

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICOS DE BZT

A. Frattini ^(1,2), A. Di Loreto ^(1,2), N. Pellegrini ⁽²⁾, O. de Sanctis ⁽²⁾ y E. Benavidez ⁽³⁾

(1) Área Física – Dpto. de Química-Física – FCByF - UNR- Rosario - ARGENTINA

(2) Lab. de Materiales Cerámicos, FCEIyA, IFIR, UNR, - Rosario - ARGENTINA

(3) DEYTEMA – FRSN – UTN - San Nicolás - ARGENTINA

E-mail: frattini@fceia.unr.edu.ar

RESUMEN

Altos valores de las constantes piezoeléctricas y de las propiedades de electrostricción se encontraron solamente en cerámicos ferroeléctricos relaxors que contienen plomo tales como el $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PZN) y $Pb_xLa_{1-x}Zr_yTi_{1-y}O_3$ (PLZT). El alto coeficiente piezoeléctrico reportado en estos materiales genera un gran interés en conocer la correlación entre el comportamiento ferroeléctrico relaxor y la alta respuesta piezoeléctrica. Sin embargo, la toxicidad del plomo junto con la creciente demanda de la protección del medio ambiente lleva a la búsqueda de materiales libres de plomo como sustitutos de los anteriormente citados. En el presente trabajo se obtuvieron polvos de BZT ($BaZr_xTi_{1-x}O_3$) ($x=0,05$) mediante molienda de alta energía. Los polvos tratados a distintas temperaturas se caracterizaron mediante Rayos X, se compactaron mediante prensado uniaxial a 200 MPa y se sinterizaron a distintas temperaturas. Las temperaturas de sinterización se establecieron en base a datos obtenidos de análisis dilatométricos. La estructura final de los cerámicos se determinó por difracción de rayos X (XRD) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Sobre cerámicos sinterizados a 1350 y 1400 °C, se midieron la constante dieléctrica y la pérdida dieléctrica en función de la temperatura y la frecuencia. El comportamiento ferroeléctrico a temperatura ambiente del cerámico sinterizado a 1400 °C se obtuvo a una frecuencia de 50 Hz.

1. INTRODUCCION

Un hecho significativo para la próxima generación en las tecnologías de la información y las comunicaciones es la necesidad de contar con nuevos materiales dieléctricos no lineales capaces de satisfacer los requerimientos de los distintos dispositivos electrónicos, entre los que se destacan la alta densidad y el bajo costo. Las perosquitas son conocidas por exhibir altos coeficientes dieléctricos en amplios rangos de temperatura y frecuencia [1] y son utilizadas como dieléctricos de capacitores integrados en dispositivos electrónicos [2,3]. Los importantes efectos piezoeléctricos los hacen aplicables en una variedad de sensores electromecánicos, actuadores y transductores [4]. Los sensores infrarrojos necesitan un alto coeficiente piroeléctrico que también está disponible en esta clase de materiales [5].

Dentro de las perosquitas, el $BaTiO_3$ dopado es uno de los materiales potencialmente apto para esta clase de exigencias; las sustituciones parciales del Ba o del Ti en sus sitios iónicos pueden cambiar significativamente las propiedades dieléctricas del $BaTiO_3$ [6,7] ampliando y mejorando sus posibilidades de aplicación en diferentes dispositivos. Además, las soluciones sólidas basadas en $BaTiO_3$ son dieléctricos no contaminantes del medio ambiente con propiedades similares a las de los electrocerámicos basados en plomo. Éstas pueden mejorarse variando la composición y/o controlando sus características microestructurales (porosidad, tamaño de grano, etc.). En particular, los datos sobre el sistema $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ (BZT) sugieren un comportamiento altamente dependiente de la cantidad de circonio. Así, las composiciones $0 \leq x \leq 0.1$ presentan un comportamiento ferroeléctrico normal, un comportamiento tipo relaxor se da para composiciones $0.10 \leq x \leq 0.42$ y un carácter antiferroeléctrico aparece en composiciones ricas en circonio [8,9].

