

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE CERÁMICOS DE PZT OBTENIDOS POR SOL-GEL

A. Frattini¹, N. Pellegrini², O. de Sanctis², E. Benavidez³ and M. Blume³

(1) Área Física. Departamento Química Física – Facultad de Ciencias Bioquímica y Farmacia (UNR)
Suipacha 531 – (2000) Rosario.

(2) Laboratorio de Materiales Cerámicos – Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura (UNR)
Av. Pellegrini 250 – (2000) Rosario

(3) Departamento Eléctrica – Facultad Regional San Nicolás (UTN)
Colón 332 (B2900LWH) San Nicolás
e-mail: frattini@fceia.unr.edu.ar

En el presente trabajo se prepararon polvos de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ (PZT) por la ruta sol-gel a partir de compuestos metalorgánicos. Los mismos fueron prensados uniaxialmente para conformar pastillas que fueron tratadas térmicamente, durante 1 hora, en el rango 900°C-1100°C. El mayor valor de la constante dieléctrica (κ), medida a temperatura ambiente, se obtuvo para la pastilla tratada a 950°C ($\kappa = 680$). La determinación de κ en función de la temperatura, mostró un mejor comportamiento dieléctrico para la pastilla de PZT sinterizada a 950°C durante 4 horas, respecto a otra sinterizada 1 hora a la misma temperatura. Esto se atribuyó a una mayor densidad alcanzada por el material cerámico. A partir de estos resultados se establece la posibilidad de producir, a temperaturas menores a 1000°C, cerámicos de PZT con buenas propiedades dieléctricas.

In this paper powders of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})\text{O}_3$ (PZT) were prepared by sol-gel route from metalorganic compounds. The pellets obtained by uniaxial pressing of these powders were sintered (1 hour) ranging 900°C-1100°C. The PZT pellet sintered at 950°C has the highest values of dielectric constant ($\kappa = 680$), determined under ambient conditions. The κ versus temperature measurements of PZT pellet, heated at 950°C during 4 hours, showed a better dielectric behaviour than a similar one treated during 1 hour at the same temperature. This fact was attributed to a higher density attained by the ceramic. From these results it would be possible to produce PZT ceramics with good dielectric properties at temperatures lower than 1000°C.

I. INTRODUCCIÓN

El titanato circonato de plomo $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, (PZT) es un eficiente material de uso en dispositivos de tipo electro-mecánicos y microelectrónicos, como ser capacitares con óptima relación tamaño-capacidad, elementos piezoeléctricos, detectores piroeléctricos y memorias ferroeléctricas [1-3]. Esto es debido a que posee un alto valor de constante dieléctrica (κ), baja pérdida dieléctrica (δ) y un gran factor de acoplamiento electromecánico (κ). Estas propiedades se optimizan en composiciones cercanas al límite de fase morfotrópico (MPB), relación molar Zr/Ti alrededor de 53/47, que separa las fases tetragonal y romboédrica. Así, cerca del MPB coexisten ambas estructuras cristalinas, permitiendo optimizar la orientación cristalográfica durante la polarización (poling) del material piezoeléctrico [4-6].

Para producir polvos de PZT se utilizan diversas técnicas, entre ellas se puede mencionar: reacción de estado sólido, coprecipitación, electrodeposición y diferentes métodos químicos, cada uno con sus méritos e inconvenientes [7-10]. En el caso del procesamiento de polvos por la ruta sol-gel, la utilización de esta técnica permite garantizar una elevada pureza y homogeneidad en la composición, junto con un apropiado control de la estequiometría. La alta reactividad de los polvos obtenidos por este camino, permite alcanzar cerámicos densos de PZT a través de tratamientos térmicos a temperaturas menores que las

usualmente utilizadas en polvos comerciales (mayores a 1000°C). Además, al trabajar a temperaturas menores, se disminuye la pérdida de PbO por volatilización, evitándose así problemas de estequiometría en el producto final.

En el presente trabajo se obtuvieron polvos de PZT con relación molar Zr/Ti = 50/50, a través de una solución de compuesto metalorgánicos. Se determinó que 900°C-1000°C resultó ser un rango adecuado para su tratamiento térmico, obteniéndose los mayores valores de constante dieléctrica para la muestra sinterizada a 950°C.

