

PROPIEDADES DIELECTRICAS Y TRANSICIÓN DE FASE DEL SISTEMA $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ MODIFICADO CON TIERRAS RARAS

Trabajo final de master presentado por: Aurelio U. Boya
Director: José Eduardo García
Departamento de Física Aplicada (UPC)

Resumen

En este trabajo se ha investigado la influencia de la adición de tierras raras sobre la transición de fase y las propiedades dieléctricas del titanato circonato de bario, $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (BZT). Las muestras fueron obtenidas por síntesis convencional de reacción en estado sólido. Los compuestos cerámicos, de fórmula química $Ba_{1-y}Ln_{2y/3}Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Gd; 0,0 \leq y \leq 0,1$), presentaron estructura cristalina pura tipo perovskita. Los resultados del análisis de la dependencia de la permitividad con la temperatura indican que la temperatura de transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica disminuye drásticamente con el incremento del radio iónico y de la concentración del elemento lantánido. En paralelo al decrecimiento de la temperatura, se ha verificado un incremento del comportamiento difuso y relaxor de la transición de fase motivado, por las distorsiones generadas en la red cristalina al sustituir iones de bario por lantánidos. La dependencia de la constante dieléctrica con un campo eléctrico constante ha mostrado que la adición de tierras raras modifica notablemente las propiedades sintonizables de estos compuestos. Una alta sintonizabilidad y buen factor de mérito se obtuvieron en algunos de los compuestos estudiados. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que la adición de tierras raras al BZT es una vía hacia la obtención de nuevos materiales con posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos sintonizables.

Palabras claves: BZT, transición de fase, propiedades dieléctricas, sintonizabilidad, cerámicas ferroeléctricas.

1. Introducción

1.1 Propósito del trabajo

Entre las principales propiedades de los materiales ferroeléctricos se encuentra la dependencia de su constante dieléctrica con campos eléctricos continuos (campos d.c.). Esta propiedad es la base del funcionamiento de los capacitores y dispositivos sintonizables, utilizados, por citar un ejemplo, en dispositivos para comunicaciones inalámbricas. Tales aplicaciones requieren de materiales que posean bajas pérdidas dieléctricas, alta dependencia de la constante dieléctrica con el campo eléctrico d.c. (sintonizabilidad) y una adecuada constante dieléctrica. Estas propiedades han sido reportadas en materiales con estructura cristalina tipo perovskita como es el caso del titanato de bario, $BaTiO_3$ (BT).⁽¹⁻²⁾

Para adecuar las propiedades del BT a los requerimientos de una determinada aplicación, se realizan sustituciones iónicas isovalentes en la posición del Ti^{4+} o del Ba^{2+} .⁽³⁾ Uno de los sistemas más estudiados a base de BT es el titanato circonato de bario, $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT), ya que sus propiedades son fuertemente dependientes del contenido de Zr^{4+} que sustituye al Ti^{4+} y, como consecuencia, presentan un gran potencial para ser utilizado en diversas aplicaciones como capacitores, transductores piezoeléctricos, líneas de retardo, entre otras.⁽⁴⁾

En este trabajo se investiga la influencia de la adición de tierras raras (lantánidos, Ln^{3+}) sobre las

propiedades dieléctricas y sintonizables del $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ ($x = 0,09$). La sustitución de Ba^{2+} por Ln^{3+} genera vacantes compensatorias de bario en la celda perovskita, dando lugar a cambios significativos en las propiedades macroscópicas del BZT. Se estudia la dependencia de la temperatura de transición con el tipo y el contenido de tierra rara así como las características de la transición de fase, específicamente su carácter relaxor y difuso. Se ha determinado la dependencia de la constante dieléctrica con el campo eléctrico d.c. en un rango de temperaturas que incluye la ambiente y la de transición de fase del material. El estudio realizado está enfocado a la obtención de nuevos materiales con posibles aplicaciones en dispositivos sintonizables.

1.2 Propiedades del sistema $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT)

Los materiales ferroeléctricos a base de BT son óxidos complejos con una estructura cristalina tipo perovskita, caracterizada con la fórmula química ABO_3 . En el caso del BT, la posición A de la celda la ocupa el Ba^{2+} mientras que la posición B está ocupada por el Ti^{4+} .⁽²⁾ Las dimensiones y simetría de la celda unidad son dependientes de factores externos, como la temperatura o el esfuerzo mecánico. Estos factores pueden provocar desplazamientos de los iones de la celda generando, como consecuencia, la polarización espontánea que caracteriza a los materiales ferroeléctricos.⁽⁵⁻⁶⁾

La polarización espontánea, además de ser reversible con un campo eléctrico, tiende a disminuir con el incremento de la temperatura, anulándose

completamente a una temperatura T_C llamada punto de Curie. Por encima de la temperatura T_C la red cristalina posee una estructura cúbica. En esta fase, conocida como fase paraeléctrica, el material no posee polarización espontánea debido a que su configuración iónica es centro simétrica.⁽²⁾

La fase ferroeléctrica se caracteriza por un ciclo de histéresis en la dependencia de la polarización P con el campo eléctrico E , mientras que la fase paraeléctrica la dependencia de la polarización con el campo es reversible. La Figura 2 muestra una dependencia típica de la constante dieléctrica ϵ con la temperatura y se muestran las curvas P vs E para cada una de las fases dependiendo de la temperatura. La forma de la curva ϵ vs T depende del tipo de material; así, por ejemplo, en los llamados ferroeléctricos relaxores la dependencia de ϵ con T es una curva suave donde la temperatura del máximo depende de la frecuencia.

