



Determinación del coeficiente piroeléctrico del sistema ferroeléctrico cerámico de $\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Ln=La, Sm, Eu) y su aplicación en detectores de infrarrojo

R. GONZÁLEZ –BALLESTEROS, E. SUASTE-GÓMEZ

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Bioelectrónica. México D.F. C.P. 07000, México.

En este trabajo se estudian las características dieléctricas y piroeléctricas del sistema ferroeléctrico cerámico de $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Ln = La, Sm, Eu) para determinar su utilidad como detectores de infrarrojo. Se determinó la constante dieléctrica y el coeficiente piroeléctrico de las cerámicas. Este material con estructura de perovskita presentó una transición de fase tetragonal a cúbica en el proceso de calentamiento, además de presentar altos valores de la constante dieléctrica. Se obtuvieron valores de la figura de mérito para detección infrarroja $R_v = p_1 / \epsilon_r$. Los resultados se compararon con otros materiales usados como detectores de infrarrojo.

Palabras clave: cerámica, ferroelectricidad, detector infrarrojo, piroeléctrico.

Determination of the pyroelectric coefficient of the $\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Ln=La, Sm, Eu) ferroelectric ceramic system and its application to infrared detectors.

In this work the dielectric and pyroelectric characteristics of the ferroelectric ceramic system of $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Ln = La, Sm, Eu) are studied in order to determine its usefulness as infrared detectors. Dielectric constant and pyroelectric coefficient of the ceramics were determined. This material with perovskite structure presented a phase transition from tetragonal to cubic on the heating process, besides of presenting high values of dielectric constant. Values of figure of merit for infrared detection $R_v = p_1 / \epsilon_r$ were calculated. The results were compared with other materials used as infrared detectors.

Keywords: ceramics, ferroelectricity, pyroelectric, infrared detector.

1. INTRODUCCIÓN

El efecto piroeléctrico en algunos materiales ha sido conocido desde tiempos remotos. Este efecto ha sido estudiado en cristales y cerámicas ferroeléctricas de diversos tipos y formulaciones. El interés en desarrollar nuevos materiales piroeléctricos ha crecido en los últimos años. El Titanato de Bario (BaTiO_3), titanato de plomo (PbTiO_3) y titanato zirconato de plomo (PZT) han sido materiales comúnmente utilizados, pero existen diversos materiales con estructura de perovskita con propiedades piroeléctricas. Para tener un valor alto de la figura de mérito se debe tener la temperatura de Curie cercana a la temperatura de operación [1]. El Titanato de Plomo (PbTiO_3) es un ferroeléctrico con estructura de perovskita, isomorfo con el Titanato de Bario y su temperatura de Curie es cercana a los 490 °C [2]. Sin embargo, en forma de cerámica, los especímenes de PbTiO_3 frecuentemente se fracturan en el enfriamiento al pasar por la temperatura de Curie [3]. Es por esta razón que se han adicionado elementos para mejorar esta característica del PbTiO_3 . Recientemente se han estudiado las cerámicas ferroeléctricas de PbTiO_3 dopadas con elementos de las tierras raras utilizando la formulación $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Ln = La, Sm, Eu). Este tipo de cerámicas ha sido estudiado para diseñar transductores de ultrasonido debido a que poseen características tales como altas frecuencias de operación, alta anisotropía electromecánica (tendiendo a infinito en el caso de la cerámica dopada con Eu) y alta temperatura de Curie [4,5,6]. Las cerámicas de PbTiO_3 modificadas con ele-

mentos de las tierras raras se presentan como una alternativa prometedora para el desarrollo de sensores piroeléctricos y en especial detectores de infrarrojo.

En el presente trabajo se reportan los resultados del estudio de las propiedades dieléctricas y piroeléctricas del sistema cerámico ferroeléctrico de $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Ln = La, Sm, Eu) con la finalidad de obtener detectores de infrarrojo. Las muestras fueron fabricadas en el laboratorio utilizando el método cerámico convencional de mezcla de óxidos [7]. Se obtuvieron los valores de la constante dieléctrica con respecto a la temperatura y la temperatura de Curie de las muestras. Además se determinaron los valores del coeficiente piroeléctrico utilizando la metodología descrita por Byer-Roundy [8].

