

Estudio de cerámicas ferroeléctricas obtenidas por el método de prensado en caliente combinado con la reacción de la molienda a altas temperaturas

F. CALDERÓN PIÑAR, O. PÉREZ MARTÍNEZ,
A. PELÁIZ BARRANCO Y R. FONT HERNÁNDEZ
*Facultad de Física, Universidad de la Habana, IMRE
Colina Universitaria, Vedado, La Habana, Cuba*

Recibido el 5 de julio de 1995; aceptado el 4 de octubre de 1995

RESUMEN. En el presente trabajo hemos realizado el estudio del sistema $\text{PbCuNbO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ donde $B' = \text{Cu}^+$ y $B'' = \text{Nb}^{5+}$ dopando con óxido de manganeso para incrementar el factor de calidad mecánico (Q_m). Las muestras estudiadas fueron obtenidas utilizando una técnica novedosa de prensado en caliente combinado con la molienda de los polvos a altas temperaturas. El patrón de difracción de rayos X denota la presencia de dos fases tetragonal y romboédrica cerca de la zona morfotrópica, las relaciones de los picos de índices (200) y (002) no se corresponden con lo reportado por H.T. Chung y H.G. Kim [1]. Un estudio del envejecimiento de las propiedades piezoeléctricas de las cerámicas indica un notable decremento del factor de calidad mecánico (Q_m) y aumento de las pérdidas dieléctricas ($\tan \delta$).

ABSTRACT. In the present work the $\text{PbCuNbO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ system is studied with MnO_2 additions to increase the quality factor (Q_m). The samples were prepared using the hot pressing technique. X-ray pattern shows two peaks. These are due to tetragonal and rhombohedral phases. The intensity ratio of the (200) and (002) peaks is opposite with respect of that reported by H.T. Chung and H.G. Kim [1]. Aging tests show the degradation of samples kept at room temperature for several years.

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

1. INTRODUCCIÓN

En el desarrollo de las cerámicas del tipo PZT se ha profundizado en la preparación de materiales utilizando sistemas ternarios del tipo $\text{PbB}'\text{B}''\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ donde los cationes B' y B'' son elementos que sustituyen a los átomos de Zr o Ti en la estructura perovskita [2,3]. En trabajos anteriores hemos estudiado estos sistemas ternarios utilizando como átomo $B' = \text{Mg}$ y $B'' = \text{Nb}$ y preparando los mismos a través de la colombita (MgNb_2O_6) como precursor para incrementar las propiedades electromecánicas [4]. Estas sustituciones permiten optimizar los parámetros electrónicos y electromecánicos que facilitan la utilización de estas cerámicas como sensores de vibración y generadores de ultrasonido. Recientemente, debido a la alta constante dieléctrica (δ), son utilizados como sensores de radiación infrarroja de dimensiones pequeñas.

En el presente trabajo hemos realizado el estudio del sistema $\text{PbCuNbO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ donde $B = \text{Cu}^+$ y $B = \text{Nb}^{5+}$ dopando con óxido de manganeso para incrementar

TABLA I. Parámetros reticulares del sistema PZT-PbCuNbO₃.

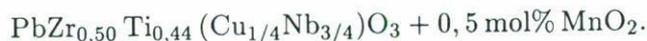
d (Å)	planos (h, k, l)	c_T	a_T	a_R
2.081	0, 0, 2	4.162	—	—
2.066	2, 0, 0	—	—	4.132
2.034	2, 0, 0	—	4.068	—

el factor de calidad mecánico (Q_m). Las muestras estudiadas fueron preparadas a través de una técnica novedosa de prensado en caliente combinado con la molienda de los polvos en presencia de alta temperatura.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales sinterizados se prepararon a partir de una mezcla de óxidos de alta pureza (Nb₂O₅, Cu₂O, ZrO₂, TiO₂, PbCO₃ y MnO₂) en un molino de bolas donde era posible calentar los polvos de partida a una temperatura de 600°C durante 3 horas (mezcla y calcinación).

Los polvos molidos y calcinados fueron sometidos a una presión de 6 MPa y una temperatura de 1000°C (*prensado en caliente*) durante la sinterización. El método señalado anteriormente permite obtener materiales de más alta densidad comparado con el método cerámico [5] aplicado al mismo sistema. La composición nominal preparada fue la siguiente:



Las cerámicas obtenidas después de la sinterización fueron cortadas y pulidas a las dimensiones adecuadas para su caracterización estructural y eléctrica. Los discos preparados fueron plateados y polarizados aplicando un sistema de pulsos de 30 kV/cm a una temperatura de 140°C.

Los coeficientes electromecánicos (K_p) y el factor de calidad mecánico (Q_m) se calcularon a partir del método de resonancia y antirresonancia determinando previamente el coeficiente de Poisson (σ) a partir de la frecuencia de oscilación radial. El cociente espesor/diámetro de las muestras utilizadas fue de 0.1.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los materiales sinterizados fueron analizados por difracción de rayos X utilizando la radiación K_α del Cu. En la Tabla I, se muestran los parámetros reticulares obtenidos a partir del difractograma realizado en el intervalo de $2\theta = 41.3\text{--}45.5$ con pasos de 0.1° .