Los cerámicos, en general, fueron preparados por métodos tradicionales de reacción en estado sólido, donde los óxidos han sido mezclados en un molino de bolas, calcinados a una temperatura intermedia y finalmente sinterizados a alta temperatura. Este método requiere una temperatura alta de calcinación, que lleva a una inevitable agregación de los polvos. Esta presencia de aglomerados duros de partículas resulta en una pobre estructura de la cerámica final. La activación mecanoquímica mediante mezclado de alta energía (high-energy

ball milling) ha adquirido gran importancia para producir reacciones en estado sólido a menores temperaturas que las utilizadas en los métodos convencionales de preparación de polvos. Esta técnica mecánica es única debido a sus ventajas: i) bajo costo de los materiales de partida, ii) baja temperatura de operación y iii) mayor sinterabilidad de los polvos sintetizados.

Recientemente, la síntesis mecanoquímica ha sido empleada para sintetizar materiales para varias aplicaciones, tales como óxidos nanocrystalinos, polvos de seda, etc. [10-13].

El propósito de este trabajo es producir cerámicos BZT a partir de polvos obtenidos por molienda de alta energía y medir sus propiedades dieléctricas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los cerámicos de BZT fueron preparados por la técnica convencional de reacción en estado sólido. Polvos de carbonato de bario (BaCO_3) (99.98 % Sigma-Aldrich) y óxidos metálicos de circonio (ZrO_2) (99.9 % Sigma-Aldrich) y de titanio (TiO_2) (99.98 % Sigma-Aldrich) fueron utilizados como materiales de partida en la composición nominal $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$. Los polvos tal como se recibieron fueron pre-molidos a mano durante 30 minutos en un mortero de agata y luego se procesaron en un molino de bolas planetario de alta energía (Torrey Hills Technologies ND0.4L) durante 4 hs. La molienda se realizó en una jarra (volumen 250 ml) y con bolas de circona de diferentes diámetros (5 y 12 mm), con una velocidad de rotación de 350 min^{-1} del disco principal y 700 min^{-1} de la jarra. La relación peso de bolas/peso de óxidos utilizada fue 10:1.

Después de la molienda, las muestras se calcinaron a temperaturas entre 600 y 1200 °C durante 2 hs en atmósfera normal. Los polvos calcinados se analizaron mediante Difractometría de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido (Phillips 505) y EDAX. La descomposición se estudió mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Termogravimétrico (ATG) (Shimadzu DTG60) entre temperatura ambiente y 1200 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Para la caracterización por difracción de rayos X (DRX) se utilizó un difractómetro Phillips PW1700 con 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).

Después de la calcinación, el polvo fue ligeramente molido en un mortero de agata y se le adicionó una solución de PVB (poly vinyl butyral) al 10 % P/P en isopropanol, en la cantidad suficiente para obtener 2 % de ligando en la muestra. Los polvos se secaron al aire en una estufa a 100 °C durante 24 h. Una vez secos, se prensaron uniaxialmente a 200 MPa, en cilindros de 5mm de longitud y 5 mm de diámetro y en discos de 15 mm de diámetro y de aproximadamente 1 mm de espesor. La sinterización a velocidad constante de calentamiento (constant heating rate) se investigó sobre los cilindros mediante ensayos dilatométricos, en la dirección del espesor, con un dilatómetro Theta Dilatronic a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min entre TA y 1450 °C.

Las muestras (discos) fueron sinterizadas en aire con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min a 1350 y 1400 °C durante 2 h. La topografía, tamaño de grano y rugosidad de los cerámicos se estudió mediante AFM (Microscopía de Fuerza Atómica). Las imágenes de AFM se obtuvieron con un equipo NanoTec ELECTRONICA trabajando en la configuración de modo contacto, en aire a temperatura ambiente. Se utilizó un tip de SiN soportado por un cantilever de silicio (constante elástica = 0.76 N m^{-1}).

La densidad de las pastillas fue determinada en forma geométrica. Sobre los cerámicos de PZT se depositaron sendos electrodos de plata sobre ambas caras para su caracterización eléctrica.