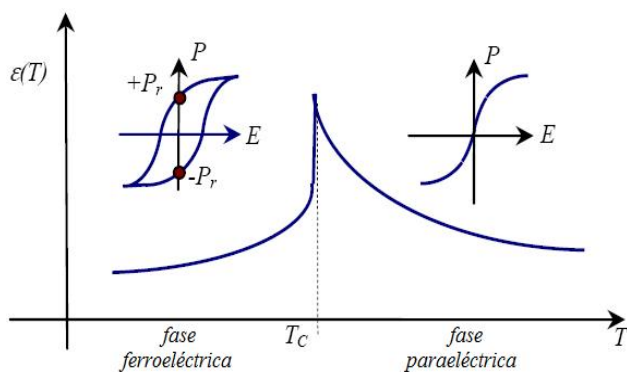


Fig. 2. Dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura en un material ferroeléctrico.

Es bien conocido que el BT posee dos transiciones de fases ferroeléctricas, de romboédrica a ortorrómbica a 183 K y de ortorrómbica a tetragonal a 268 K, y una transición paraeléctrica, de tetragonal a cúbica a 393 K.⁽⁷⁻⁸⁾ Con el incremento del contenido de Zr^{4+} en sustitución del Ti^{4+} la temperatura de transición de fase paraeléctrica del BT decrece, mientras que las temperaturas de las transiciones ferroeléctricas crecen, resultando en una única transición de fase de romboédrica a cúbica para $x \approx 0,15$, que ocurre a una temperatura entre 345 K y 365 K.⁽⁹⁻¹⁰⁾ Los estudios realizados en el $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ para $0,20 < x < 0,80$ han determinado que con el incremento del Zr^{4+} la temperatura de transición de fase disminuye y se induce un comportamiento relaxor y difuso en dicha transición.^(3,11)

En cuanto a las propiedades sintonizables del BZT, las medidas realizadas a diferentes temperaturas han determinado que el valor máximo de la sintonizabilidad se encuentra en la vecindad de la temperatura de transición fase⁽¹²⁻¹⁴⁾. Por esta razón, las medidas realizadas a temperatura ambiente encuentran los mayores valores de sintonizabilidad en composiciones de $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ donde

$0,20 < x < 0,25$, las cuales poseen una transición de fase cercana a la temperatura ambiente.^(15, 16)

Una reciente alternativa para mejorar las propiedades del BZT es la sustitución individual o doble de tierras raras en la posición A o B de su celda perovskita. Resultados de trabajos recientes muestran que estas sustituciones generan cambios en las propiedades estructurales y dieléctricas del BZT, según el tipo y contenido del elemento lantánido que se introduzca.⁽¹⁷⁻²¹⁾ Basado en estos resultados, en este trabajo se estudia la influencia de la adición de tierras raras sobre las propiedades sintonizables de estos materiales como posibles candidatos a ser usados en dispositivos electrónicos sintonizables.

2. Procedimiento Experimental

2.1 Síntesis de muestras

Como resultado de la adición de tierras raras al BZT se obtiene un sistema cerámico con fórmula química general $Ba_{1-y}Ln_{2y/3}Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$. Se prepararon dos series de compuestos de fórmula $Ba_{1-y}Pr_{2y/3}Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$ para $y = 0,00, 0,02, 0,04, 0,05, 0,08, 0,10$; y $Ba_{0,95}Ln_{0,033}Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$ para $Ln = La, Pr, Nd, Gd$. Se eligió una concentración del 9% de circonio debido a que, por un lado, se garantiza un comportamiento no relaxor en el compuesto libre de lantánido ($y = 0,00$) y por otro lado, con esta concentración se obtiene un compuesto con una composición alrededor de la intercepción de las transiciones de fase del BT.^(9, 10) El límite de cantidad de praseodimio se situó en $y = 0,10$, teniendo en cuenta que en un trabajo previo se verificó que este valor corresponde al límite de solubilidad de estos compuestos.⁽¹⁷⁾ Todos los materiales se obtuvieron mediante el método cerámico convencional. Una vez sinterizadas las muestras se comprobó la existencia de fase única perovskita a través de difracción de rayos-X. Estudios de microscopía electrónica de barrido verificaron la existencia de una estructura granular de alta densidad con tamaño de grano variable en función del tipo y cantidad de lantánido. Para el estudio de las propiedades dieléctricas las muestras, de ~ 10 mm de diámetro y ~ 1 mm de grosor, fueron recubiertas con pintura de plata y metalizadas a alta temperatura.

2.2 Método de medida

La parte real e imaginaria de la permitividad se obtiene a partir de considerar las muestras cerámicas como un condensador de placas plano paralelas con pérdidas. Con un analizador de impedancias (Agilent E4980A Precision LCR Meter) se obtuvo la respuesta dieléctrica de los materiales en un rango de frecuencias entre 100 Hz y 1 MHz. Se utilizó un sistema criogénico de refrigeración para medir en un intervalo de temperaturas entre 50 K y 390 K. Para determinar la permitividad en función del campo d.c. se acopló un amplificador de voltaje (TREK PZD700) al generador de

funciones y un circuito de protección al analizador de impedancias.

Para cada temperatura y frecuencia se midió la parte real (conductancia, Y') e imaginaria (susceptancia, Y'') de la admitancia $Y = Y' + iY''$, que se relacionan con la parte real ϵ' e imaginaria ϵ'' de la permitividad según las expresiones siguientes:

$$\epsilon' = \frac{Y' d}{\omega A \epsilon_0} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{Y'' d}{\omega A \epsilon_0} \quad (2)$$

A la parte real ϵ' se le denomina constante dieléctrica e indica cómo cambia la disposición del material a polarizarse. A la parte imaginaria ϵ'' se le denomina usualmente pérdidas dieléctricas debido a que es directamente proporcional a la potencia disipada por el material.⁽²²⁾ Las magnitudes d y A corresponden al espesor y área de la muestra, respectivamente, mientras que ω es la frecuencia de medida.