En la Fig. 1 se observa en primer lugar la presencia de las dos fases tetragonal y romboédricas que aparecen cerca de la zona morfotrópica y que las relaciones de intensidades para la fase tetragonal de los picos (200) y (002) no se corresponde con lo reportado por Chung y Kim [1], donde $I(200) > I(002)$ y para una orientación aleatoria de los dominios

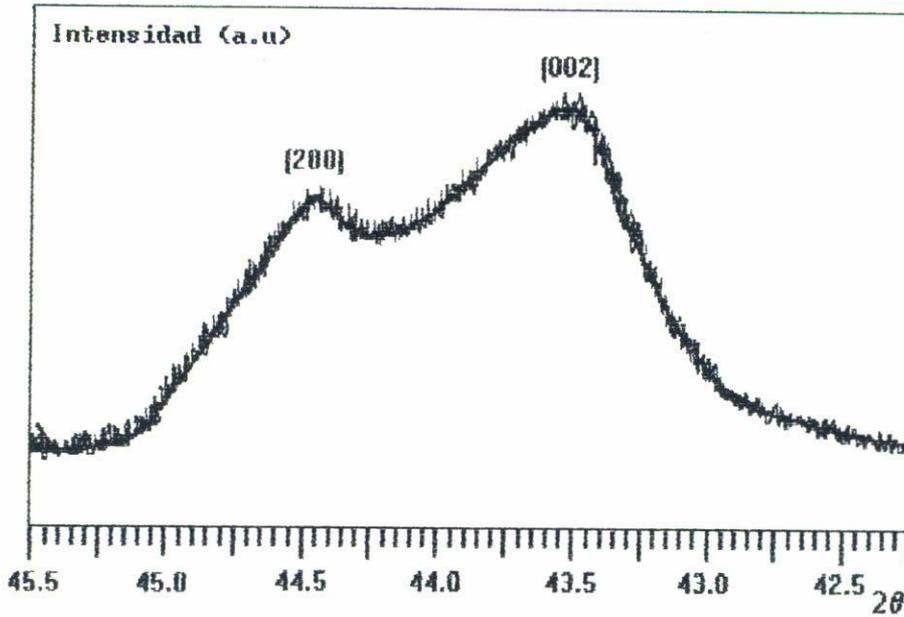


FIGURA 1. Difractograma del sistema (PZT-PbCuNbO₃). Se observa la existencia de dos fases, tetragonal y romboédrica, cerca de la zona morfotrópica.

TABLA II. Envejecimiento en las propiedades electromecánicas de las muestras cerámicas polarizadas a 30 kV/cm, en el período entre 1990–1994.

Año	f_r (kHz)	f_a (kHz)	Z_{min} (Ω)	σ	k_p	$\tan \delta$	T_c
90	237.00	251.00	25	740	0.37	0.0068	315°C
92	238.48	251.95	25	740	0.35	0.0068	315°C
94	238.09	253.77	110	720	0.37	0.0400	315°C

Año	S_{11} (10^{-12} m ² /N)	v (10^3 m/s)	d_{31} (10^{-12} C/N)	g_{31} (10^{-3} V m/N)	Q_m
1990	10.70	3.70	58.2	8.9	578.0
1992	12.09	3.47	58.2	8.9	578.0
1994	12.10	3.50	61.1	9.6	110.6

se cumple que $I(002)/I(200) \cong 0.5$. Este resultado puede ser explicado debido a tensiones internas que aparecen debido al pulido de las muestras previo a la medición experimental del difractograma y el mismo puede ser eliminado realizando un tratamiento térmico a una temperatura superior a la temperatura de Curie [6]. Este fenómeno del cambio de la relación de intensidades se observa de forma análoga si se realiza el difractograma a muestras polarizadas a diferentes intensidades de campo [7]. Este resultado demuestra que el pulido produce movimiento de los dominios.

En la Tabla II se indican los parámetros eléctricos y electromecánicos evaluados de

forma bianual. Entre 1990 y 1992 los parámetros son prácticamente invariables. En 1994 se observa un aumento de las pérdidas eléctricas y una disminución del factor de calidad mecánico.

Las causas de esta variación no han sido explicadas, aunque pueden estar asociadas a la variación de las propiedades en la interfase entre la muestra y los contactos de plata. De acuerdo con las evidencias anteriores podemos señalar que es posible, utilizando la técnica descrita anteriormente, obtener buenos materiales controlando sus propiedades eléctricas. Además es posible, utilizando tratamientos térmicos después del corte y pulido, mejorar el envejecimiento de las cerámicas y la repetibilidad de sus propiedades.

Es necesario realizar mediciones eléctricas en la interfase cerámica-contactos para precisar los mecanismos de envejecimiento que hacen aumentar las pérdidas dieléctricas.

REFERENCIAS

1. H.T. Chung y H.G. Kim, *Ferroelectrics* **76** (1987) 327.
2. Jin Chen Shaw, Kvo-Shung Liu y I-Nan Lin, *Jour. of Mat Science* **28**, No. 15 (1993) 4255.
3. G. Helke, *Hermsdorfer Technische Mitterlungen* **35** (1973) 1087.
4. O. Pérez, F. Calderón, I. Chebotarova, E. Suaste y J. Acosta, *Rev. Mex. Fís.* **40** (1994) 609.
5. F. Calderón, O. Pérez, J. Portelles y A. Peláiz, *Supl. Bol. Soc. Mex. Fís.* **8** (1994). Book of Abstracts of CAM-94 Physics Meeting. Cancún. M2H10. 116.
6. K. Mehta y A.V. Vincar, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 567.
7. Moon-Ho Lee, Arvind Halliyal y R.E. Newltan, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 986.