II. MÉTODOS

La solución precursora de PZT [11] se obtuvo a partir de: acetato de plomo trihidratado $\text{Pb}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, etóxido de titanio $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Ti}$ (95% en etanol) y n-propóxido de circonio $\text{Zr}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$ (70% en propanol) El solvente utilizado fue metoxietanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$).

Los polvos se obtuvieron por secado en aire, a 110°C durante 24 horas, de la solución precursora. Estos polvos se calcinaron a 500°C, durante 1 hora, para permitir la eliminación de los compuestos orgánicos, productos de la síntesis sol-gel.

A los polvos calcinados se les adicionó un 2% (en peso) de ligante, para luego prensarlos uniaxialmente a 200 MPa. De esta manera, se obtuvieron discos (compactos) de 7,2 mm de diámetro y aproximadamente 1 mm de espesor.

Los compactos obtenidos fueron sinterizados a diferentes temperaturas: 900°C, 950°C, 1000°C y 1100°C, durante 1 hora. El calentamiento fue realizado a 5°C/min y se estableció una estadía de 1 hora a 400°C para eliminar el ligante utilizado en la etapa de prensado.

La densidad de las pastillas fue determinada a partir de la medición de su masa y volumen.

Para la caracterización por difracción de rayos X (DRX) de las pastillas se utilizó un difractómetro Phillips PW1700 usando radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito (con un paso de $2\theta = 0,02^\circ$ y 5 segundos de tiempo en cada paso).

La morfología de las pastillas fue observada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo Philips 505, con analizador dispersivo en energía (EDS).

Para determinar las propiedades eléctricas se fabricaron sendos electrodos sobre ambas caras de los discos de PZT depositando pintura conductora de Ag. Una vez depositada, se seco 175°C durante 1 hora. El área de los electrodos depositados fue de $19,6 \text{ mm}^2$.

Una imagen de las pastillas compactadas, sinterizadas y con los electrodos colocados, se muestran en la figura 1.



Figura 1. Pastillas de PZT (a) prensada, (b) sinterizada a 950°C y (c) con los electrodos-Ag.

Para medir la capacidad (C) y la pérdida dieléctrica (δ) de estos cerámicos, a diferentes frecuencias y temperaturas, se utilizó un analizador de impedancias HP-4192A.

La constante dieléctrica (κ) se calculó en función de la capacidad medida, usando la ecuación (1):

$$\kappa = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (1)$$

donde C es la capacidad (F), ϵ_0 es la permitividad del vacío ($8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), d el espesor del disco cerámico (m) y A el área de los electrodos (m^2).

Una foto de la disposición de la pastilla, previa a un ensayo de C y δ en función de la temperatura, se muestra en la figura 2.



Figura 2. Ubicación de la pastilla en el portamuestra del horno.

Los alambres conductores fueron pegados con pintura de Ag, para asegurar un buen contacto eléctrico con los electrodos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Un análisis EDS global de las pastillas tratadas a 900, 950°C y 1000°C, durante 1 hora, presentaron los siguientes rangos de porcentajes en peso:

Pb = 73-75 %

Zr = 16-18 %

Ti = 8-9 %.

De acuerdo con esto, la relación molar $\text{Zr/Ti} \approx 50/50$, es la relación buscada, pues se encuentra cercana al límite morfotrópico de fases (MPB) necesario para alcanzar la máxima actividad piezoeléctrica.

Una imagen de la pastilla 950°C-1h se muestra en la figura 3.

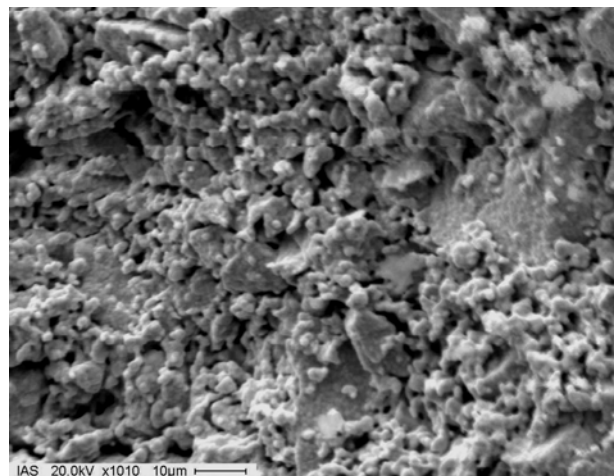


Figura 3. Morfología del disco de PZT a 950°C.

El compacto sometido a 1100 °C (1 h) presentó zonas como la que se muestra en la figura 4, donde se pueden observar la presencia de varias fases.

