentraciones x = 0.008 y 0.01 el comportamiento es similar para ambas temperaturas, sin embargo, los mejores valores de densidad se obtienen para 1250 ºC, encontrándose entre 87 y 90 %. En todos los casos los mayores valores de densidad se obtienen en los instantes iniciales del proceso.

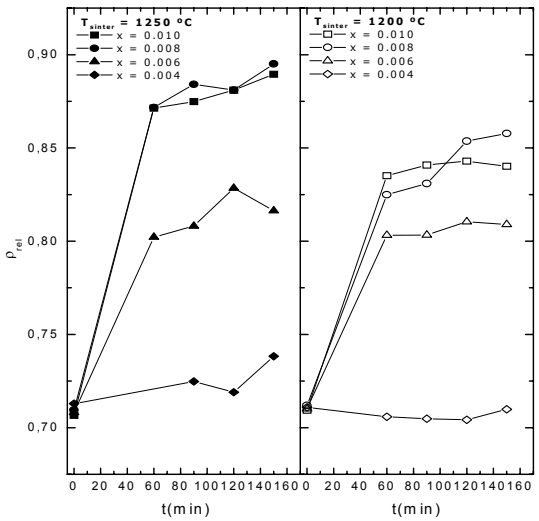


Figura 1. Comportamientos de la densidad relativa con el tiempo de sinterización para las temperaturas de 1200 y 1250 ºC, a las diferentes concentraciones. Se observan los valores más altos para x = 0.008 y 0.01, alcanzando densidades entre 87 y 90 %.

2. Razón de densificación $\dot{\varepsilon}$

Para ambas temperaturas el comportamiento de la razón de densificación es el esperado en x = 0.006, 0.008 y 0.01, siendo alta en los inicios y tendiendo a cero a final del proceso (Figura 2). Nuevamente se obtienen los mejores resultados a 1250 ºC en las

muestras con x = 0.008 y 0.01, observándose en ellas una notable pendiente para los primeros instantes del proceso. Para x = 0.006, después de 120 min, se obtienen valores negativos y nunca se tiende a cero a 1250 ºC.

En el caso de 0.004 los resultados de este parámetro no son los adecuados, obteniéndose en algunos casos valores negativos que son atribuibles al comportamiento anormal de esta composición durante el sinterizado (Figura 3) y que reflejan pérdidas de material no asociadas a variaciones de volumen. Podemos decir que el proceso de densificación culmina a los 90 min .

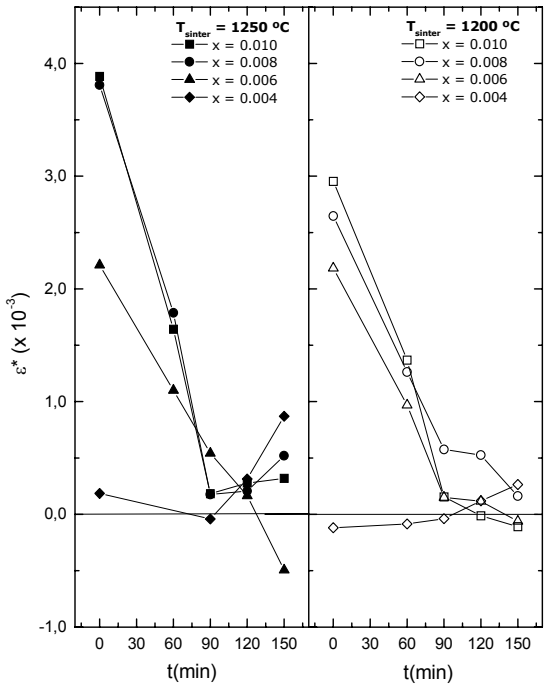


Figura 2. Evolución del proceso de densificación con el tiempo de sinterización para las temperaturas de 1200 y 1250 ºC, a las diferentes concentraciones. Obsérvense los valores negativos obtenidos en cada caso. Es notable la mejor pendiente para x = 0.008 y 0.01 a 1250 ºC.

3. Contracción volumétrica (θ)

Como es de esperarse, los resultados para la contracción en el volumen son similares a los encontrados en los parámetros anteriores (Figura 3). Con x = 0.004 nuevamente no se registran contracciones notables para ninguna de las temperaturas y los tiempos analizados. En x = 0.008 y 0.01 se obtienen los mejores resultados en ambas temperaturas.

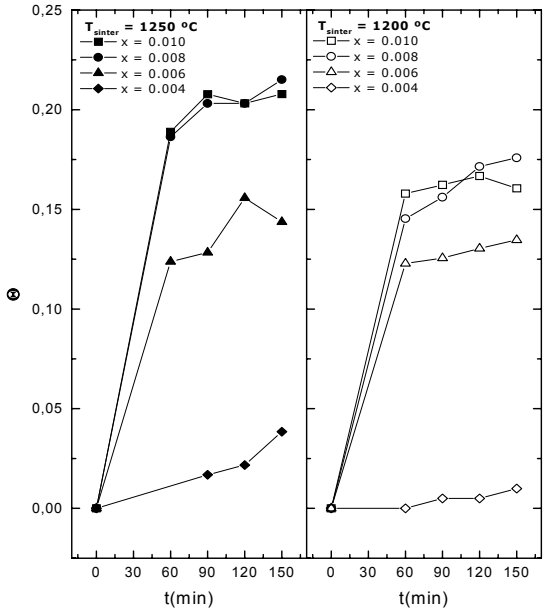


Figura 3. Razón de contracción volumétrica (θ) con el tiempo de sinterización para las temperaturas de 1200 y 1250 ºC, a las diferentes concentraciones. Es notable la analogía que existe entre los distintos comportamientos de los parámetros analizados.

4. Tamaño de grano

Se tomaron fotografías SEM a muestras con x = 0.01 sinterizadas a 1250 ºC durante 60, 90 y 150 min (Figura 4[a-c]). Una vez procesadas estadísticamente (Tabla I) se obtuvo las funciones de distribución de tamaño de grano y, consecuentemente, el valor medio en cada caso (Figura 4[d]).

Los resultados obtenidos fueron:

Tabla I. Resultados obtenidos para la determinación de tamaño de grano a partir de las fotografías SEM mostradas en la Figura 4.

Figura	T (ºC)	t(min)	d (μm)
4(c)	1250	60	1.08
4(b)		90	0.92
			1.54
			2.33
4(a)		150	2.65

El caso (c) muestra una población muy uniforme de granos pequeños con d = 1.08 μm. En el caso (b) fueron analizadas tres poblaciones dada la poca homogeneidad observada en las fotos obtenidas. Esto es prueba de que, aun para tiempos de 90 min, el crecimiento del grano es incompleto: se observa

una población de granos muy pequeños (d = 0.92 μm) resultante del crecimiento de las otras dos poblaciones; una de ellas (d = 2.33 μm) va tendiendo al valor medio para tiempos grandes (caso (a): d = 2.65 μm para t =150 min) mientras que la otra población (d = 1.54 μm) desaparecerá con el aumento del tiempo.

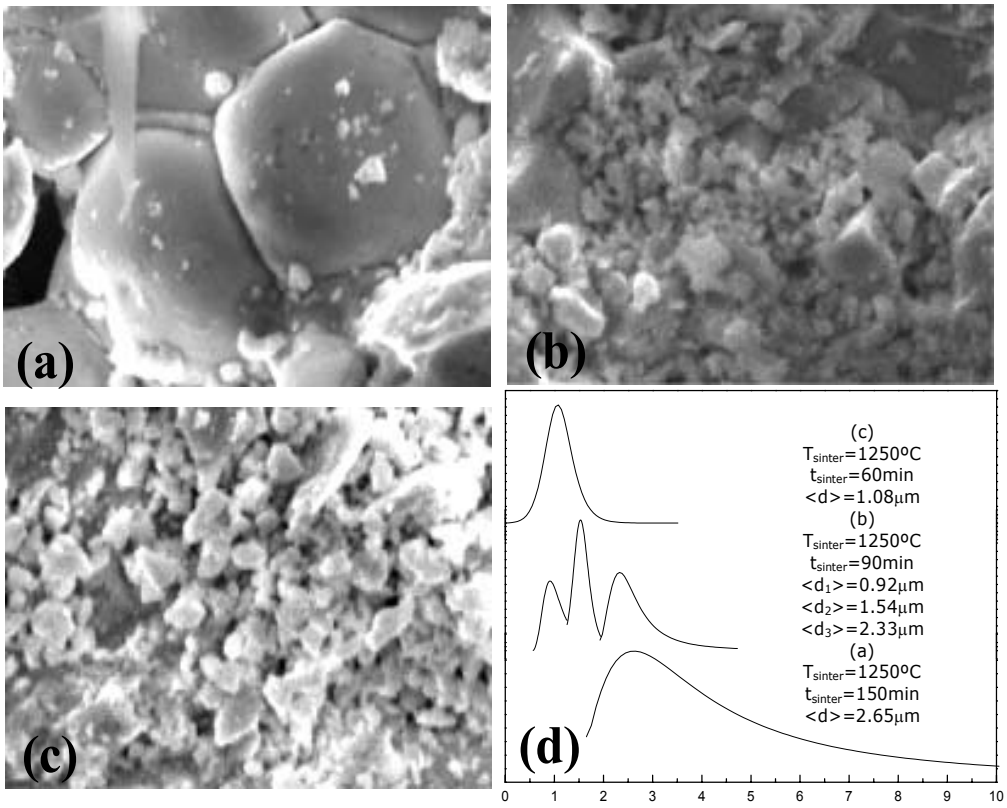


Figura 4. Fotografías SEM de muestras con x = 1.0 sinterizadas a 1250 ºC durante
a) 150min
b) 90min
c) 60min
d) Funciones de distribución de tamaño de grano y valores medios obtenidos para cada uno de los casos anteriores.
En la muestra (b) se reportan tres valores medios de tamaño de grano dada la poca uniformidad bservada en este caso.

CONCLUSIONES

Se estudió el régimen de sinterizado del sistema cerámico PZT 54/46 dopado simultáneamente con La y Nb. Las composiciones donde se obtienen los mejores resultados para los parámetros analizados son x = 0.008 y 0.01, siendo la temperatura y el tiempo óptimos 1250 ºC y 90 minutos respectivamente. Las concentraciones de 0.004 y 0.006 evidencian por su comportamiento que sus temperaturas de sinterización son más elevadas que las trabajadas.

Las mediciones de tamaño de grano ilustran la dinámica del crecimiento de los granos en el mate-rial y muestran que, aun para el tiempo óptimo de 90 minutos, el crecimiento del grano es incompleto.

REFERENCIAS

1. JAFFE, H. (1969): “Piezoelectric Applications of Ferroelectrics”, IEEE Transaction on Electron Devices (Ed-16), 557-561
2. TAPANOI, C.; S. TASHIRO and H. IGARASHI (1994): **J. Phys**. **33**, 9B, 5336.
3. TANI, T.; N. WATANABE; K. TAKATOKI and S. HORTI (1994): **Jpn. J. Appl. Phys**. Pt 1, 33, 9B, 5352.
4. UMAKANTHAN, K.; A. BHANUMATHI; G.N. RAO and K.V. RAMANAN (1994): **Indian J. Pure Appl. Phys**. 32, 756.
5. DURRUTHY, M. D.; L. FUENTES; M. HERNANDEZ and H. CAMACHO (2000): **Journal of Materials Science** 35, 9, 2311.
6. YAHUAN, XU (1991): “Ferroelectric Materials and Their Applications” (Ed. North Holland, Elsevier Science Publishers B.V.) 130-146.
7. BOCCACCINI, A. (1995): **Journal of Materials Science**, 30, 5652.

ESTUDIO DE LA SINTERIZACION VISCOSA EN EL SISTEMA PZT(54/46) BAJO LOS EFECTOS DE DIFERENTES SUSTITUYENTES

María Dolores Durruthy Rodríguez, Moisés Hernández García y Amaury Suárez Gómez
Centro de Ultrasónica, ICIMAF, CITMA, Vedado, La Habana, Cuba

RESUMEN

Se estudió el efecto que produce dopar con niobio y lantano sobre la estructura y las propiedades de cerámicas piezoeléctricas tipo plomo-circonio-titanio (PZT) en el sistema estequiométrico $(Pb_{1-3x/2}La_x V_{Pbx/2}(Zr_{0.54}\ Ti_{0.46})O_3$ y $Pb(Zr_{0.54}\ Ti_{0.46})_{1-5y/4}Nb_yV_{(ZrTi)y/4}O_3)$, x = y = 0.6, 0.8, 1.0 % p/p. Las muestras fueron preparadas por el método tradicional cerámico. El análisis por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Optica (MO) condujo a que: todas las composiciones dieron lugar a muestras de fase tetragonal; como tendencia general, el tamaño de grano y la porosidad disminuyen con el aumento de la concentración del dopante. Por DRX se observa la presencia de una importante textura de fibra en las muestras dopadas con niobio, con la dirección [001] de las cristalitas paralelas al eje de simetría de las muestras; la intensidad de la textura aumentó con el contenido del dopante. Las mejores características piezoeléctricas se obtienen para 0.8 % p/p de Nb a T_{sint} = 60 min y 1.0 % p/p de La a T_{sint} = 30 min; en todos los casos al aumentar la concentración del dopante disminuyen las pérdidas eléctricas del material y aumenta la permitividad eléctrica. La temperatura de Curie es 30 grados menor que la reportada para una PZT sin dopar.

ABSTRACT

The effect of lanthanum and niobium doping on PZT piezoelectric ceramics, in the system $(Pb_{1-3x/2}La_x V_{Pbx/2}(Zr_{0.54}\ Ti_{0.46})O_3$ and $Pb(Zr_{0.54}\ Ti_{0.46})_{1-5y/4}Nb_yV_{(ZrTi)y/4}O_3)$, x = y = 0.6, 0.8, 1.0 % wt was studied. Samples were prepared by ceramic traditional methods. X Ray Diffraction shows an important fiber texture appear in niobium doped samples with [001] crystallite direction parallel to sample symmetry axes. Texture becomes more intense as the dopant concentration increases. The most suitable piezoelectric characteristics were obtained for 0.8 (% wt) [Nb] and 1.0 (% wt) [La] sintering during 60 and 30 min respectively. It can be seen that electric losses diminish and electric permitivity increases when dopant concentration is increased. Curie point is 30 degrees below the reported value for a pure undoped PZT ceramic system.

INTRODUCCION

Los dopantes en las cerámicas PZT han posibilitado cambiar sus propiedades de forma considerable.[1-3] Diferentes concentraciones de los mismos provocan alteraciones no solo en el proceso de obtención de las cerámicas,[4] sino también, en sus propiedades finales. Se ha observado que son alterados los parámetros estructurales, el tamaño de grano, la densificación, las propiedades eléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas que se obtienen, entre otras.[5-7]

El presente trabajo tuvo como objetivo estudiar el sistema cerámico PZT 54/46 $[Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3]$ dopado a diferentes concentraciones de lantano y niobio, centrando la atención en el proceso de sinte-rización, analizando el comportamiento a diferentes tiempos del proceso y buscando las mejores condiciones en el menor tiempo posible.

MATERIALES Y METODOS

Las composiciones trabajadas fueron $(Pb_{1-3x/2}La_xV_{Pbx/2}(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ y $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})_{1-5y/4}Nb_yV_{(ZrTi)y/4}O_3)$, donde x = y = 0.6, 0.8, 1.0 % (p/p). Se utilizó el método tradicional cerámico con reactivos de alta pureza. Se molió durante 120 min, calcinando a 1 233 K, 90 min . La sinterización se realizó a 1 523 K durante 30, 60, 100, 150 y 300 min, en materiales conformados a 150 MPa . Se polarizó a 2 kV/mm, 15 min y 423 K .

Para el estudio de la sinterización se analizaron tres parámetros fundamentales:

1. La densidad relativa ρ/ρ_T, donde ρ es la densidad alcanzada y ρ_T es la densidad teórica.

2. La razón de densificación $\varepsilon_\rho^\bullet$,[8]

$$\varepsilon_\rho^\bullet = \rho/\rho^* \qquad (1)$$

donde: ρ densidad alcanzada, ρ^* su derivada con respecto al tiempo de sinterización.

3. El parámetro θ,[8] el cual caracteriza las contracciones volumétricas

$$\theta = 1 - \left[(1 - \Delta L/L_o)(1 - \Delta R/Ro)^2\right] \qquad (2)$$

donde $\Delta L/L_0$ y $\Delta R/R_0$ caracterizan las contracciones longitudinales y radiales respectivamente y están dadas por:

$$\Delta L = L_0 - L \quad y \quad \Delta R = R_0 - R \qquad (3)$$

siendo:

L_0 y L altura para el momento inicial y para el tiempo t respectivamente.

R_o y R radio en el momento inicial y en el tiempo t.

El estudio del parámetro θ permite identificar tres casos extremos en el proceso de sinterización:

1. $\theta = 0 \Rightarrow V_f = V_i$ (no cambia el volumen de la muestra, no existe contracción).

2. $\theta = 1 \Rightarrow V_f <<< V_i$ (contracciones muy grandes)

3. $\theta < 0 \Rightarrow V_f > V_i$ (dilataciones)

Deben esperarse valores de $0 < \theta < 1$ para que ocurran contracciones. Si la masa es constante entonces, estas contracciones implican densificación.

Los DRX se realizaron en un equipo Philips PW 1710, con radiación Cu Kα filtrada. Para la caracterización piezoeléctrica se utilizó el método normalizado de resonancia.[9] Las características eléctricas de capacidad (C)y pérdidas (tg δ) se obtuvieron en un puente RLC PM 6303 (Philips), así mismo se determinó la temperatura de Curie (T_C).

RESULTADOS Y DISCUSION

Estudio de la sinterización

En el proceso de sinterización los mayores cambios aparecen en los momentos iniciales donde ocurre un rápido crecimiento de la densidad relativa, una disminución de $\varepsilon_\rho^\bullet$ y las contracciones volumétricas son apreciables. Para el lantano a los 30 min se obtienen los mejores resultados, a 1.0 % p/p se alcanza un 92,8 % de la ρ_T; para el niobio la estabilización de la densidad relativa ocurre a los 60 min para 0.8 % p/p se obtiene un 93,9 % (Figura 1 a), para tiempos mayores a los 100 min. todas las muestras densifican prácticamente igual (Figura 1 b) y las contracciones en el volumen más importante ocurren hasta 30 min (Figura 1 c).

Estudio Microestructural

Los polvos presinterizados (material en verde) presentan una distribución de tamaños de partículas estrecha, estando en el intervalo de 1 a 3 μm . La microscopia óptica revela una fuerte influencia de la concentración de los dopantes sobre el tamaño de grano del material sinterizado (Tabla I); al aumentar la concentración disminuye el tamaño de grano. Estos resultados demuestran que la presencia de dopante inhibe el crecimiento de grano, resultados similares fueron encontrados por Atkin **et al**.[10] y otros autores.[11]

Tabla I. Dependencia de los tamaños de grano del material sinterizado a 1 523 K, 100 min en función de la concentración de Nb. Se presentan el intervalo de las determinaciones.

Nb %	Tamaño de granos(μm)
0.6	**4 – 14**
0.8	**2 – 5**
1.0	**1 – 2.5**

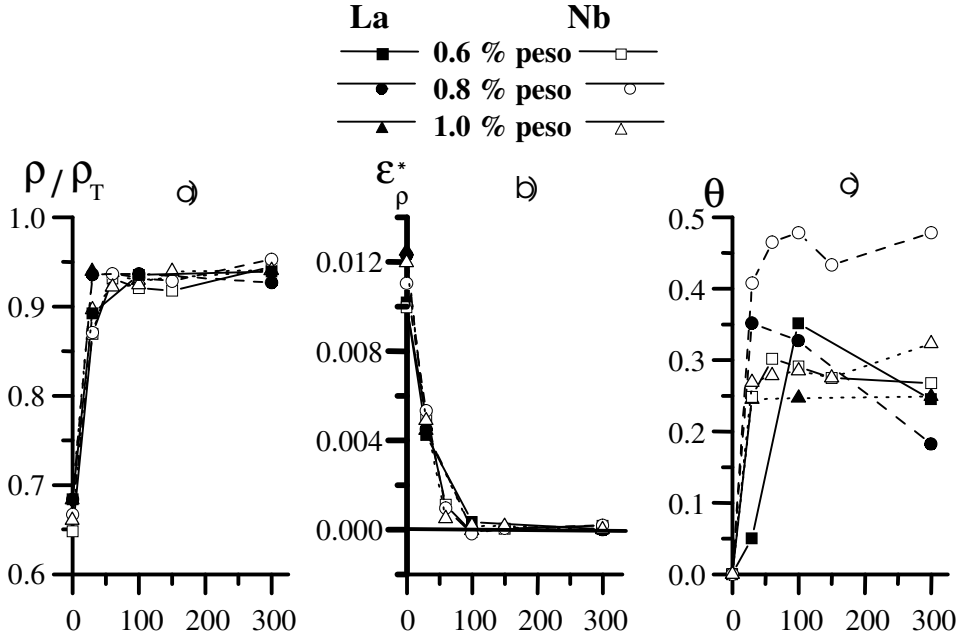


Figura 1. Resultados para:

(a) la densidad relativa,

(b) la densificación y

(c) la contracción volumétrica, para las tres concentraciones y los dos dopantes (La y Nb) utilizados en el trabajo.

Se observa que las mayores contracciones están acompañadas de menores tamaños de grano, de lo que se deduce que inhibir el crecimiento de grano trae como consecuencia mayores densificaciones durante el sinterizado. Este resultado, está acorde los de Tin **et al**.,[12] el cual obtiene que en presencia de crecimiento de grano las razones de densificación son mucho menores. De esta manera, se puede afirmar que al aumentar la concentración de Nb y La, el sistema tiende a favorecer la disminución de superficie específica sin crecimiento de grano.

Los parámetros reticulares (Tabla II) fueron estimados a partir de los difractagramas, se observa que con el aumento de la concentración del lantano disminuye la distorsión tetragonal (resultados similares han sido reportados en estudios en otros materiales por diferentes autores[13-15]), sin embargo, para las cerámicas dopadas con niobio las variaciones observadas de la relación entre los parámetros reticulares (c/a) con la concentración del dopante son del orden de la incertidumbre, por lo que no se puede afirmar una influencia considerable de la concentración en estos parámetros.

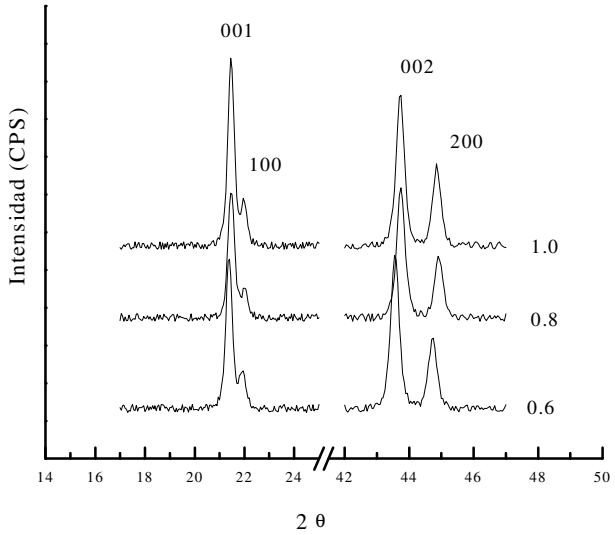


Figura 2. Difractogramas para las tres concentraciones de niobio en 2θ entre 14-24 y 44-50. Puede apreciarse el efecto de textura y como aumenta con la concentración del dopante. El efecto es más notable en los picos 100/001 que en los 200/002.

Tabla II. Resultados comparativos entre los datos experimentales obtenidos para ambos dopantes en las diferentes concentraciones. Error del equipo ± 0.001 nm .

% p/p	Parámetros experimentales para el lantano			Parámetros experimentales para el niobio		
	a (nm)	c (nm)	a/c	a (nm)	c (nm)	a/c
0.6	0.40774	0.41592	0.98033	0.4080	0.4169	0.97865
0.8	0.40766	0.41404	0.98459	0.4062	0.4156	0.97738
1.0	0.40852	0.41106	0.99382	0.4046	0.4138	0.97776

Los resultados de los difractogramas para diferentes concentraciones de los dopantes demostraron que existe en todos los casos una sola fase y es tetragonal. Se observó efecto de textura para el niobio que favorece los picos (001) sobre los (100), el cual está más acentuado en estos picos que en los (002)/(200), así como que la textura aumenta con la concentración del dopante (Figura 2). Para el lantano no se observó el efecto.

Estudio dieléctrico

En todos los casos disminuyen las pérdidas eléctricas con el aumento de la concentración de los dopantes. De las mediciones de permitividad dieléctrica vs temperatura se evidencia (Figura 3) que existe en las muestras una sola fase ferroeléctrica. La T_C está en el rango de 603 K < Tc < 608 K, el cual es inferior en unos 30 grados a los reportados por otros autores[6] para PZT pura. Las características electromecánicas presentan valores óptimos para 0.8 p/p de Nb, Kt = 0,48, Kp = 0,38, Qm = 105 y 1.0 % (p/p) de La, $K_{t,}$= 0,40, K_p = 0,26, Qm = 55.

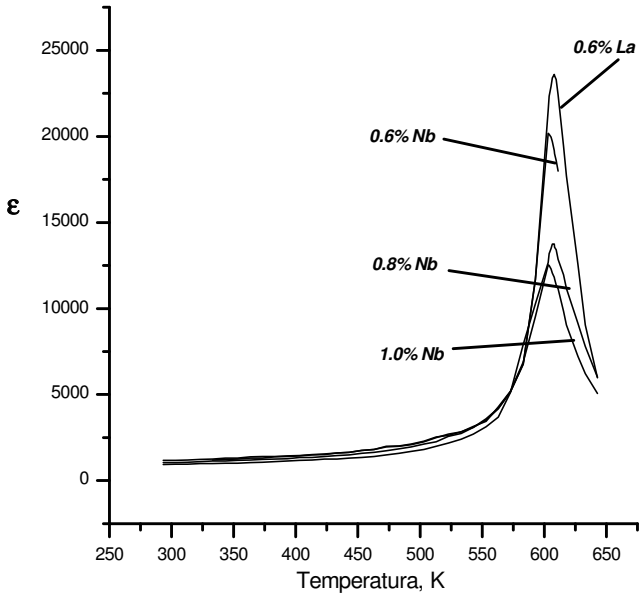


Figura 3. Comportamiento de la permitividad dieléctrica con la temperatura para las composiciones estudiadas en 100 minutos de sinterización.

