

Estudio de las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas en el sistema $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 + \text{PZT}$ obtenido a partir de la colombita

O. PÉREZ MARTÍNEZ, F. CALDERÓN PIÑAR, I. CHEBOTARIOVA

*Facultad de Física, Universidad de la Habana
Colina Universitaria, Vedado, La Habana, Cuba*

E. SUASTE GÓMEZ Y J. ACOSTA FLORES

*Sección de Bioelectrónica, Departamento de Ingeniería Eléctrica
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN
Av. IPN No. 2508, 07300 México, D.F., México*

Recibido el 28 de octubre de 1993; aceptado el 24 de marzo de 1994

RESUMEN. En el presente trabajo se reportan altos valores del coeficiente electromecánico K_p y la constante dieléctrica ϵ , de un PZT *blando* ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) a causa de la adición de PMN ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$). Las cerámicas de composición nominal $x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ fueron obtenidas utilizando la colombita MgNb_2O_6 como fase intermedia (método II), lo que ha permitido, además, mayor densificación, alto coeficiente de polarización remanente, con menor coercitividad en comparación a las cerámicas obtenidas partiendo de la mezcla inicial de todos los óxidos y carbonatos que determinan la composición (método I).

ABSTRACT. In the present work large values of the electromechanical coefficient K_p , and dielectric constant ϵ , of a *soft* PZT due to the addition of PMN ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) are reported. The ceramics of nominal composition $x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ were obtained by using colombsite MgNb_2O_6 as intermediate phase (method II), which permitted higher density, high remanent polarization coefficient with smaller coercitivity as compared with ceramics obtained starting from the initial mixture of all carbonates and oxides which determine their composition (method I).

PACS: 77.84.Dy; 77.65.Fs; 77.90+K

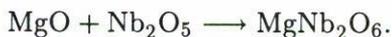
1. INTRODUCCIÓN

Las cerámicas ferroeléctricas de la familia de las perovskitas han sido ampliamente estudiadas en los últimos cincuenta años; fundamentalmente el sistema $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [1] y sus modificaciones para aplicaciones en la industria electrónica como sensores-emisores de ultrasonido, sensores piroeléctricos y transductores para diagnósticos, etc.

En el desarrollo de estas cerámicas han existido dos líneas fundamentales [2]: la adición de óxidos trivalentes y pentavalentes al sistema PZT como aditivos o la sustitución parcial de forma estequiométrica del Pb o del Zr-Ti formando sistemas más complejos $x\text{PbB}_1\text{B}_2\text{O}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbTiO}_3$ donde $x + y + z = 1$. La familia de los compuestos formados por aditivos tales como La^{+3} , Nb^{+5} , Ta^{+5} (sustitutos que crean vacancias

de plomo) exhiben propiedades comunes resumidas en el incremento de la constante dieléctrica ($\epsilon > 1000$), bajo factor de calidad mecánico Q , alto factor de acoplamiento electromecánico K_p , bajo campo coercitivo E_c , y muestran un lazo de histéresis abierto del tipo *cuadrado* [1], tales composiciones son llamadas PZT *blandos* [12] en contraste con los compuestos formados por aditivos tales como Sc^{+3} , Mg^{+2} , K^{+1} , y Fe^{+3} , que crean vacancias de oxígeno, y que exhiben una relativamente baja ϵ , alta Q , y alto E_c , mostrando un lazo de histéresis mucho más *cerrado*, y se denominan PZT *duros*. Según Jaffe [1] en el compuesto ternario formado por la reacción de las soluciones sólidas $x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$, aparecen vacancias de plomo, debido que el niobio está ligeramente en exceso de la cantidad estequiométrica, posiblemente porque parte del magnesio entra en la posición del Pb. Ouchi y colaboradores [3] comprobaron las buenas propiedades del sistema PMN-PZT, en un intervalo amplio de composiciones. Este sistema ha permitido obtener cerámicas de altos K_p , ϵ , y Q .

Recientemente [4] algunos autores han usado distintas vías para la obtención del compuesto $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) a partir de preparar previamente la estructura colombita mediante la reacción



Este proceso ha permitido eliminar fases no deseadas de *pyrocloro* que influyen notablemente en las propiedades finales del material sinterizado y polarizado [5,6].

Este método ha sido aplicado al sistema $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ con resultados positivos, mezclando inicialmente el óxido de níquel (NiO) y el óxido de niobio (Nb_2O_5) para obtener una estructura intermedia NiNb_2O_6 [6].