La constante dieléctrica relativa y la pérdida dieléctrica a distintas frecuencias y a distintas temperaturas se midieron con un analizador de impedancias LCR HP4192A. El ciclo de histéresis se midió con un puente Sawyer-Tower fabricado en el laboratorio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los ensayos termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) de una muestra de polvo de $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ obtenido con 4 h de molienda, la derivada del ATD se muestra en la ventana. Una pequeña pérdida de masa inicial de aproximadamente el 1 %, a 100 °C, es atribuida a la evaporación de agua absorbida. En la figura se observan tres picos endotérmicos y uno exotérmico. El pico (1) (575 °C, ATD) resulta de la superposición de dos eventos: la transición alotrópica $\gamma \text{ BaCO}_3 \rightarrow \alpha \text{ BaCO}_3$ [14], y a la reacción $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2$

→BaTiO₃+CO₂ con liberación de CO₂ [15]. Los picos (2) y (3) corresponden a los pasos en la formación de BaTiO₃.

La temperatura de comienzo del pico exotérmico (4), 880 °C, se corresponde al final de la pérdida de masa (ver curvas ATG). El polvo ha cristalizado completamente a 1040 °C. De la figuras puede esperarse que el Ba₂TiO₄ coexista con el BZT sólo en muestras tratadas a temperaturas en el intervalo {800 – 900 °C}.

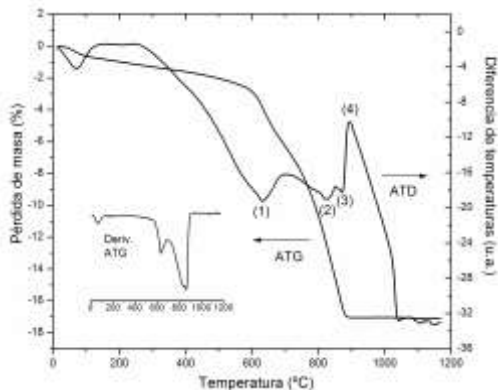


Figura 1: Análisis DTA-TG de los polvos

Los rayos X de los polvos calcinados a diferentes temperaturas (600 a 1200 °C) se muestran en la figura 2. Como se observa, podemos notar la evolución de la cristalización de los polvos con el aumento de la temperatura de calcinación. En el difractograma de 800 °C, el BZT ya está prácticamente cristalizado, sólo se observan débilmente los picos del BaCO₃ y el más intenso del BaZrO₃ cúbico (2θ = 30,14°). A 1000 °C sólo se observa un pico correspondiente a BaZrO₃, mientras que a 1200 °C la muestra está totalmente cristalizada y el BZT está libre de fases espurias. Estos resultados están en concordancia con la curva de ATD-ATG de la figura 2. Los espectros a 800 y 1000 °C no mostraron la presencia de la fase Ba₂TiO₄, de acuerdo con lo predicho por las curvas ATD y ATG.

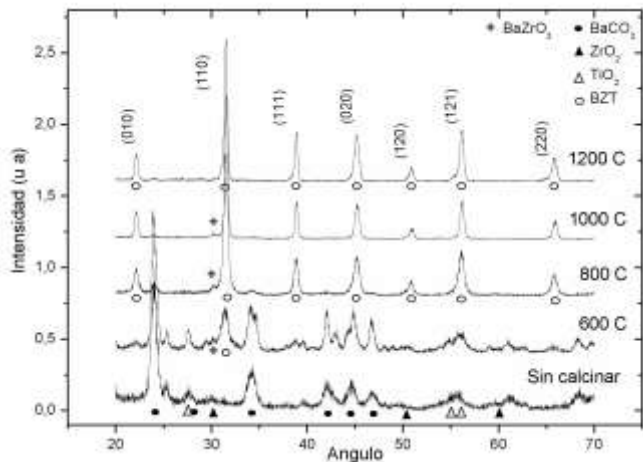


Figura 2: Rayos X de muestras tratadas a diferentes temperaturas.