CONCLUSIONES

Se evidenció una fuerte influencia de la concentración de los dopantes en el proceso de sinterización, la densidad aumenta con la concentración de los mismos. Densificaciones más rápidas corresponden a los dopajes mayores. Así mismo el tamaño de grano decrece con el aumento de la concentración.

Para ambos dopantes se obtiene una sola fase que es tetragonal y existen efectos de textura para el niobio que aumentan con la concentración.

Se disminuye la temperatura de Curie 30 grados con respecto a una PZT pura. Las mejores propiedades eléctricas se obtienen para 0,8 % p/p de niobio y 1,0 % p/p de lantano.

REFERENCIAS

1. TAPANOI, C.; S. TASHIRO and H. IGARASHI (1994): **Jpn. J. Phys**., 33 9B, 5336.

2. TANI, T.; N. WATANABE; K. TAKATOKI and S. HORTI (1994): **Jpn. J. Appl. Phys**., 33 9B, 5352.

3. UMAKANTHAN, K.; A. BHANUMATHI; G.N. RAO and V. RAMANAN (1994): **Indian J. Pure Appl. Phys**., 32, 756.

4. DURRUTHY, M.D.; L. FUENTES; M. HERNANDEZ and H. CAMACHO (2000): **Journal of Materials Science**, 35, 2311.

5. SUE TAE CHUNG, WU-II LEE and SANG-HEE CHO (1985): "Proc. 6th Int. Meet on Ferroelectricity", Kobe, 1985, **Jpn. J. Appl. Phys**, 245, 436.

6. LANDOLT-BÖRSTEIN (1969): **Tables Group III, Ferro and Antiferroelectric Substances**. Edited by K. H. Hewegw, Ed Springer- Verlag, 3, 79.

7. YAHUAN, XU (1991): **Ferroelectric Materials and Their Applications** (Ed. North Holland., Elsevier Science Publishers B.V.), 130-146.

8. BOCCACCINI, A. (1995): **Journal of Materials Science**, 30, 5652.

9. IEEE, Standards on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176 (1987).

10. TIN J.M., LIN R.Y., Journal of Materials Science, **29**,1867, (1994).

11. ATKIN, R.B. and R.M. FULRATH (1971): **Journal American Ceramic Society**, 54, 554.

12. MOURE, C.; M. VILLEGAS; J.F. FERNANDEZ and P. DURAN (1992): **Ferroelectrics**, 127, 113.

13. YAHUAN, XU (1991): "**Ferroelectric Materials and Their Applications** (Ed. North Holland., Elsevier Science Publishers B.V.) 130-146.

14. GARCIA, DUCINEI (1990): **Cerámicas de Titanato de Plomo (PT)**. Tesis de Maestría, Brasil.

15. HAMMER, M. and M.J. HOFFMAN (1998): **Journal of Electroceramics**, 2, 75.

TEXTURIZACION DE CERAMICAS FERROELECTRICAS DE $Sr_XBa_{1-X}Nb_2O_6$ MEDIANTE LA TECNICA DE PRENSADO EN CALIENTE

M. Venet*, A. Vendramini, I. A. Santos, J. A. Eiras y D. García
Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas; Departamento de Física; Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos-SP – Brasil

RESUMEN
Son reportados los resultados de síntesis y procesamiento de cerámicas ferroeléctricas de niobato de estroncio y bario ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$), con x = 0.5 y x = 0.6, obtenido mediante sinterización convencional y asistida por presión. La caracterización microestructural mostró mayor densificación en cerámicas prensadas en caliente. Los resultados del análisis de difracción de rayos X y tanto las medidas dieléctricas como piroeléctricas revelaron que es posible obtener una orientación preferencial de los planos cristalográficos {001}, debido a la disposición de los granos en direcciones perpendiculares a la de prensado.

ABSTRACT
The synthesis and processing results of strontium barium niobate ferroelectric ceramics ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$) with x = 0.5 and x = 0.6 obtained by conventional sintering and pressure assisted sintering are reported. The microstructural characterization shows the highest density in hot pressed ceramics. The ray-X diffraction results and the dielectric and pyroelectric measurements reveal the possibility of to obtain a preferential orientation for the {001} crystallographic planes, due to the grain arrange in perpendicular directions to the hot pressed one.

INTRODUCCION

En el año 1960, Francombe [1] reportó el sistema $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBNx/1-x) como ferroeléctrico. A partir de entonces ha habido un gran interés en el estudio de cerámicas de este material debido a la facilidad de controlar formas y tamaños durante el proceso de fabricación, además de sus bajos costos de producción comparadas con los monocristales. Existen ciertas dificultades para obtener cerámicas de SBN con alta calidad, como por ejemplo, crecimiento anormal de granos y consecuentemente, macro y micro grietas en las muestras, presencia de fases secundarias y baja densificación [2-8]. Aunque todos estos problemas fuesen solucionados, la pérdida de la fuerte anisotropía (característica en monocristales de SBN) en las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de estas cerámicas, por causa del patrón de granos, las coloca en desventaja respecto a los monocristales.

El tipo de atmósfera usado durante el proceso de sinterización puede afectar fuertemente la densificación de cerámicas ferroeléctricas de SBN [4].

Lee y colaboradores [6] observaron que durante la sinterización convencional del sistema SBN ocurre formación de fase líquida alrededor de 1260 ^{0}C. Sugieren que en las áreas mojadas ocurre crecimiento anormal de granos. Por otra parte [6], cerámicas sinterizadas usando dos estados, revelan crecimiento anormal de granos solamente cuando el segundo estado de sinterización es realizado a temperaturas superiores a 1400 ^{0}C.

Pocos trabajos en la literatura han abordado el tema de texturización de cerámicas de SBN. En el año 1981, Nagata y colaboradores [9], utilizando prensado uniaxial en caliente, obtuvieron SBN50/50 parcialmente texturizado, el cual presentó una anisotropía en la permitividad eléctrica de 1,5 veces entre la dirección paralela y perpendicular a la de prensado.

Recientemente, Duran y colaboradores [10] obtuvieron capas gruesas de SBN53/47, con alto nivel de texturización, utilizando semillas monocristalinas durante la sinterización (Template Grain Growth). Las partículas usadas como semillas, fueron de $KSr_2Nb_2O_{15}$ (KSN). Además, V_2O_5 fue adicionado para favorecer la formación de fase líquida. La presencia de una fase no ferroeléctrica que contiene vanadio y de KSN, aparentemente, alteran las propiedades macroscópicas del material.

Teniendo en cuenta los aspectos anteriores y el hecho de existencia de poca literatura sobre el tema, el objetivo del trabajo fue la obtención de cerámicas

*E-mail:venet74@df.ufscar.br

ferroeléctricas texturizadas de niobato de estroncio y bario utilizando la técnica de prensado uniaxial en caliente, con vista a maximizar la respuesta de sus propiedades dieléctricas y piroeléctricas, aprovechando la anisotropía intrínseca de este material. La sinterización fue implementada también con atmósfera de oxígeno y con dos estados de sinterización con el objetivo de alcanzar alta densidad en las cerámicas y evitar crecimiento anormal de granos, fases secundarias y grietas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los polvos de $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ fueron obtenidos por método convencional de mezcla de óxidos [11]. Los compuestos de partida, se mezclaron durante 24 h en un molino de bolas y más tarde fueron calcinados a 1200 ^{0}C [2].

Para la conformación se utilizó una matriz cilíndrica de acero en una prensa uniaxial y luego, para corregir los efectos de borde, se realizó compactación de forma isostática. La sinterización fue realizada mediante dos estados. El primero (PS), a la temperatura de ~1250 ^{0}C y el segundo sobre presión uniaxial (PC) a ~1350 ^{0}C. Ambas etapas en atmósfera de oxígeno. La sinterización convencional (SC), fue realizada con fines de comparación. Las cerámicas prensadas en caliente fueron cortadas en direcciones paralelas (//) y perpendiculares (⊥) a la dirección de prensado, para realizar las caracterizaciones físicas y eléctricas como muestra la Figura 1a.

Tanto el polvo calcinado como el material sinterizado fueron sometidos a difracción de rayos X, usando para esto un difractómetro Rigaku Rotaflex RU200B, con radiación CuK_α. Con la información extraída de los difractogramas se calculó el factor de Lotgering [12], para tener una idea cuantitativa de la texturización alcanzada en las muestras prensadas en caliente.

También fue realizada la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un equipo Jeol 5400 LV.

Mediante un analizador de impedancia Hewlett Packard-4194A con interfase a un computador fue posible obtener el comportamiento de la permitividad y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y la corriente piroeléctrica se midió con un electrómetro programable KEITHLEY 617. A partir de la razón de calentamiento, corriente piroeléctrica y el área de la muestra, se calculó el coeficiente piroeléctrico como función de la temperatura.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

En la Figura 1b, pueden ser observados los patrones de difracción de rayos X para diferentes etapas de la obtención de cerámicas de SBN60/40. Obsérvese que el polvo calcinado a 1200 ^{0}C durante 3h, presenta mezcla de fases SBN60/40 y $SrNb_2O_6$ (SN). Durante el proceso de presinterización la fase SN es absorbida totalmente de manera que tenemos un material monofásico con composición SBN60/40. También se puede percibir el cambio en la intensidad relativa de los picos pertenecientes a reflexiones de los planos paralelos {001} en muestras prensadas en caliente, observándose un aumento de dichas reflexiones cuando la medición es hecha en la dirección ⊥ y disminución en la dirección //. Este hecho se debe a que cerámicas de SBN presentan granos en forma de barras que crecen a lo largo de la dirección cristalográfica [001] [13]. La fuerza aplicada en una dirección determinada durante la sinterización impide el crecimiento de granos en esa dirección, de esta manera ellos crecen en direcciones perpendiculares a la de prensado. Por consiguiente, el número de planos {001} situados en estas direcciones será mayor.

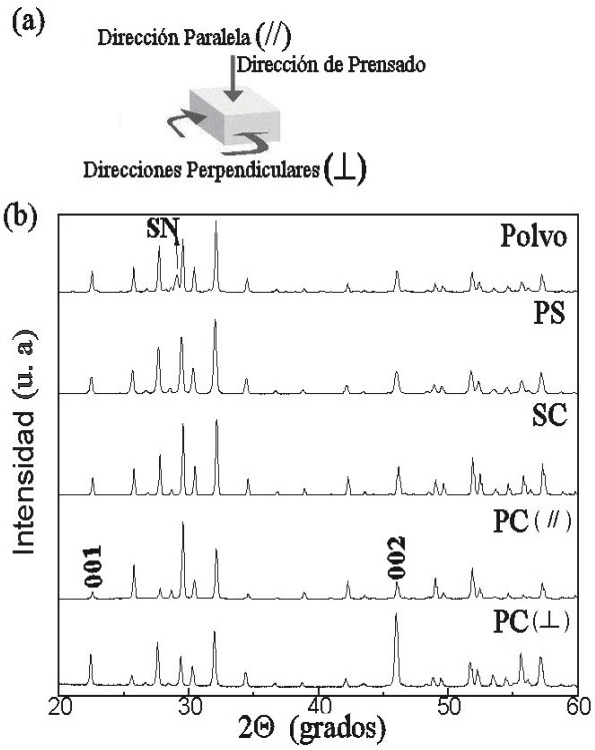


Figura 1.

(a) Cortes realizados en la muestras para realizar las caracterizaciones físicas y eléctricas,

(b) Patrones de difracción de rayos X del polvo calcinado de SBN60/40, del material presinterizado y sinterizado por dos estados.

El análisis cuantitativo de la texturización alcanzada en nuestras cerámicas prensadas en caliente fue hecho mediante el factor de Lotgering. La Tabla I muestra los valores calculados para algunas familias de planos en cerámicas de SBN60/40 y SBN50/50,

observándose que cerámicas de ambas composiciones presentan un grado de orientación de la familia de planos paralelos {001} de aproximadamente 14 % en la dirección ⊥. Los valores obtenidos en el caso de los planos {410} y {100} (perpendiculares a {001}) en la dirección // concuerdan con el análisis anterior.

Tabla I. Factor de Lotgering calculado para algunas familias de planos en cerámicas de SBN prensadas en caliente.

khl	Factor de Lotgering (F)			
	SBN50/50		SBN60/40	
	//	⊥	//	⊥
001	-0.032	0.141	-0.026	0.139
410	0.077	-0.107	0.084	-0.077
211	-0.102	0.078	-0.091	-0.018
412	-0.018	0.031	-0.020	0.036
100	0.076	0.016	0.021	-0.002

La densidad relativa de todas las muestras puede ser observada en la Tabla II. La alta densidad alcanzada en cerámicas prensadas en caliente puede ser atribuida a la microestructura libre de poros presentada por estas (ver Figura 2a). De hecho, la presión aplicada durante la sinterización contribuye a la compactación del material. La Tabla II también lista la distribución de tamaños de granos determinada a partir de las micrografías (MEB) mediante el método de intersección de líneas [14]. Se puede observar que los granos de mayor tamaño (40 μm - 50 μm) se encuentran en las cerámicas prensadas en caliente. Este hecho implica que la presión aplicada durante el proceso de sinterización favorece la formación de fases líquidas de alta temperatura, las cuales probablemente promueven el crecimiento de granos en cerámicas de SBN [6].

Tabla II. Densidad relativa y tamaños de granos en cerámicas de SBN, presinterizadas, sinterizadas de forma convencional y prensadas en caliente.

Cerámicas de SBN	$\rho_{rel} = \rho_{Exp} / \rho_{Te}$ x 100%	Tamaños de granos (μm)
Presinterizadas	~ 94 %	5 - 8
Sinterizadas Convencionalmente	~ 97%	5 - 10
Prensadas en caliente	~ 99%	5 - 10 40 -50

A partir de la micrografía de fractura de cerámicas de SBN60/40 prensadas en caliente en la dirección ⊥, mostrada en la Figura 2b, se puede observar el arreglo de granos preferencialmente en planos paralelos al de prensado. Los granos en estos planos crecen sin dirección preferencial como fue explicado anteriormente.

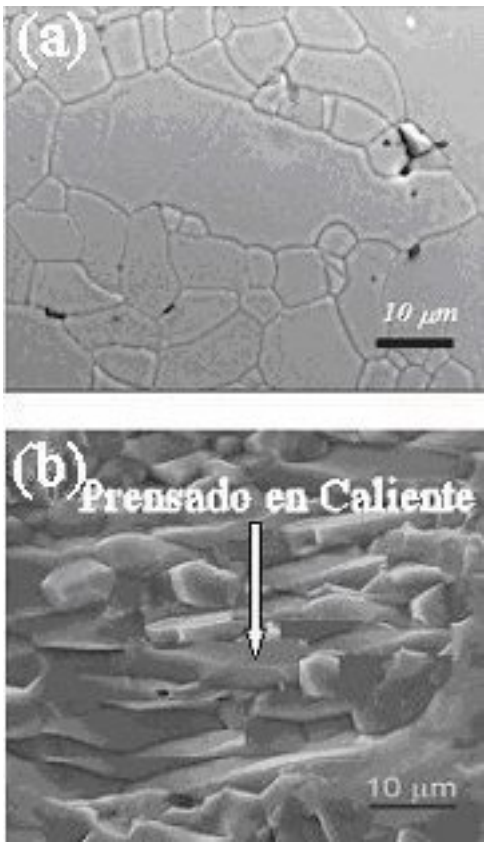


Figura 2. Micrografías (MEB) de muestras de SBN 60/40
(a) prensadas en caliente y
(b) superficie de fractura observada desde la dirección perpendicular a la de prensado (⊥).

La Figura 3 muestra la respuesta de la permitividad eléctrica y pérdidas dieléctricas como función de la temperatura en cerámicas de SBN a 1kHz. Obsérvese que similarmente a los monocristales de este material, las cerámicas de SBN prensadas en caliente presentan clara anisotropía en estas propiedades cuando son medidas en las direcciones // y ⊥. La permitividad máxima presenta una anisotropía de ~ 3 veces entre dichas direcciones, siendo el mayor valor alcanzado en cuerpos cerámicos (bulks) de SBN (aproximadamente el doble del valor obtenido por Nagata [9]). Si comparamos estas curvas con la respuesta de cerámicas de SBN sinterizadas de forma convencional (figura 3a) se puede percibir que utilizando la técnica de prensado uniaxial en caliente es posible optimizar algunas propiedades de cerámicas de SBN con vista a aumentar su potencialidad tecnológica.

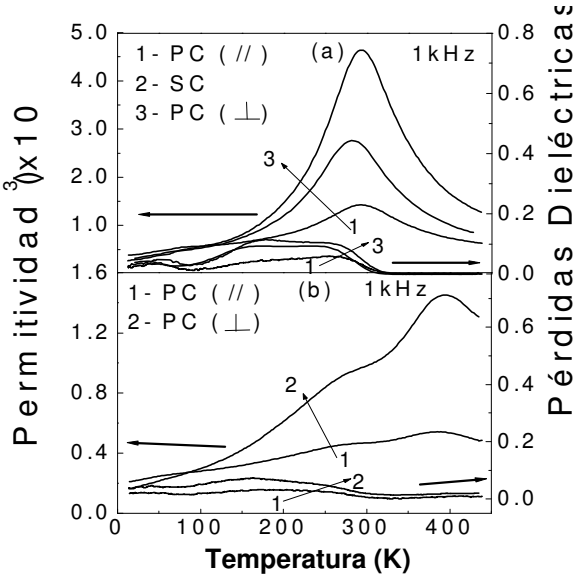


Figura 3. Permitividad eléctrica y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura para cerámicas ferroeléctricas de (a) SBN60/40 y (b) SBN50/50.

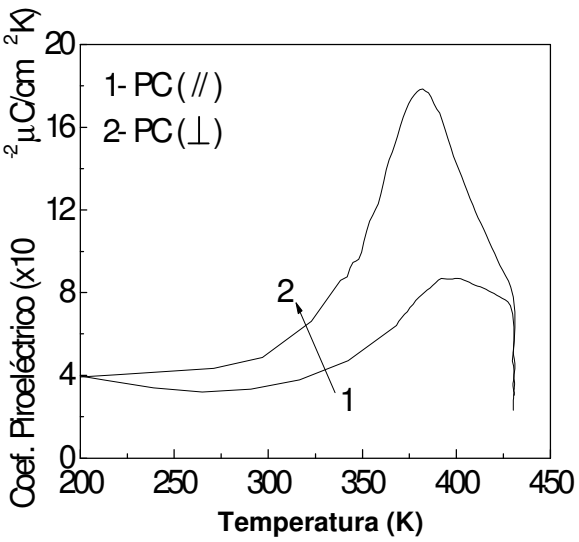


Figura 4. Coeficiente piroeléctrico como función de la temperatura en cerámicas ferroeléctricas de SBN50/50 prensadas en caliente.

La respuesta del coeficiente piroeléctrico en función de la temperatura en cerámicas de SBN prensadas en caliente, también presenta un comportamiento anisotrópico como puede ser observado en la Figura 4 para la composición SBN50/50.

La Tabla III muestra los principales valores de permitividad eléctrica, pérdidas dieléctricas y coeficiente piroeléctrico para cerámicas de SBN prensadas en caliente. Obsérvese que los valores de coeficiente piroeléctrico a temperatura ambiente, presentado por estas cerámicas, cuando son medidas en la dirección perpendicular a la de prensado, se encuentran en el orden de los reportados en la literatura para monocristales de estas composiciones [15]. Este hecho junto a los pequeños valores de permitividad a temperatura ambiente presentado por las cerámicas de la composición SBN50/50 hacen que este material prensado en caliente pueda tener gran potencialidad en la fabricación de detectores piroeléctricos [16]. Por otra parte la composición SBN60/40 presenta un alto valor de permitividad eléctrica cuando es medida en la dirección perpendicular a la de prensado, por esta causa podría ser utilizado en la industria de capacitares.

Tabla III. Valores representativos de permitividad eléctrica, pérdidas dieléctricas y coeficiente piroeléctrico. ε'_m- permitividad máxima, $\varepsilon'_{(300K)}$- permitividad a 300K, $\tan\delta_m$ – pérdidas dieléctricas en el máximo de permitividad, $\tan\delta_{(300K)}$- pérdidas dieléctricas a 300K, $T_{(\varepsilon'_m)}$ – temperatura del máximo de permitividad y $p_{(300K)}$- coeficiente piroeléctrico a 300K.

Cerámicas de SBN (PC)		ε'_m	$\varepsilon'_{(300K)}$	$\tan\delta_m$	$\tan\delta_{(300K)}$	$T_{(\varepsilon'_m)}$ (K)	$p_{(300K)}$ ($x10^{-2}\mu C/cm^2K$)
SBN60/40	(⊥)	4640	4580	0.049	0.035	293 ± 1	4.2
	(//)	1420	1410	0.027	0.022	293 ± 1	2.3
SBN50/50	(⊥)	1450	978	0.018	0.018	394 ± 1	4.8
	(//)	541	468	0.005	0.006	392 ± 1	3.4

CONCLUSIONES

Utilizando dos estados de sinterización y atmósfera de oxígeno es posible obtener cerámicas ferroeléctricas de SBN con buena calidad respecto a su alta densidad, libres de grietas y fases secundarias y sin crecimiento anormal de granos. El proceso de prensado uniaxial en caliente posibilita el posicionamiento de los granos de manera que los planos {001} se ubican preferencialmente en direcciones perpendiculares a la de prensado, dando lugar a anisotropía en la respuesta de algunas propiedades macroscópicas cuando estas son medidas en direcciones paralelas y perpendiculares a la dirección de prensado en caliente. Este hecho sugiere que cerámicas de SBN prensadas en caliente pueden tener gran potencialidad tanto en la industria de sensores piroeléctricos como en la fabricación de capacitores.

REFERENCIAS

1. FRANCOMBE, M.H. (1960): **Acta Cryst**, 13, 131.

2. FANG, T.; N. WU and F. SHIAU (1994): **J. Mat. Sci. Lett**. 13, 1746.

3. LEE, W.J: and T.T. FAN (1998): **J. Am. Ceram. Soc**. 81(4), 1019.

4. LEE, W.J. and T.T. FAN (1997): **J. Am. Ceram. Soc**. 81(2), 300 (1997).

5. LEE, H.Y. and R. FREER (1998): **J. Appl. Cryst**. 31, 683.

6. _____ (1998): **J. Mat. Sci**. 33, 1703.

7. VANDAMME, N.S.; A.E. SUTHERLAND; L. JONES; K. BRIDGER and S.R. WINZER (1991): **J. Am. Ceram. Soc**. 74(8), 1785.

8. LEE; H.Y. and R. FREER (1997): **J. Appl. Phys**. 81(1), 376.

9. NAGATA; K. and K. OKAZAKI (1981): **Ferroelectrics** 38(1-4), 853.

10. DURAN, C.; S.T. MCKINSTRY and G.L. MESSING (2000): **J. Am. Ceram. Soc**. 83 (9), 2203.

11. ARANTES, V.L.; R.N. DE PAULA; I.A. SANTOS and J.A. EIRAS (2000): **J. Mat. Sci. Lett**. 19, 1677.

12. LOTGERING, F.K. (1959): **J. Inorg. Nucl. Chem**. 9, 113.

13. NISHIWAKI, S.; J. TAKAHASHI; K. KODAIRA and M. KISHI (1996): **Jpn. J. Appl. Phys**. 35, 5137.

14. Annual Book of ASTM Standards, E 112-88, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.

15. XU, Y. (1991): “Ferroelectric Materials and their Applications” (Elsevier Science Publishers, New York).

16. HEBERT, J.M. (1982): “Ferroelectric Transducers and Sensors” (Gordon & Breach, New York).

17. UCHINO, K. (2000): “Ferroelectrics Devices” (Marcel Dekker, New York) 105.

CARACTERIZACION DE LOS PENTACIANONITROCIL-FERRATOS DE Mn, Cu Y Fe CON EI, EPR Y MAMMAS

H. Montiel-Sánchez[1], G. Alvarez-Lucio[2], R. Zamorano-Ulloa[3], E. Reguera[4] y R. Valenzuela[1]
[1]Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México, D.F
[2]Departamento de Ciencia de Materiales
[3]Departamento de Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, U. P. "Adolfo L. Mateos", Instituto Politécnico Nacional S/N, Zacatenco, México, D. F.
[4]Facultad de Física, Universidad de La Habana, San Lázaro y L, Ciudad de La Habana, Cuba

RESUMEN
Los pentacianonitrosilferratos ($M[Fe(CN)_5\ NO]\cdot 2H_2O$ (M = Fe, Cu, Mn)) son compuestos con dipolos permanentes generados por la presencia del enlace NO-Fe. El estudio de estos compuestos es motivado por el acoplamiento a frecuencias de microondas, el cual genera una descomposición química total del material. Se analiza con Espectroscopia de Impedancias (EI) los posibles procesos de polarización derivados de los dipolos permanentes, en el intervalo de frecuencias 5 Hz -13 MHz en función de la temperatura (300-750 K). Además, se efectúa la caracterización de estos materiales con las técnicas MAMMAS (Magnetically Modulated Microwave Absorption Spectroscopy) y EPR (Electron Paramagnetic Resonance), variando la temperatura en el intervalo de 300 K a 77 K.

ABSTRACT
The pentacyanonitrosylferrates ($M[Fe(CN)_5\ NO]\cdot 2H_2O$ (M = Fe, Cu, Mn)) are compounds with permanent dipoles generated by the presence of the bonding NO-Fe. The study of these compounds is motivated by the joining to frequencies of microwaves, which generates a total chemical decomposition of the material. It is analyzed with Impedances Spectroscopy (IE) the possible derived polarization processes of the permanent dipoles, in the interval of frequencies 5 Hz -13 MHz of the temperature (300-750 K). Also, the characterization of these materials is made with the technical MAMMAS (Magnetically Modulated Microwave Absorption Spectroscopy) and EPR (Electron Paramagnetic Resonance), varying the temperature in the interval from 300 K to 77 K.

1. INTRODUCCION

Los pentacianonitrosilferratos pertenecen a la familia de los cianuros nitrosilos mixtos, ($[M(NO)(CN)_5]^{n-}$), estos compuestos se forman mediante la donación del ion nitrosilo (NO^-) a un átomo metálico con retrodonación π M-N, por lo que se forman enlaces π M-NO muy fuertes debido a la energía del ligando.

La presencia del puente M-NO en estos compuestos es muy importante dado que el enlace metal-ligando es consecuencia de una transferencia electrónica. Generalmente este puente es lineal (alineado a 180°), siempre que no se generen simetrías axiales en el enlace que puedan inducir cambios leves del ángulo de coordinación [1].