2. MÉTODOS Y MATERIALES.

2.1 Elaboración de las cerámicas.

Las cerámicas fueron elaboradas utilizando el método mezcla de óxidos. Los óxidos de partida PbO (99.999% de pureza), La_2O_3 , Sm_2O_3 y Eu_2O_3 (99.9% de pureza), TiO_2 (99% de pureza) y MnO_2 (99% de pureza) en forma de polvo fueron pesados en proporciones adecuadas, mezclados y calcinados a una temperatura de 850 °C durante dos horas en una atmósfera de aire. Una vez calcinada la muestra se llevo a cabo una

molienda húmeda utilizando alcohol polivinílico, hasta lograr polvos muy finos (10 μm). Después, los polvos calcinados fueron prensados con una presión de 3×10^3 Pa, para ser conformados en discos de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Los discos fueron colocados en un crisol de platino y sinterizados a 1240 $^{\circ}\text{C}$ por dos horas, en una atmósfera enriquecida con vapor de PbO ($\text{PbO}+\text{ZrO}_2$) para retardar la evaporación del PbO de los discos. La cerámicas fueron pulidas y se colocaron electrodos de plata en ambos extremos.

2.2 Determinación de la temperatura de Curie.

La constante dieléctrica fue medida colocando la muestra dentro de un horno bien aislado, el cual incrementó su temperatura gradualmente. La temperatura fue medida usando un termopar tipo K, y la capacidad usada para calcular la constante dieléctrica se midió utilizando un medidor RCL LM22A Beckman.

2.3 Determinación de las propiedades piroeléctricas.

La medición del coeficiente piroeléctrico se llevó a cabo usando la técnica de Byer-Rondy. Se colocaron las cerámicas en un horno programable (Carbolite HTC1600), y se incrementó la temperatura 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La corriente generada por la cerámica fue medida utilizando un multímetro de alta sensibilidad (PM2525 Philips). La figura 1 muestra el montaje experimental utilizado.

Se determinó la figura de mérito para detectores infrarrojos (R_v) utilizando la siguiente ecuación:

$$R_v = p_i / \epsilon_r \quad (1)$$

donde: p_i es el coeficiente piroeléctrico y ϵ_r es la permitividad dieléctrica, a la temperatura de operación. p_i y ϵ_r son dependientes de la temperatura, por lo tanto la figura de mérito también es dependiente de la temperatura. En una aplicación como detector de infrarrojo la diferencia entre la temperatura pico para la permitividad y la temperatura de Curie contribuye a una figura de mérito alta [1].

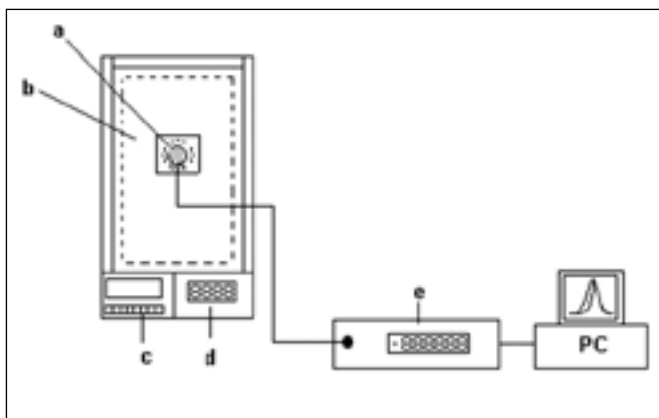


Figura 1. Montaje experimental usado para medir el efecto piroeléctrico a) cerámica, b) horno, c) control de temperatura, d) medidor de temperatura, e) multímetro de alta sensibilidad, f) computadora con tarjeta ADC.

3. RESULTADOS

3.1 Cerámicas obtenidas.

La cerámicas obtenidas fueron pulidas para eliminar la capa superior debido a que suele tener pérdidas de plomo. Se pesaron y obtuvieron las densidades de las muestras con el fin de descartar las muestras de baja densidad (valores menores a $7 \text{ g}/\text{cm}^3$). Las figuras 2 y 3 muestran fotografías de la micro estructura de las cerámicas dopadas con Lantano y Europio.