La estructura del polvo calcinado a 1200 °C se muestra en la microscopía SEM de la figura 3a. La micrografía muestra que los polvos sintetizados a través de este procedimiento están formados por partículas submicrónicas, las cuales se agregan para formar partículas más grandes de diferentes tamaños y formas irregulares, menores a 20 µm. En la figura 3b, el EDAX correspondiente, muestra que solamente se encuentran Ba, Zr y Ti sin carbono residual. Las relaciones encontradas fueron: BaO:35.29; ZrO₂:14.65 y TiO₂:50.07, las cuales indican una composición nominal concordante con la composición de partida.

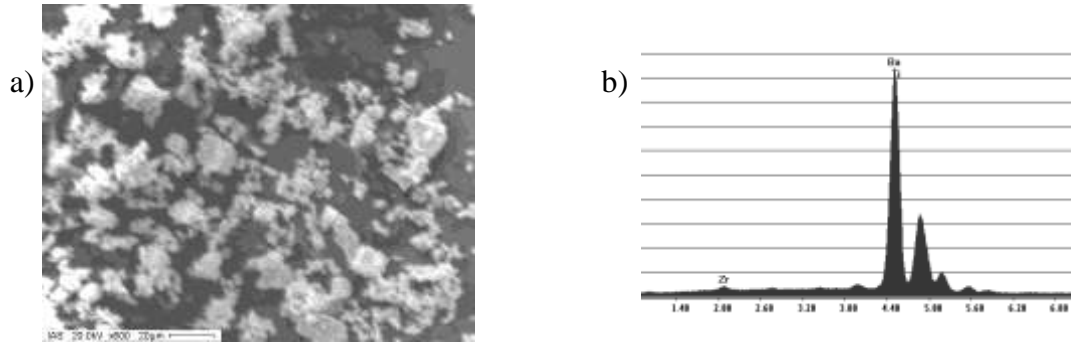


Figura 3: a) SEM del polvo calcinado a 1200 °C y b) EDAX correspondiente

La curva de la contracción lineal y la curva de la derivada de la contracción relativa con respecto a la temperatura $d(\Delta L/L_0)/dT$ en función de la temperatura, se muestran en la figura 4. La primera contracción entre 750 °C y 900 °C, indica la aglomeración del polvo durante la sinterización debido a procesos dentro de los aglomerados y entre los mismos [16]. La densificación se incrementa fuertemente (~ 20 %) en el intervalo 1250 – 1400 °C. A partir de estos datos, se establecieron 1350 °C y 1400 °C como temperaturas tentativas de estudio para la sinterización de pastillas cerámicas.

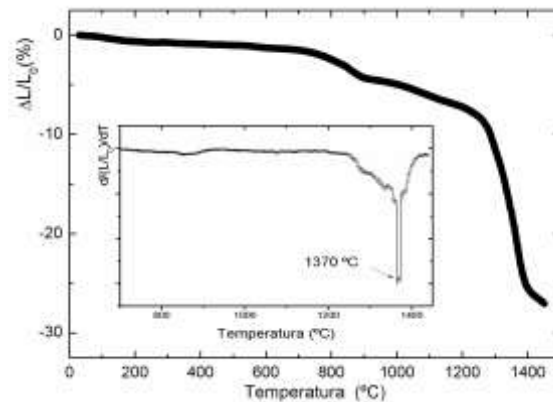
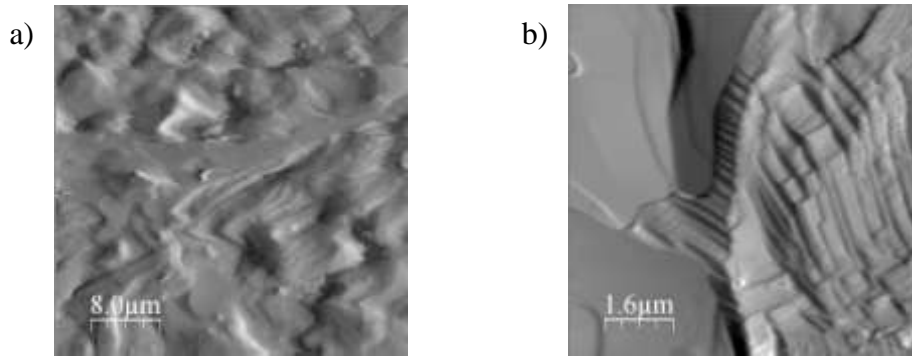