El ion CN^- tiene la capacidad de formar complejos en soluciones acuosas con iones de metales de transición con configuraciones de bajo y alto espín, mediante enlaces π M-CN, aceptando la densidad electrónica del metal en sus orbitales π. Dado que el CN^- es núcleofilo, no presenta la retrodonación π para justificar la estabilidad de sus complejos con metales de transición [1,2], esto es consecuencia de la disminución de la repulsión electrón–electrón debida a la formación de orbitales moleculares complejos M-CN (efecto nefelauxético), y como resultado se induce una alta distorsión tetragonal (efecto trans).

Los pentacianonitrosilferratos son complejos octaédricos (5 ligantes CN y un NO), en los cuales se presentan isómeros trans. Se presenta una deformación en los $M[Fe(CN)_5\ NO]\cdot 2H_2O$ (M = Fe, Cu, Mn) debida a la naturaleza de los iones NO^- y CN^-, en consecuencia se genera un dipolo eléctrico permanente local en estos compuestos.

Recientemente se ha encontrado que la presencia de los dipolos induce un acoplamiento de estos compuestos con ondas electromagnéticas en diferentes intervalos de frecuencias [3,4].

El metal de transición que se coordina con el ion $[Fe(NO)(CN)_5]^{n-}$ determina las posibles propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas del material. Los pentacianonitrosilferratos poseen un metal de transición divalente en alto espín. Por lo que en estos compuestos existe una competencia entre la energía que absorbe el dipolo permanente y la energía de intercambio de los momentos magnéticos existentes.

En este trabajo se presenta un estudio magnético a frecuencias de microondas (EPR y MAMMAS), así como una caracterización de las propiedades

eléctricas en función de la frecuencia (EI) de los pentacianonitrosilferratos $Fe[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ NpFe), $Mn[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ (NpMn), y $Cu[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ (NpCu), todos estos estudios se realizaron en función de la temperatura.

2. METODO EXPERIMENTAL

Los pentacianonitrosilferratos se obtienen a partir de una mezcla de solución acuosa del Nitroprusiato de Sodio (NpNa) y el sulfato o cloruro del metal de transición [5,6]; produciendo precipitados que se lavan con agua destilada, se filtran y secan bajo condiciones ambientales.

Para realizar las mediciones de EI el equipo empleado fue un Analizador de Impedancias HP419A, operando en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz, con voltaje constante de 1 Volt . Sobre pastillas de cada uno de los pentacianonitrosilferratos se colocaron electrodos de oro con pintura de plata. La variación de la temperatura se llevó a cabo en un horno eléctrico. El intervalo de temperaturas investigado fue de 300-523 K para NpFe y NpCu, y de 300-750 K para el NpMn.

Las mediciones EPR de los pentacianonitrosilferratos en polvo, fueron realizadas en banda X en un espectrómetro JEOL JES-RES 3X, operando a un campo de modulación de 100 kHz y equipado con un accesorio de baja temperatura para banda X. Los espectros EPR en banda X fueron obtenidos variando la temperatura de 300 K a 77 K, el barrido de campo magnético fue de 0-5000 Gauss para el NpCu y NpFe, y de 0-8000 Gauss para el NpMn.

La investigación en la absorción modulada de microondas fue realizada usando el espectrómetro EPR adecuadamente modificado [7,8], en banda X, a una potencia incidente de 2 mW. La respuesta MAMMAS fue registrada a un valor de campo magnético DC de 600 Gauss y AC de modulación de 4 Gauss a 100 KHz, las muestras fueron enfriadas lentamente (~0.5 K/min) a partir de 300 K.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los análisis por difracción de rayos X de los materiales estudiados muestran una estructura similar a las reportadas en la literatura [5]. Esto es, el NpFe y NpMn presenta una estructura cúbica centrada en las caras, y el NpCu tiene una estructura de tipo tetragonal.

3.1 Espectroscopia de Impedancias

Las curvas obtenidas por EI de los pentacianonitrosilferratos de Fe, Mn y Cu se muestran en la Figura 1. A temperatura ambiente la respuesta eléctrica depende de la presencia del M^{2+} y del ligando M-NO en el compuesto $M[Fe(CN)_5\ NO]\cdot 2H_2O$ (M = Fe, Mn y Cu) [4, 9]. Esto sugiere que el metal transición en estado divalente presente en estos compuestos afecta a sus propiedades eléctricas y magnéticas por la presencia de electrones desapareados.

En la gráfica del NpFe a 300 K se forman dos semicírculos (Figura 1(a)) correspondientes a la frontera de grano y al grano, de acuerdo a las capacitancias calculadas que se registran en la Tabla I. En el intervalo de temperatura de 300-385 K se observa una disminución de la respuesta del grano y un aumento en la conductividad en las fronteras de grano. A 418 K se tiene únicamente la contribución de las fronteras de grano y para temperaturas mayores de 418 K la resistencia es tan alta que es imposible detectar el comportamiento eléctrico.

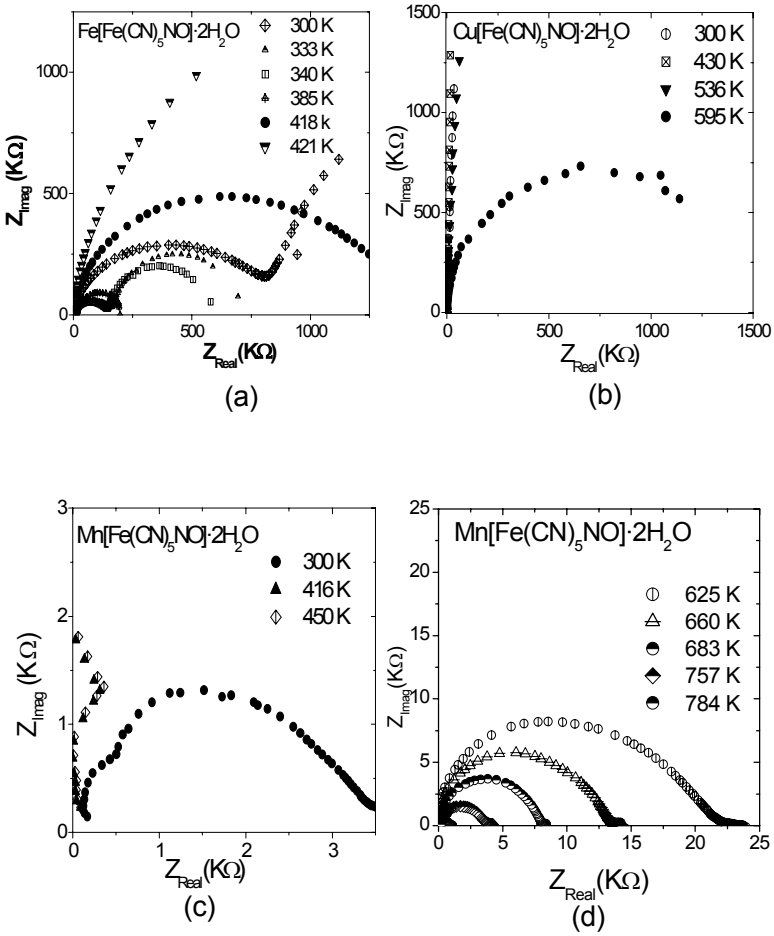


Figura 1. Curvas EI de (a) $Fe[Fe(CN)_5\ NO]\cdot 2H_2O$,
(b) $Cu[Fe(CN)_5\ NO]\cdot 2H_2O$,
(c) y (d) $Mn[Fe(CN)_5\ NO]\cdot 2H_2O$.

Los EI del NpMn a 300 K (Figura 1 (c)) presentan un solo semicírculo que muestra el traslape de la respuesta de los granos con las fronteras de grano. A temperaturas entre 416-477 K la resistencia del material se incrementa de tal forma que no es posible registrar el espectro, sin embargo para temperaturas de 450K a 784K se observa un solo semicírculo debido a las fronteras de grano.

El NpCu presenta un semicírculo a 595 K (Figura 1 (b)), correspondiente a la respuesta de las fronteras de grano, para temperaturas menores la resistencia es muy alta y no se detecta en el sistema.

Tabla I. Valores de capacitancias obtenidos con EI para el pentacianonitrosilferrato de $Fe[Fe(CN)_5\ NO]\cdot 2H_2O$.

Temperatura (K)	C_1 (Farads) Grano	C_2 (Farads) Fron. Grano
300	5.425e –11	------
333	10.44e-9	4.084e-11
340	11.858e-9	4.138e-11
385	13.467e-9	4.143e-11
418	12.391e-9	2.944e-11
421	-------	2.835e-11

El cambio de la conducción en función de la temperatura de estos materiales, es determinada por la descomposición de los pentacianonitrosilferratos. En la primera etapa de la descomposición, se presenta la liberación total del ligando NO^- y la liberación parcial de agua, en la segunda etapa se libera el agua restante del compuesto.

Los análisis termogravimétricos confirman la pérdida de NO^- y agua, Figura 2.

Algunos reportes en la literatura [6,9] mencionan que la descomposición química del NpFe a 420 K induce la formación de enlaces $Fe^{II}{}^{+}$-CN-Fe^{2+} generando un compuesto similar al azul de prusia ($Fe[Fe(CN)_6]^-$).

Esto sugiere que la respuesta eléctrica en los granos es consecuencia directa del enlace *M-NO,* dado que induce la conducción en los granos debida a la transferencia electrónica intrínseca del enlace y que desaparece esta respuesta por efecto de la temperatura al registrarse la pérdida de este ligando.

Después de la descomposición química de estos materiales, la conductividad electrónica ocurre principalmente en las fronteras de grano dado que existe una alta resistividad en el grano, resultado de la naturaleza química del ligando M-CN y del ion CN^-.

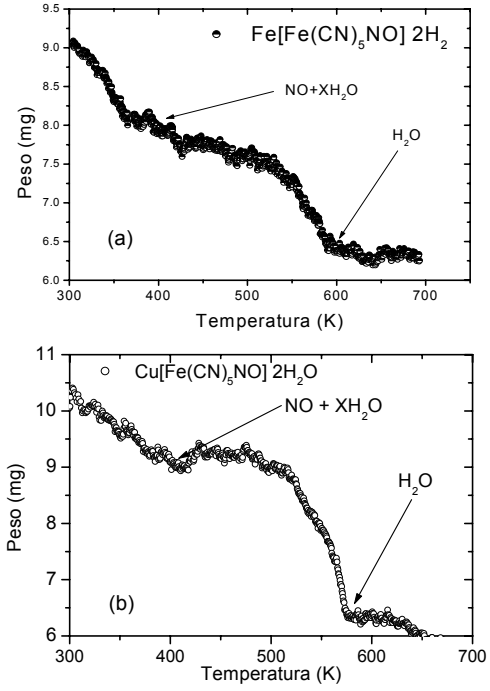


Figura 2. Termogramas de (a) $Fe[Fe(CN)_5\ NO]\cdot 2H_2O$, (b) $Cu[Fe(CN)_5\ NO]\cdot 2H_2O$.

3.2. Resonancia Paramagnética Electrónica y Absorción de Microondas Magnéticamente Modulada

La Figura 3 muestra las señales EPR del NpMn, NpCu y NpFe como función de la temperatura. La señal EPR en el NpMn, Figura 3(a), consiste en un singulete ancho centrado a g = 1.9868, acompañado de un ligero ensanchamiento a medida que disminuye la temperatura; lo cual sugiere el establecimiento de una fuerte interacción de intercambio Mn^{2+}-Mn^{2+}, debida a la alta concentración de espines de Mn.

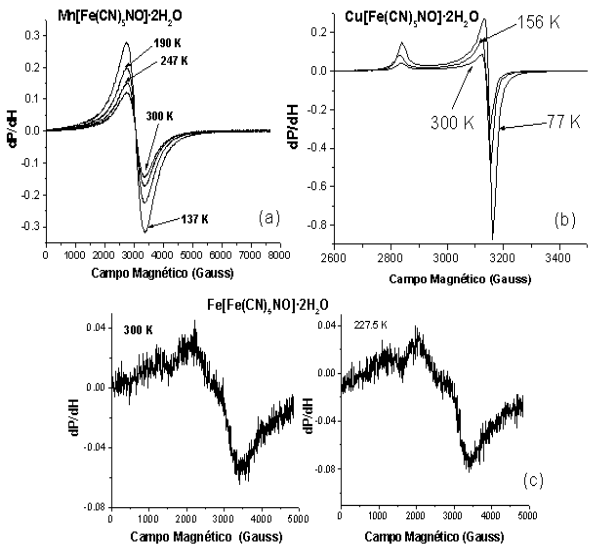


Figura 3. Espectros EPR de (a) $Mn[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$, (b) $Cu[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ y (c) $Fe[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$.

El NpCu (Figura 4(b)) muestra una señal típica EPR anisotrópica axial, clásica de compuestos de Cu^{2+} [10,11], con $g_{||}$ = 2.2493 y $g_{\perp}$ = 2.0096. Este comportamiento es debido a la orientación axial de las moléculas del NpCu en una estructura tetragonal a lo largo del eje C de la celda, formándose granos axiales con orientación aleatoria. Al disminuir la temperatura el espectro anisotrópico axial debido al Cu^{2+} se conserva, aumentando su intensidad y mejorando su definición.

Los espectros EPR de los compuestos de NpMn y NpCu en el intervalo de 300 K a 77 K, reflejan un comportamiento de acuerdo con el factor de Boltzmann [10,11] de las poblaciones de los niveles energéticos, es decir, la población de los niveles energéticamente más bajos aumenta cuando la temperatura disminuye.

El espectro de resonancia paramagnética electrónica del compuesto $Fe[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$ presenta una señal muy débil con g = 2.0083, lo cual sugiere que existe una pequeña población de Fe^{3+} en bajo espín (S = ½). Esta señal presenta un hombro pequeño en la región de g = 3.2484 debido presumiblemente a Fe^{3+} en alto espín (S = 5/2). La presencia del Fe^{3+} en el NpFe es debida al envejecimiento del material.

La Figura 4 presenta los espectros MAMMAS medidos en los sistemas de NpMn y NpCu, al disminuir la temperatura.

Figura 4. Espectros MAMMAS de

(a) $Mn[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$, y
(b) $Cu[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$.

Cabe mencionar que la técnica MAMMAS ha sido empleada con éxito para detectar la transición de fase superconductora [7,8,12], y recientemente se emplea para estudiar transiciones de orden magnético [13,14].

A temperatura ambiente (300 K) presenta un nivel inicial de absorción modulada diferente de cero para el NpMn y NpCu, este nivel inicial es positivo y negativo respectivamente. En el NpMn la absorción modulada va aumentando en forma exponencial creciente hacia niveles positivos conforme disminuye la temperatura, mientras que para el NpCu va disminuyendo ligeramente en forma lineal hacia niveles negativos de absorción. Esto sugiere que el NpMn presenta un ordenamiento magnético al dismunir la temperatura debido a la presencia de espines de Mn^{2+}. Debido a su pequeña respuesta MAMMAS se encuentra que el NpCu no presenta ordenamiento magnético.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de EI permiten establecer que el ligando M-NO induce una polarización por la transferencia electrónica intrínseca del enlace metal-ligando. Las propiedades eléctricas de los pentacianonitrosilferratos son muy sensibles a la temperatura, ya que se descomponen fácilmente en materiales similares al azul de prusia.

Las espectros EPR permiten establecer que el metal de transición divalente de alto espín que se coordina con el ion $[Fe(CN)_5\ NO]^{n-}$ induce comportamientos magnéticos, debido a la presencia de espines desapareados, como es el caso del NpMn en donde se registra una fuerte energía de intercambio. Los EPR del NpCu permiten establecer un comportamiento paramagnético.

La técnica MAMMAS promete ser una herramienta útil en estudios de comportamientos con orden magnético.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Dra. Pilar Gutiérrez, por sus valiosos comentarios en la discusión del presente trabajo.

REFERENCIAS

[1] COTTON, F.A. and G. WILKINSON (1983): "Advanced Inorganic Chemistry" (John Wiley & Sons Inc. New York, USA.

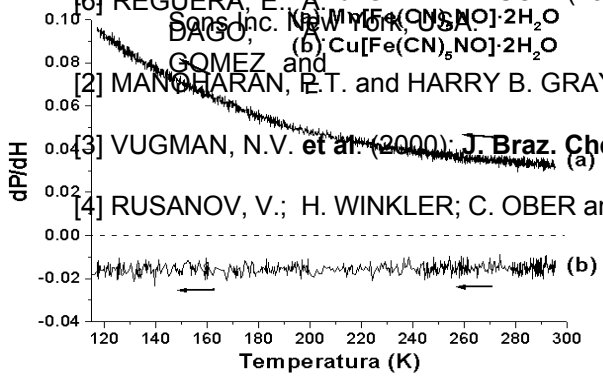
[2] MANOHARAN, P.T. and HARRY B. GRAY (1966): **Inorg. Chem**. 5(5), 823.

[3] VUGMAN, N.V. **et al**. (2000): **J. Braz. Chem. Soc**. 11(3), 257.

[4] RUSANOV, V.; H. WINKLER; C. OBER and A.X. TRAUTWEIN (1999): **Eur. Phys. J. B** 12, 191.

[5] REGUERA, E.; J. F. BERTÁN; J. MIRANDA and A. DAGO (1996): **Polyhedron** 15(18), 3139.

[6] REGUERA, E.; A. DAGO', A. GOMEZ and



SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FERROELECTRIC STRONTIUM BARIUM NIOBATE ($Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$) THIN FILMS

R. G. Mendes, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, São Carlos - SP – Brazil
J. A. Eiras, Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, São Carlos – SP – Brazil

ABSTRACT
Strontium barium niobate (SBN) belong to the class of ferroelectric materials that has an open tungsten bronze structure and presents high pyroelectric coefficient and excellent electro-optic properties. The integrated device technology point toward the use of thin films with excellent properties like SBN. In such way, this work, describe and characterize SBN thin films prepared by an alternative chemical method. The structural, dielectric and ferroelectric properties of the obtained thin films were investigated. The results pointed to high quality films with single polycrystalline SBN phase, dielectric constant around 600, low dielectric dissipation factor ($\tan\delta < 0.05$) and slim ferroelectric hysteresis loop behavior.

Key words: ferroelectric, thin film, strontium barium niobate.

RESUMEN
Materiales de niobato de estroncio y bario (SBN) pertenecen a la clase de ferroeléctricos, con estructura tipo tungsteno bronce abierta, que presentan elevados coeficientes piroeléctricos y excelentes propiedades electro-ópticas. La tecnología de los dispositivos integrados induce al uso de capas delgadas basadas en SBN debido a las excelentes propiedades que manifiesta. De esta manera, este trabajo describe y caracteriza capas delgadas de SBN preparadas por un método químico alternativo. Fueron investigadas las propiedades estructurales, dieléctricas y ferroeléctricas de las capas delgadas obtenidas. Los resultados mostraron capas de alta calidad, presentando una fase única policristalina de SBN de constante dieléctrica alrededor de 600, bajo factor de disipación dieléctrico ($\tan\delta < 0.05$) y lazos de histéresis cerrados.

Palabras clave: ferroeléctricos, capas delgadas, niobato de estroncio y bario

INTRODUCTION

Ferroelectric materials are an important class of materials whose main characteristic is the presence of a spontaneous polarization that can be changed with an external electric field. Ferroelectrics include titanates, zirconates, niobates and they can be classified by their structure type.

Fifty years ago, Magneli [1] deduced the tungsten bronze structure. The tungsten bronze family is one of several ferroelectric materials that includes niobates such as $(Sr,Ba)Nb_2O_6$ (SBN), $(Pb,Ba)Nb_2O_6$ (PBN) and $(Pb,K)Nb_2O_6$ (PKN). The PBN and PKN are orthorhombic tungsten bronze structure with a point group mm2. On the other hand, SBN ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$), with $0.25 < x < 0.75$, presents a tetragonal (4 mm) structure at room temperature.

The SBN structure was studied by Jamieson **et al**. [2] using X-ray diffraction. This structure consists of a framework of NbO_6 octahedra sharing corners in such a way that three types of interstitial site result. The occupation of these sites can be changed with the SBN composition promoting great influences in SBN properties [3].

The high pyroelectric coefficient [3] and excellent electro-optic properties [4,5] make the SBN a very attractive material for applications that include pyroelectric detectors [6], optical waveguides [7] and holographic image storage devices [8].

Recently, the development of integrated devices has stimulated the demand for thin films of attractive materials such as SBN. SBN thin films have been prepared by several techniques like sol-gel processing [9], pulsed laser deposition [10] and metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) [11]. However, large-scale processing of high-quality thin films requires low-temperature synthesis, high reproducibility, simplicity in all processing steps and low cost. Due to this fact, the search for new routes for thin film preparation remains as an interesting and open subject in order to improve the stability of complex solutions, to the control of thin film composition or to reduce the processing costs.

In this work, SBN thin films were obtained by an alternative chemical method based on the preparation and deposition of a resin containing the metallic formation ions of the desired phase incorporated in a

polymeric matrix. The structural, dielectric and ferroelectric properties of the obtained thin films were investigated.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

The proposed chemical method for the preparation of the deposition resin is based in the Pechini method [12]. The general idea is to distribute the metallic ions homogeneously throughout a polymeric resin. The process calls for forming a chelate between dissolved ions with a hydroxycarboxylic acid. After the addiction of a poly hydroxyl alcohol and the increasing in the temperature up to 100 °C occur the solution polyesterification and the ions remain incorporated in the polymeric matrix.

For the SBN resin, strontium carbonate ($SrCO_3$), barium carbonate ($BaCO_3$) and ammoniacal complex $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3].3H_2O$ were separately dissolved. Each of these ions dissolved solutions were mixed with citric acid and heated up to 40 °C to form the chelates. The chelate solution was mixed with ethylene glycol (citric acid/ethylene glycol = 50/50) and polymerized by heating up to 100 °C. Finally, the three solutions were mixed, stirred and heated up to 50 °C promoting the homogenization. The final transparent resin indicates that all metallic ions were distributed throughout the polymeric resin.

The molar ratio of the dissolved starting precursors ($SrCO_3$, $BaCO_3$ and ammoniacal complex) determines the composition of the thin films obtained with the final resin. Knowing the ions concentration of each individual resins, a desired thin film composition can be obtained by the simple proportional mix of the individuals resins. For this work, the molar ratio was calculated to the preparation of SBN thin films with the composition $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ (SBN75/25).

Figure 1 resumes the main preparation steps of the polymeric SBN resin and of the thin films preparation and characterization.

The SBN thin films, with 500 nm in thickness, were prepared throughout the deposition (spin coating) of eight successive layers of the final resin on $Pt/Ti/SiO_2/Si$ substrates. Each layer was annealed at 400 °C for 3 hours, to remove the organic compounds. For crystallization, films were annealed in a conventional electric furnace at 700°C during one hour.

The structure of the crystallized films was analyzed by X-ray diffraction (XRD) using CuK_α radiation and 2^o of incident beam angle in a Rigaku Rotaflex RU200B equipment. The dielectric constant (ε) and dissipation factor (tanδ) at room temperature were measured from 1 kHz to 1 MHz frequency utilizing a HP4194A impedance analyzer. The ferroelectric properties were investigated at room temperature and 100 Hz frequency using a Sawyer-Tower circuit.

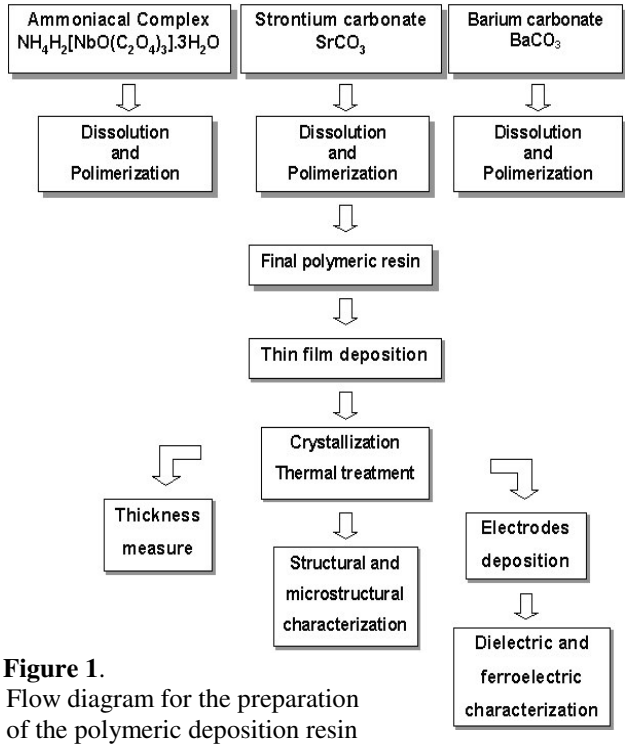


Figure 1.
Flow diagram for the preparation of the polymeric deposition resin and thin films preparation and characterizations.

RESULTS AND DISCUSSION

Compositional analyses realized in the obtained SBN thin films using Energy Dispersive Spectrometry (EDS) showed Sr/Ba and (Sr+Ba)/Nb ratios 3.2 and 0.48, respectively. These values are close to that expected for the SBN75/25 composition (Sr/Ba = 3.0 and (Sr+Ba)/Nb = 0.5). In such way, no significant compositional changes from the resin to the thin films were noted.

Figure 2 shows the XRD pattern for the SBN thin film crystallized at 700 °C for 1 hour. As can be seen, the XRD pattern shows only peaks of the platinum substrate layer and of the polycrystalline SBN tetragonal phase. In the X-ray detection range, the patterns do not show evidence of secondary phases.

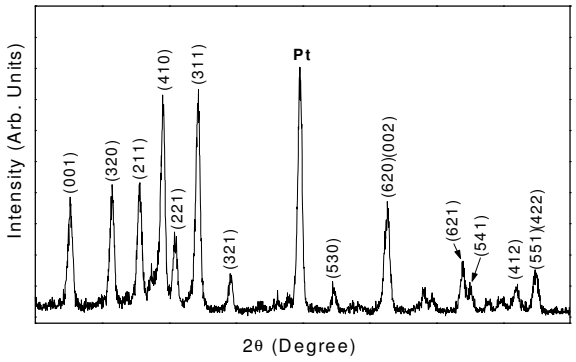


Figure 2. X-ray diffraction pattern for SBN thin film deposited on $Pt/Ti/SiO_2/Si$ substrate crystallized at 700°C for 1 hour.