3.2 Temperatura de Curie.

Se obtuvo la temperatura de Curie mediante el método descrito obteniéndose los resultados que se muestran en las graficas de las figuras 4, 5, 6.

En las figuras se puede observar que existe una transición de fase

3.3 Propiedades piroeléctricas.

Las figura 7, 8, 9 muestran los resultados obtenidos de la determinación del coeficiente piroeléctrico de las muestras.



Figura 2. Micro estructura de la cerámica de $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$.



Figura 3 Micro estructura de la cerámica de $\text{Pb}_{0.88}\text{Eu}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$.

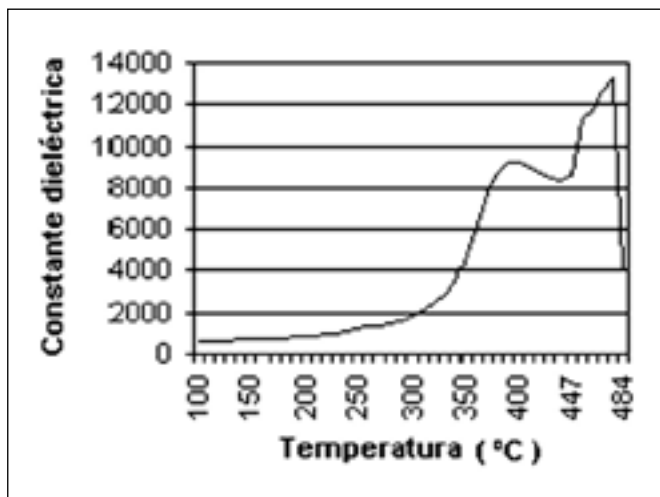


Figura 4. Constante dieléctrica de la cerámica de $Pb_{0.88}La_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$.

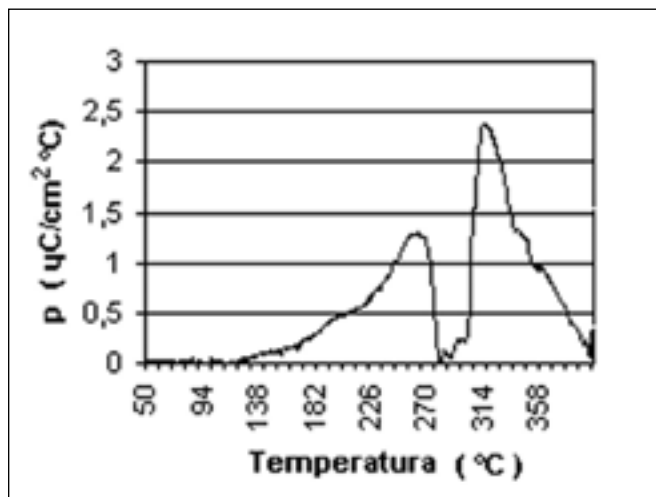


Figura 7. Coeficiente piroeléctrico de la cerámica de $Pb_{0.88}La_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$.

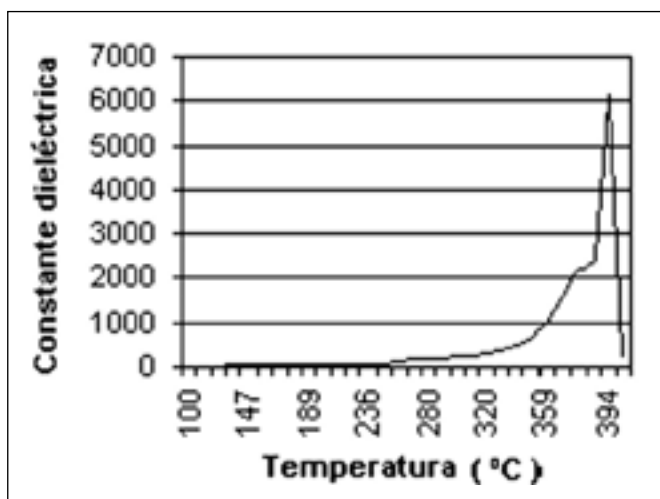


Figura 5. Constante dieléctrica de la cerámica de $Pb_{0.88}Sm_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$.