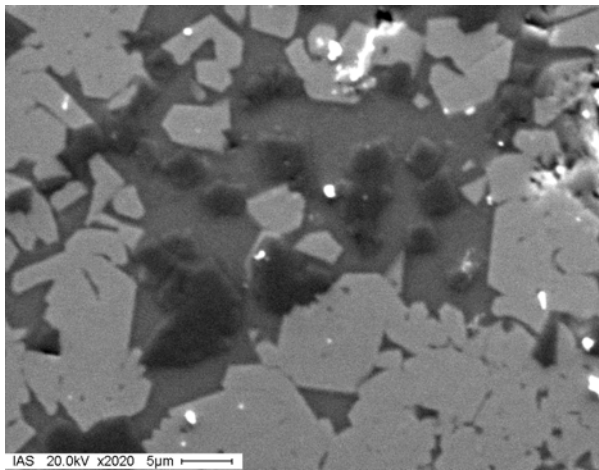


Figura 4. Morfología del disco de PZT a 1100°C.

El análisis EDS de los cristales “negros” muestra el siguiente rango de composición: Pb = 37-39 %, Zr = 59-62 % y Ti = 1-2 %; es decir rica en Zr respecto al disco de PZT original. La zona de tonalidad “gris oscuro”, que rodea a los cristales “negros”, es rica en plomo: Pb ≈ 87 %, Zr ≈ 12 %, Ti ≈ 1 %. Mientras que los cristales “gris claro” de la figura: Pb ≈ 76 %, Zr ≈ 13 %, Ti ≈ 11 % son más ricos en titanio que la composición PZT original.

De acuerdo a los espectros de rayos X [12] no se observa la fase pirolórica en ninguna de las muestras tratadas a diferentes temperaturas. Además, se destaca la coexistencia de las fases tetragonal y romboédrica, acentuada en los 1000°C, como la duplicación del pico (100). Sin embargo, a partir de 1100°C se observa un pico correspondiente al óxido de plomo,

De acuerdo a las imágenes observadas, junto con el análisis EDS y DRX realizados, se comprueba que a 1100°C se presenta una descomposición de la fase deseada del cerámico PZT.

En consecuencia el rango de temperatura entre 900°C y 1000 °C, donde una estructura perovskita es observada sin ningún tipo de distorsión, se establece como el más adecuado para el tratamiento del polvo obtenido por este método sol-gel.

En la tabla 1 se presentan los valores de la capacidad (C) y la pérdida dieléctrica (δ) de los compactos, tratados a 900 °C, 950 °C y 1000 °C (1 h), determinados a una frecuencia de 10 kHz,.

TABLA 1. VALORES DE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS OBTENIDAS A 10 KHZ.

Temperatura	C (pF)	δ	κ
900°C	107	0,04	620
950°C	123	0,04	680
1000°C	117	0,03	610

Con los datos de la capacidad (C) podemos estimar, de acuerdo a la Ecuación 1, la constante dieléctrica (κ). Midiendo el espesor y el área de los

electrodos de las pastillas tratadas a 900 °C, 950 °C y 1000 °C, se obtuvieron los valores para las constantes dieléctricas (κ) mostrados en la tabla 1, con un error de ± 10 .

Se destaca que las mejores propiedades dieléctricas, mayor capacidad y mayor constante dieléctrica, se obtuvieron para la pastilla tratada a 950°C.

De acuerdo a los resultados anteriores, se procedió a determinar las características dieléctricas en función de la temperatura de dos pastillas sinterizadas a 950°C durante 1 hora y 4 horas.

Los valores de contracción y densidad de ambas muestras se presentan en la tabla 2. El valor de la contracción corresponde a la determinación en el diámetro de la muestra.

TABLA 2. PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS PASTILLAS SINTERIZADAS A 950°C.

pastilla	contracción	densidad
950°C – 1h	9,9 %	6,00 g/cm ³
950°C – 4h	10,6 %	6,20 g/cm ³

De estos valores, se destaca un mayor grado de densificación, asociado a una mayor contracción de la muestra, por parte de la pastilla tratada durante 4 horas.

La curva de κ vs.T se muestra en la figura 5, donde se observa que hasta una temperatura de 300°C, ambas pastillas se comportan de manera similar. A partir de allí, los valores de κ son mayores para la pastilla tratada 4 horas.