Figura 4: Contracción lineal y velocidad de contracción lineal en función de la temperatura

En la imagen de microscopía de fuerza atómica (figura 5) se observa la topografía superficial de la pastilla sinterizada a 1400 °C donde se puede distinguir la formación de granos de aproximadamente 6 μm de tamaño. De una observación más detallada sobre ciertos granos, se observa la formación de mesetas producto del proceso de cristalización mientras que otros permanecen como formaciones planas, debido a las distintas orientaciones cristalinas durante el proceso de sinterización de la muestra. La rugosidad (0,71 μm) de la muestra se obtuvo a partir de la RSM (Root Mean Square) sobre la imagen de la figura 5b).

Los datos obtenidos muestran una influencia relevante de la temperatura de sinterización sobre las propiedades eléctricas como se observa en las figuras 6. La constante dieléctrica muestra un comportamiento disímil en ambas muestras pero es mayor en todo el rango (1Khz a 10 kHz) para la muestra sinterizada a 1400 °C, la cual presenta un valor máximo ($k \sim 2010$) a 10 kHz. Además, la pérdida dieléctrica en ambas muestras disminuye con el aumento de la frecuencia en este rango de frecuencias siendo este valor menor en todo el rango para la muestra sinterizada a 1400 °C, estos dos comportamientos pueden ser considerados como un efecto de la reducción de la porosidad por la densificación a mayor temperatura [17].



Figuras 5: AFM de la superficie del cerámico sinterizado a 1400 °C. a) 40x40 μm y b) 8x8μm

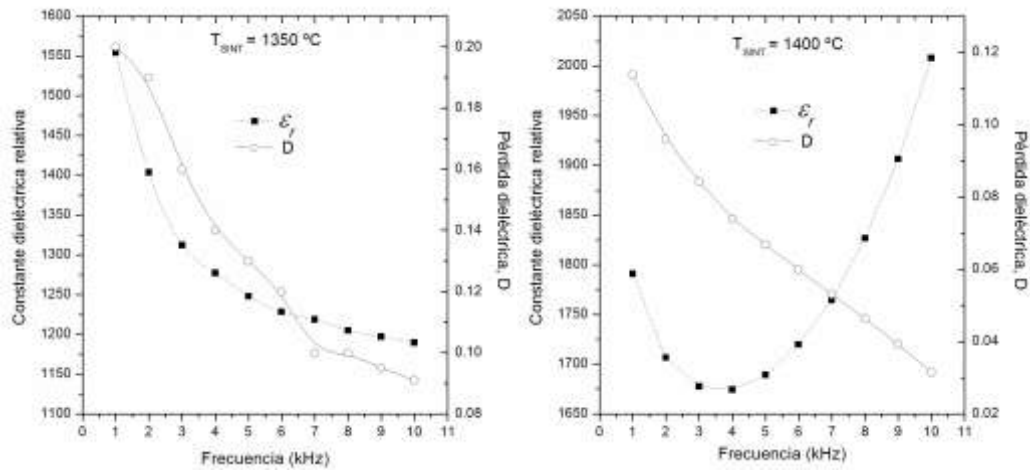


Figura 6: Constante dieléctrica y pérdida dieléctrica de los cerámicos sinterizados a 1350 °C y 1400 °C respectivamente.

La figura 7 muestra el cambio en la permitividad relativa de la muestra de BZT tratada a 1400 °C con la temperatura a 10 kHz, 50 kHz y 100 kHz. La cerámica muestra cambios bruscos de la permitividad relativa sobre la región de primera y segunda fase de transición presentan un comportamiento ferroeléctrico normal. No se observa un desplazamiento apreciable de la T_c (temperatura de Curie) con la frecuencia.