3. Resultados y discusiones

3.1 Dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura

Para analizar la influencia del contenido del elemento lantánido sobre la transición de fase del sistema BZT, se estudió la dependencia de la parte real e imaginaria de la permitividad con la temperatura en los compuestos $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pr}_{2y/3})\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$, con $y = 0,00, 0,02, 0,05, 0,08$ y $0,10$. La Figura 3 muestra la dependencia con la temperatura de la parte real e imaginaria de la permitividad en este sistema para cuatro frecuencias diferentes. Como se puede observar, el aumento del contenido de praseodimio (y) genera una disminución de la temperatura a la cual la constante dieléctrica presenta un máximo, que corresponde a la temperatura de transición de fase. Además puede observarse que con el incremento de y se induce un comportamiento difuso y relaxor, es decir una transición que ocurre en un rango amplio de temperaturas y que es dependiente de la frecuencia. Para todos los contenidos de praseodimio el pico de ϵ'' , además de ser dependiente de la frecuencia, no coincide en temperatura con el pico de la constante dieléctrica ϵ' , lo cual es característico de una transición de fase relaxora. La curva de la constante dieléctrica para $y = 0,00$ muestra una discontinuidad alrededor de los 350 K indicando que en el $\text{BaZr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$ aún aparece la transición de fase ferroeléctrica, de romboédrica a tetragonal, antes de la transición paraeléctrica, de tetragonal a cúbica a 380 K. Un comportamiento similar al mostrado en la Figura 3 se observó también en el sistema $\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_{2y/3}\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$ con $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$.

La Figura 4 permite realizar un análisis más detallado de la influencia del contenido de praseodimio

(y), sobre el valor máximo de la constante dieléctrica ϵ'_m , y sobre la temperatura T_m a la cual ocurre dicho máximo.

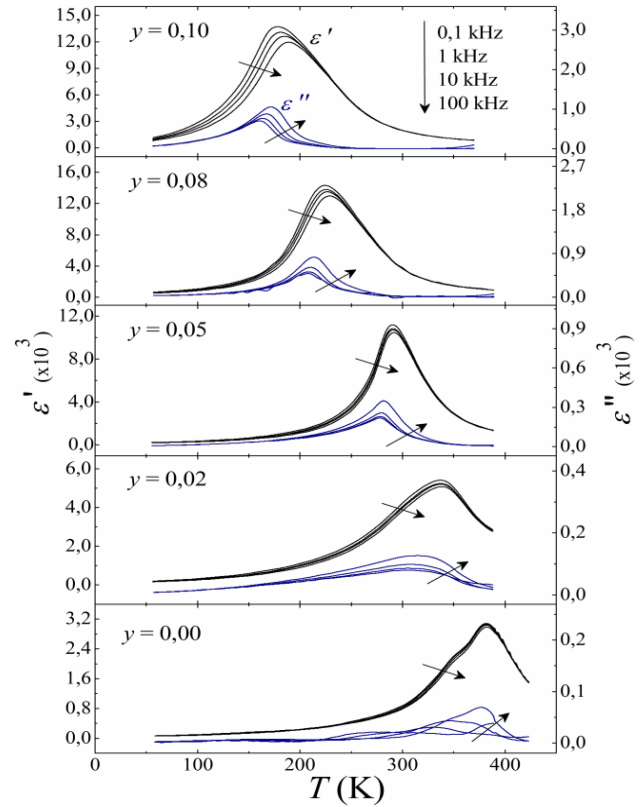


Fig. 3. Dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura en el $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pr}_{2y/3})\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$ para diferentes concentraciones de praseodimio.

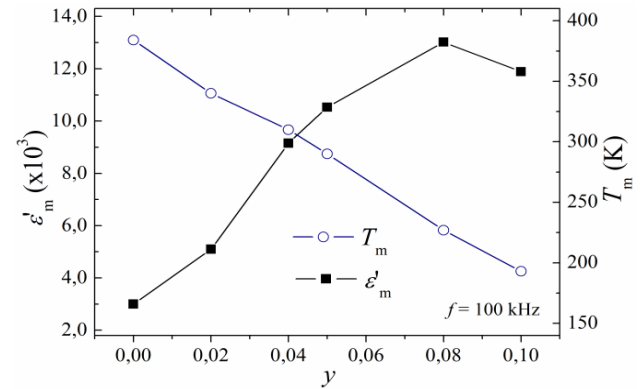


Fig. 4. Valores de la constante dieléctrica máxima ϵ'_m y la temperatura T_m a la que ocurre ese máximo en función del contenido de praseodimio en el $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pr}_{2y/3})\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$.

Como puede observarse existe una relación no lineal entre la constante dieléctrica y el contenido de praseodimio; pero, en cualquier caso, para todo $y \neq 0$ los materiales poseen una ϵ'_m mayor que para $y = 0$, indicando un aumento de la constante dieléctrica máxima como consecuencia de la adición de tierras raras. Por otro lado, el aumento del contenido de praseodimio provoca

una disminución de T_m de 380 K a 185 K. Para $y \geq 0,05$ la transición de fase se sitúa por debajo de la temperatura ambiente (~ 295 K), es decir son materiales que poseen fase paraeléctrica a temperatura ambiente. Este hecho es una ventaja en un gran número de aplicaciones sintonizables, debido a que esta fase no posee pérdidas dieléctricas relacionadas con la transformación piezoeléctrica y el movimiento de paredes de dominios. Además, debido a la no existencia de histéresis en esta fase (Figura 2), la respuesta a campos d.c. no depende de la dirección de aplicación del campo.⁽¹⁾

Para analizar el efecto del radio iónico del elemento sobre las propiedades del BZT, se estudió el sistema $(\text{Ba}_{0,95}\text{Ln}_{0,033})\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$ ($y = 0,05$) para Ln = La, Pr, Nd y Gd. La Figura 5 muestra la dependencia con la temperatura de la parte real e imaginaria de la permitividad para estos compuestos. Los resultados muestran que no se induce una clara transición de fase difusa y relaxora al variar el radio iónico del elemento, sin embargo si se observa una fuerte dependencia de la temperatura de transición. Puede observarse que T_m disminuye a medida que se incrementa el radio iónico, obteniéndose muestras paraeléctricas para Ln = Nd, Pr y La.