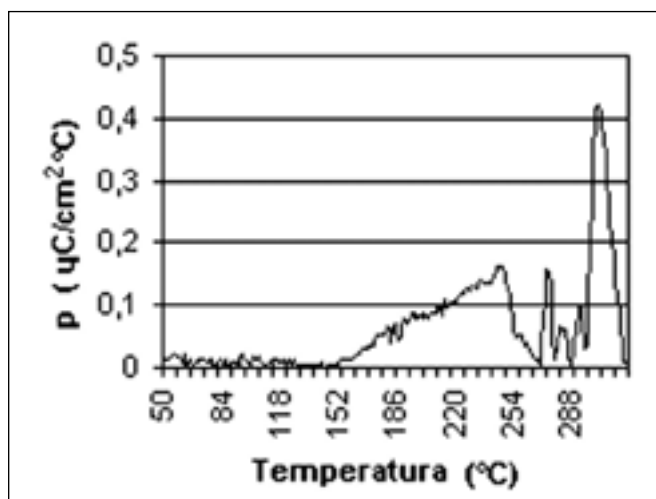


Figura 8. Coeficiente piroeléctrico de la cerámica de $Pb_{0.88}Sm_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$.

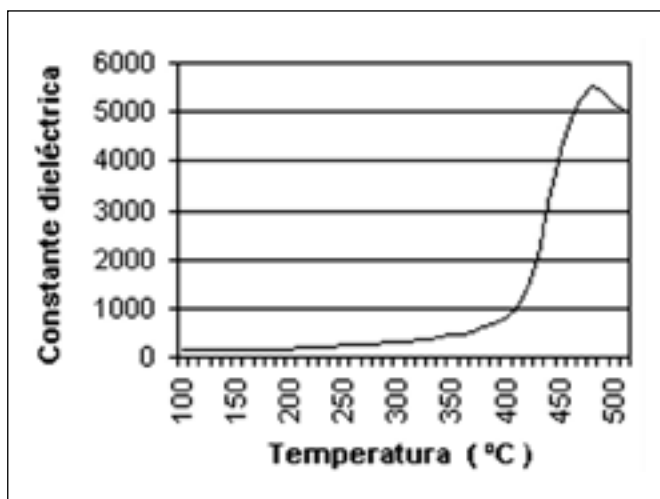


Figura 6. Constante dieléctrica de la cerámica de $Pb_{0.88}Eu_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$.

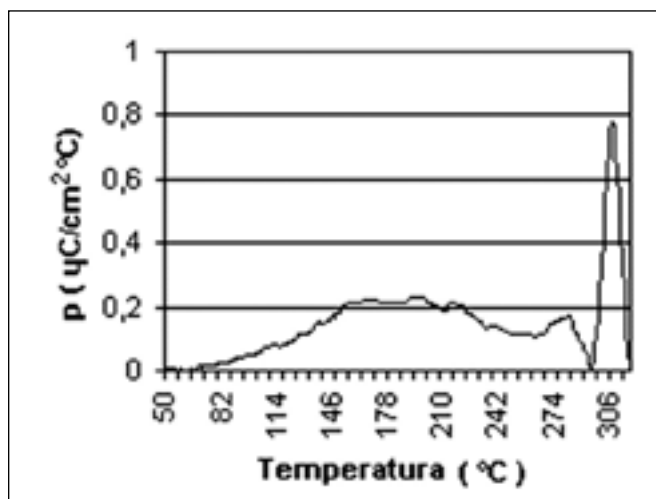


Figura 9. Coeficiente piroeléctrico de la cerámica de $Pb_{0.88}Eu_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$.

La tabla I muestra las propiedades dieléctricas y piroeléctricas de las muestras, así como el valor de la figura de mérito para detectores infrarrojos.