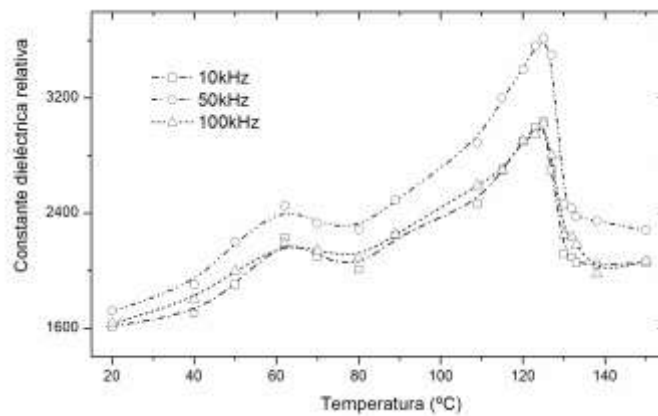


Figura 7: Constante dieléctrica y en función de la temperatura para el cerámico sinterizado a 1400 °C a distintas frecuencias.

Como se muestra en la figura 8, la temperatura de Curie aumenta con la temperatura de sinterización. La transición de fase romboédrica a tetragonal se observa, a aproximadamente 60 °C, fundamentalmente en la cerámica tratada a 1400 °C. La pérdida dieléctrica, a 100 kHz, presenta valores altos con respecto a los obtenidos para la misma muestra a menores frecuencias (figura 6), con un valor mínimo a una temperatura ligeramente superior a la de Curie.

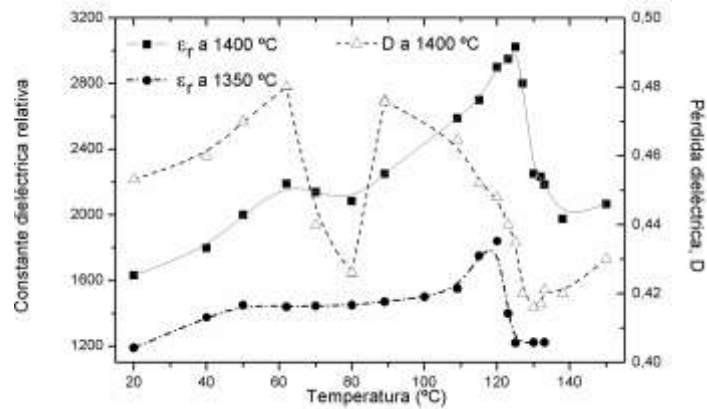


Figura 8: Constante dieléctrica relativa para las muestras tratadas a 1350 y 1400 °C y pérdida dieléctrica para el cerámico sinterizado 1400 °C a 100 kHz.

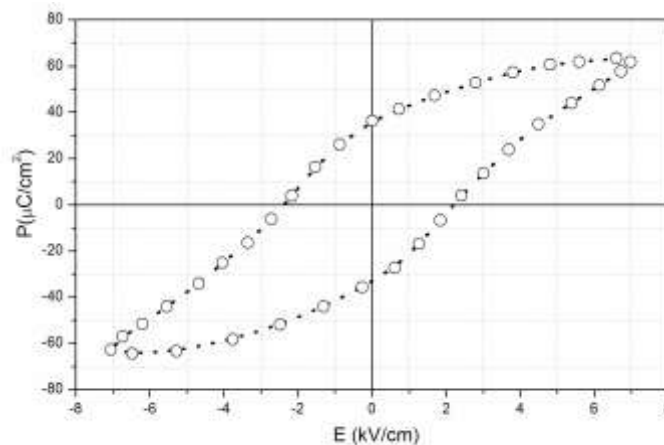


Figura 9: Polarización vs. campo eléctrico de la muestra sinterizada a 1400 °C.

El ciclo de histéresis (P versus E) medido a 50 Hz y a temperatura ambiente en aceite de siliconas se muestra en la figura. Se observa un comportamiento propio de un ferroeléctrico normal acorde con la composición del cerámico.

4. CONCLUSIONES.

Mediante molienda de alta energía se logró cristalizar polvos de $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ a 800 °C debido al aumento de la reactividad de los polvos. A partir de estos polvos se sinterizaron cerámicos de BZT a 1350 y 1400 °C de óptima densidad.