Based in the high intensity peaks identified in the XRD pattern the tetragonal lattice constants a and c were calculated. The obtained parameters a = 12.442(5) Å and c = 3.925(5) Å were in relatively well agreement with literature results for SBN75/25 in single crystals form (a = 12.458 Å and c = 3.928 Å) [13] and oriented (00l) SBN thin films form (a = 12.456 Å and c = 3.912 Å) [14].

The differences from the film to the single crystal parameters can be attributed to the presence of residual stress in the films originated by the different film/substrate thermal expansion coefficients. For the thin films parameters comparison, we can assume that they are submitted to the same residual stress. In such way, we can observe that the volume cells are very similar 607.6 $Å^3$ and 606.9 $Å^3$ for our polycrystalline and for the Neurgaonkar [14] oriented thin films, respectively. Therefore, we can conclude that the occupations of the unit cells were the same and that the small differences can be result of the orientation in the SBN Neurgaonkar films.

The dielectric behavior examined in terms of the dielectric constant (ε) and dissipation factor (tan δ) as functions of the measuring frequency are showed in Figure 3.

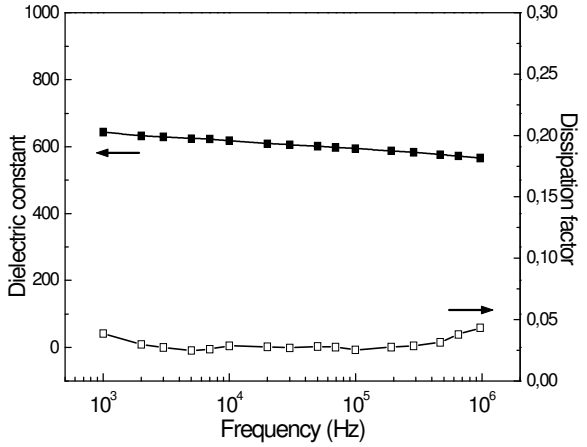


Figure 3. Dielectric constant and dissipation factor at room temperature as a function of the measuring frequency for SBN thin films.

It may be seen that the dissipation factor exhibit low values (tanδ < 0.05) and the dielectric constant do not present a high frequency dependency. The dielectric constant and dissipation factor for the typical 100 kHz frequency were 595 and 0.02, respectively.

The P-E hysteresis loop at room temperature and 100 Hz frequency is showed in Figure 4. As we can note, a slim hysteresis loop behavior was observed. The values of remanent polarization (P_r) and coercive field (E_c) were 0.5 μC/cm^2 and 12 kV/cm, respectively.

The Figure 4 inset shows dielectric measurements as a function of temperature realized in the thin films prepared in this work [15]. The characterization pointed to a ferroelectric-paraelectric phase transition near the room temperature. This result is in well agreement with literature results for SBN75/25 single crystals [3] and ceramics [16]. In this temperature region, the ferroelectric parameters tend to be reduced and slims hysteresis loops were really expected agreeing with the ferroelectric characterizations.

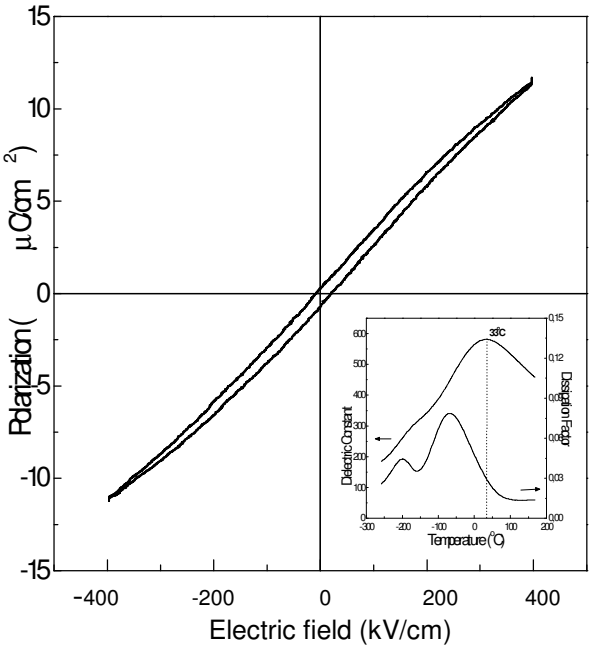


Figure 4. Hysteresis loop of SBN thin film, measured at 100 Hz frequency and room temperature. Inset: Dielectric constant and dissipation factor at 100 kHz frequency as a function of the temperature for the SBN thin films.

CONCLUSIONS

SBN thin films with the composition $Sr_{0.75}Ba_{0.25}Nb_2O_6$ were obtained by an alternative chemical method. The structural characterization showed a single poly-crystalline SBN phase with no evidence of secondary phases. The dielectric properties at room temperature pointed to a frequency independent dielectric constant values and reduced dissipation factors values attesting the good quality of the films. The ferroelectric characterization showed slim hysteresis loops, compatibles with the predicted Curie temperature for SBN with the same composition expected to the films.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to CNPq and FAPESP for financial support, to Dr. Yvonne P. Mascarenhas (IFSC-USP) for XRD facilities and to Mr. Francisco J. Picon (DF-UFSCar) by technical support.

REFERENCES

1. MAGNELI, A. (1949): **Ark. Kemi** 1, 213.

2. JAMIESON, P.B.; S.C. ABRAHAMS and J. L.BERNSTEIN (1968): **J. Chem. Phys**. 48, 5048.

3. GLASS, A.M. (1969): **J. Appl. Phys**. 40, 4699.

4. SAKAMOTO, S. and T. YAZAKI (1973): **Appl. Phys. Lett**. 22, 429.

5. HOROWITZ, M.; A. BEKKER and B. FISCHER (1993): **Appl. Phys. Lett**. 62, 2619.

6. PORTER, S.G. (1981): **Ferroelectrics** 33, 193.

7. XION, S.B. **et al**. (1998): **Appl. Phys**. A 67, 313.

8. MICHERON, F. and G. BISMUTH (1973): **Appl. Phys. Lett**. 23, 71.

9. XU, Y.; C.J. CHEN; R. XU and J.D. MACKENZIE (1991): **Phys. Review** B 44, 35.

10. THÖNY, S.S.; K.E. YOUDEN; J.S. HARRIS (Jr.) and L. HESSELINK (1994): **Appl. Phys. Lett**. 65, 2018.

11 LEE, M. and R.S. FEIGELSON (1997): **J. Crystal Growth** 180, 220.

12. LESSING, P.A. (1989): **Ceramic Bulletin** 68, 1002.

13. NEURGAONKAR, R.R. **et al** (1988): **Ferroelectrics** 87, 167.

14. NEURGAONKAR, R.R.; I.S. SANTHA and J.R. OLIVER (1991): **Mat. Res. Bull**. 2, 983.

15. MENDES, R.G.; I.A. SANTOS, E. B. ARAUJO and J.A EIRAS (2002): **Ferroelectrics** 271, 247.

16. VANDAMME, N.S. **et al**. (1991) : **J. Am. Ceram. Soc**. 74, 1785.

INFLUENCE OF COMPLEX DEFECTS ON THE DOMAIN SWITCHING DYNAMICS IN FERROELECTRIC CERAMICS

M. H. Lente, A. Picinin, J. P. Rino and J. A. Eiras
Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física, Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, São Carlos – SP – Brazil

ABSTRACT
In this work, the influence of the complex defects on the domain switching dynamics in doped $Pb(Zr_{0.53},Ti_{0.47})O_3$ bulk ceramics (PZT) was investigated. It was verified that the complex defects, present in the hard PZT, initially reduce the coercive field and increase the percentage of backswitching. Nevertheless, during the continuous polarization switching these defects tend to reorient perpendicularly to the spontaneous polarization of domains, thus, increasing the coercive field and reducing the backswitching. Additionally, the frequency dependence of the coercive field was strongly influenced by the configuration of complex defects into the ferroelectric matrix.

RESUMEN
En este trabajo fue investigada la influencia de defectos complejos sobre la dinámica de reorientación de dominios en cerámicas de $Pb(Zr_{0.53},Ti_{0.47})O_3$ modificadas (PZT). Fue verificado que los defectos complejos, presentes en el sistema PZT duro, reduce el campo coercitivo y aumenta el porcentaje de retorno de la polarización. Por otro lado, durante una continua reorientación de la polarización, estos defectos tienden a reorientarse perpendicularmente a la dirección de la polarización espontánea, aumentando así el campo coercitivo y reduciendo el retorno de la polarización. Además, la dependencia del campo coercitivo con la frecuencia fue influenciada por la configuración de los defectos complejos dentro de la matriz ferroeléctrica.

INTRODUCTION

Ferroelectric materials have been widely employed in the technological industry as electromechanical as well as nonvolatile memory devices [1]. The rich physical phenomena associated with the domain reorientation process have attracted the attention of many physicists over the last 50 years. For single crystals, the polarization switching has been interpreted as being constituted by nucleation of antiparallel domains followed by their growth by domain wall motion [2,3]. However, recently, some experimental works revealed that the polarization switching process in ferroelectric bulk ceramics is much more complex than that observed for the single crystals [4,5]. These works showed that the polarization reversal is composed of two ferroelectric mechanisms: 90^o domain rotation immediately followed by 90° domain walls rearrangement [4,6]. It was also reported that the type of impurity and the electric field strength have a strong influence on the reorientation behavior of domains [5,7]. Although some interesting papers on the domain reorientation in defect-free systems have been reported, few attentions have been paid on systems containing dipolar defects.

In this paper, the influence of the dipolar defects on the domain switching dynamics in $Pb(Zr_{0.53},Ti_{0.47})O_3$ bulk ceramics (PZT) was investigated through hysteresis loops measurements as a function of the frequency of the electric field. In order to obtain the influence of the defects distribution into the domain structure on the polarization switching the measurements were done in the virgin and in the depinned state. The results are analyzed and discussed in terms of the configuration of complex defects into the ferroelectric matrix and the influence of the frequency of the electric field on the domain reorientation.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

$Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics with molar ratio Zr/Ti = 53/47 were prepared by conventional oxide mixing process [1] and doped with 1 wt.% of Fe_2O_3 (hardener), hereafter labeled as PZTF. The precursor oxides were mixed in ball mill, dried and calcined at 850 ^oC for 3.5 hours. Discs shaped samples were sintered at 1250 ^oC in a saturated PbO atmosphere. Scanning electron micrographs showed that the average grain size lies between 3.0-3.5 μm . Discs shaped samples with 17 mm in diameter were polished to a thickness of 0.5 mm . After that, they were heat-treated at 600 $^\circ$C for 30 minutes to release stress. Hysteresis loops were measured, at room temperature, in a Sawyer-Tower set up applying a triangular electric field of amplitude of 25 kV/cm on the samples. This frequency is low enough to avoid the self-heating [6],

which can change drastically the ferroelectric response. The frequency dependence of the ferroelectric hysteresis loops was characterized for the sample in its virgin state and after a depinning process induced by a continuous polarization switching [6].

RESULTS AND DISCUSSIONS

Figure 1 (a) shows the representative hysteresis loops data for the PZTF in its virgin state and during a continuous polarization switching at 1 Hz. Figure 1 (b) shows the respective normalized curves. It is verified that the PZTF in the virgin state presents a constricted hysteresis loop, as also reported by Takahashi [9]. This fact may be related to the presence of acceptor atoms (Fe^{3+}) and oxygen vacancies (V_O^{2-}) that form electric dipoles, also called complex defects, which in the virgin state are aligned parallel with the polar direction of the domains [9,10]. Consequently, they act as pinning agents for the domain motion [5,9]. However, the data in Figure 1 reveal that the continuous electric field switching induces a gradual depinning process of the switchable domains due to a realignment of these defects perpendicularly to the polar direction of domains. Therefore, as the number of electric field cycles increases, the polarization values are increased due to a major alignment between the domains with the electric field [6]. The remarkable interaction between the complex defects and domains may be identified systematically through the backswitching evolution. Initially, in the virgin state, when all complex defects are aligned parallel along to the direction of the spontaneous polarization of each domain the strong interaction between the pair domain-complex defect is responsible for the small realignment between domains and domain walls with the applied electric field. This high interaction results in very low polarization values and high backswitching (Figure 1) [7]. Nevertheless, the continuous realignment of these defects perpendicularly to the polar direction of domains reduces sensitively the interaction domain-complex defect allowing higher polarization values as well as a smaller backswitching. An extreme situation is when all complex defects tend to be oriented perpendicularly to the polar direction of domains and, consequently, the interaction domain-complex defect becomes zero. In this case, the backswitching is considerably reduced being very similar to that observed for the defect-free system [6]. On the other hand, focusing on the coercive field behavior, it is possible to suppose that when the complex defects are aligned parallel to the polar direction of domains the interaction between domains-complex defects reduces the barrier energy of the system, thus, reducing the coercive field as a whole, as predicted theoretically [1]. Nevertheless, when the alignment between the switchable domains with the complex defects passes from parallel to perpendicular the interaction between them tend to be null and the values of the coercive field return to the defect-free case [11,12].

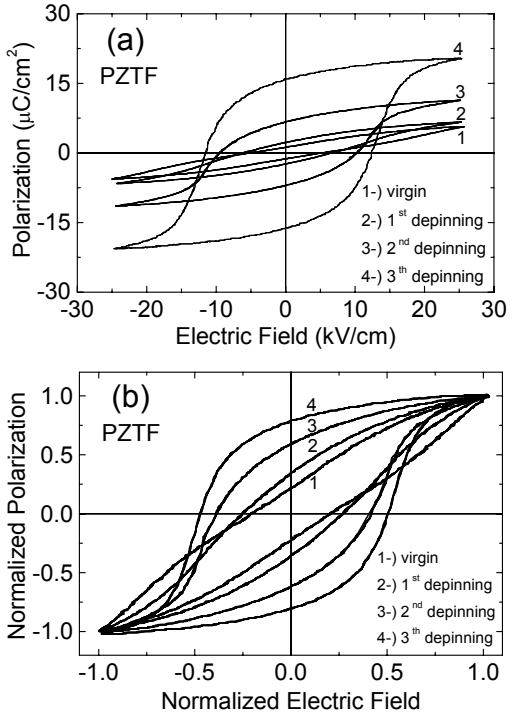


Figure 1. (a) representative hysteresis loops data for the (PZTF in its virgin state and during a continuous polarization switching at 1 Hz; (b) respective normalized curves.

In order to investigate the dynamics of the domain motion and the influence of the defects on this dynamics the frequency dependence of the hysteresis loops were characterized in the virgin state and for different degrees of depinning. From these results, the relative coercive field [E_C/E_{Max}] was calculated for each frequency from the respective normalized hysteresis loops (Figure 1(b)). The results are shown in Figure 2. The frequency dependence of the coercive field showed to be strongly influenced by the depinning process. Remarkably, for the virgin PZTF sample, its coercive field was practically frequency independent in all range of frequency investigated. However, after the depinning process, it showed to be slight frequency dependent at lower frequencies tending to level out at higher ones with higher values. It is possible to explain the PZTF results for the coercive field assuming that initially, when the complex defects are aligned parallel to polar direction of the domains, there is a strong interaction between them that reduces sensitively the threshold field necessary to reorient the 90° domains [11,13]. Nevertheless, when these defects pass to realign perpendicularly to the polar direction of domains the threshold field increases thus increasing the coercive field values. It is possible supposed that during the polarization switching both a restoring (F_R)

and a viscous forces (F_V) act on the domains during their reorientation. The importance of viscosity has been already considered for explaining the switching properties of the ferroelectrics [14,15]. Therefore, the coercive field may be interpreted as an effective field necessary to overcome these resistance forces ($F_V + F_R$) during the polarization switching. Thus, at lower frequencies, when the velocity of the domains is low, the viscous force might be neglected and, consequently, the coercive field is reduced. Nevertheless, at higher frequencies the viscous force increases accordingly, increasing the "apparent" coercive field. Finally, the range of frequencies where the coercive field is frequency independent might be interpreted as being a range where the resulting force that acts on the domains vanishes.

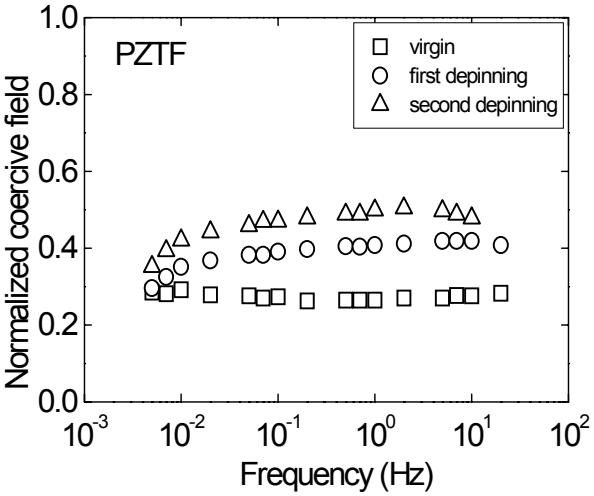


Figure 2. Relative coercive field for the PZTF in the virgin state and for each depinned state.

Doubtless, one very interesting result presented in this work is the fact that the coercive field can reach a saturation value in the relative short frequency range investigated, being extremely dependent on the configuration of defects in the ferroelectric matrix. It seems to exist an upper frequency limit of the coercive field being activated when domains are strongly hindered. On the other hand, we could not find if exist a lower switching threshold because at extremely low frequencies the electronic current becomes higher than that related to domain contribution thus limiting the resolution of our measurements. Further works will be conducted in order to investigate the existence of a possible lower limit to the coercive field in polycrystalline materials.

CONCLUSIONS

The dynamics of ferroelectric domains switching was investigated in hard $Pb(Zr_{0.53},Ti_{0.47})O_3$ (PZTF) ceramics through analysis of hysteresis loops obtained at different frequencies in the virgin and depinned states. It was verified that the complex defects in PZTF tend to reorient perpendicularly to the domain polarization during switching increasing the polarization and the coercive field. The frequency dependence of the coercive field seems to be determined by viscous force acting during the domain switching mainly at higher frequencies. Due to limitations in the experimental setup, it was not possible to obtain conclusive results to assure if there is or not a lower threshold field for domain reorientation.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank to FAPESP and CNPq for financial support.

REFERENCES

1. UCHINO, K. (2000): "Ferroelectric Devices" (Marcel Dekker, Inc. 2000).

2. MERZ, W. J. (1954): **Phys. Rev**. 95, 690.

3. FATUZZO, E. and W. J. MERZ (1967): "Ferroelectricity" (John Wiley & Sons, New York).

4. MOREIRA, E.N.; M. H. LENTE, J. M. POVOA and J. A. EIRAS (1998): **J. Korean. Phys. Soc**. 32, 742.

5. LENTE, M.H. and J. A. EIRAS (2001): **J. Appl. Phys**. 89, 5093.

6. _____ (2000): **J. Phys. Cond. Matter** 12, 5939.

7. _____ (2001): **Ferroelectrics** 257, 227 (2001).

8. JAFFE, B.; W. R. COOK and D H. JAFFE (1971): **Piezoelectric Ceramics** (Academic, New York).

9. TAKAHASHI, S. (1982): **Ferroelectrics** 41, 143.

10. WARREN, W.L.; D. DIMOS, G. E. PIKE and R. RAMESH (1995): **Appl. Phys. Lett.** 67, 1689.

11. AHLUWALIA, R. and W. CAO (2001): **Phys. Rev**. B 63, 2103.

12. LENTE, M.H.; A. PICININ, J. P. RINO and J.A. EIRAS: **J. Appl. Phys**. – Submitted.

13. WU, Y.; D. YAO and Z. LI (2002): **Solid. State Commun**. 122, 395.

14. OMURA, M.; H. ADACHI and Y. ISHIBASHI (1991): **Jpn. J. Appl. Phys**. 30, 2384.

15. MITOSERIU, L.; D. RICINSCHI; C. HARNAGEA; M. OKUYAMA and V. TURA (1996): **Jpn. J. Appl. Phys**. 35, 5210.

16.

CONDUCTIVIDAD Y TRANSICIONES DE FASE EN SISTEMAS FERROELECTRICOS

R. López Noda, A. Peláiz Barranco y F. Calderón Piñar, Facultad de Física, Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba

RESUMEN

En los sistemas ferroeléctricos generalmente se determina la temperatura de transición partiendo del estudio de la permitividad dieléctrica con la temperatura. Sin embargo, mediante el estudio de la conductividad eléctrica y su dependencia potencial con la frecuencia se puede determinar el parámetro *s*, que está asociado a las interacciones que se manifiestan en el compuesto, y que debe por ello ofrecer información cuando estas cambien, sobre todo alrededor de una temperatura de transición. Este trabajo presenta el estudio realizado para varios sistemas ferroeléctricos con relación al comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura para un amplio intervalo de frecuencias, especialmente alrededor de la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica. Se presenta una evaluación teórica preliminar a partir de la aplicación del modelo de Debye.

ABSTRACT

In ferroelectric materials the transition temperature is usually determined by the study of the temperature dependence of the dielectric permittivity. However, by the study of the electric conductivity and its potential dependence with the frequency it is possible determine the parameter s, which is associated to the interactions manifested in the material. Therefor, it should offer information when these change, mainly around a transition temperature. This paper presents the results for some ferroelectric materials concerning the behavior of the electric conductivity with temperature for a wide frequency range, especially around the ferroelectric-paraelectric transition temperature. A preliminary theoretical evaluation is presented applying the Debye's model.

INTRODUCCION

Los cristales ferroeléctricos [1,2] son materiales caracterizados por una polarización espontánea que puede variarse con la aplicación de un campo eléctrico (polarización reversible). Este fenómeno es cooperativo, es decir, la polarización espontánea de una celda unidad interacciona con las adyacentes orientándolas en el mismo sentido. Desde su descubrimiento, la ferroelectricidad se ha convertido en uno de los fenómenos más apasionantes de la física del estado sólido, aunque durante años el fenómeno sólo fue observado en un número limitado de cristales: sal de Rochelle, di-hidrógeno fosfato de potasio, titanato de bario y un grupo de compuestos isomorfos con estos cristales [1]. Actualmente, el número de cristales ferroeléctricos conocidos se ha incrementado a tal punto que la ferroelectricidad aparece como un fenómeno mucho más conocido y su desarrollo ha devenido por la necesidad de materiales funcionales.

Este grupo de materiales se caracteriza por una dependencia con la temperatura que muestra una transición desde una fase ferroeléctrica a una fase paraeléctrica a una temperatura de transición (T_m), típica de cada material [2]. En la fase ferroeléctrica los dipolos están orientados en determinada dirección de manera espontánea en ausencia de campo eléctrico aplicado y el material se compone de regiones con una polarización uniforme, conocidas como dominios; en la fase paraeléctrica desaparece la polarización espontánea y la estructura de dominios.

Es conocido, que en los sistemas superconductores se mide la conductividad eléctrica para determinar la temperatura superconductora, mientras que en los ferroeléctricos y ferrimagnéticos se determina la temperatura de transición analizando la permitividad dieléctrica y la permeabilidad magnética con la temperatura, respectivamente. Sin embargo, mediante el estudio de la conductividad eléctrica y su dependencia potencial con la frecuencia se puede determinar el parámetro *s*, que está asociado a las interacciones que se manifiestan en el compuesto, y que debe por ello ofrecer información cuando estas cambien, sobre todo alrededor de una temperatura de transición de un estado ordenado a uno desordenado, como sucede en los materiales ferroeléctricos y ferrimagnéticos.

En este trabajo se presenta el estudio realizado para varios sistemas ferroeléctricos basados en PZT con relación al comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura para un amplio intervalo de frecuencias, especialmente alrededor de la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica, con vistas a evaluar la transición a partir del análisis de conductividad. Se expone una evaluación teórica preliminar para abordar esta problemática.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo se emplean varios sistemas ferroeléctricos, obtenidos mediante técnicas cerámicas convencionales [3-4], cuyas expresiones nominales son las siguientes:

$PbZr_{0.5}Ti_{0.44}(Cu_{1/4}Nb_{3/4})_{0.06}O_3$ + 0.5 mol% MnO_2 (PCN-PZT)

$PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ + 2.5 mol% La_2O_3 (PLZT)

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.375}Ti_{0.375}Zr_{0.25}O_3$ + 0.5 mol% NiO +MnO_2 (PMN- PZT)

Los datos experimentales fueron obtenidos a partir de la técnica de espectroscopia de impedancias, mediante la cual es posible analizar propiedades dieléctricas de regiones intragranulares e interfaciales en materiales policristalinos, sus interrelaciones y su dependencia con variables controlables como la temperatura, la frecuencia y el voltaje aplicado [5]. Esta técnica está caracterizada por la medición y análisis de la respuesta eléctrica del material bajo estudio sometido a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. El análisis puede ser auxiliado por una o más de las funciones relacionadas con la fenomenología involucrada a saber: impedancia ($Z^* = Z'-jZ''$), admitancia ($Y^* = 1/Z^*$), permitividad ($\varepsilon^*=1/j\omega C_o Z^*$) o módulo complejo ($M^*=1/\varepsilon^*$) [6-9]. Mediante su uso, los fenómenos "dc" y "ac" pueden ser entendidos y las contribuciones individuales pueden ser separadas de la impedancia total.

La información experimental de carácter 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 superiores a 600 ^oC, en un intervalo de frecuencias desde los 5 Hz hasta los 13 MHz y aplicando un voltaje de 1 V a las muestras.

A partir de los valores de impedancia real (Z') e imaginaria (Z"), obtenidos mediante este montaje experimental, se determinó la conductividad eléctrica mediante la expresión (1) [3,10-11], siendo f.g el factor geométrico de las cerámicas (área/espesor).

$$\sigma(\omega) = f.g.\left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}\right) \qquad (1)$$

Es conocido que diferentes respuestas experimentales en el rango de frecuencia de los materiales dieléctricos son gobernadas por leyes potenciales. Una de las más importantes es la ley potencial para la conductividad eléctrica (σ), dada por la expresión (2):

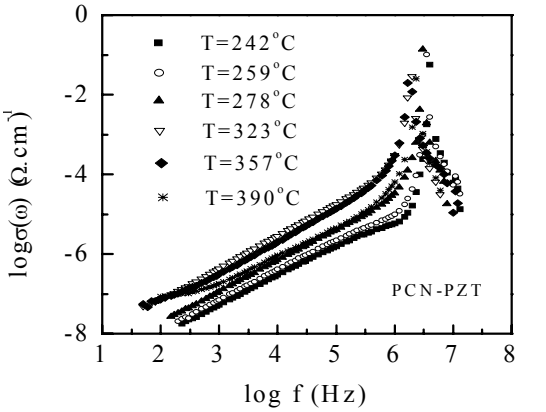
$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s \qquad (2)$$

donde A, ω y s son, respectivamente, el factor preexponencial, la frecuencia y el exponente de la potencia. Esta es la conocida ley potencial universal de Jonscher [10-11], donde $\sigma(0)$ es la conductividad "dc" que se presenta a bajas frecuencias de manera independiente de la frecuencia, pero dependiente de la temperatura [12]. Por su parte, el término $A\omega^s$ es debido a los fenómenos de relajación y es dependiente de la frecuencia; s varía en el intervalo $0 < s < 1$ y es un parámetro dependiente de la temperatura.