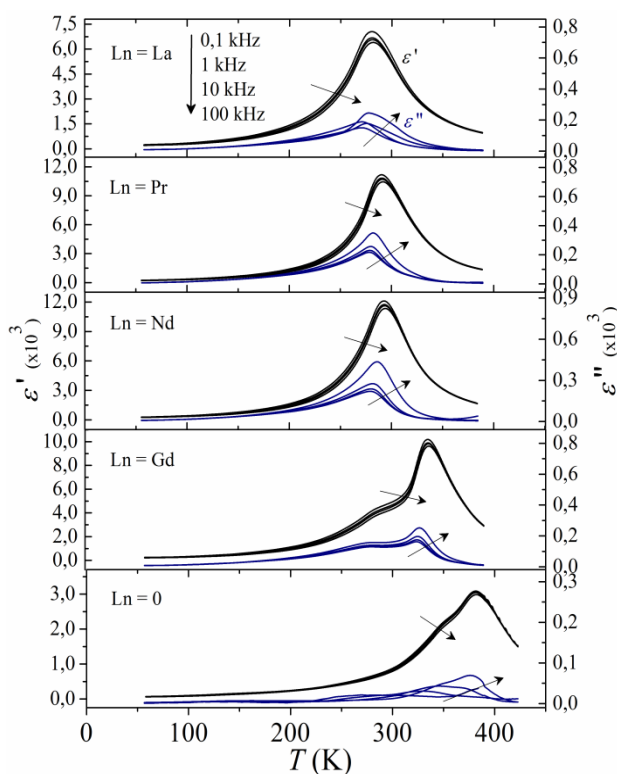


Fig. 5. Dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura en el $(\text{Ba}_{0,95}\text{Ln}_{0,033})\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$ para diferentes tipos de tierras raras.

La disminución de T_m al aumentar el contenido y/o el radio iónico del elemento lantánido es atribuida a las distorsiones generadas en la estructura de la red perovskita al sustituir los iones de Ba^{2+} por Ln^{3+} . Estas

sustituciones implican que, por cada dos iones de Ln^{3+} colocados en la posición A, es necesaria una vacante de Ba^{2+} para mantener la neutralidad de la celda.⁽¹⁷⁾ Esta distorsión de la red conlleva un aumento de la fuerza de restauración de corto alcance existente entre los iones del material. Este aumento afecta la dinámica vibratoria de la red, disminuyendo el valor de la temperatura T_C de transición. Los parámetros que caracterizan la dinámica vibratoria de la red se relacionan con la temperatura de transición T_C según la expresión siguiente:

$$T_C = (K_L - K_S)/B \quad (3)$$

en donde K_L es la constante de la fuerza electrostática de largo alcance, K_S es la constante de la fuerza de restauración armónica de corto alcance, y B es el coeficiente anarmónico.⁽²³⁾ Es fácil notar que un incremento de K_S implica una disminución en T_C . Por otro lado, es evidente que con el incremento de Ln^{3+} el número de vacantes de Ba^{2+} será mayor, lo cual explica la gradual disminución de la temperatura de transición al incrementar el valor de y en el $\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_{2y/3}\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$. De manera similar, un incremento del radio iónico del Ln^{3+} supone una mayor distorsión de la dinámica vibratoria de la red, provocando la disminución de la temperatura de transición observada en la Figura 6.

3.2 Características de la transición de fase

La transición de fase se dice que es difusa si la dependencia de ϵ' y ϵ'' con la temperatura es una curva abierta, con un máximo suave, indicando que la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica no es abrupta sino que es gradual y ocurre sobre un rango amplio de temperaturas. Por otro lado, se dice que la transición posee un carácter relaxor si la dependencia de ϵ' y ϵ'' con la temperatura en la vecindad del máximo es una curva dependiente de la frecuencia del campo eléctrico aplicado. En ambos casos es de esperar una desviación de la ley de Curie-Weiss en la vecindad de la temperatura de transición de fase.⁽²⁾

En los ferroeléctricos normales (no relaxores), la ley de Curie-Weiss describe la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura, para $T > T_C$, a partir de la expresión siguiente:⁽²⁾

$$\frac{1}{\epsilon'} = \frac{(T - T_0)}{C}; \quad (4)$$

donde T_0 es la temperatura de Curie y C es la constante de Curie.

Para el sistema $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, se ha determinado que el incremento de la concentración de circonio induce una transición de fase difusa, con un marcado carácter relaxor, para $x \geq 0,20$.⁽¹²⁾ Este hecho es un comportamiento propio de la generación de desórdenes estructurales y de fluctuaciones en la composición del sistema al intercambiar Zr^{4+} por Ti^{4+} .⁽¹¹⁾ Un efecto similar se puede encontrar al dopar el sistema BZT con iones de tierras raras, encontrándose que el comportamiento difuso

y relaxor es dependiente del contenido y tipo de elemento lantánido utilizado.

La dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura para el sistema $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pr}_{2y/3})\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$, dopado con diferente concentración de praseodimio (y), fue ajustada según la ley de Curie-Weiss. Los parámetros obtenidos del ajuste se encuentran en la Tabla 1. La Figura 6 muestra la dependencia de $1/\varepsilon'$ con la temperatura a una frecuencia de 100 kHz. Las líneas sólidas representan el ajuste según la Ecuación 4.

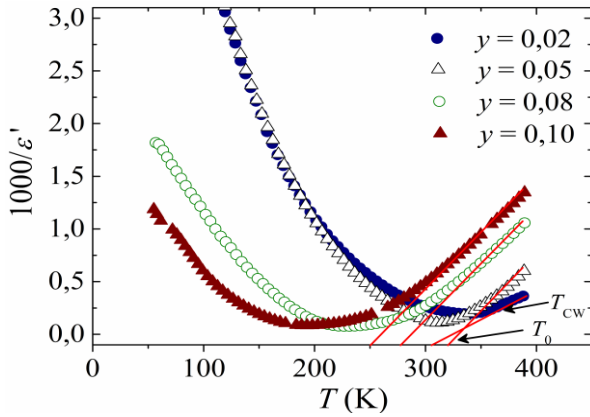


Fig. 6. Dependencia del inverso de la constante dieléctrica con la temperatura del $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pr}_{2y/3})\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$, a 100 kHz.

Como puede observarse, en estos compuestos existe una clara desviación de la ley de Curie-Weiss. Para cuantificar esta desviación se utiliza el factor ΔT_m , el cual se define como:

$$\Delta T_m = T_{CW} - T_m; \quad (5)$$

donde T_{CW} es la temperatura a la cual la constante dieléctrica deja de cumplir la ley de Curie-Weiss y T_m representa la temperatura del máximo de la constante dieléctrica⁽¹²⁾. Los resultados mostrados en la Tabla 1 indican que la desviación ΔT_m aumenta con el contenido de praseodimio, lo que demuestra que se aleja gradualmente del comportamiento de los ferroeléctricos normales. El valor de ΔT_m para $y = 0,00$ no se determina debido a que no posee una transición de fase única.

Para describir la transición de fase de materiales que no cumplen la ley de Curie-Weiss, se utiliza el coeficiente de difusividad γ , el cual se obtiene a partir de una modificación de la ley de Curie-Weiss, dada por la siguiente expresión⁽²⁴⁾

$$\frac{1}{\varepsilon'} - \frac{1}{\varepsilon'_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad (6)$$

donde C' es una constante y el coeficiente γ indica el carácter de la transición de fase. El valor de γ es un número acotado: $1 \leq \gamma \leq 2$. Nótese que si $\gamma = 1$ se obtiene la ley de Curie-Weiss (Ecuación 4), indicando una

transición de fase normal. El coeficiente $\gamma = 2$ describe una transición de fase completamente difusa.⁽¹¹⁾

El valor de γ estará bien definido si se obtiene una relación lineal del ajuste de la función $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon'_m)$ en función de $\ln(T - T_m)$. En la Tabla 1 se resumen los valores obtenidos del coeficiente de difusividad en función del contenido de praseodimio. Además se ha incluido el parámetro Γ , el cual describe el grado de difusión de la transición de fase. Este parámetro se obtiene a partir de las curvas de la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura y se calcula a través de la siguiente expresión:

$$\Gamma = T_{0,5\varepsilon_m} - T_m \quad (7)$$

donde $T_{0,5\varepsilon_m}$ es la temperatura de la altura media del pico de la constante dieléctrica, y T_m es la temperatura de ε'_m .

Tabla 1. Temperatura de Curie (T_0), temperatura del máximo de ε' (T_m) y la temperatura a partir de la cual la constante dieléctrica sigue la ley de Curie-Weiss (T_{CW}), para el compuesto $(\text{Ba}_{1-y}\text{Pr}_{2y/3})\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$, a 100 kHz.

y	T_0 (K)	T_{CW} (K)	T_m (K)	ΔT_m (K)	Γ (K)	γ
0,02	305	354	340	15	48	1,76
0,05	321	349	290	59	39	1,94
0,08	277	320	227	93	49	1,98
0,10	250	295	193	102	53	2,07

Los resultados obtenidos confirman que se induce una transición de fase difusa a medida que se aumenta el contenido del lantánido. Los materiales que presentan una transición de fase relaxora y difusa poseen fluctuaciones composicionales nanométricas que dan origen a regiones nanopolares en la vecindad del punto de Curie.⁽¹¹⁾ Estas fluctuaciones en el sistema $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_{2y/3})\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$, se presentan debido a que por cada 2 iones de Ln^{3+} introducidos en la red se genera una vacante de Ba^{2+} en la posición A de la estructura. Además de ese efecto, las interacciones entre los iones de Ln^{3+} y las vacantes catiónicas de bario originan distorsiones puntuales en la red.⁽¹⁷⁾ Obviamente, las vacantes aumentan al incrementarse el contenido de Ln^{3+} , lo cual incrementa las fluctuaciones composicionales que dan origen al carácter relaxor, tal y como se observa en la Figura 3.

Utilizando la ley de Curie-Weiss (Ecuación 4), se ajustó $1/\varepsilon$ en función de la temperatura para el sistema $(\text{Ba}_{0,95}\text{Ln}_{0,033})\text{Zr}_{0,09}\text{Ti}_{0,91}\text{O}_3$, con $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ y Gd . Los resultados se presentan en la Tabla 2. Como se puede observar, se encontraron desviaciones de la ley según el lantánido utilizado, es decir ΔT_m aumenta con el radio iónico del elemento utilizado.

Para describir la transición de fase difusa de este sistema, se determinó el coeficiente de difusividad γ y el parámetro Γ , los cuales se han incluido también en la Tabla 2.