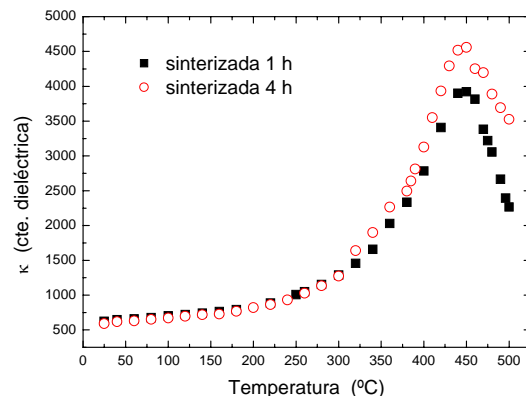


Figura 5. Valores de κ vs T para las pastillas tratadas a 950°C.

A la temperatura de Curie ($T_c \approx 450^\circ\text{C}$), la pastilla sinterizada a 950°C - 4 horas presentó una constante dieléctrica máxima ($\kappa_{\text{max}} = 4560$) mayor que la sinterizada a 950°C - 1 hora ($\kappa_{\text{max}} = 3920$).

IV. CONCLUSIONES

Los polvos de PZT, obtenidos por medio de alcóxidos metálicos, alcanzaron un buen grado de sinterización a temperaturas menores a los 1000°C.

Por encima de los 1000°C se observa una descomposición de la fase PZT buscada.

A partir del análisis de las propiedades dieléctricas de las pastillas sinterizadas (1 hora) se selecciona a 950°C como temperatura óptima del tratamiento.

Se atribuye a la mayor densidad de la pastilla sinterizada a 950°C - 4 horas como responsable de la mayor constante dieléctrica máxima respecto de la sinterizada a 950°C - 1 hora.

Referencias

- 1 - Jaffe, B., William, R.C., and Jaffe, H. in "Piezoelectric ceramics", Academic press, London and New York (1971).
- 2 - C.L. Huang, B.H. Chen, and L. Wu, *Application feasibility of Pb(Zr,Ti)O₃ ceramics fabricated from sol-gel derived powders using titanium and zirconium alkoxides*, Mater. Res. Bull. **39** 523-532 (2004).
- 3 - T. Zeng, X.L. Dong, H. Chen, and Y.L. Wang, *The effects of sintering behaviour on piezoelectric properties of porous PZT ceramics for hydrophone application*, Mater. Sci. Eng. B **131** 181-185 (2006).
- 4 - G.H. Haertling, *Ferroelectric ceramics: History and technology*, J. Am. Ceram. Soc. **82** 797-818 (1999).
- 5 - M.R. Soares, A.M.R. Senos and P.Q. Mantas, *Phase coexistence in PZT ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. **19** 1865-1871 (1999).
- 6 - M.R. Soares, A.M.R. Senos and P.Q. Mantas, *Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. **20** 321-334 (2000).
- 7 - K. Rao, A.V. Rao, and S. Komarneni, *Reactive PZT precursor powder by coprecipitation*, Mater. Lett. **28** 463-467 (1996).
- 8 - S. Doungdaw, T. Uchikoshi, Y. Noguchi, Y. Sakka, and C. Eamchotchawalit, *Electrophoretic deposition of lead zirconate titanate (PZT) powder from ethanol suspension prepared with phosphate ester*, Sci. Tech. Adv. Mater. **6** 927-932 (2005).
- 9 - B. Sahoo, V.A. Jaleel, P.K. Panda, *Development of PZT powders by wet chemical method and fabrication of multilayered stacks/actuators*, Mater. Sci. Eng. B **126** 80-85 (2006).
- 10 - F. Vesi, A.L. Costa, D. Piazza, A. Ruffini, S. Albonetti, C. Galassi, *PZT prepared by spray drying: From powder synthesis to electromechanical properties*, J. Eur. Ceram. Soc. **25** 3323-3334 (2005).
- 11 - R. Caruso, O. de Sanctis, A. Frattini, C. Steren, and R. Gil, *Synthesis of precursors for chemical solution deposition of PZT thin films*, Surf. Coat. Tech. **122** 44-45 (1999).
- 12 - A. Frattini, O. de Sanctis, M. Blume, and E. Benavidez, *Caracterización de cerámicos de Pb(Zr,Ti)O₃ obtenidos a partir de alcóxidos metálicos*, Congreso Binacional CONAMET/SAM, Santiago de Chile (2006).