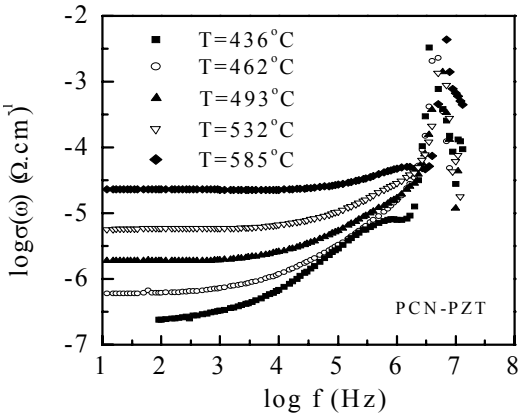
RESULTADOS EXPERIMENTALES

Sistema PCN-PZT

La Figura 1 muestra la dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia en el plano log-log para diferentes temperaturas que abarcan desde el estado ferroeléctrico al paraeléctrico para el sistema PCN-PZT. Para bajas temperaturas, las curvas experimentales exhibieron sólo un comportamiento "ac", quizás debido a los límites de frecuencia de nuestra técnica de medición y no porque no exista para tales temperaturas la componente "dc". A medida que aumentó la temperatura la componente "dc" comenzó a manifestarse y alrededor de 500 ^oC una región independiente de la frecuencia bien definida antecedió la respuesta dependiente con la frecuencia [13]. Así, a medida que la temperatura aumenta, la componente "ac" aparece a más altas frecuencias como normalmente ha sido observado en otros sistemas estudiados [14].



(a)



(b)

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

Note como la conductividad se va incrementando con la temperatura y por encima de los 323 ^{o}C se invierte este comportamiento (Figura 1a). Esta evidencia experimental se obtiene precisamente alrededor de la temperatura de transición reportada para este sistema partir de la técnica tradicional de análisis termoeléctrico (T_c = 343^{o}C) [3]. La disminución de la conductividad se mantiene hasta alrededor de los 400 ^{o}C, temperatura a partir de la cual se obtiene nuevamente un incremento de la conductividad con la temperatura.

A partir de la dependencia potencial obtenida, correspondiente a la ley potencial (2), se determinó el exponente s para cada temperatura y su dependencia con esta fue graficada en la Figura 2. Puede apreciarse claramente el incremento de s con la temperatura hasta un valor máximo y luego su disminución hasta las altas temperaturas. Examinando la zona donde se produce este valor máximo del exponente de la ley potencial (2) tenemos que coincide con la temperatura de transición conocida para nuestro sistema.

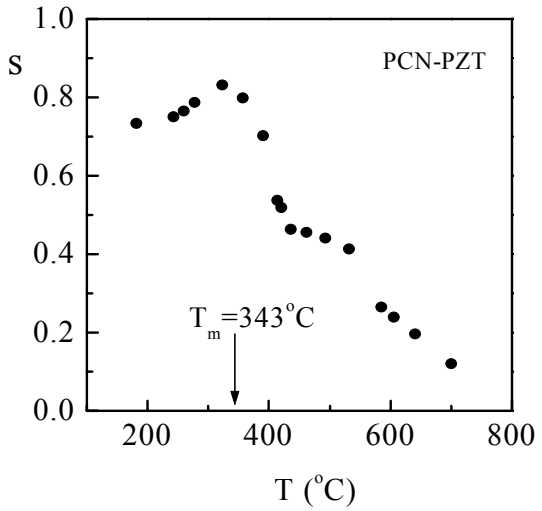


Figura 2. Dependencia con la temperatura para el parámetro s en el sistema PZT-PCN.

Sistema PMN-PZT

Este sistema mostró una dependencia análoga a la mostrada en la Figura 1 para el PCN-PZT. La Figura 3 muestra la dependencia del parámetro s con la temperatura, mostrando nuevamente un máximo alrededor de la temperatura de transición del sistema (T_m = 220 ^{o}C) [15].

Sistema PLZT

Este sistema, cuya temperatura de transición reportada es T_m = 265 ^{o}C [3], mostró igual dependencia a los dos anteriores y el parámetro s nuevamente exhibió un máximo alrededor de T_m (Figura 4).

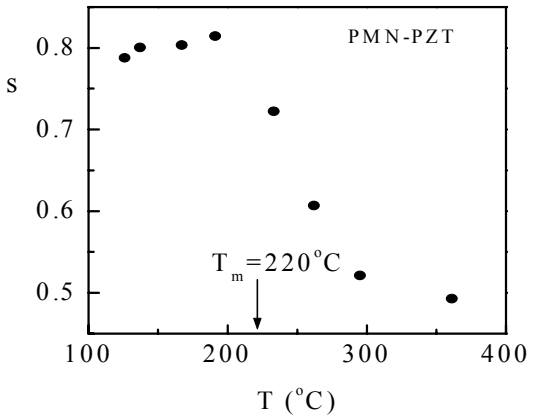


Figura 3. Dependencia con la temperatura para el parámetro s en el sistema PMN-PZT.

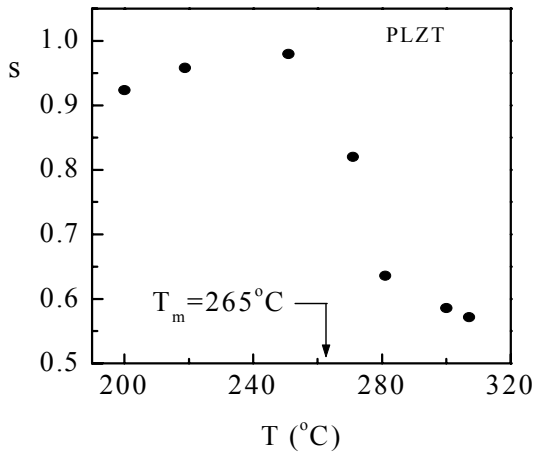


Figura 4. Dependencia con la temperatura para el parámetro s en el sistema PLZT.

DISCUSION

En la literatura este exponente *s* tiende a mostrar un comportamiento constante o monótonamente decreciente o creciente con la temperatura, pero nunca muestra una transición fundamental en su dependencia [16-19], como se muestra en este estudio para materiales ferroeléctricos. En el estado de transición se requiere energía térmica para eliminar el fenómeno cooperativo responsable de la ferroelectricidad y por otra parte, la barrera de potencial opuesta al movimiento de portadores de cargas debe ser una combinación de un efecto configuracional y electrostático, lo cual probablemente afecta la dependencia de s con la temperatura.

A partir de los estudios experimentales realizados tenemos que el exponente *s* correspondiente a la ecuación (2) exhibe un punto crítico en la temperatura de transición orden-desorden en transiciones ferroeléctrica-paraeléctrica, conduciéndonos a un comportamiento mucho más generalizado de los análisis “ac” para la caracterización de un grupo de materiales que muestran una transición de un estado ordenado a otro desordenado, que no ha sido reportado anteriormente.

ANALISIS TEORICO

Modelo de Debye

La permitividad dieléctrica puede expresarse como una función de la frecuencia para una temperatura dada de la forma :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + f(\omega) \tag{3}$$

teniéndose en la región de altas frecuencias $\varepsilon^*(\omega) \sim \varepsilon_\infty$ y en la región de bajas frecuencias $\varepsilon^*(\omega) \sim \varepsilon_s$, tal que $f(0) = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ para $\omega = 0$.

Cuando una muestra está bajo la acción de un campo eléctrico y este deja de actuar, la polarización decaerá exponencialmente según Debye de la forma:

$$P(t) = P_o e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{4}$$

a partir de lo cual se puede obtener la respuesta de frecuencia con la transformada de Laplace de la polarización, teniéndose:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+(\omega\tau)^2} + i\frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1+(\omega\tau)^2} \tag{5}$$

de donde:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+(\omega\tau)^2} \tag{6}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1+(\omega\tau)^2} \tag{7}$$

Este modelo asume dipolos no interactuantes (los dipolos sólo interactúan con el campo aplicado y no entre sí), es decir un único tiempo de relajación:

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{U}{kT}} \tag{8}$$

donde U es la energía necesaria para orientar los dipolos.

Por otra parte, ε_s varía con la temperatura y ε_∞ no. Asumiendo materiales ferroeléctricos que cumplan la ley de Curie-Weiss, o sea, trabajando con transiciones de fase normales, tenemos:

$$\varepsilon_s = \frac{C}{T - T_m} + 1 \tag{9}$$

donde C es la constante de Curie-Weiss. Así tendremos para la componente de pérdidas:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau\left(\frac{C}{T-T_m} + 1 - \varepsilon_\infty\right)}{1+(\omega\tau)^2} \tag{10}$$

observándose que alrededor de la transición, donde se cumple la condición $\omega\tau \sim 1$, ε'' muestra un máximo en T_m.

Analicemos ahora en términos de conductividad, para la cual tenemos combinando (2) y (3):

$$\varepsilon''\omega\varepsilon_o = \sigma_o + A\omega^s \tag{11}$$

$$s = \frac{\ln\left(\frac{\omega\varepsilon_o\varepsilon'' - \sigma_o}{A}\right)}{\ln\omega} \tag{12}$$

Para sistemas ferroeléctricos, buenos aislantes por naturaleza, la componente directa de la conductividad aparece a $T >> T_m$, lo cual se muestra en los resultados experimentales aquí expuestos. Por tanto, en el análisis alrededor de la transición, el término σ_o en (12) puede despreciarse. Así,

$$s = \frac{\ln\left(\frac{\omega\varepsilon_o\varepsilon''}{A}\right)}{\ln\omega} = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\varepsilon_o\varepsilon''}{A}\right)}{\ln\omega} \tag{13}$$

Derivando:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{\frac{d\varepsilon''}{dT}}{\varepsilon''\ln\omega} \tag{14}$$

de donde se demuestra que *s* tendrá un máximo donde lo tenga ε", ocurriendo este, para los ferroeléctricos, en la temperatura de transición (T_m). Sustituyendo (10) en (13) obtenemos una expresión para s:

$$s = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\omega\tau\varepsilon_o}{A\left(1+(\omega\tau)^2\right)}\left(\frac{C}{T-T_m} + 1 - \varepsilon_\infty\right)\right)}{\ln\omega} \tag{15}$$

que nos permite evaluar la dependencia teórica de *s* alrededor de la transición, donde $\omega\tau \sim 1$, para un único tiempo de relajación τ dado por (8):

$$s = 1 + \frac{\ln\left(\frac{\varepsilon_o}{2A}\left(\frac{C}{T-T_m} + 1 - \varepsilon_\infty\right)\right)}{-\ln\tau} = 1 - \frac{\ln\left(\frac{\varepsilon_o}{2A}\left(\frac{C}{T-T_m} + 1 - \varepsilon_\infty\right)\right)}{\frac{U}{KT} - \ln\tau_0} \tag{16}$$

De esta forma tenemos, basados en el modelo de Debye, una expresión para el parámetro s que nos permitirá evaluar la correspondencia de su dependencia teórica con la temperatura y los resultados experimentales obtenidos.

CONCLUSIONES

En este trabajo se han presentado resultados en diversos sistemas ferroeléctricos que muestran como el parámetro s, correspondiente a la ley potencial que rige la dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia, exhibe un máximo alrededor de la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica, conduciéndonos a un comportamiento mucho más generalizado de los análisis "ac" para la caracterización de este grupo de materiales. Se analiza cualitativamente como s debe mostrar el referido máximo alrededor de T_m y se plantea preliminarmente un análisis cuantitativo con la aplicación del modelo de Debye, lo cual permitirá en la continuidad del trabajo evaluar las dependencias teóricas de s con la temperatura y sus correspondencias con los resultados experimentales.

REFERENCIAS

1. JONA, F. and F. SHIRANE (1993): "Ferroelectric crystals" (Dover Publications, INC, New York).
2. XU, Y. (1991): "Ferroelectric Materials and Their Applications", editado por Y. Xu (Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands).
3. PELAIZ BARRANCO, A. (1996): "Orientación granular, propiedades dieléctricas y mecanismos de pérdidas en cerámicas ferroeléctricas", Tesis de Maestría, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.
4. _____ (2001): "Propiedades ferroeléctricas y mecanismos de conductividad en cerámicas PZT modificadas", Tesis de Doctorado, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.
5. MACDONALD, J.R. (Ed) (1987): "Impedance Spectroscopy" (John & Sons).
6. ABDUL-JAWAD, S.; A. ALNAJJAR and M. H. ABDALLAH (1997): **Appl. Phys. A**. 64, 199.
7. EAST, J. and D.C. SINCLAIR (1997): **J. Mat. Sci. Lett**. 16, 422.
8. HODGE, J.M.; M.D. INGRAM and A. R. WEST (1976): **J. Electroanal. Chem**. 75, 125.
9. SINCLAIR, D.C. and A.R. WEST (1989): **J. Appl. Phys**. 66, 8, 3850.
10. JONSCHER, A.K. (1983): "Dielectric Relaxation in Solids" (Chelsea Dielectrics Press, London).
11. _____ (1977): **Nature** 267, 673.
12. ALMOND, A.P.; A.R. WEST and R.J. GRANT (1982): **Sol. Sta. Comm**. 44, 1277.
13. LEE, W.K.; B.S. LIM; J.F. LIU and A.S. NOWICK (1992): **Sol. Sta. Ionics** 53-56, 831.
14. JONSCHER, A.K. (1981): **J. Mat. Sci**. 16, 2037.
15. PELAIZ BARRANCO, A. (1995): "Sistemas ternarios basados en $PbTiO_3$-$PbZrO_3$ (PZT)", Tesis de Licenciatura, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.
16. ELLIOTT, S.R. (1994): **Sol. Sta. Ionics 70/71,** 27.
17. FUNKE, K. (1993): **Prog. Sol. Sta. Chem**. 22, 111.
18. HENN, F.E.G.; R.M. BUCHANAN; N. JIANG and D.A. STEVENSON (1995): **Appl. Phys.** A 60, 515.
19. JAIN, H. and J. N. MUNDY (1987): **J. Non-Crystall. Sol**. 91, 315.

DIFRACCION DE ONDAS ACUSTICAS TRANSVERSALES EN PIEZOCOMPUESTOS LAMINADOS

H. Calás y J. A. Otero, Instituto de Cibernética, Matemática y Física (ICIMAF), Cuba
G. Monsiváis, Instituto de Física, UNAM, México
R. Rodríguez-Ramos, Facultad de Matemática y Computación, Universidad de La Habana, Cuba

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la difracción de ondas acústicas transversales en piezocompuestos laminados 2-2 para incidencia oblicua. Se emplea el formalismo de la matriz de transferencia para la obtención del coeficiente de reflexión del sistema. La celda elemental del piezocompuesto está formada por dos tipos de materiales: piezoeléctrico (PZT) y polímero Araldite. Se muestra el comportamiento del coeficiente de reflexión con respecto a la frecuencia, al ángulo de incidencia y a la fracción volumétrica de la fase piezoeléctrica.

ABSTRACT

In the present work the diffraction of the transverse acoustic waves in laminate piezocomposite 2-2 for the oblique incidence is studied. The method of the transference matrix for the calculations of the reflection coefficient of the system is applied. The elemental cell of the piezocomposite is formed for two type of materials: piezoelectric (PZT) and the polymer Araldite. The behavior of the reflection coefficient with respect to the frequency, angle of incidence of the wave and the volume fraction of the piezoelectric phase is shown.

INTRODUCCION

El estudio de la propagación de ondas acústicas en sistemas laminados ha recibido particular atención en los últimos años. Se ha publicado gran número de trabajos con diferentes enfoques, abordándose las propiedades de los fonones acústicos y las ondas elásticas en superredes [1-2], la propagación de ondas de Lamb en sistemas laminados [3] y la propagación de ondas acústicas en superredes de materiales ferroeléctricos [4], entre otros.

Un instrumento teórico adecuado para el estudio de sistemas de este tipo es el formalismo de la matriz de transferencia [2]. Estudios en esta dirección se han desarrollado para ondas de Lamb en superredes periódicas formadas por materiales puramente elásticos [2], donde la matriz de transferencia es de 2 x 2. Se han llevado a cabo investigaciones sobre la propagación de ondas elásticas en sistemas periódicos, donde el acoplamiento electromecánico y los efectos piezoeléctricos trae como consecuencia un aumento de rango en la matriz de transferencia que será de 4 x 4 para ondas de polarización puramente transversal [3]. A estas ondas, también conocidas por SH (Shear Horizontal), será a las que dedicaremos nuestro estudio. El tratamiento según la matriz de transferencia se torna más complejo para los materiales piezoeléctricos. A L. Shuvalov y A. S. Gorkunova [3] desarrollaron un formalismo para la obtención analítica de los coeficientes de reflexión y transmisión en un sistema periódico formado por láminas de un material ferroeléctrico polarizando una lámina respecto a la otra 180^0. Los coeficientes materiales en esta estructura se simplifican grandemente puesto que las propiedades mecánicas y las propiedades eléctricas se mantienen constantes de una lámina a otra.

En el presente trabajo, pretendemos extender el estudio de sistemas laminados al caso de los materiales piezocompuestos, en los cuales se tiene en cuenta el acoplamiento electromecánico. Para los piezocompuestos donde se alternan materiales piezocerámicos y polímeros, la existencia del polímero afecta notablemente los coeficientes de reflexión (R) y transmisión (T) del sistema. La dependencia que tienen los coeficientes de transmisión y reflexión con la frecuencia, el número de láminas, el ángulo de incidencia y la fracción volumétrica de material piezoeléctrico en la celda elemental del compuesto es estudiada. Esta dependencia es de particular importancia en la construcción de dispositivos, pues en función de la fracción volumétrica que se tome las ondas transversales se trasmitirán o no, a través del sistema.

DESARROLLO TEORICO

La propagación de ondas en materiales piezoeléctricos está regida por las ecuaciones constitutivas, en combinación con las ecuaciones de movimiento en el mismo.

$$\begin{bmatrix} T_j \\ D_l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{jk} & -e^{+}_{ji} \\ e_{lk} & \varepsilon_{li} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_k \\ E_i \end{bmatrix}, \qquad (1)$$

$$\nabla \vec{\vec{T}} = \rho \ddot{u}_i, \nabla \vec{D} = 0, \qquad (2)$$

donde, j,k = 1..6 y l,i = 1..3. T_j es el tensor de tensiones mecánicas, S_i el tensor de deformaciones D_j el vector de inducción eléctrica y E el vector intensidad de campo eléctrico. Debido a la simetría que presentan los tensores de las magnitudes físicas se ha reducido el orden de los mismos empleando el siguiente convenio: 11 = 1, 22 = 2, 33 = 3, 23 = 4, 13 = 5, 12 = 6.

Abordaremos el estudio de un sistema periódico compuesto por materiales piezoeléctricos de simetría 6 mm . Se tomó el eje de polarización del cristal en la dirección del eje z y paralelo a las intercaras. El eje y del sistema coordenado lo tomaremos perpendicular a las intercaras, según se muestra en la Figura 1. El sistema de ecuaciones que describen los materiales piezoeléctricos para la configuración que estamos abordando se desacopla en dos modos, conocidos en la literatura como: SH (Shear Horizontal) y SV (Shear Vertical). Los efectos piezoeléctricos se muestran sólo en los modos SH que son los que estudiamos a continuación. El ancho de las láminas las tomaremos como d_A y d_B siendo el ancho de cada celda D = d_A + d_B y la dimensión del compuesto L = ND, donde N es el número del celdas (Figura 1).

Los modos SH contienen sólo la componente u_3 del desplazamiento mecánico y el potencial eléctrico ϕ los cuales no dependen de la coordenada x_3($\partial/\partial x_3 = 0$). Partiendo de las ecuaciones (1) y (2) podemos escribir las ecuaciones de onda para una porción homogénea del material

$$\begin{aligned} c_{44}^{E}\nabla^2 u_3 + e_{15}\nabla^2\phi &= \rho\ddot{u}_3, \\ e_{15}\nabla^2 u_3 - \varepsilon_{11}^{s}\nabla^2\phi &= 0, \end{aligned} \tag{3}$$

donde
∇^2 es el operador de Laplace $\nabla^2 \equiv \partial^2/\partial x_1^2 + \partial^2/\partial x_2^2$, ρ es la densidad de masa, c_{44}^{E}, e_{15} y ε_{11}^{s} son las constantes elásticas, piezoeléctricas y dieléctricas, respectivamente. La solución de las ecuaciones (3) está sujeta a las condiciones de contorno siguientes en cada intercara

$$u_3^{n-1}\Big|_{y=y_n} = u_3^{n}\Big|_{y=y_n} \tag{4}$$

$$\vec{T}^{\,n-1}\cdot\hat{n}\Big|_{y=y_n} = \vec{T}^{\,n}\cdot\hat{n}\Big|_{y=y_1} \tag{5}$$

$$\phi^{n-1}\Big|_{y=y_n} = \phi^{n}\Big|_{y=y_n} \tag{6}$$

$$\vec{D}^{\,n-1}\cdot\hat{n}\Big|_{y=y_n} = \vec{D}^{\,n}\cdot\hat{n}\Big|_{y=y_n};\ n = 1\ldots N \tag{7}$$

Las magnitudes físicas en la celda n-ésima las podemos escribir en forma de vector columna y relacionarla con las amplitudes parciales de las ondas A_t, A_r, A_{S+}, A_{S-} a través de una matriz que sólo depende de las características del medio que forma la lámina. Los subíndices t, r, s^+, s^- están asignados respectivamente a las amplitudes parciales de las ondas transmitida, reflejada y a dos ondas en la interfase

$$\begin{bmatrix} u_3 \\ \phi \\ T_4 \\ D_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ \dfrac{e_j}{\varepsilon_j} & \dfrac{e_j}{\varepsilon_j} & 1 & 1 \\ ik_{2j}c'_j & -ik_{2j}c_j & k_1 e_j & -k_1 e_j \\ 0 & 0 & k_1\varepsilon_j & -k_1\varepsilon_j \end{bmatrix}_j \cdot \begin{bmatrix} A_t^j e^{ik_{2j}(y-y_j)} \\ A_r^j e^{-ik_{2j}(y-y_j)} \\ A_{s-}^j e^{-ik_1(y-y_j)} \\ A_{s+}^j e^{ik_1(y-y_j)} \end{bmatrix}_j \tag{8}$$

La exponencial $e^{i(k1x1-\omega t)}$ común a todos los términos es considerada implícitamente. Se asume la notación, $c_j = c_{44j} + \left(e_{15j}^2/\varepsilon_{11j}\right)$, $e_j = \varepsilon_{15j}$, $\varepsilon_j = \varepsilon_{11j}$, aquí el subíndice j indica la lámina j. La componente k_x del vector de onda es la misma para todas las láminas.

Haciendo uso de las condiciones de contorno (4) - (7) y de la ecuación (8) podemos relacionar los coeficientes a ambos lados de las intercaras mediante una matriz de transferencia

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_i \\ A_r \\ A_{s+} \\ A_{s-} \end{pmatrix}^{(n-1)} &= M_n \begin{pmatrix} A_t \\ A_r \\ A_{s+} \\ A_{s-} \end{pmatrix}^{(n)}, \\ \begin{pmatrix} A_i \\ A_r \\ 0 \\ A_{s-} \end{pmatrix}^{(en)} &= \Gamma_n \begin{pmatrix} A_t \\ 0 \\ A_{s+} \\ 0 \end{pmatrix}^{(ex)}, \end{aligned} \tag{9}$$

donde $A_i^{(en)}$, $A_r^{(en)}$, $A_t^{(ex)}$ son las amplitudes de las ondas SH incidente, reflejada y transmitida mientras que A_{s-} y A_{s+} son las amplitudes de las ondas superficiales que sólo se manifiestan en el potencial. La matriz que transfiere los coeficientes de una lámina a otra es M_n y tiene la siguiente forma:

$$M_n = \begin{bmatrix} q_1^{(n)} e^{-ik_{n-1}d_{n-1}} & q_2^{(n)} e^{-ik_{n-1}d_{n-1}} & q_3^{(n)} e^{-ik_{n-1}d_{n-1}} & -q_3^{(n)} e^{-ik_{n-1}d_{n-1}} \\ q_2^{(n)} e^{ik_{n-1}d_{n-1}} & q_1^{(n)} e^{ik_{n-1}d_{n-1}} & -q_3^{(n)} e^{ik_{n-1}d_{n-1}} & q_3^{(n)} e^{ik_{n-1}d_{n-1}} \\ q_4^{(n)} e^{k_j d_{n-1}} & q_4^{(n)} e^{k_j d_{n-1}} & q_5^{(n)} e^{k_j d_{n-1}} & q_6^{(n)} e^{k_j d_{n-1}} \\ q_4^{(n)} e^{-k_j d_{n-1}} & q_4^{(n)} e^{-k_j d_{n-1}} & q_6^{(n)} e^{-k_j d_{n-1}} & q_5^{(n)} e^{-k_j d_{n-1}} \end{bmatrix} \quad (10)$$

donde,

$$q_1^{(n)} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{k_n c_n}{c_{n-1} k_{n-1}}\right),$$

$$q_2^{(n)} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{k_n c_n}{c_{n-1} k_{n-1}}\right),$$

$$q_3^{(n)} = \frac{ik_1}{2k_{j-1}} \frac{e_n \varepsilon_{n-1} - e_{n-1}\varepsilon_n}{c_{n-1}\varepsilon_{n-1}},$$

$$q_4^{(n)} = \frac{1}{2}\left(\frac{e_n \varepsilon_{n-1} - e_{n-1}\varepsilon_n}{\varepsilon_n \varepsilon_{n-1}}\right),$$

$$q_5^{(n)} = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_{n-1}}\right),$$

$$q_6^{(n)} = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\varepsilon_n}{\varepsilon_{n-1}}\right). \quad (11)$$

Los coeficientes $q_1^{(n)}$ y $q_2^{(n)}$ relacionan las propiedades elásticas a ambos lados de la intercara, los coeficientes $q_3^{(n)}$ y $q_4^{(n)}$ relacionan el acoplamiento electromecánico a ambos lados de la intercara, los coeficientes $q_5^{(n)}$ y $q_6^{(n)}$ relacionan las propiedades dieléctricas a ambos lados de la intercara.

La matriz de transferencia del sistema completo está dada por:

$$\Gamma_N = \prod_{n=1}^{N} M_n; \quad (12)$$

Normalizando con respecto a la amplitud de la onda incidente obtenemos el coeficiente de reflexión $R = A_r/A_i$ en función de los términos de la matriz de transferencia

$$R = \frac{\Gamma_{21}\Gamma_{33} - \Gamma_{23}\Gamma_{31}}{\Gamma_{11}\Gamma_{33} - \Gamma_{13}\Gamma_{31}} \quad (13)$$

Si consideramos los materiales A y B idénticos se obtiene una matriz diagonal de tal forma que solamente existirá onda transmitida.

Relación entre los coeficientes de transmisión y reflexión

Los coeficientes T y R calculados relacionan las amplitudes de la onda incidente con la reflejada y la transmitida por el sistema. Para encontrar la relación entre los coeficientes T y R calculados, construiremos el vector de Poynting para estudiar el flujo de energía en el sistema. En el caso de los piezoeléctricos el vector de Poynting se escribe de la siguiente manera:

$$P = -\frac{v^* \cdot T}{2} + \frac{\phi(i\omega D)^*}{2} \quad (14)$$

Cuando las láminas están perpendiculares al eje y sólo nos interesa la parte real de la componente y del vector de Poynting y como u_1 y u_2 son cero, el vector de Poynting toma la forma:

$$P_2 = -\frac{v_3^* T_4}{2} + \frac{\phi(i\omega D_2^*)}{2} \quad (15)$$

Considerando las soluciones para u_3, T_4, ϕ y D_2 dadas en (7) obtenemos la componente y del vector de Poynting en los materiales de entrada y salida del sistema.

$$P_2 = \begin{cases} (1 - |R|^2)|C^0\|k_i|^2; & y < 0 \\ |T|^2 |C^n\|k_t|^2; & y > y_n \end{cases} \quad (16)$$

siendo $k_i = \left(\frac{\omega}{v_0}\right)\cos\theta_i$ y $k_t = \left(\frac{\omega}{v_n}\right)^2 \cos\theta_t$. y. Los coeficientes calculados deben cumplir la siguiente relación:

$$1 = |R|^2 + |T|^2 \frac{|C^n|^2\left(\frac{\omega}{v_n}\right)^2 \cos^2\theta_t}{|C^0|^2\left(\frac{\omega}{v_0}\right)^2 \cos^2\theta_o} \quad (17)$$

Si el medio 0 (material de entrada) y el medio n (material de salida) son iguales, la expresión (17) se reduce a:

$$1 = |R|^2 + |T|^2. \quad (18)$$

RESULTADOS Y DISCUSION

Estudiaremos el sistema que se muestra en la Figura 1, donde se tomará el medio A como PZT5A y el medio B como Araldite D. El medio exterior

(material de entrada y de salida) se tomará como un tercer medio el cual es piezoeléctrico del tipo PZT4. La dimensión del compuesto es L = 10 mm y se hará variar el número de láminas y la fracción volumétrica γ de PZT5A en la celda. El ancho de cada celda será L/N mientras el ancho de las láminas de piezoeléctrico d_A y las de polímero d_B estarán dadas por las siguientes expresiones:

$$d_A = L\gamma / N \quad (19)$$

$$d_B = L(1-\gamma)/N \quad (20)$$

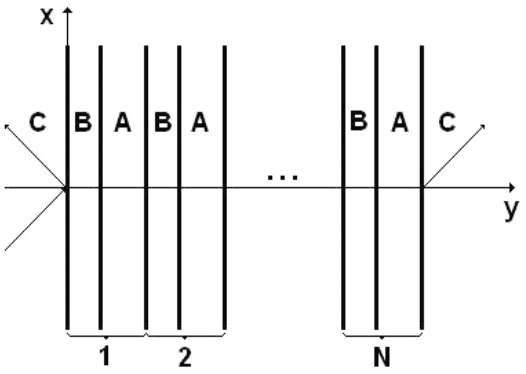


Figura 1. Piezocompuesto.

Los coeficientes de las magnitudes físicas (c, e, ε) que se emplearon en el cálculo se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Propiedades de los materiales.

	c $(N/m^2)x10^2$	e (C/m^2)	$\varepsilon / \varepsilon_0$	ρ $(kg/m^3)x10^3$
PZT4	2,560	12,7	730	7,50
PZT5A	2,110	12,3	916	7,75
Araldite D	0,126	0	7	1,17

Para el caso N = 5 y frecuencia ω = 50 MHz se muestra en la Figura 2 el comportamiento del coeficiente de reflexión R con respecto al ángulo de incidencia para cuatro diferentes fracciones volumétricas de PZT5A. Cuando γ = 0, toda la celda es polímero. Para este caso la reflexión es prácticamente completa para todos los valores del ángulo, excepto para algunos en los que hay picos de transmisión. Para γ = 1, la celda es de material piezoeléctrico y observamos transmisión para todos los ángulos. Para el caso en que γ se encuentre entre cero y uno, para cada fracción volumétrica se obtendrá un coeficiente de reflexión en función del ángulo.

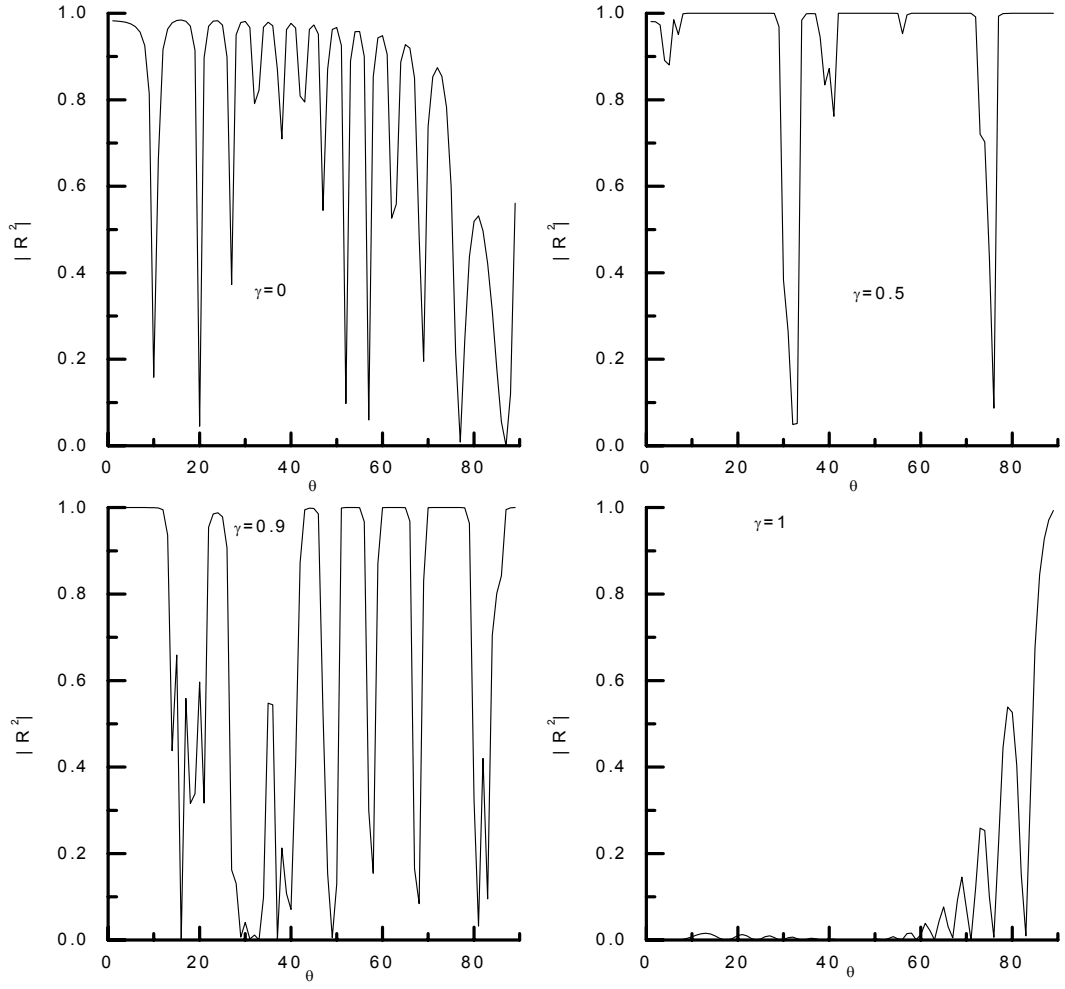


Figura 2. Evolución del coeficiente de reflexión con el ángulo para diferentes fracciones volumétricas γ.

Para poder evaluar con mayor facilidad la depen-dencia de la transmisión en el sistema con respecto a la fracción volumétrica, estudiaremos el caso de incidencia normal. En la Figura 3, mostramos el coeficiente de reflexión en función de la fracción volumétrica para incidencia normal y distintos números de celdas. Se aprecia que en determinados valores de fracción volumétrica aparecen picos de transmisión mientras que para el resto de los valores, toda la energía es reflejada. Al variar el número N de celdas, los valores de fracción volumétrica para los cuales hay transmisión cambian y varían en número. Esto se debe a que existe una diferencia grande de impedancia acústica entre PZT5A y el Araldite D. La transmisión será favorecida cuando el ancho de la fase polímero en la celda esté próximo a un número entero de media longitud de onda (λ/2). Bajo esta condición, tendremos que las fracciones volumétricas para las que habría transmisión en un sistema de N celdas, a una frecuencia fija ω, está dada por la siguiente expresión:

$$\gamma = 1 - \frac{\pi n v N}{L\omega} \qquad (21)$$

donde n es el número de media longitud de onda, v la velocidad de propagación de las ondas en el polímero.

Este efecto se puede apreciar en la Figura 3, donde se señala a que longitud de onda corresponde cada pico. De (21) tenemos un límite de celdas para las que ocurrirá este efecto, pues γ debe ser menor que la unidad. En efecto,

$$N < \frac{L\omega}{\pi v} \qquad (22)$$

Sin embargo, existen otros picos que están relacionados con las dimensiones de las láminas de piezocompuesto y las interacciones en las inter-caras. En la Figura 3 para N = 4, podemos ver que junto al pico 2λ/2 existen tres picos de transmisión que están asociados a las reflexiones en las láminas piezoeléctricas. Para un número muy grande de láminas la longitud de onda en el piezocerámico será mucho mayor que el ancho de las láminas, esto hará que la onda se comporte prácticamente como si el material piezoeléctrico no existiera.

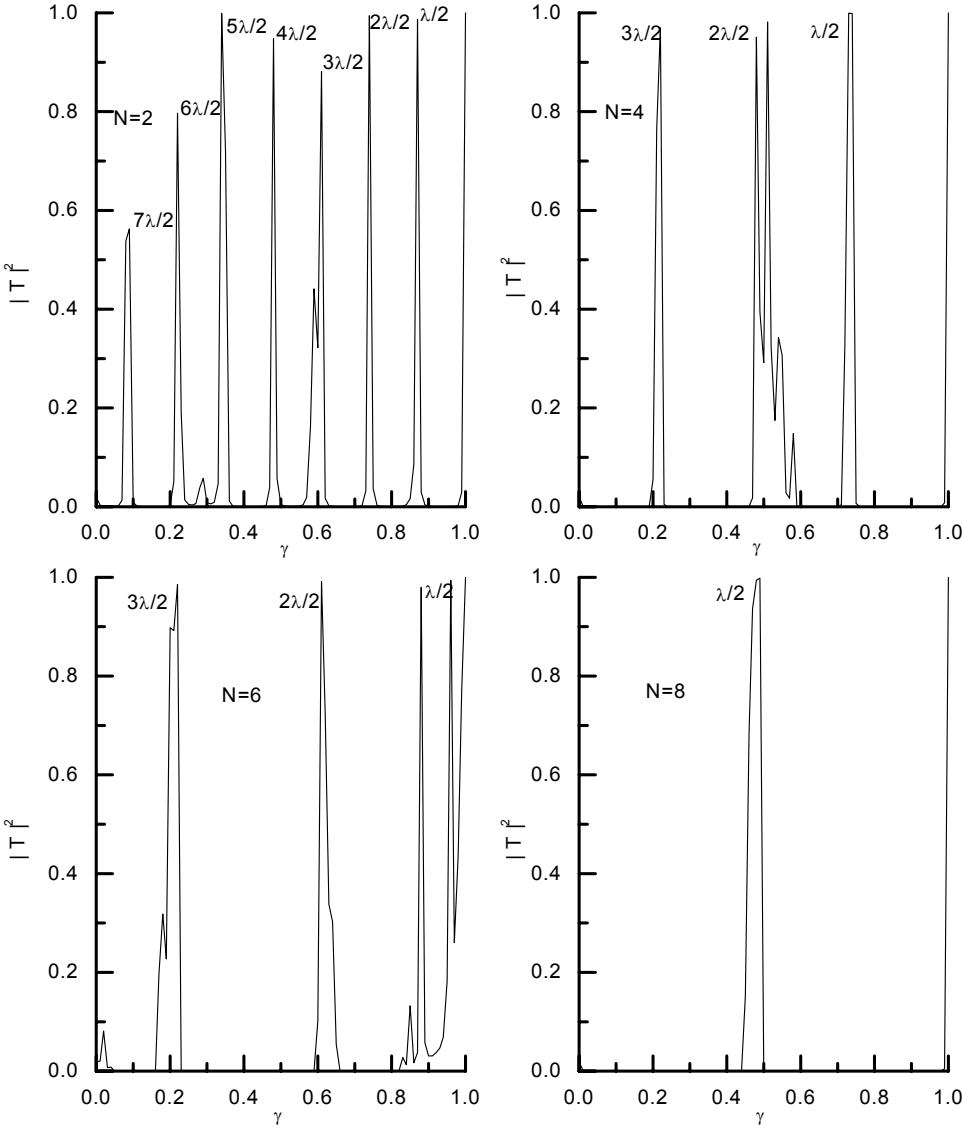


Figura 3.
Evolución del coeficiente de transmisión en función de la fracción volumétrica γ para diferentes números de celdas, con incidencia normal.

Al tomar un caso de incidencia oblicua como el que se muestra en la Figura 4, la condición (22) no se cumple exactamente pues el recorrido de las ondas dentro de las láminas ahora es mayor que el ancho de las mismas. Esto provocará la aparición de nuevos picos y el corrimiento de los que existen en el caso de la incidencia normal.

Una condición similar a (22) puede ser obtenida para el caso de incidencia oblicua teniendo en cuenta la ley de Snell

$$\gamma = 1 - \frac{\pi n v N \sin(\theta_p)}{L\omega} \qquad (23)$$

siendo θ_p el ángulo con que se propaga la onda dentro del polímero.

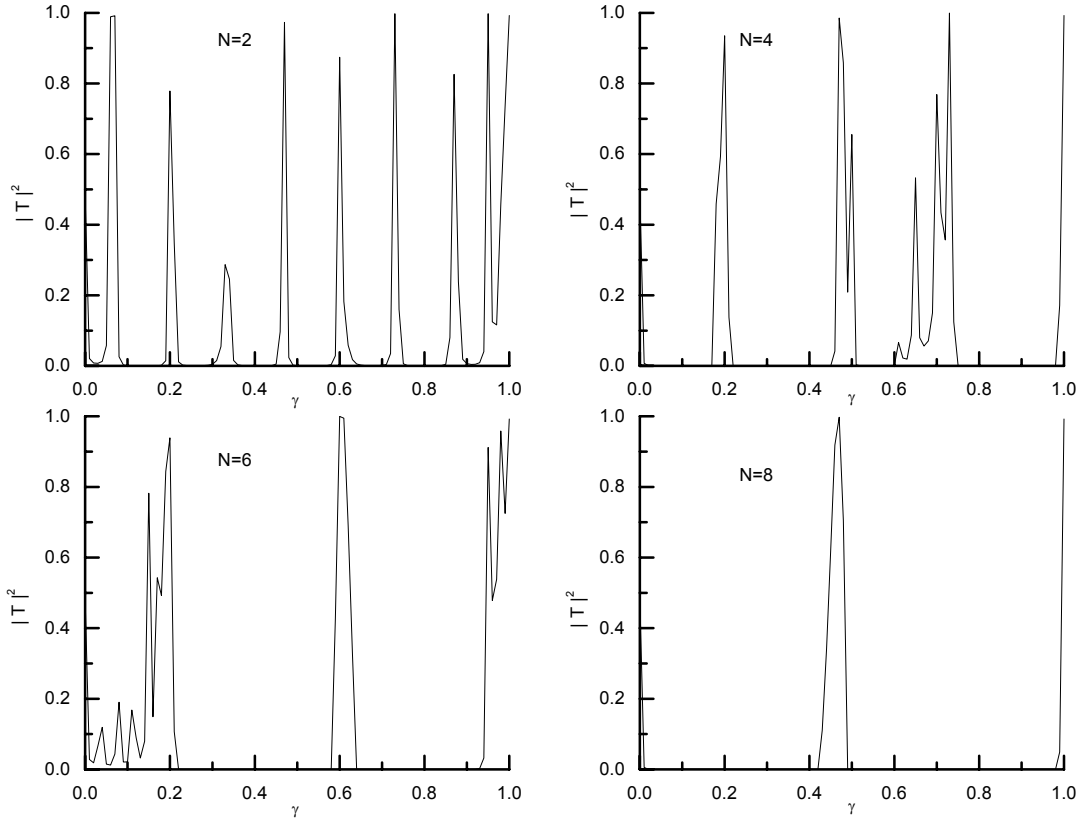


Figura 4. Evolución del coeficiente de transmisión en función de la fracción volumétrica γ para diferentes números de celdas, con incidencia de 30°.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado la dispersión de ondas acústicas transversales en sistemas multilaminados piezocompuestos. Mostrándose el comportamiento de los coeficientes de transmisión y reflexión para piezocompuestos con diferentes números de celdas, variando el ángulo y la fracción volumétrica de los mismos. Se obtiene una expresión que permite orientarse en el momento de escoger qué espesor dar a un piezocompuesto y qué fracción volumétrica tomar en función de la frecuencia que se emplee para sus diferentes aplicaciones.

REFERENCIAS

1. BLEUSTEIN, J.L. (1968): **Appl. Phys. Letters** 13, 412.

2. MARFELD, C. and P.TOURNOIS (1971): **Appl. Phys. Lett**. 19, 117.

3. IKEDA, T. (1990): "Fundamentals of Piezoelectricity" (Oxford University Press, New York).

4. AULD, B.A. (1973): "Acoustic Wave and Fields in solids" (New York: Wileyand, Sons, 1).

5. SHUVALOV, A.L. and A.S.GORKUNOVA (1999): **Phys. Rev**. B 59, 9070.

TRANSICIONES DE FASE EN SISTEMAS PLZT x/80/20

O. García Zaldívar, A. Peláiz Barranco y F. Calderón Piñar
Facultad de Física-IMRE, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba

RESUMEN
Cerámicas ferroeléctricas del tipo PLZT x/80/20 (x = 6,8,10 at %) fueron preparadas por el método cerámico tradicional, obteniéndose fases perovskitas puras. Las propiedades dieléctricas fueron analizadas en un amplio intervalo de temperaturas para varias frecuencias, espcialmente alrededor de la temperatura de transición, teniendo en cuenta la incorporación del lantano a la estructura. Se obtuvo un comportamiento relajador con transición de fase difusa, abordado a partir del modelo de Smolenskii e Isupov.

ABSTRACT
PLZT x/80/20 (x = 6,8,10 at %) ferroelectric ceramics were prepared by conventional oxide mixture method. X-ray analysis showed pure perovskite phases. The dielectric properties were analyzed in a wide frequency and temperature ranges, specially around the transition temperature taking into account the incorporation of the lanthanum to the lattice. A relaxor behavior with diffuse phase transition is observed for all compositions. The Smolenskii and Isupov's model is applied.

INTRODUCCION

La mayoría de los cristales pueden existir en varias fases cristalinas que por lo general son estables en determinados rangos de presión y temperatura. El paso de una fase cristalina a otra está determinado por una temperatura de transición (temperatura crítica), y viene acompañada de cambios en el volumen y la entropía del cristal. La forma en que se realiza la transición de fase caracteriza el tipo de transición que se realiza en el cristal.

Landau desarrolló una teoría fenomenológica sobre las transiciones de fase [Landau L. D. and Lifshitz, 1970], según la cual existen dos transiciones de fase:

- Transición de fase de 1^{er} tipo:
  la primera derivada de la energía es discontinua.
- Transición de fase de 2^{do} tipo:
  la segunda derivada de la energía es discontinua.

Existen sustancias en las cuales la temperatura de transición de una fase a otra no está bien determinada y depende de la frecuencia de la señal aplicada a la muestra. Esta transición se denomina **Transición de Fase Difusa (TFD)** [1-6].

En las cerámicas ferroeléctricas el estudio de las transiciones de fase de un estado ferroeléctrico a paraeléctrico es de gran importancia, teniéndose la presencia de TFD en un gran número de estos sistemas [1,3,7-11].

Entre los sistemas cerámicos de más amplia aplicación se encuentra el sistema PZT puro y además como sistema modificado debido a los valores elevados de permitividad dieléctrica y de los parámetros electromecánicos que posee [11]. Esto hace posible su uso como acelerómetros, sensores de radiación infrarroja, nebulizadores, sensores de temperatura a distancia, sensores de vibración para el diagnóstico en equipos de alto costo, etc.

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis térmico de las transiciones de fase difusas que tienen lugar en los sistemas PZT modificado con lantano (PLZT) con varias concentraciónes de lantano.

METODO DE PREPARACION DE MUESTRAS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

Método de preparación

Se prepararon tres muestras de diferentes concentraciones de lantano donde la composición nominal de la cerámica es $Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.80}Ti_{0.20})_{1-x/4}O_3$ considerando la creación de vacancias en los sitios B de la estructura perovskita. Por convenio, esta fórmula es simplificada por la expresión PLZT La/Zr/Ti, representando el porcentaje atómico de cada uno de los elementos. Las cerámicas fueron obtenidas adicionando x = 0.06, 0.08 y 0.10 at % de lantano, cuya representación será PLZT x/80/20.

Las cerámicas fueron preparadas a partir de óxidos de alta pureza, PbO (98%), TiO_2 (99.9%), ZrO_2 (99 %) y La_2O_3 (99.99 %), empleando el método cerámico tradicional.

Los polvos fueron mezclados y molidos durante dos horas en un mortero de ágata, y calcinados a 800 ºC por una hora. Luego se mezclaron con alcohol polivinílico con aglutinante. Los polvos secos fueron prensados a 300 MPa en una prensa hidráulica y finalmente sinterizados durante una hora a 1250 ^oC.

Montaje experimental

El análisis termoeléctrico se llevó a cabo empleando un puente RLC Quadtech 1750 automatizado a través del LabVIEW. Se abarcó un intervalo de temperatura desde ambiente hasta aproximadamente los 450 ^{o}C y se analizaron 5 frecuencias (0.5, 1, 5, 10, 25 kHz).

RESULTADOS Y DISCUSION

La Figuras 1, 2 y 3 muestran las dependencias de la permitividad dieléctrica (ε) y las pérdidas dieléctricas (tan δ) con la temperatura para las tres composiciones estudiadas. En la Tabla I se recogen los valores del máximo de ε y tan δ, así como las temperaturas a las cuales ocurren.

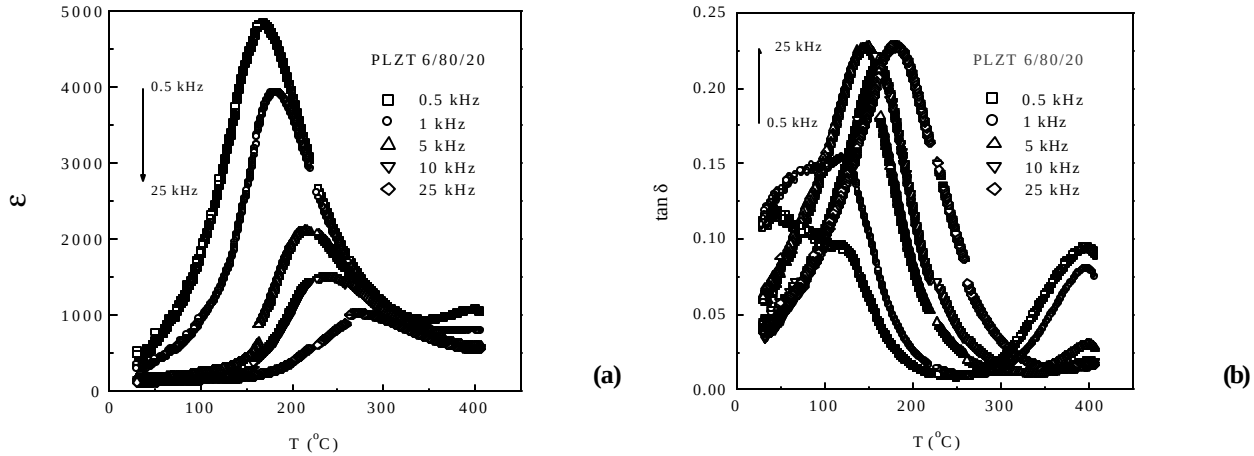


Figura 1. Dependencia de la permitividad y pérdidas con la temperatura para la muestra PLZT 6/80/20.