En nuestro caso la composición nominal fue $x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ con $x = 0.375$, $y = 0.25$ y $z = 0.375$, y demostraremos que las propiedades electromecánicas de las cerámicas obtenidas añadiendo a la estructura MgNb_2O_6 los óxidos de Pb, Zr y Ti son superiores a las propiedades de las cerámicas que se obtienen de la mezcla inicial de todos los óxidos que forman la composición.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. ELABORACIÓN DE LAS CERÁMICAS

2.1. Método I

Las cerámicas fueron elaboradas utilizando la tecnología del método cerámico convencional que comprende: 1) la mezcla de los óxidos de partida PbO , ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , MgCO_3 , de alta pureza, en un molino de ágata durante 1 hora con la misma cantidad de etanol; 2) el precocido de la mezcla a 900°C durante 1 hora; 3) la molienda del material precocido durante dos horas; y 4) la sinterización de las cerámicas (previamente conformadas en discos de 1 mm de espesor por 13 mm de diámetro) a 1200°C durante 2 horas en un crisol de platino convenientemente sellado, con una velocidad de calentamiento de 300°C/h . La aplicación de los contactos de eléctricos por ambas caras se hicieron depositando pasta de plata de tratamiento a 600°C .

2.2. Método II

En este caso se realizó previamente la preparación de la mezcla del óxido de magnesio con el óxido de niobio para obtener la fase colombita MgNb_2O_6 . Esta fase intermedia se obtiene calentando la mezcla a 1000°C durante 4 horas. La presencia de la colombita fue controlada por DRX [7] en un equipo TUR-62 (R.D.A) para la $\lambda_{\text{Co}_\alpha} = 1.79021 \text{ \AA}$, a una corriente de 30 mA y un voltaje de 30 kV. Los óxidos PbO , ZrO_2 , y TiO_2 fueron añadidos a la fase MgNb_2O_6 para lograr la composición deseada, la mezcla de estos óxidos con la colombita fueron calcinados y sinterizados de forma similar al método I.

Las cerámicas al igual que en el método I fueron polarizadas a 1, 2 y 3 kV por milímetro de espesor a una temperatura de 140°C .

La determinación de la temperatura de Curie fue realizada a partir del máximo de la dependencia de ϵ vs. T medida en un puente semiautomático BM 509 Tesla, calentando las muestras en un horno previamente construido para esta medición [10]. Los factores de acoplamiento electromecánicos y de calidad mecánico fueron determinados utilizando el sistema descrito en la Ref. [11] y el método de transmisión descrito en la IRE Standards [8]. La medición de la polarización, remanencia y coercitividad se realizó utilizando el sistema de Sawyer y Tower.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Tanto de las mediciones de ϵ vs. T , como de los espectros de difracción de rayos X que se muestran en la Fig. 1, se pudo apreciar que en ambos métodos no aparecen fases no deseadas que contribuyan al deterioro de las propiedades que a continuación vamos a mostrar.

En la Tabla I se muestran los resultados obtenidos para las cerámicas de la composición estudiada obtenidas por ambos métodos.

De la tabla se observan mayores valores de densidad, constante dieléctrica, coeficiente electromecánico, y de las constantes piezoeléctricas de deformación (d_{31}) y "voltaje" (g_{31}) en las cerámicas obtenidas por el método II. La Fig. 2 presenta el estudio de la dependencia de los factores de acoplamiento electromecánico K_p y de calidad mecánico Q_m en función del campo de polarización para las cerámicas obtenidas por ambos métodos.

De la figura podemos apreciar que en ambos métodos el coeficiente K_p alcanza un valor estable para el valor de 2 kV/mm. Además de un comportamiento poco común de los PZT respecto al suave incremento del valor de Q_m junto a K_p al aumentar el campo de polarización. En este sistema hemos observado que la impedancia de resonancia disminuye aproximadamente desde 80Ω para 1 kV/mm hasta 20Ω para 3 kV/mm, lo que determina el incremento de Q_m .

La saturación del valor de K_p para el método I es aproximadamente 0.50. No sucede así con la vía de la colombita que para valores similares es $K_p = 0.60$ (2 kV/mm).

Es evidente de las mediciones electromecánicas que la polarización remanente en el método II es superior a la alcanzada por el método I ya que existe una relación de proporcionalidad entre K_p y P_r [9] en los sistemas de tipo PZT.

Las mediciones del ciclo de histéresis confirman la aseveración anterior. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla II.