Se consiguió una constante dieléctrica relativa alta y baja pérdida dieléctrica a 10 kHz.

La temperatura de Curie no varió con la frecuencia pero subió con el aumento de la temperatura de sinterización.

La sinterización a 1400 °C mejora las propiedades dieléctricas (aumento de ϵ_r y disminución de D) en relación a la sinterización a 1350 °C.

El cerámico sinterizado a 1400 °C muestra una polarización remanente de $35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

REFERENCIAS

1. Y. Xu, "Ferroelectric Materials and Their Applications"; 1991, North Holland.
2. M. T. Sebastian, "Dielectric Materials for Wireless Communications"; 2008, Elsevier.
3. R. Frank, "Understanding Smart Sensors"; 2000, Artech House.
4. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics"; 1971, Academic Press.
5. A. J. Moulson and J. M. Herbert, "Electroceramics: Materials-Properties-Applications"; 2003, John Wiley & Sons.
6. U. Weber, G. Greuel, U. Boettger, S. Weber, D. Hennings, and R. Waser, "Dielectric properties of Ba(Zr,Ti)O₃-based ferroelectrics for capacitor applications". *Journal of American Ceramics Society*, Vol 84 (2001). P. 759–766.
7. K. Mimura, T. Naka, T. Shimura, W. Sakamoto, T. Yogo, "Synthesis and dielectric properties of (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ thin films using metal-organic precursor solutions". *Thin Solid Films*, Vol. 516 (2008). p. 8408–8413.
8. A. Simon, J. Ravez and M. Maglione, "Relaxor properties of Ba_{0.9}Bi_{0.067}(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics". *Solid State Science*, Vol. 7 (2005). p. 925–930.
9. S. J. Lee, M. H. Kwak, S. E. Moon, H. C. Ryu, Y. T. Kim and K. Y. Kang, "Dielectric properties of paraelectric Ba(Zr,Ti)O₃ thin films for tunable microwave applications". *Integrated Ferroelectric*, Vol 77. (2005). p. 93–99.
10. A.M. Glushenkov, H.Z. Zhang and Y. Chen. "Reactive ball milling to produce nanocrystalline ZnO", *Materials Letters*, Vol.62 (2008). p. 4047–4049.
11. J.S. Lee M. S. Choi, N. V. Hung, Y. S. Kim, I. W. Kim, E. C. Park, S. J. Jeong and J. S. Song. "Effects of high energy ball-milling on the sintering behavior and piezoelectric properties of PZT-based ceramic". *Ceramics International*, Vol 33 (2007). p. 1283–1286.
12. R. Rajkhowa L. Wang and X. Wang. "Ultra-fine silk powder preparation through rotary and ball milling". *Powder Technology*, Vol. 185 (2008). P. 87–95.
13. C. B. Reid J. S. Forrester, H. J. Goodshaw, E. H. Kisi, and G. J. Suaning. "A study in the mechanical milling of alumina powder". *Ceramics International*, Vol 34 (2008). p. 1551–1556.
14. C. Gomez-Yañez, C. Benitez, H. Balmori-Ramirez, "Mechanical activation of the synthesis reaction of BaTiO₃ from a mixture of BaCO₃ and TiO₂ powders". *Ceramics International*, Vol. 26 (2000). p 271-277.
15. A. Beauger, J. C. Mutin, J. C. Niepce, "Synthesis reaction of metatitanate BaTiO₃". *Journal of Material Science*, Vol 18 (1983). p. 3041-3046.
16. F. Moura, A. Z. Simoes, B. D. Stojanovic, M. A. Zaghete, E. Longo, J. A. Varela, "Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 462 (2008). p. 129-134.
17. A. Ioachim, M. I. Toacsan, M.G. Banciu, L. Nedelcu, C. A. Dutu, H. V. Alexandru, S. Antohe, E. Andronescu, S. Jinga, P. Nita, "Synthesis and properties of Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ for microwave and millimeter wave applications". *Thin Solid Films*, Vol 16 (2008). p. 1558–1562.