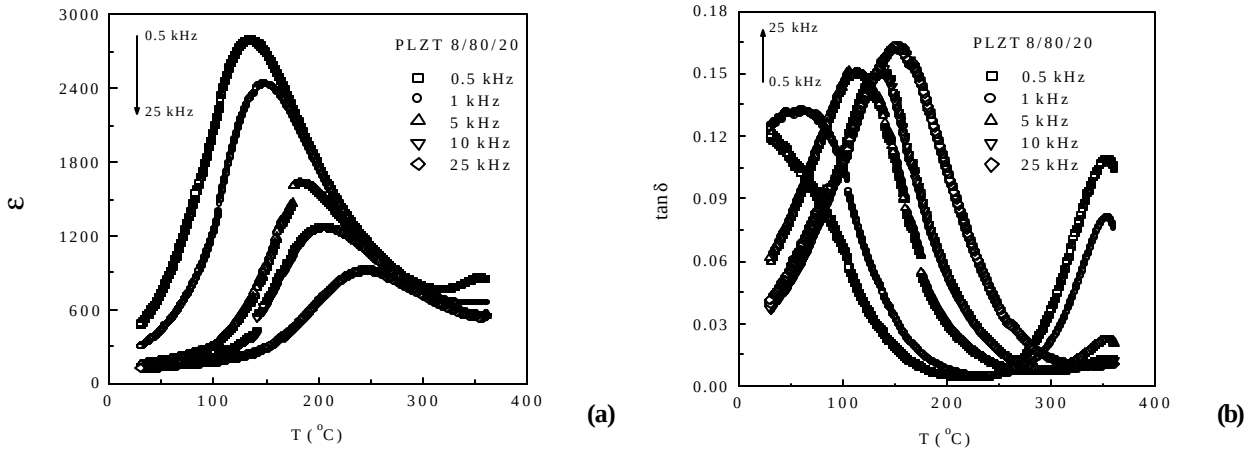


Figura 2. Dependencia de la permitividad y pérdidas con la temperatura para la muestra PLZT 8/80/20.

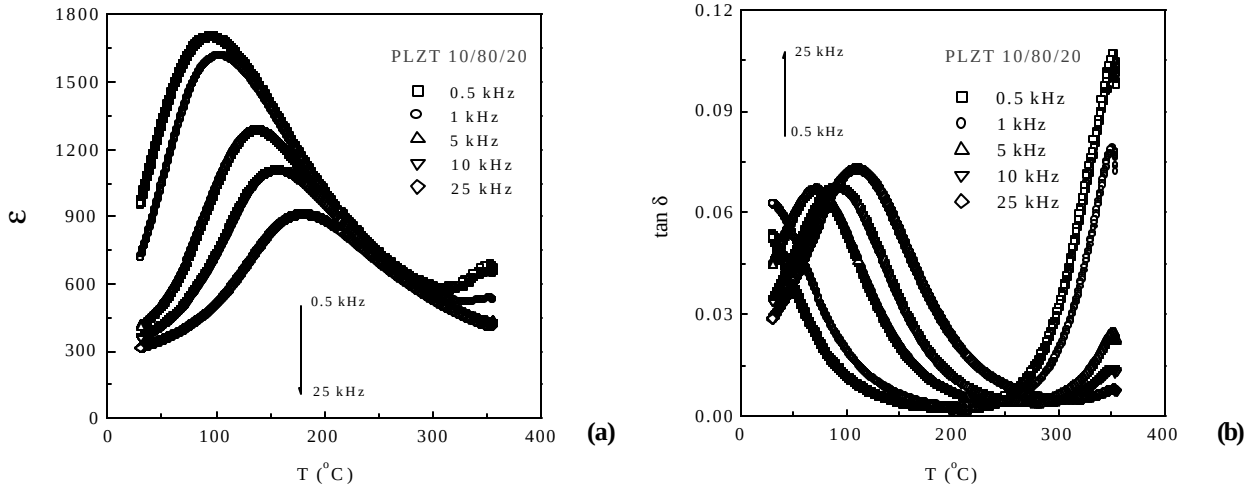


Figura 3. Dependencia de la permitividad y pérdidas con la temperatura para la muestra PLZT 10/80/20.

Al aumentar la concentración de lantano se observa una disminución en los picos de permitividad. Esto se explica porque el lantano va hacia los sitios A de la estructura perovskita sustituyendo al plomo, el cual se desempeña como ión ferroactivo. La diferencia en la carga y el tamaño entre el Pb^{2+} y el La^{3+} afectan el momento dipolar del sistema y por tanto la polarización del sistema, con lo cual se afecta la permitividad del mismo. Para bajas concentraciones de lantano es posible que la variación del momento dipolar no sea apreciable macroscópicamente, pero a partir de una determinada concentración de lantano esto puede convertirse en un factor clave que produzca disminuciones en la permitividad dieléctrica. Otros factores a tener en cuenta para este análisis son los cambios en la porosidad y en la morfología granular del sistema [3].

Tabla I. Resultados del análisis termoeléctrico para el sistema PLZT x/80/20.

	f (kHz)	ε_{max}	$T(\varepsilon_{max})$ (^oC)	$(\tan\delta)_{max}$	$T[(\tan\delta)_{max}]$ (^oC)
PLZT 6/80/20					
	0,5	**4855**	**167**	**INFLEXION NO DEFINIDA**	
	1	**3949**	**183**	**0,154**	**120**
	5	**2227**	**215**	**0,228**	**149**
	10	**1520**	**240**	**0,216**	**161**
	25	**1027**	**273**	**0,229**	**179**
PLZT 8/80/20					
	0,5	**2796**	**134**	**INFLEXION < 30 ^oC**	
	1	**2442**	**149**	**0,133**	**62**
	5	**1629**	**181**	**0,150**	**113**
	10	**1276**	**204**	**0,151**	**135**
	25	**921**	**246**	**0,164**	**151**
PLZT 10/80/20					
	0,5	**1707**	**93**	**INFLEXION < 30 ^oC**	
	1	**1618**	**103**	**0,0628**	**31**
	5	**1283**	**138**	**0,0670**	**73**
	10	**1111**	**156**	**0,0678**	**91**
	25	**910**	**180**	**0,0731**	**111**

Otro cambio en las propiedades termoeléctricas es la disminución de la temperatura a la cual ocurren los máximos de permitividad y el de pérdidas con el aumento del lantano. A causa del aumento en la concentración de átomos de lantano, se incrementa la concentración de vacancias de plomo (Pb), afectándose así las propiedades ferroeléctricas del sistema. Por este motivo, al aumentar dicha concentración es menor la energía térmica que hay que entregarle al sistema para llevarlo de la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica, disminuyendo así la temperatura a la cual ocurren estos máximos.

El análisis térmico realizado a las diferentes cerámicas muestra anchos picos en la permitividad y una significativa dependencia de la misma con la frecuencia alrededor de la temperatura de Curie (comportamiento relajador). Este es un comportamiento típico de una transición de fase difusa [1, 3-6,12]. La temperatura a la cual ocurren los máximos de las pérdidas es menor que la temperatura para la cual ocurre el pico de la permitividad. Otro rasgo característico es que el valor máximo de la permitividad disminuye considerablemente con el aumento de la frecuencia, además el valor máximo de las pérdidas aumenta y se desplazan a mayores temperaturas.

Este comportamiento es diferente a los exhibidos en los materiales con transición de fase normal, donde la permitividad máxima dieléctrica y el pico de pérdidas ocurren a la misma temperatura y no dependen de la frecuencia [3,11].

En este tipo de transición (TFD) no se cumple la Ley de Curie-Weiss [13]. En todo el comportamiento de la permitividad por encima de T_m [$T_m=T(\varepsilon_{max})$] se describe por la ley cuadrática: $\varepsilon^{-1} = A+B(T-T_m)^2$ con diferentes valores de A y B, típicos de las transiciones de fase difusa. Del modelo de Smolenskii e Isupov [6,14] se derivan dos expresiones para A y B:

$$A = (\varepsilon_{max})^{-1} \quad (1)$$

$$B = (2\varepsilon_{max}\delta^2)^{-1} \quad (2)$$

siendo δ el coeficiente de transición de fase difusa, que determina la intensidad de dicha transición, y que no es más que la desviación estándar de una distribución gaussiana alrededor de la temperatura de transición (T_m). A partir de los valores de A y B, obtenidos de las dependencias ε^{-1} vs $(T-T_m)^2$, se calcula el coeficiente δ (Tabla II). Se observa un incremento del coeficiente de transición de fase difusa con el aumento del contenido del dopante. Este modelo parte de que existen microrregiones polares nanométricas con diferentes temperaturas de Curie (T_c) producto de variaciones composicionales en el sistema cerámico, dando lugar a una distribución de temperaturas de Curie en el material. Según esto las fluctuaciones de los valores locales de T_c son mayores según se incrementa la concentración de lantano y por tanto es mayor la desviación estándar (δ) de una distribución gaussiana alrededor de T_c.

Tabla II. Resultados del coeficiente de transición de fase difusa para el sistema PLZT x/80/20.

f(kHz)	δ (°C) PLZT 6/80/20	δ (°C) PLZT 8/80/20	δ (°C) PLZT 10/80/20
0,5	**50**	**68**	**94**
1	**51**	**69**	**95**
5	**61**	**77**	**96**
10	**85**	**80**	**100**
25	**71**	**81**	**104**

En el sistema PZT, los iones oxígenos se encuentran desplazados de su plano básico respecto al plomo, lo cual produce la aparición de un momento dipolar neto y con ello una polarización macroscópica. Los iones plomo se ubican periódicamente en los sitios A de la estructura perovskita, por lo que la distancia entre estos y los iones oxígeno será la misma siempre, lo cual conduce a que todas las celdas alcancen su estado paraeléctrico a igual temperatura y se produzca una transición de tipo normal. Ahora, cuando se sustituye el plomo por el lantano (sistema PLZT), se tendrá una ubicación aleatoria de estos iones en los sitios A y con ello la distancia a los iones oxígenos será diferente de unas celdas a otras (el plomo y el lantano tienen diferentes radios iónicos y diferentes valencias). Luego, no existirá una única temperatura para alcanzar el estado centrosimétrico en cada celda. A medida que se incremente el contenido del dopante, es decir, que crezca la relación entre las concentraciones [La]/[Pb], la fluctuación en la composición de una celda a otra será mayor y con ello la definición de una única temperatura de transición será menos probable, dando lugar a una distribución de temperaturas de transición y con ello a una transición de fase difusa.

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos realizado un análisis de las transiciones de fase en las cerámicas del tipo PLZT x/80/20 (x = 6, 8, 10), las cuales presentan transición de fase difusa con carácter relajador. A este resultado se llega mediante el estudio de las propiedades termoeléctricas de las mismas, mostrándose la influencia de la incorporación del lantano a la estructura en este tipo de comportamiento.

REFERENCIAS

1. PEREZ MARTINEZ, O (2001): "Una interpretación a la Alta Anisotropía Electromecánica en el Titanato de Plomo modificado con tierras raras", Tesis de Doctorado, Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana.

2. ELISALDE, C. and J. RAVEZ (2001): **J. Mat. Chem**., 11, 1957.

3. 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.

4. CROSS, L.E. (1987): **Ferroelectrics**, 76, 241.

5. FUNDORA CRUZ, A. (1995): "Transiciones de fase en cerámicas basadas en PMN", Tesis de Licenciatura, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.

6. SMOLENSKII, G.A. (1970): **J. Phys. Soc. of Japan**, 28, Suplemento, 26.

7. DAI, X.; Z. XU; J. F. LI and D. VIEHLAND (1996): **J. Mat. Res**., 11(3), 618.

8. _____ (1996): **J. Mat. Res**., 11(3), 626.

9. DAI, X.; Z. XU and D. VIEHLAND (1996): **J. Appl. Phys**., 79, 1021.

10. PELAIZ BARRANCO, A.; F. CALDERON PIÑAR and O. PEREZ MARTINEZ (2000): **Phys. Stat. Sol**. (b) 220(1), 591.

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

12. LU, Z.G. and G. GALVARIN (1995): **Phys. Rev**. B 51(5), 2694.

13. VIEHLAND, D.; S. J. JANG and L. E. CROSS (1992): **Phys. Rev.** B 46(13), 8003.

14. KIRILLOV, V.V. and V. A. ISUPOV (1973): **Ferroelectrics** 5(3).

RAMAN INVESTIGATION ON PZN-PT CRYSTALS

A.P. Ayala, J.J. Lima-Silva, I. Guedes, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo y J. Mendes Filho
Universidade Federal do Ceará, Brazil
D. Garcia, M.H. Lente, J.A. Eiras, Universidade Federal de São Carlos, Brasil

ABSTRACT
Single crystal of (1-x) $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ – x $PbTiO_3$ (PZN-PT) is a relaxor ferroelectric material that has received much attention in the last years due to its high electromechanical coupling coefficients, longitudinal piezoelectric coefficients and electric induced strain. At room temperature, this system has a rombohedral structure at low Ti concentration. By increasing Ti concentration, PZN-PT shows a structural phase transition to a tetragonal structure. As in $PbTiO_3$-$PbZrO_3$ (PZT) solid solution, an almost vertical morphotropic phase boundary (MPB) was observed separating both structures. In this work, the structural phase transitions in PZN-PT poled crystals (x = 4.5 and 12 %) were studied using polarized Raman scattering between 10 and 700 K. Results are analyzed based on the PZN-PT phase diagram.

RESUMEN
Los monocristales de (1-x) $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ – x $PbTiO_3$ (PZN-PT) son materiales relajadores ferroeléctricos que han recibido mucha atención en los últimos años debido a su alto coeficiente de acoplamiento electromecánico, coeficiente piezoeléctrico longitudinal y deformación eléctricamente inducida. A temperatura ambiente este sistema tiene una estructura romboédrica a bajas concentraciones de titanio. Aumentado el contenido de Ti, el PZN-PT presenta una transición de fase a una estructura tetragonal. Como en la solución sólida $PbTiO_3$-$PbZrO_3$ (PZT) un contorno de fases morfotrópico (MPB) casi vertical separa las dos fases. En este trabajo, las transiciones de fase estructurales en cristales polarizados de PZN-PT (x = 4.5 y 12 %) fueron estudiadas usando espectroscopia Raman polarizada entre 10 y 700 K. Los resultados fueron analizados de acuerdo al diagrama de fases del PZN-PT.

INTRODUCTION

Relaxor ferroelectrics have received very much attention during the last decades due their exceptional piezoelectric and dielectric properties [1]. Among the different kinds of relaxors, the family formed by mixed perovskites oxides is widely used in technological applications as actuators, high power ultrasonic transducers, underwater acoustic and so on. The temperature vs. concentration phase diagram of most of these compounds is characterized by the existence of a morphotropic phase boundary (MPB), which separate two ferroelectrics phases with different orientations of the polarization. Recently, different low symmetry phases have been observed in the MPB region of several relaxor ferroelectrics [2-4]. These phases connect both adjacent ferroelectric phases providing a new perspective for understanding the outstanding properties of these materials. According to theoretical considerations [5,6], the low symmetry phases allow the possible paths of polarization rotation between the ferroelectric phases locate at both sides of the MPB.

Recently, La-Orauttapong **et al**. [2] have been studied the (1-x) $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ – x $PbTiO_3$ (PZN-xPT) system using high resolution synchrotron x-ray powder diffraction. They show the existence of an orthorhombic phase at low temperatures between 9 and 11 % of titanium concentration, as shown in Figure 1. In this work we study crystals of PZN-xPT with concentrations corresponding to the rhombohedral (x = 0.045) and tetragonal (x = 0.12) phases, using impedance spectroscopy and Raman scattering between 10 and 600 K. Our results are in good agreement with the phase diagram proposed by La-Orauttapong **et al**., and allow us to show the temperature dependence of the phonon spectra of this system.

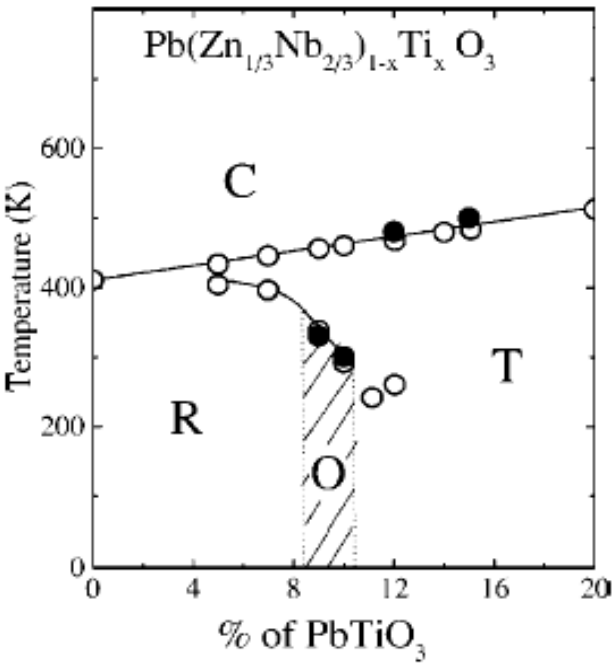


Figure 1. Phase diagram of PZN-xPT relaxor ferroelectric around the MPB according Reference [2].

EXPERIMENTAL

Single crystals of PZN-xPT with x = 0.045 and 0.12 were poled under a field of 1 kV/mm along the [001] direction of the cubic phase. Raman measurements were performed using a T64000 Jobin Yvon Spectrometer equipped with an Olympus microscope and a N_2- cooled CCD to detect the scattered light. The spectra were excited with an Argon ion Laser (λ = 514.5 nm, power 50 mW). The spectrometer slits were set to give a spectral resolution always better than 2 cm^{-1}. A Nikon 20x objective with focal distance 20 mm and numeric aperture N.A. = 0.35 was used to focus the laser beam on the polished sample surface. Low temperature measurements were performed using an Air Products closed-cycle refrigerator, which provides temperatures ranging from 7 to 300 K. A Lakeshore controller was used to control the temperature with precision of the order of ± 0.1 K. To perform the dielectric measurements gold electrodes were sputtered on the sample faces. These measurements were done employing an Impedance Analyzer HP 4194A in a frequency range from 1 kHz to 1 MHz in a cooling and heating cycle (from 550 K to 20 K and from 20 K to 550 K) using a cryogenic refrigeration system (APD Cryogenics Inc.) with a rate of 2 K/min.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to identify possible phase transitions, we firstly investigated the PZN-xPT crystals by impedance spectroscopy. As can be observed in Figure 2, both samples show anomalies in the dielectric permittivity above room temperature, whose characteristic temperatures agree with those of the phase transition into the cubic for two different Ti concentrations. Due to this fact, these anomalies can be associated to phase transitions. Furthermore, the frequency dispersion of the dielectric permittivity maximum characterizes the relaxor behavior of the PZN-xPT system. In the inset of the Figure 2b, we show the low temperature dependence of the dielectric permittivity in the sample with x = 0.12, where another anomaly with frequency dispersion can be observed. Following the high temperature observations, we should associate it to the tetragonal to orthorhombic phase transition. The transition temperature is in accordance with the observations of Kuwata et al. [8], but differs from the D. La-Orauttapong et al. results because these authors claimed that crystals with x = 0.12 are tetragonal at 15 K while for x = 0.11, PZN-xPT transforms into the orthorhombic phase at approximately 250 K. However, horizontal shifts of the concentration vs. temperature phase diagram of about 1 % are expected on this system and should be originated from differences in the growth conditions.

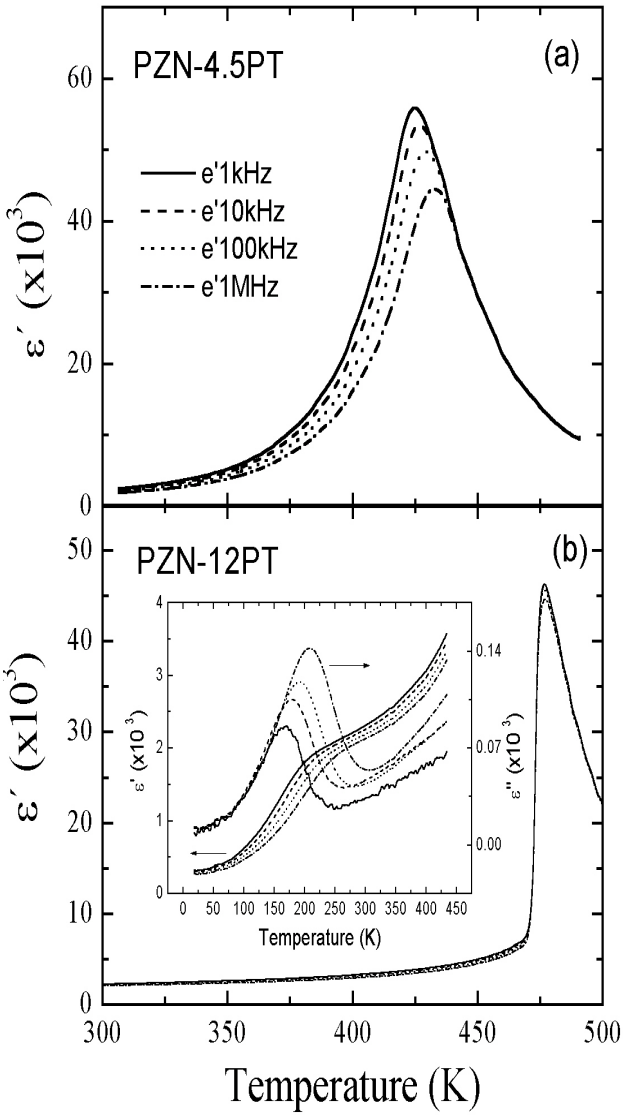


Figura 2. Temperature dependence of the dielectric permittivity in PZN-xPT crystals along the cubic [001] direction.

In Figure 3 we show the Raman spectra of PZN-12PT recorded in the y(zz)y and y(xz)y scattering geometries. One dominant feature is the band at approximately 780 cm-1, which is assigned to the Nb-O-Zn stretching mode on the analogy to the Nb-O-Mg stretching mode in PMN [9]. As it can be observed there are small differences between both polarizations. Furthermore, although the band wavenumbers show no appreciable temperature dependence between 10 and 300 K, evident changes are observed in their relative intensities. In this way, as it is usual in this kind of compounds [10], in Figure 4 we plot the depolarization ratio (I_{zz}/I_{xz}) as a function of the temperature for the band around 780 cm^{-1}. The anomaly present in this figure at approximately 170 K is similar to those reported previously and characterizes the existence of a transition into a low symmetry phase [10,11].

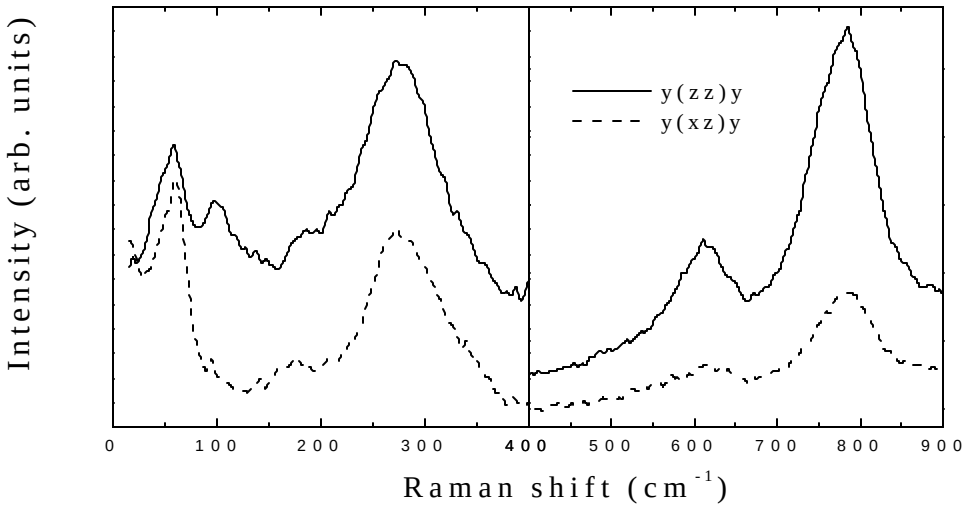


Figure 3. Raman spectra of PZN-12PT at room temperature in the y(zz)y and y(xz)y scattering geometries.

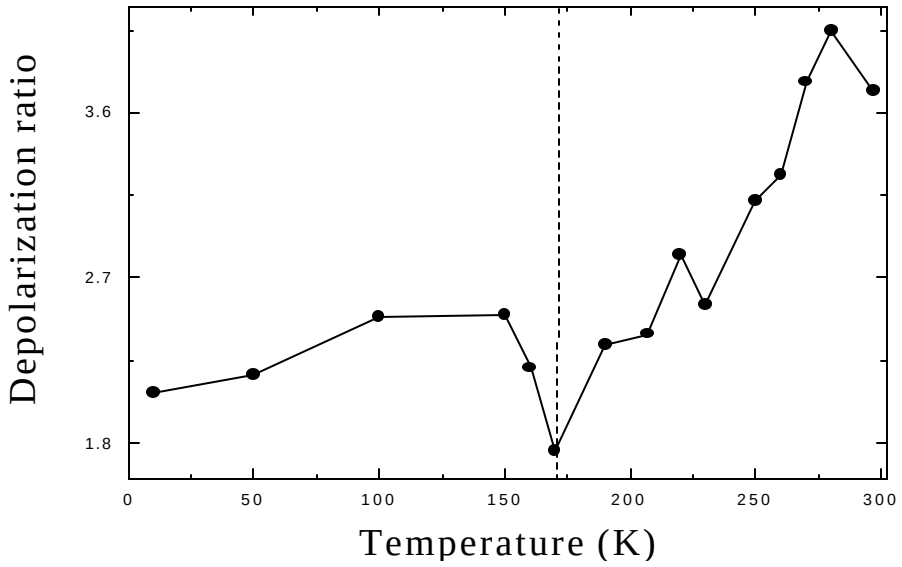


Figure 4. Depolarization ratio of the 780 cm^{-1} band of PZN-12PT as a funtion of the temperature.

CONCLUSIONS

Dielectric permittivity and Raman spectra of PZN-xPT crystals were measured as a function of the temperature. From the analysis of this data, we verify the existence of several high temperature phase transitions, which are in accordance with the previously determined phase diagram. Contrary to the La-Orauttapong **et al**. [2] results, crystals with x = 0.12 present a structural phase transition at approximately 170 K. This transition has a relaxor-like behavior and the new phase can be associated to the orthorhombic phase observed by high resolution synchrotron x-ray powder diffraction.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been partially supported by the Brazilian (CNPq, FUNCAP and FAPESP).

REFERENCES

[1] LINES, M.E. and A. M. GLASS (1977): "Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials" (Clarendon Press, Oxford), and references therein.

[2] LA-ORAUTTAPONG, D. **et al**. (2002): **Phys. Rev.** B 65, 144101, and references therein.

[3] YE, Z.G. **et al**. (2001): **Phys. Rev**. B 64, 4114.

[4] KIAT, J.M. **et al**. (2002): **Phys**. **Rev.** B 65, 064106.

[5] LIMA, K.C.V. **et al**. (2001): **Phys. Rev**. B 63, 184105.

[6] FU, H. and R. E. COHEN (2000): **Nature** 403, 281.

[7] VANDERBILT, D. and M.H. COHEN (2001): **Phys. Rev**. B 63, 094108.