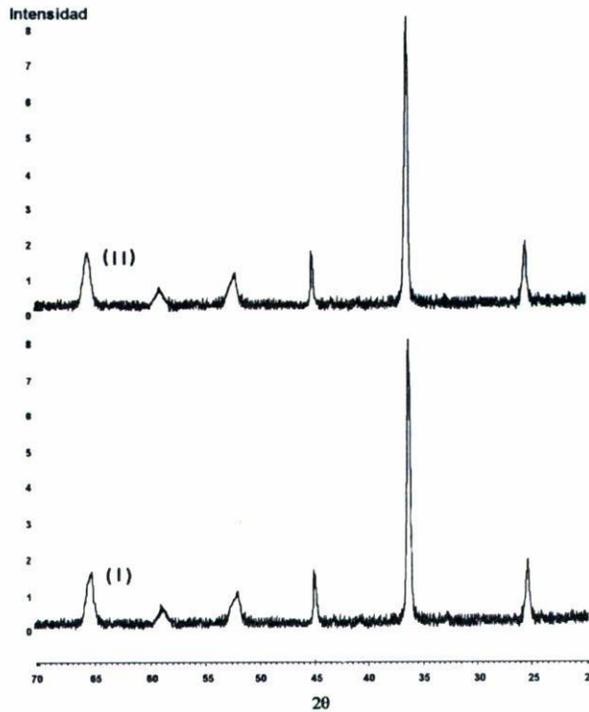


FIGURA 1. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras cerámicas obtenidas por los métodos (I) y (II). Se observa la formación de idéntica estructura y la ausencia de *pyrochloro*.

TABLA I.

Método	ρ (g/m ³)	d_{31} (CN ⁻¹)	ϵ	g_{31} (m ² C ⁻¹)	K_p	T_c (°C)
I	7.28×10^3	114×10^{-12}	1328	-9.27×10^{-3}	0.50	210
II	7.85×10^3	128×10^{-12}	2346	-12.5×10^{-3}	0.60	210

Los valores obtenidos por ambos métodos arrojan cinéticas de crecimiento diferentes, lo que se puede concluir de la coercitividad en la Tabla II y de los valores obtenidos para la constante dieléctrica (Tabla I).

De la Fig. 2 vemos que el campo de polarización utilizado en las cerámicas obtenidas por el segundo método ($2 \text{ kV/mm} = 2 \times 10^6 \text{ V/m}$) es aproximadamente 5 veces superior a la fuerza coercitiva, lo que garantiza que en estos casos la cerámica esté totalmente polarizada para el campo de polarización aplicado.

Las mediciones de piroelectricidad en las cerámicas obtenidas por el método II reflejan una coincidencia con las realizadas por el ciclo de histéresis, ya que $P_r = 29 \mu\text{C/cm}^2$.

Esta similitud indica que no existen otros mecanismos de conducción que enmascaren la verdadera piroelectricidad en las mediciones realizadas desde temperatura ambiente hasta la temperatura de Curie (210 °C). No obstante, a temperaturas superiores a T_c se observa un aumento de la intensidad de la corriente asociada a otros mecanismos siendo

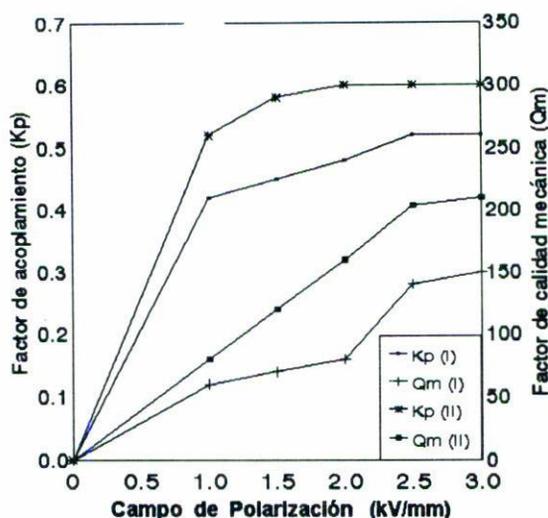


FIGURA 2. Dependencia de K_p y Q_m con el campo de polarización para ambos métodos. Los valores de K_p en saturación y de Q_m son mayores en las cerámicas obtenidas por el método II.

TABLA II.

Método	P_s ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	P_r/P_s	E_c (V/m)
I	15	11	0.7	8.8×10^5
II	40	28	0.7	4.4×10^5

imperceptibles a temperaturas inferiores a T_c . Esta afirmación se puede realizar a partir de mediciones eléctricas en cerámicas sinterizadas no polarizadas [10].

El valor de la polarización remanente se obtuvo a partir del área bajo la curva de la dependencia de la corriente piroeléctrica I_p vs. temperatura (T), utilizando la expresión

$$P_r = \frac{1}{AdT/dt} \int_{T_{\text{amb}}}^{T_c} I_p dT,$$

donde A es el área de la muestra estudiada y dT/dt es la velocidad de calentamiento del horno.

En la Fig. 3 se muestra la dependencia de la corriente piroeléctrica medida desde la temperatura ambiente (25°C) hasta la temperatura de Curie (210°C), donde desaparece la polarización espontánea obtenida por la aplicación de un campo externo durante la polarización.

4. CONCLUSIONES

La utilización de la colombita como una fase intermedia para la preparación de polvos

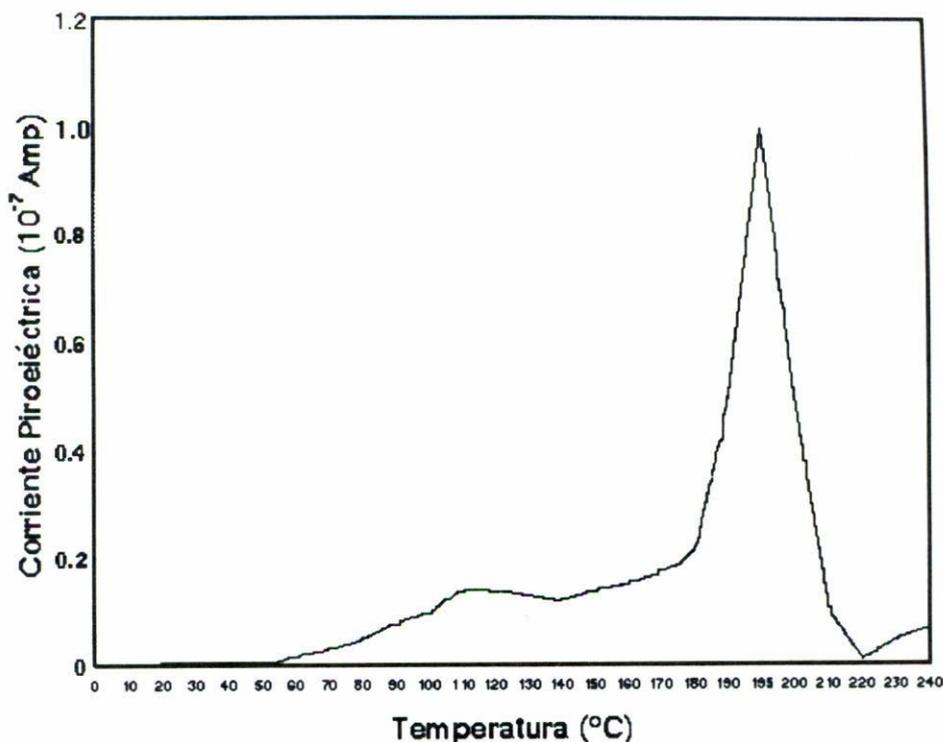


FIGURA 3. Comportamiento de la corriente piroeléctrica en función de la temperatura. Del área bajo la curva se obtuvo el valor de P_r . I_p va a cero a la temperatura de Curie, donde desaparece la polarización espontánea.

cerámicos del tipo PMN-PZT permite obtener cerámicas de alta densidad y coeficiente remanente en comparación al método que parte de la mezcla inicial de todos los óxidos y/o carbonatos. La polarización se realiza a campos inferiores que los utilizados convencionalmente (3 kV/mm), lo que inhibe la ruptura del dieléctrico y posibilita la obtención de un alto valor del coeficiente electromecánico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al M.C. Jesús Martínez, Depto. de Física del CINVESTAV, y al Lic. Arbelio Penton, Depto. de Ciencia de Materiales (IMRE-UH), por su ayuda en la confección de este trabajo. Al CONACyT por su apoyo al proyecto, "Desarrollo de cerámicas piezoeléctricas y sus aplicaciones en la industria, la medicina y la biotecnología" y al PREAIN (Consolidación de la Planta Docente) 92.5230, 1993.

REFERENCIAS

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London (1971).
2. T. Ikeda, *Fundamentals of Piezoelectricity*, Oxford Univ. Press (1990).
3. H. Ouchi, K. Nagono, S. Hayakawa, *J. Am. Cer. Soc.* **49** (1966) 577.

4. Hui-Chieh, W.A. Schulze, *Journal Am. Cer. Soc.* **73** No. 4825 (1990).
5. S.L. Swartz, T.R. Shrout, *Mat. Res. Bull.* **17** (1982) 1245.
6. N. Ichinose, Masaiko Kimura, *Reports of Materials Science and Tech.*, Waseda University **1** No. 42 (1991).
7. J. Portelles, Tesis de Doctorado, "Estudio de Tranformaciones de Fase Difusa", Univ. de la Habana (1993).
8. *Proc. IRE* **49** (1961) 1161.
9. *Hermisdorfer Technische Mitteilungen*, No. 35 (1973) 1087. (En alemán).
10. Reporte Interno, *Lab. Materiales Magnéticos y Cerámicos*, Fac. de Física. Univ. de la Habana (1989).
11. E. Suaste y J. Acosta. "Piezoelectricidad. Método de Caracterización". *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica* **13**, No. 2 (sep., 1992).
12. T.R. Shrout, A. Safari, W.A. Schulze, *Ferroelectrics Letters* **44** (1983) 227.