Tabla 2. Temperatura de Curie (T_o), temperatura del máximo de ϵ' (T_m) y la temperatura sobre la cual la constante dieléctrica sigue la ley de Curie-Weiss (T_{CW}), para el sistema $(Ba_{0,95}Ln_{0,033})Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$, a 100 kHz.

Ln	T_o (K)	T_{CW} (K)	T_m (K)	ΔT_m (K)	Γ (K)	γ
Gd	338	364	335	29	35	1,83
Nd	312	334	295	39	30	1,70
Pr	321	349	290	59	39	1,94
La	302	340	280	60	39	1,82

Los resultados indican que el praseodimio induce una mayor transición de fase difusa, además se observa una tendencia a incrementarse γ a medida que el radio iónico del elemento lantánido es mayor. Esta tendencia no se cumple para el Gd, lo cual puede ser una consecuencia de no poseer una transición de fase única, tal y como se observa en la Figura 5. Es fácil ver la presencia de una discontinuidad en la curva de la constante dieléctrica por debajo de la temperatura de transición, la cual está asociada a una transición ortorrómbica-tetragonal, antes de la transición tetragonal-cúbica.

3.3 Dependencia de las propiedades dieléctricas con el campo eléctrico d.c.

En general, la aplicación de un campo eléctrico d.c. modifica, en mayor o menor medida, la constante dieléctrica de los materiales ferroeléctricos. Un modelo sencillo que explica este hecho se basa en el desplazamiento de los iones de la celda perovskita por efecto de la aplicación de campos eléctricos. ⁽¹⁾ El ión central de una celda oscila alrededor de su posición de equilibrio cuando se aplica un campo eléctrico a.c., dando lugar a variaciones de la polarización local, proporcionales a dicho desplazamiento, que son el origen de la respuesta dieléctrica macroscópica del material. En presencia de un campo eléctrico d.c. el ión central de la celda se desplaza de su posición de equilibrio, induciendo una polarización. En torno a su nueva posición de equilibrio, el ión oscilará por efecto de un mismo campo eléctrico a.c. pero con menor amplitud, reduciéndose la respuesta dieléctrica y como consecuencia de ese hecho se obtiene un menor valor de la permitividad.

Como se ha mencionado anteriormente, los dispositivos electrónicos utilizados en aplicaciones sintonizables requieren de materiales con una alta dependencia de su constante dieléctrica con el campo eléctrico d.c. (alta sintonizabilidad), acompañada de una adecuada constante dieléctrica y de bajas pérdidas dieléctricas. ⁽⁴⁾ Estas propiedades se han reportado en el sistema $BaZr_xTi_{1-x}O_3$, con una sintonizabilidad n dependiente del contenido de circonio. Los valores máximos de n se obtienen en la vecindad de la temperatura de transición de fase; sin embargo, en esa región el material posee un máximo de la constante dieléctrica y altas pérdidas, lo cual resulta ser un

inconveniente para muchas aplicaciones sintonizables. ⁽¹²⁻¹⁴⁾

Los valores de la sintonizabilidad se obtienen a partir de la dependencia de la constante dieléctrica ϵ' con el campo eléctrico d.c., utilizando la siguiente expresión: ⁽⁴⁾

$$n = \frac{\epsilon'(0) - \epsilon'(E)}{\epsilon'(0)} \quad (8)$$

donde $\epsilon'(0)$ es la constante dieléctrica a cero campo eléctrico d.c. y $\epsilon'(E)$ la constante dieléctrica a un determinado campo. Para analizar la influencia de las pérdidas del material se calculó el factor de mérito (FOM), el cual relaciona la sintonizabilidad del sistema con las pérdidas obtenidas a cero campo eléctrico aplicado. El valor del factor de mérito se calcula como sigue: ⁽⁴⁾

$$FOM = \frac{n}{\tan \delta} \quad (9)$$

donde n se obtiene a partir de la ecuación (8) y $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$, es la tangente del ángulo de pérdidas dieléctricas. ⁽²²⁾

La Figura 8 muestra la dependencia de la constante dieléctrica con el campo eléctrico d.c. del sistema $(Ba_{0,95}Ln_{0,033})Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$, a temperatura ambiente ($\sim 295K$). Como se puede observar, la no linealidad del sistema aumenta con la introducción de los elementos lantánidos. La sintonizabilidad n es una función creciente con el campo E que depende fuertemente del tipo de lantánido.

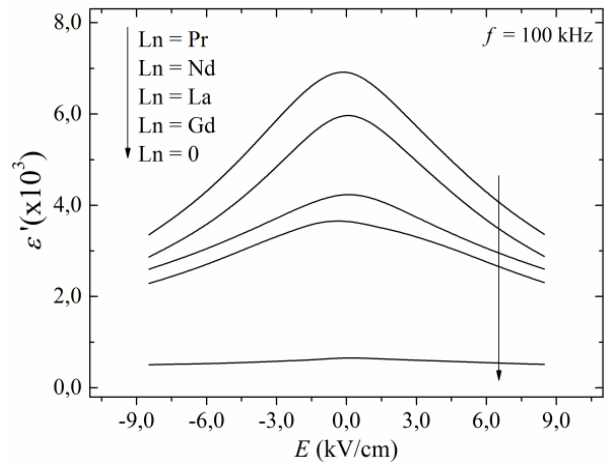


Fig. 8. Dependencia de la constante dieléctrica con el campo eléctrico a temperatura ambiente, para el sistema $(Ba_{0,95}Ln_{0,033})Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$.

La Figura 9 muestra un resumen de los valores de sintonizabilidad y del factor de mérito, obtenidos a temperatura ambiente y con un campo eléctrico de ~ 9 kV/cm, en el sistema $(Ba_{0,95}Ln_{0,033})Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$. Los resultados indican que el compuesto con $Ln = Pr$ posee la

mejor relación entre sintonizabilidad y pérdidas. Se han obtenido valores de n superiores al 50% para Ln = Pr y Nd, lo cual está directamente relacionado con la temperatura de transición de fase, que resulta ser muy cercana a la temperatura ambiente (ver Tabla 2). Se han obtenido valores del FOM superiores a 30 para Ln = Pr.

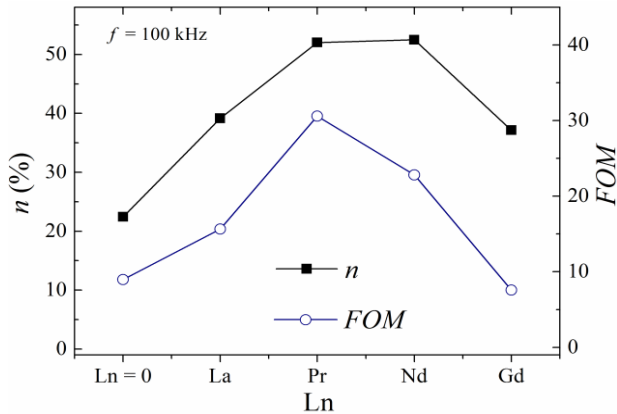


Fig. 9. Sintonizabilidad n y factor de mérito FOM obtenidos a $\sim 9,0$ kV/cm, para el sistema $(Ba_{0,95}Ln_{0,033})Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$ a temperatura ambiente.

La Figura 10 muestra la dependencia de la constante dieléctrica con el campo eléctrico para el sistema $(Ba_{1-y}Pr_{2y/3})Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$. Los resultados permiten constatar que un contenido de praseodimio $y = 0,05$ es el que genera la mayor no linealidad del sistema, hecho que puede atribuirse a la proximidad entre la temperatura de transición de fase y la temperatura ambiente.

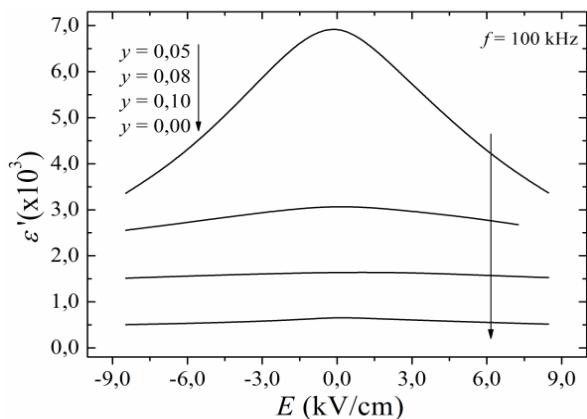


Fig. 10. Dependencia de la constante dieléctrica con el campo eléctrico a temperatura ambiente, para el sistema $(Ba_{1-y}Pr_{2y/3})Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$.

Los valores máximos de la sintonizabilidad y del factor de mérito a temperatura ambiente, del sistema BZT con diferente contenido de praseodimio, se muestran en la Figura 11. Los resultados permiten verificar que el contenido de praseodimio para $y = 0,05$ posee no solo la mayor sintonizabilidad sino también el mayor valor del

factor de mérito, indicando que para Ln = Pr y $y = 0,05$, se obtienen las mejores propiedades para posibles aplicaciones sintonizables.

La figura 12, muestra la sintonizabilidad y el factor de mérito en función de la temperatura, para el $(Ba_{0,95}Pr_{0,033})Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$ con un campo eléctrico de ~ 9 kV/cm. Se obtuvieron valores de sintonizabilidad superiores al 50% entre los 265 y 295 K, intervalo que corresponde a la temperatura de transición de fase del material. Por otro lado, el FOM alcanza sus valores máximos a temperaturas ligeramente superiores a la transición de fase, llegando a valores mayores que 30 entre los 295 y los 320 K. El alto valor de las pérdidas en el entorno de la transición de fase hace disminuir considerablemente el FOM en un ferroeléctrico normal, sin embargo el carácter relaxor de los compuestos basados en BZT permite que el incremento del FOM se produzca a temperaturas mayores que en el caso de un ferroeléctrico normal.

Los resultados obtenidos demuestran que la adición de tierras raras es una vía adecuada para conseguir mejores propiedades sintonizables en el sistema BZT.

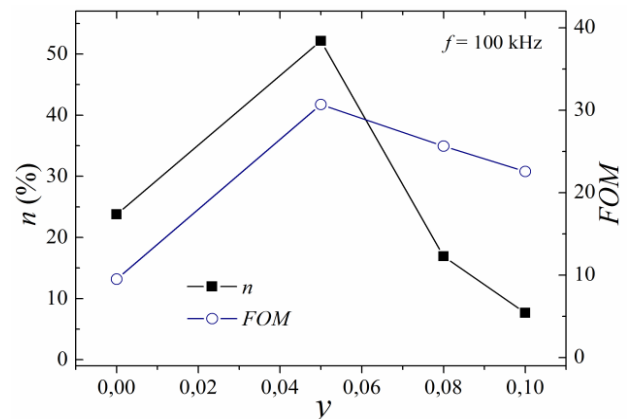


Fig. 11. Sintonizabilidad y FOM obtenidos a $\sim 9,0$ kV/cm, para el sistema $(Ba_{1-y}Pr_{2y/3})Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$ a temperatura ambiente.

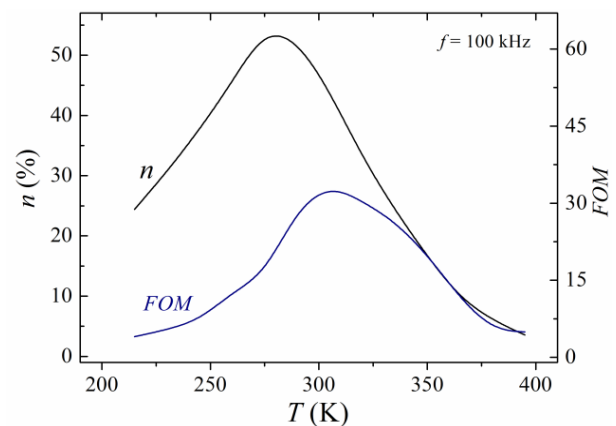


Fig. 12. Dependencia de la sintonizabilidad, n , y el factor de mérito, FOM , con la temperatura en el compuesto $(Ba_{0,95}Pr_{0,033})Zr_{0,09}Ti_{0,91}O_3$.

4. Conclusiones

Se sintetizaron, mediante síntesis convencional de reacción de estado sólido, dos series de compuestos del sistema BZT modificado con tierras raras. El análisis estructural mostró una fase pura tipo perovskita en todos los compuestos. Los resultados obtenidos mostraron que se produce una drástica reducción de la temperatura de transición de fase del material y un aumento en su comportamiento relaxor al incrementarse el contenido y el radio iónico del elemento lantánido. Estos cambios son consecuencia de las distorsiones generadas en la red cristalina al sustituir iones de bario por lantánidos. Las distorsiones estructurales provocan variaciones en la dinámica vibratoria de la red, que pueden explicar la disminución de la temperatura de Curie.

La transición de fase mostró una clara desviación de la ley de Curie-Weiss, que aumento al incrementarse el contenido y radio iónico del elemento lantánido. El coeficiente de difusividad exhibió un incremento al aumentar el contenido de praseodimio, describiendo una transición de fase completamente difusa para altas concentraciones de lantánidos. La convergencia hacia una transición de fase difusa y relaxora puede ser atribuida a la aparición de fluctuaciones composicionales por la adición de iones de tierras raras, dando origen a regiones nanopolares en la vecindad de la temperatura de transición de fase y, con ello, al carácter relaxor y difuso de la transición.

Un significativo aumento de las propiedades sintonizables del sistema BZT se obtuvo con la adición de cantidades adecuadas de praseodimio. Una alta no linealidad fue observada con valores de sintonizabilidad superiores al 50% para campos inferiores a 10 kV/cm en algunos de los compuestos estudiados. La alta sintonizabilidad observada es consecuencia de la proximidad de la transición de fase a la temperatura ambiente; sin embargo está acompañada de un alto factor de mérito debido al carácter relaxor inducido por la adición de tierras raras. Los resultados obtenidos sitúan a estos materiales como posibles candidatos a ser usados en dispositivos sintonizables.

5. Bibliografía

- (1) S. Gevorgian, *Ferroelectrics in microwave tunable devices, circuits and systems*. Springer-Verlag, London, 2009.
- (2) M. E. Lines, A. M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Clarendon Press, Oxford, 2001.
- (3) T. Maiti, R. Guo, and A. S. Bhalla. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1769 (2008).
- (4) A. K. Tangasev, V. O. Sherman, N. F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter. *J. Electroceram.* **11**, 5 (2006).
- (5) W. D. Callister. *Materials Science and Engineering: An Introduction* (7th. Ed.). John Wiley, 2007.

- (6) T. Mitsui, I. Tatsuzaki, E. Nakamura. *An Introduction to the Physics of Ferroelectrics*. Gordon and Breach, New York, 1976.
- (7) A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 963 (2004).
- (8) L. Mitoseriu, C. E. Ciomaga, V. Buscaglia, L. Stoleriu, D. Piazza, C. Galassi, A. Stancu, P. Nanni, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3723 (2007).
- (9) S. J. Kuang, X. G. Tang, L. Y. Li, Y. P. Jiang and Q. X. Liu. *Scripta Mater.* **61**, 68 (2009).
- (10) H. Chen, C. Yang, C. Fu, J. Shi, J. Zhang, W. Leng. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **19**, 379 (2008).
- (11) T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla. *J. Appl. Phys.* **100**, 114109 (2006).
- (12) X. G. Tang, K. H. Chew, H. L. W. Chan. *Act. Mater.* **52**, 5177 (2004).
- (13) Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A. S. Bhalla. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1285 (2002).
- (14) T. Maiti, R. Guo, A. S. Bhalla. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1285 (2002).
- (15) X. G. Tang, Q. X. Liu, J. Wang, H. L. W. Chan. *Appl. Phys. A.* **96**, 945 (2009).
- (16) R. Liang, X. Dong, Y. Chen, F. Cao, Y. Wang. *Ceram. Int.* **33**, 957 (2007).
- (17) C. Ostos, L. Mestres, M. L. Martínez-Sarrión, J. E. García, A. Albareda, R. Perez. *Solid State Sci.* **11**, 1016 (2009).
- (18) Y. Wang, L. Li, J. Qi, Z. Gui. *Ceram. Int.* **28**, 657 (2002).
- (19) S. Bhaskar-Reddy, K. Prasad-Rao, M. S. Ramachandra -Rao. *J. Alloys Compd.* **481**, 692 (2009).
- (20) D.-Y. Lu, M. Toda. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 3112 (2006).
- (21) X. Chou, J. Zhai, H. Jiang, X. Yao. *J. Appl. Phys.* **102**, 084106 (2007).
- (22) J. M. Albella Martin, J. M. Martínez Duart. *Física de Dieléctricos*. Marcombo-Boixareu, Barcelona, 1984.
- (23) R. Blinc, B. Zeks, *Soft modes in ferroelectrics and antiferroelectrics*. Elsevier, Amsterdam, 1974.
- (24) I. A. Santos, J. A. Eiras. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 11733 (2001).