[8] KUWATA, J.; K. UCHINO, and S. NOMURA (1981): **Ferroelectrics** 37, 579.

[9] HUSSON, E.; L. ABELLO and A. MORELL (1990): **Mater. Res. Bull**. 25, 539.

[10] JIANG, F. and S. KOJIMA (1999): **Jpn. J. Appl. Phys**. 38, 5128.

[11] KIM, S.; I.S. YANG; J.K. LEE and K. S. HONG (2001): **Phys. Rev**. B 64, 94105.

DIFRACCION DE ONDAS HORIZONTALES TRANSVERSALES EN SUPERREDES PIEZOELECTRICAS DE FIBONACCI

J. A. Otero y H. Calás, Instituto de Cibernética, Matemática y Física (ICIMAF)
R. Rodríguez-Ramos, Facultad de Matemática y Computación, Universidad de La Habana
G. Monsiváis, Instituto de Física, UNAM, México
R. Pérez-Alvarez, Facultad de Física, Universidad de La Habana

RESUMEN
Basado en el formalismo de la matriz de transferencia estudiamos la difracción de ondas horizontales transversales en superredes piezoeléctricas. El sistema está compuesto por un conjunto de láminas formando una estructura cuasiperiódica de acuerdo con la secuencia de Fibonacci. Las expresiones para los coeficientes de reflexión y transmisión son obtenidas. El espectro de difracción de cada estructura es mostrado.

ABSTRACT
Based on the formalism of the transfer matrix the diffraction of transverse horizontal waves in piezoelectric superlattices is studied. The system is composed for a set of layers forming a cuasiperiodic structure according to the Fibonacci sequence. The expressions for the reflection and transmission coefficients are obtained. The diffraction spectrum of each structure is shown.

INTRODUCCION

El estudio de las propiedades acústicas en medios laminados es de gran interés para diferentes campos de investigaciones, tales como: geofísica, hidroacústica y en el diseño de materiales compuestos laminados [1]. En los últimos años el estudio de las superredes nanométricas ha despertado gran interés respecto a las propiedades de los fonones acústicos [2]. Un gran número de materiales utilizados para fabricar las superredes nanométricas tienen propiedades piezoeléctricas. Uno de los métodos aproximados más utilizados y que ha brindado soluciones a estos problemas de superredes es el método de la matriz de transferencia [3]. De las herramientas teóricas usadas para el estudio analítico exacto de diversos fenómenos de ondas en medios periódicos estratificados es el método de la matriz de transferencia basada en el formalismo de Bloch [4]. Sin embargo, los cálculos analíticos exactos se transforman en una vía muy engorrosa, una vez que la dimensión de la matriz es superior a 2x2 debido a los modos acoplados. En el caso de las ondas transversales horizontales (TH) en presencia de acople electromecánico, la matriz es de dimensión 4x4. El estudio de las ondas TH en estructuras laminadas periódicas, en la cual la celda periódica está formada por dos materiales piezoeléctricos polarizados a 180^o uno del otro, fue realizado por Shuvalov [5]. En este trabajo se obtuvieron los coeficientes de reflexión y transmisión analíticamente, utilizando la matriz de transferencia con el formalismo de Bloch.

En nuestro trabajo, basados en el formalismo de la matriz de transferencia estudiamos la difracción de ondas transversales horizontales en superredes piezoeléctricas. El sistema está compuesto por un conjunto de láminas formando una estructura cuasiperiódica de acuerdo con la secuencia de Fibonacci [6,7], creada a partir de dos sistemas generadores A y B. Las expresiones para los coeficientes de reflexión y transmisión son obtenidas. El espectro de difracción de cada estructura es mostrado. Los materiales piezoeléctricos utilizados tienen simetría hexagonal 6 mm (A = PZT4, B = PZT5A).

Ecuaciones fundamentales. Matriz de Transferencia

Supongamos que tenemos una estructura laminada formada por un conjunto de láminas que se yuxtaponen de acuerdo a la secuencia de Fibonacci en la dirección y. El sistema de coordenadas xyz es tomado de tal forma que el eje Oy se encuentre perpendicular a las intercaras de las láminas (Figura 1).

Las ecuaciones que describen las ondas acústicas planas que se propagan en el plano xy y están polarizadas a lo largo del eje z (ondas TH), para un material piezoeléctrico vienen dadas mediante las ecuaciones diferenciales

$$c_{44}\nabla^2 u_z + e_{15}\nabla^2\phi = \rho\ddot{u}_z,$$
$$e_{15}\nabla^2 u_z - \varepsilon_{11}\nabla^2\phi = 0. \qquad (1)$$

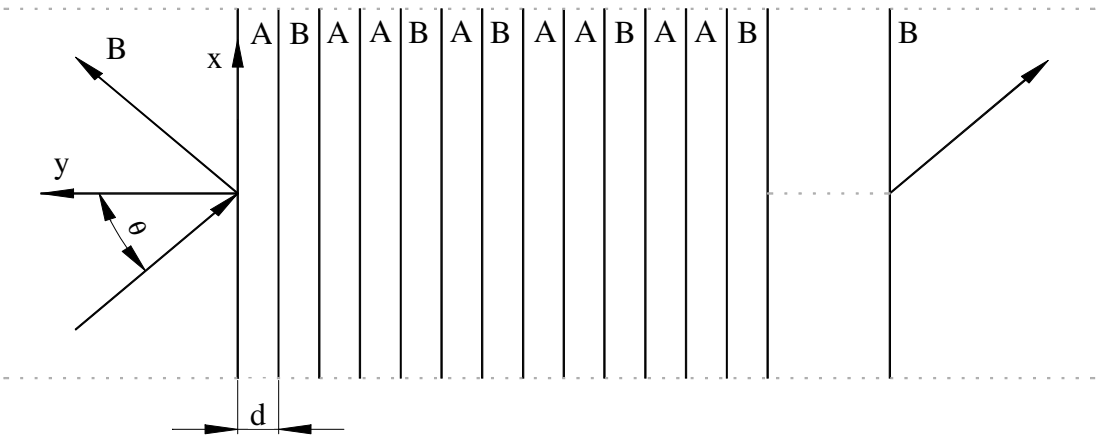


Figura 1. Superred de Fibonacci.

Aquí, ∇^2 es el operador diferencial de Laplace en el plano xy, u_z representa el desplazamiento en la dirección z, ϕ es el potencial eléctrico, ρ es la densidad volumétrica de masa y $c_{44}, e_{15}, \varepsilon_{11}$ son las constantes elásticas, piezoeléctricas y dieléctricas, respectivamente.

Supongamos que la solución del sistema (1) está dado en la forma:

$$u_z = U \exp[i(k_x x + k_y y - wt)]$$
$$\phi = \Phi \exp[i(k_x x + k_y y - wt)] \tag{2}$$

Sustituyendo (2) en (1) obtenemos el sistema de ecuaciones homogéneo:

$$\left[c_{44}\left(k_x^2 + k_y^2\right) - \rho\omega^2\right] U + e_{15}\left(k_x^2 + k_y^2\right) \Phi = 0$$
$$e_{15}\left(k_x^2 + k_y^2\right) U + \varepsilon_{11}\left(k_x^2 + k_y^2\right) \Phi = 0. \tag{3}$$

Finalmente, obtenemos una ecuación característica de cuarto orden para el parámetro k_y, cuyas soluciones son:

$$k_y^{(1)} = K_y, k_y^{(2)} = -K_y, \text{ con } U = 1, \Phi = \frac{e_{15}}{e_{11}},$$
$$k_y^{(3)} = -ik_x, k_y^{(4)} = ik_x, \text{ con } U = 0, \Phi = 1, \tag{4}$$

donde

$$k_x = \omega\left(\frac{c'_{44}}{\rho}\right)^{-\frac{1}{2}} \sin\theta, \; K_y = \omega\left(\frac{c'_{44}}{\rho}\right)^{-\frac{1}{2}} \cos\theta,$$
$$c'_{44} = \left(c_{44} + \frac{e_{15}^2}{\varepsilon_{11}}\right) \tag{5}$$

Por lo tanto, se puede buscar la solución general del sistema de ecuaciones (1) como la suma de todas las soluciones particulares para U y Φ con los factores de peso (b_i b_r b_s $b_{s'}$) para la n-ésima lámina según,

$$\begin{pmatrix} u_z \\ \phi \\ \sigma_{32} \\ D_y \end{pmatrix}^{(n)} = b_i^{(n)} \begin{pmatrix} 1 \\ e_{15}/\varepsilon_{11} \\ ic_{44}K_y^{(n)} \\ 0 \end{pmatrix}^{(n)} e^{iK_y^{(n)}(y+(n-1)d)} e^{i(k_x x - \omega t)} +$$
$$b_r^{(n)} \begin{pmatrix} 1 \\ e_{15}/\varepsilon_{11} \\ -ic'_{44}K_y^{(n)} \\ 0 \end{pmatrix}^{(n)} e^{-iK_y^{(n)}(y+(n-1)d)} e^{i(k_x x - \omega t)} +$$
$$b_s^{(n)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -e_{15}k_x \\ \varepsilon_{11}k_x \end{pmatrix}^{(n)} e^{-k_x(y+(n-1)d)} e^{i(k_x x - \omega t)} +$$
$$b_{s'}^{(n)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ e_{15}k_x \\ -\varepsilon_{11}k_x \end{pmatrix}^{(n)} e^{k_x(y+(n-1)d)} e^{i(k_x x - \omega t)}. \tag{6}$$

Los subíndices i, r, s y s´ representan las amplitudes parciales de las ondas incidente, reflejadas y dos ondas en la interfase, respectivamente. Los factores de peso son determinados por las condiciones de contorno en las intercaras de las láminas, las cuales se pueden expresar para la intercara entre las láminas (n – 1) y (n) mediante las igualdades:

$$\begin{pmatrix} u_z \\ \phi \\ \sigma_{32} \\ D_y \end{pmatrix}^{(n-1)}_{y=-(n-1)d} = \begin{pmatrix} u_z \\ \phi \\ \sigma_{32} \\ D_y \end{pmatrix}^{(n)}_{y=-(n-1)d} \qquad (7)$$

Utilizando las expresiones (6) y (7) podemos relacionar las amplitudes parciales

$$b^{(n-1)} = \left(b_i^{(n-1)} b_r^{(n-1)} b_s^{(n-1)} b_{s'}^{(n-1)}\right)^T$$

con

$$b^{(n)} = \left(b_i^{(n)} b_r^{(n)} b_s^{(n)} b_{s'}^{(n)}\right)^T$$

mediante la igualdad matricial

$$b^{(n-1)} = w b^{(n)} \qquad (8)$$

Aquí la matriz W es de dimensión 4x4 y transfiere las amplitudes parciales de las láminas (n – 1) y (n), la cual tiene la forma

$$W = \begin{pmatrix} q_1^{(n)} e^{-iKy^{(n-1)}d} & q_2^{(n)} e^{-iKy^{(n-1)}d} & q_3^{(n)} e^{-iKy^{(n-1)}d} & -q_3^{(n)} e^{-iKy^{(n-1)}d} \\ q_2^{(n)} e^{iKy^{(n-1)}d} & q_1^{(n)} e^{iKy^{(n-1)}d} & -q_3^{(n)} e^{iKy^{(n-1)}d} & q_3^{(n)} e^{iKy^{(n-1)}d} \\ q_4^{(n)} e^{kxd} & q_4^{(n)} e^{kxd} & q_5^{(n)} e^{kxd} & q_6^{(n)} e^{kxd} \\ q_4^{(n)} e^{-kxd} & q_4^{(n)} e^{-kxd} & q_6^{(n)} e^{-kxd} & q_5^{(n)} e^{-kxd} \end{pmatrix} \qquad (9)$$

$$q_1^{(n)} = \frac{1}{2}\left(\frac{K_y^{(n)} c_{44}'^{(n)}}{K_y^{(n-1)} c_{44}'^{(n-1)}} + 1\right), \qquad q_2^{(n)} = 1 - q_1^{(n),}$$

$$q_4^{(n)} = \frac{1}{2}\left(\frac{e_{15}^{(n)} \varepsilon_{11}^{(n-1)} - e_{15}^{(n-1)} \varepsilon_{11}^{(n)}}{\varepsilon_{11}^{(n)} \varepsilon_{11}^{(n-1)}}\right), \quad q_5^{(n)} = \frac{1}{2}\left(\frac{\varepsilon_{11}^{(n)}}{\varepsilon_{11}^{(n-1)}} + 1\right), \qquad (10)$$

$$q_3^{(n)} = \frac{ik_x \varepsilon_{11}^{(n)}}{k_y^{(n-1)} c_{44}'^{(n-1)}} q_4^{(n)}, \qquad q_6^{(n)} = 1 - q_5^{(n),}.$$

Las amplitudes parciales de los campos de ondas de entrada y salida de la superred están relacionadas de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} b_i \\ b_r \\ 0 \\ b_{s'} \end{pmatrix}^{(en)} = \Gamma_N \begin{pmatrix} b_t \\ 0 \\ b_s \\ 0 \end{pmatrix}^{(sa)}, \qquad (11)$$

donde, $b_i^{(en)}, b_r^{(en)}$ son las amplitudes de las ondas transversales incidentes y reflejadas en la cara de entrada de la superred; $b_t^{(sa)}$ es la amplitud de la onda transversal transmitida de la superred; $b_s^{(en)}$ y $b_{s'}^{(sa)}$ son las amplitudes de las ondas evanescentes interfaciales en la entrada y salida de la superred, las cuales decrecen fuera de las intercaras de entrada y salida, respectivamente.

La matriz de transferencia del sistema completo Γ_N está dada por:

$$\Gamma_N = \prod_{n=1}^{N} M_n; \qquad (12)$$

Normalizando con respecto a la amplitud de la onda incidente, obtenemos el coeficiente de reflexión $R = b_r^{(en)} / b_i^{(en)}$ y transmisión $T = b_t^{(sa)} / b_i^{(en)}$ en función de los términos de la matriz de transferencia.

$$R = \frac{\Gamma_{21}\Gamma_{33} - \Gamma_{31}\Gamma_{23}}{\Gamma_{11}\Gamma_{33} - \Gamma_{13}\Gamma_{31}}$$

$$T = \frac{\Gamma_{33}}{\Gamma_{11}\Gamma_{33} - \Gamma_{13}\Gamma_{31}} \qquad (13)$$

Superredes de Fibonacci

Las superredes de Fibonacci consisten en una secuencia de capas de materiales creadas a partir de dos sistemas generadores A y B, mediante la yuxtaposición de nuevas capas según la siguiente ley de recurrencia

$$S_j = S_{j-1} S_{j-2}, \qquad j \geq 1$$

con las condiciones iniciales $S_{-1} = B$, $S_0 = A$. El número total de elementos F_j(A y B) contenidos en la secuencia S_j satisface la sucesión recurrente de Fibonacci

$$F_j = F_{j-1} + F_{j-2}, \qquad j \geq 1$$

en la cual $F_{-1} = F_0 = 1$. El número de elementos A y B contenidos en la secuencia S_j es F_{j-1} y F_{j-2}, respectivamente.

En la Tabla I se representan los sistemas de las primeras generaciones

ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Analicemos las superredes de Fibonacci utilizando materiales piezoeléctricos de simetría hexagonal (6 mm). Estudiaremos dos tipos de superredes de Fibonacci. En el primer caso (caso I) escogemos las capas tipo-A y tipo-B del mismo material piezoeléctrico (PZT-5A), con la diferencia que una respecto de la otra está polarizada a 180°. Esto significa que las constantes elástica y dieléctrica (c_{44} y ε_{11}) son iguales para todas las capas y la constante piezoeléctrica de la capa tipo-A es ($-e_{15}$) y la capa tipo-B es (e_{15})).

Tabla I. Primeras generaciones de Fibonacci.

	Sistema	A	B
S_1	**AB**	**1**	**1**
S_2	**ABA**	**2**	**1**
S_3	**ABAAB**	**3**	**2**
S_4	**ABAABABA**	**5**	**3**
S_5	**ABAABABAABAAB**	**8**	**5**
S_6	**ABAABABAABAABABAABABA**	**13**	**8**
S_j	S_{j-1} S_{j-2}	F_{j-1}	F_{j-2}

En el segundo ejemplo (caso II) escogemos la capa tipo-A de material piezoeléctrico PZT5A y la capa tipo-B de material piezoeléctrico PZT4.

Las propiedades físicas de los materiales piezo-eléctricos utilizados son dadas en la Tabla II.

Tabla II. Propiedades de los materiales.

Material	C_{44} **(N/m^2)**	e_{15} **(C/m^2)**	$\varepsilon_{11}/\varepsilon_0$	ρ (Kg/m^3)
PZT5A	**2.11 x 10^{10}**	**12.3**	**916**	**7.75 x 10^3**
PZT4	**2.56 x 10^{10}**	**12.7**	**650**	**7.5 x 10^3**

En las superredes de Fibonacci estudiadas, el ancho de cada capa es igual a un milímetro y el ángulo de incidencia es igual a 50^o.

Caso I

En la Figura 2, mostramos el espectro de reflexión de la onda horizontalmente transversal para algunas capas según la secuencia de Fibonacci (Tabla I). En esta figura graficamos el cuadrado del módulo del coeficiente de reflexión en función de la frecuencia. El espectro de reflexión consiste en una repetición periódica de los principales picos de Bragg y un conjunto de máximos secundarios alternados con mínimos de reflexión. En las primeras secuencias de Fibonacci, es decir para j = 2 y j = 3 (ver Tabla I), los picos fundamentales de Bragg nunca llegan al valor de máxima reflexión. A partir del número de Fibonacci j = 4, los picos fundamentales de Bragg tienen una máxima reflexión. Esto significa que para una onda incidente de 50^o aparecen rangos de frecuencias en los cuales la superred no transmite, por consiguiente toda la energía es reflejada. De esta forma, para las superredes estudiadas en este caso, aparecen bandas prohibidas en el espectro. En el diseño y construcción de transductores piezo-compuestos es de gran importancia la existencia de estas bandas prohibidas, en los cuales la frecuencia fundamental de espesor debe estar en el rango de las frecuencias prohibidas para los modos laterales. Esto permite que exista un desacople total entre los modos fundamentales de espesor y los modos laterales.

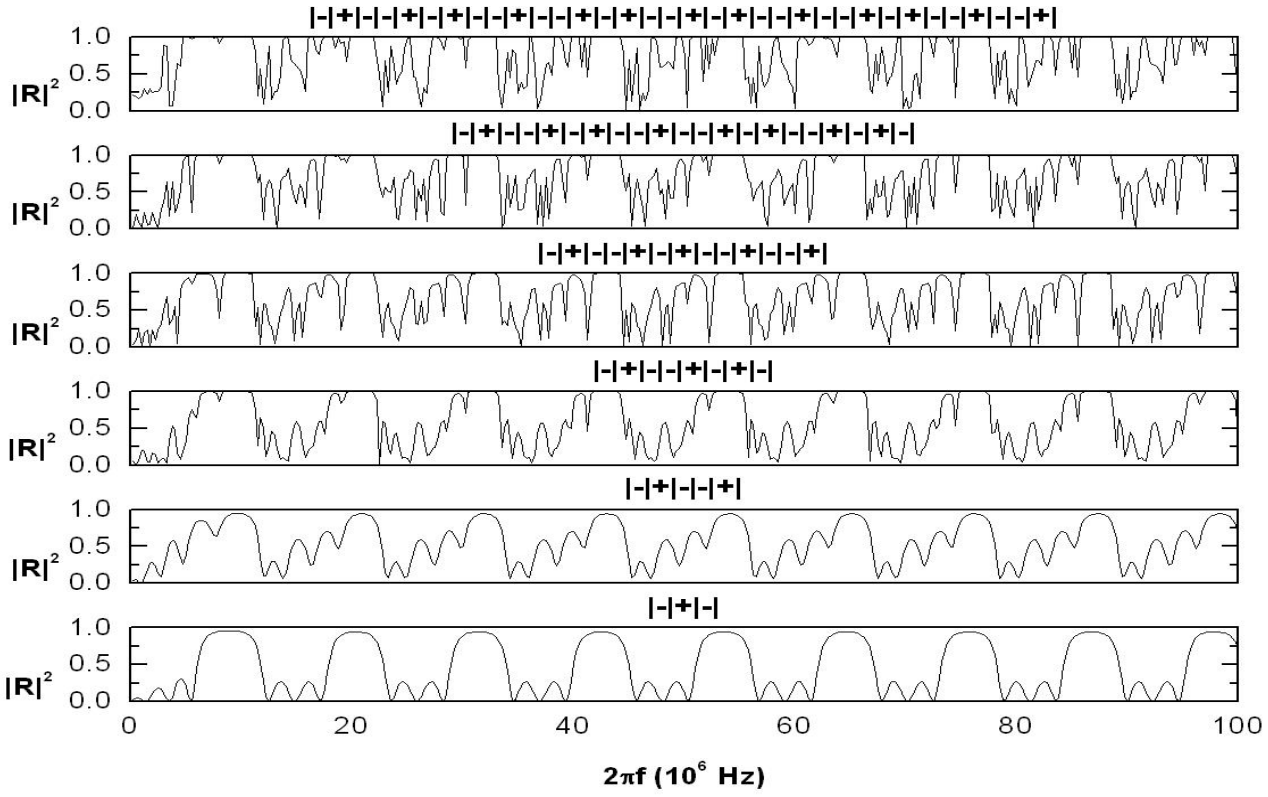


Figura 2. Espectro de reflexión $|R|^2$ para diferentes generaciones de Fibonacci.

Caso II

En este caso, el comportamiento del espectro de reflexión de las ondas horizontalmente transversal es diferente al caso anterior, en este, la reflexión es pequeña comparada con el espectro de transmisión. En el espectro de reflexión no existe en ningún momento un máximo de la reflexión. Podemos observar, como al aumentar el número de láminas la reflexión crece, lo cual es algo esperado. En este caso, los picos fundamentales de Bragg en el espectro de reflexión muestran cierta modulación, lo cual significa cierta oscilación. Esta modulación se puede observar en la Figura 3.

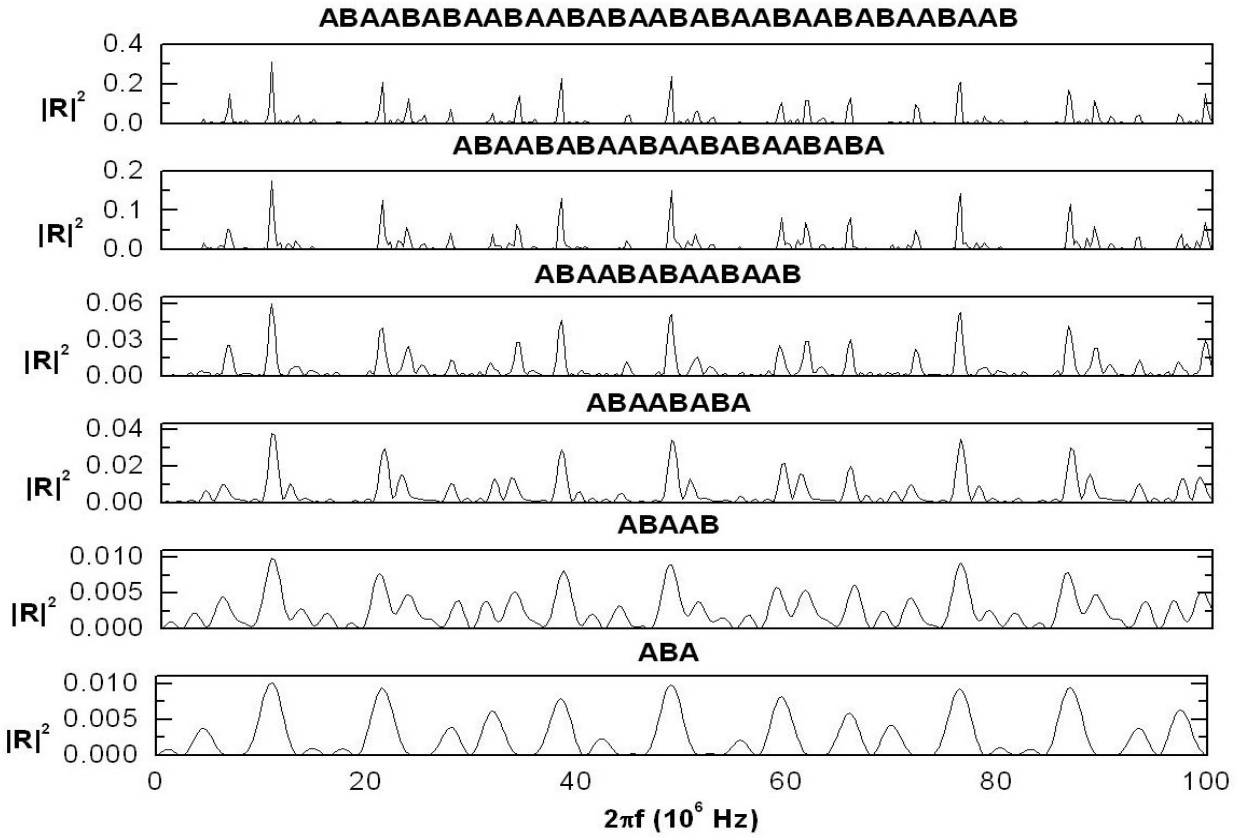


Figura 3. Evolución del espectro de reflexión para diferentes generaciones de Fibonacci.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la difracción de ondas horizontales transversales en superredes piezoeléctricas cuasiperiódicas. Los sistemas analizados están compuestos por un conjunto de láminas las cuales forman una estructura de acuerdo con la secuencia de Fibonacci. Los gráficos del comportamiento de los coeficientes de reflexión en función de la frecuencia son mostrados.

REFERENCIAS

1. SASTRY, J.S. and M.L. MUNJAL (1995): **J. Sound. Vib**. 182, 109.

2. KATO, H. (1997): **J. Acoust. Soc. Am**. 101(3), 1380.

3. ROUHANI, B.D. **et al**. (1983): **Phys. Rev**. B 28, 1711.

4. BRAGA, A.M.B. and G. HERRMANN (1992): **J. Acoust. Soc. Am**. 91(3), 1211.

5. SHUVALOV, A.L. and A. S. GORKUNOVA (1997): **Phys. Rev**. B 59, 9070.

6. OH, G.Y. and M.H. LEE (1993): **Phys. Rev**. B 48, 12465.

7. MIZOGUICHI,K.; K. MATSUTANI and S.I. NAKASHIMA (1997): **Phys. Rev**. B 55, 9336.