TABLA I. PROPIEDADES DE LAS MUESTRAS

Tipo	T _c	ε _r en T _c	pi _{pico}	Rv
Pb _{0.88} La _{0.08} Ti _{0.98} Mn _{0.02} O ₃	455	13.2	2.358	1.78
Pb _{0.88} Sm _{0.08} Ti _{0.98} Mn _{0.02} O ₃	394	6.14	0.422	0.68
Pb _{0.88} Eu _{0.08} Ti _{0.98} Mn _{0.02} O ₃	480	5.51	0.773	1.40

Temperatura de Curie (T_c) en (°C)

ε_r en T_c (x10³)

pi_{pico} en (μC/(cm² °C))

Rv en (x10⁻¹⁰)(C/(cm² °C))

4. CONCLUSIONES

Las muestras obtenidas mediante el procedimiento descrito fueron sometidas a diversas pruebas con el fin de caracterizarlas. Las cerámicas mostraron un cambio de fase tetragonal a cúbica en la temperatura de Curie, como se puede esperar en cerámicas con estructura de perovskita (figuras 4,5,6). La cerámica dopada con Europio presentó el valor más alto de temperatura de Curie y la dopada con Samario el valor más bajo, como puede verse en la tabla I.

Los valores del coeficiente piroeléctrico obtenidos de las cerámicas, así como los de la figura de mérito Rv, muestran que la cerámica dopada con Lantano es la más eficiente para la detección de radiación infrarroja; siguiéndola en eficacia la dopada con Europio.

La tabla II muestra una comparación con materiales estudiados por otros autores. Basándonos en los resultados obtenidos se puede concluir que las cerámicas de PbTiO₃ dopadas con Lantano y Europio tienen posibilidad de ser utilizadas como detectores de infrarrojos a altas temperaturas de operación, no así la dopada con Samario.

TABLA II. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES.

Tipo	T _c (°C)	R _v (x10 ⁻¹⁰) (C/(cm ² °C))
Pb _{0.88} La _{0.08} Ti _{0.98} Mn _{0.02} O ₃	455	1.78
Pb _{0.88} Sm _{0.08} Ti _{0.98} Mn _{0.02} O ₃	394	0.687
Pb _{0.88} Eu _{0.08} Ti _{0.98} Mn _{0.02} O ₃	480	1.402
PLZT (8/40/60) ⁽⁹⁾	145	1.98
PbTiO ₃ :Ca ⁽⁹⁾	106	4.03

BIBLIOGRAFÍA

1. K. K. Deb. "Dielectric and pyroelectric properties of doped Lead Zinc Niobate (PZN) ceramic materials". *Ceram. Bull.* **71** [3] 349-354 (1992).
2. Shirane, G., Hoshino, S. and Suzuki, K., "Crystal structure of Lead Titanate and of Barium-Lead Titanate". *J. Phys. Soc. Japan*, **5** [6] 453 (1950).
3. Jaffe, B., Roth, R. S. and Marzullo, S., "Properties of piezoelectric ceramics in the solid solution series Lead Titanate-Lead Zirconate-Lead Oxide: Thin Oxide and Lead Titanate-Lead Hafnate". *Journal of Research of the National Bureau of Standards.* **55** 239-254 (1955).
4. O. Pérez, F. Calderón, A. Pentón, E. Suaste, M. Rivera, F. Leccabue, G. Bocelli, and B.E. Watts, "Influencia del radio iónico de los lantánidos cuando sustituyen al Pb²⁺ en las piezocerámicas de PbTiO₃", *Rev. Mex. Fis.* **41** 85-94 (1995).
5. E. Suaste, R. González and V. Castillo, "Effect of Q in piezoelectric transducers based on Pb_{0.88}(Ln)_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O₃ (Ln = La, Eu, Nd, Sm, Gd) ceramics used in human tissue", *Ferroelectrics.* **273** 273-278 (2002).
6. D. Ramírez, R. Zamorano and O. Pérez, "Electron spin resonance study of the conversion of Pb_{1-x}Eu_xTi_{1-y}Mn_yO₃ ceramic system", *Solid State Comm.* vol. **118** 371-376 (2001).
7. Jaffe, B., Cook, W. R. and Jaffe, H. *Piezoelectric ceramics.* Academic Press, London, 1971.
8. Byer, R. L. and Roundy, C. B., "Pyroelectric coefficient direct measurement technique and application to a NSEC response time detector". *IEEE Trans. Sonics & Ultrason.*, **1972** SU-19 333-338 (1972).
9. Deb, K. K., "Investigation of pyroelectric Characteristics of 0.8Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃-0.1BaTiO₃ ceramics with special reference to uncooled infrared detection". *J. Electron. Mater.*, **20**, 9, 653-658 (1991).

Recibido:

Aceptado: