

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author



Laboratori de Materials Piezoelèctrics
Departament de Física Aplicada
Universitat Politècnica de Catalunya

Respuesta extrínseca y comportamiento no lineal en materiales cerámicos piezoelétricos

Trabajo realizado por **Diego Alejandro OCHOA GUERRERO** para optar al título de Doctor por la Universitat Politècnica de Catalunya, dentro del Programa de Doctorado en Física Computacional y Aplicada. El trabajo ha sido dirigido por el Dr. Alfons Albareda Tiana, Profesor Titular, y por el Dr. José Eduardo García García, Profesor Agregado, ambos del Departament de Física Aplicada de la Universitat Politècnica de Catalunya.

Barcelona, noviembre de 2008

Prefacio

El trabajo que se expone en estas páginas ha sido desarrollado en el Grup de Materials Piezoelectrics del Departament de Física Aplicada de la Universitat Politècnica de Catalunya y su realización ha sido posible gracias a la experiencia de sus integrantes en el estudio del comportamiento de los materiales cerámicos piezoeléctricos, así como en la formación de personal investigador.

El estudio es continuidad de las investigaciones realizadas por el grupo en el afán de entender los fenómenos observados en las cerámicas piezoeléctricas y en especial, la contribución de los efectos extrínsecos a las propiedades macroscópicas de las mismas.

Es imposible cuantificar el esfuerzo que ha sido necesario para desarrollar este trabajo. Espero, al menos, que queden reflejados cualitativamente mis agradecimientos a todas las personas e instituciones que de una forma u otra han ayudado en mi formación y en especial en el desarrollo del mismo.

El comienzo de mis estudios de Tercer Ciclo fue posible gracias a una beca FI-IQUC otorgada por la Agencia de Gestió d' Ajuts Universitaris i de Recerca, lo que me permitió incorporarme al excelente equipo de investigadores del cual me siento orgulloso de formar parte. Es necesario señalar, que el trabajo ha estado enmarcado dentro de los proyectos de investigación MAT2004-01341 y MAT2007-63445 financiados por el Ministerio de Educación y Ciencia.

Siempre resulta difícil emprender una tarea de esta magnitud, aunque se facilita en gran medida cuando es posible realizarlo en un acogedor ambiente de trabajo, por esto que quiero agradecer el amable recibimiento y trato brindado por la administración del DFA y los miembros de la línea de investigación en Física de Materiales: Propiedades Eléctricas.

Meritorio ha sido el esfuerzo realizado por mis directores de Tesis Alfons Albareda y José E. García, por los que siento una gran admiración, a ellos quiero expresar mi más profundo agradecimiento por la paciencia y dedicación que han mostrado durante mi formación, así como por sus orientaciones siempre precisas en el desarrollo de esta memoria.

Este trabajo y su autor le deben mucho a la colaboración de Rafel Pérez y Vicenç Gomis, con los que siento gran satisfacción al trabajar y a los que quiero agradecer por la disposición que siempre han mostrado para esclarecer mis dudas y por contribuir activamente en la solución de muchos de los problemas a los que me he enfrentado en este trabajo.

Gostaria de prestar meus sinceros agradecimentos as pessoas do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da Universidade Federal de São Carlos, no Brasil, por me oferecerem uma calorosa acolhida ao realizarmos a jornada de investigação, em especial a José A. Eiras, pela sua colaboração.

Agradeço de todo coração as pessoas que me receberam em suas casas como parte da família. Mãe, Pai, Arthur, Carlos e Flavio, não tenho palavras para expressar meu sentimento de gratidão por proporcionarem que eu me sentisse em casa.

A los profesores de la Universidad de La Habana, Cuba, que tomaron parte en mi formación, en especial a Juan Fuentes por haberme iniciado en el mundo de la investigación, gracias por librarme de la educación dogmática imperante en Cuba y por enseñarme a pensar.

Son muchos los amigos que en estos casi cuatro años que ha durado el trabajo han brindado su apoyo y amistad, a pesar de estar dispersados por el mundo y a miles de kilómetros de distancia, a todos muchas gracias.

A mi familia, por el apoyo incondicional brindado en todo momento y por acortar las distancias con tanto amor, en especial a mi Abue, a mi Madre y a Kike, gracias por la formación que me dieron y por el cariño que siempre me han mostrado.

Em especial, agradeço com todo o meu amor a uma pessoa que sempre esteve ao meu lado, sem seu apoio seria impossível terminar este trabalho. Lindinha (Amanda), obrigado por sua paciência, compreensão e amor durante todos estes anos.

A todas las personas que de una forma u otra han hecho posible este trabajo, Muchas Gracias.

Diego A. Ochoa

Índice

Resumen		xiii
Abstract		xv
Capítulo 1	Materiales cerámicos piezoeléctricos	
1.1	Breve reseña histórica	2
1.2	El fenómeno de la piezoelectricidad	4
1.3	Aspectos cristalográficos	5
1.4	Estructura de granos y dominios	8
1.5	Materiales piezoeléctricos con estructura perovskita.	12
1.6	Diagrama de fases: sistemas PZT y KNN	14
1.7	Efectos de la adición de impurezas en las cerámicas del sistema PZT	17
1.7.1	Probabilidad de ocupación de las vacancias de oxígeno	20
1.8	Referencias	21
Capítulo 2	Fenómenos intrínsecos y extrínsecos	
2.1	Ecuaciones constitutivas de la piezoelectricidad y coeficientes piezoeléctricos.	26
2.2	Pérdidas mecánicas y dieléctricas	33
2.3	Descripción y definición de los fenómenos intrínsecos y extrínsecos	34
2.4	Definición de comportamiento no lineal	36
2.5	Hipótesis sobre las relaciones entre mecanismos implicados y observaciones experimentales	37
2.6	Referencias	39
Capítulo 3	Comportamiento mecánico no lineal	
3.1	Ejemplos experimentales del comportamiento mecánico no lineal	42
3.2	Sistema experimental y métodos de medidas en resonancia	46

3.2.1	Método de medidas	46
3.2.2	Descripción del sistema experimental	48
3.2.3	Algoritmos de medición	49
3.3	Caracterización de la respuesta no lineal	52
3.3.1	Barrido en amplitud a frecuencia constante	53
3.3.2	Resonancia estricta	57
3.4	No linealidad mecánica en resonancia	59
3.4.1	Ecuaciones constitutivas	59
3.4.2	Modelo de resonancia no lineal en barras	61
3.5	Resultados y discusión	67
3.5.1	Materiales de la familia PZT	67
3.5.2	Muestra de la familia KNN	72
3.6	Referencias	74
Capítulo 4	Dependencia con la temperatura de los coeficientes dieléctricos, piezoeléctricos y mecánicos	
4.1	Sistema experimental	78
4.2	Obtención de los coeficientes mecánicos, piezoeléctricos y dieléctricos	80
4.2.1	Obtención de los coeficientes en barras	80
4.2.2	Obtención de los coeficientes en discos	82
4.3	Estudio de los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos con la temperatura: materiales de la familia PZT.	90
4.4	Discusión de los resultados: modelo de movimiento de paredes de dominio	96
4.5	Estudio de los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos con la temperatura: compuesto de la familia KNN	101
4.6	Referencias	107
Capítulo 5	Respuesta dieléctrica no lineal en función de la temperatura	
5.1	Sistema experimental	112

5.2	Caracterización de la respuesta dieléctrica no lineal en función de la temperatura	115
5.3	Análisis y discusión de resultados: modelo de Rayleigh en PZT	120
5.4	Modelo del movimiento de paredes de dominio en PZT	124
5.5	Análisis y discusión de resultados: compuesto de la familia KNN	130
5.6	Referencias	136
Capítulo 6	Respuesta mecánica no lineal en función de la temperatura	
6.1	Sistema experimental	140
6.2	Caracterización de la respuesta mecánica no lineal en función de la temperatura en un PZT blando	141
6.3	Análisis y discusión de resultados	143
6.4	Referencias	148
Capítulo 7	Conclusiones generales y trabajo futuro	
7.1	Conclusiones generales	152
7.2	Trabajo futuro	155
	Artículos publicados relacionados con el contenido de esta memoria	157

Capítulo 1

Materiales cerámicos piezoeléctricos

En este capítulo se expone una breve reseña histórica de la piezoelectricidad y se introducen las definiciones y conceptos básicos de este fenómeno. Se realiza un análisis de los aspectos cristalográficos y de la relación existente entre los grupos de simetría y el fenómeno piezoeléctrico. Se muestra la estructura perovskita y se discute el diagrama de fases de los sistemas PZT y KNN. Por último se analiza el efecto de la adición de impurezas al sistema PZT y se analiza la probabilidad de ocupación de las vacancias de oxígeno.

1.1 Breve reseña histórica

Los primeros estudios de la piezoelectricidad por parte de Jacques y Pierre Curie, en el año 1879, vienen asociados a estudios anteriores realizados por Pierre Curie sobre el fenómeno de la piroelectricidad y la simetría en los cristales [1]. Los orígenes de estos trabajos sobre piroelectricidad se remontan a 1824, año en el cual el científico escocés Sir. David Brewster observó dicho fenómeno estudiando la electrificación producida por el calentamiento de un cristal de turmalina [2].

Un año después de comenzar sus estudios, los hermanos Curie exponen sus resultados en el primer artículo sobre la piezoelectricidad, presentado en la reunión de la Societe Mineralogique de France el 8 de Abril de 1880 y en Academie des Sciences [1] durante la reunión del 24 de Agosto de ese mismo año.

Estos primeros estudios sobre la piezoelectricidad estuvieron enfocados en la producción de electricidad mediante la aplicación de una tensión mecánica, de compresión o tracción, a diferentes materiales, que como se comprobó mas tarde pertenecían a grupos estructurales no-centrosimétricos. Este efecto mediante el cual es posible convertir energía mecánica en eléctrica se denominó efecto piezoeléctrico directo.

Un año después del descubrimiento del efecto piezoeléctrico directo, el físico luxemburgués Lippmann predijo la existencia del efecto piezoeléctrico inverso, la deformación como respuesta a un campo eléctrico aplicado, sobre la base de consideraciones termodinámicas [3]. La verificación experimental del efecto piezoeléctrico inverso se realizó antes de finalizar el año 1881 por los propios hermanos Curie [4].

En años posteriores y basados en la piezoelectricidad Pierre Curie hizo importantes avances en el desarrollo de instrumentación de laboratorio de alta precisión. El electrómetro calibrado con alta precisión fue fundamental en sus investigaciones sobre la radioactividad y su balanza altamente sensible jugó un papel importante en los estudios de las leyes fundamentales del paramagnetismo y el ferromagnetismo.

La teoría fenomenológica de la piezoelectricidad esta basada en los principios enunciados por Kelvin. La formulación estricta de la piezoelectricidad fue desarrollada por Duhem y Pockels, sin embargo, la persona más activa en este campo ha sido W. Voigt con sus trabajos sobre la relación entre la piezoelectricidad y la estructura cristalina de 1894. En 1920 Max Born enuncia la teoría dinámica de la piezoelectricidad y en 1925 Bragg y Gibbs proponen un modelo atómico para explicar cualitativamente la polarización piezoeléctrica en cristales de cuarzo [5].

Desde su descubrimiento hasta nuestros días los estudios asociados al fenómeno piezoeléctrico han tenido períodos de rápido progreso, como el experimentado con la aparición de la primera aplicación técnica en 1917, el transductor de Langevin que consistía en una lámina de cuarzo puesta entre dos laminas de acero con el que se podían generar ondas ultrasónicas. Durante la segunda guerra mundial, bajo los intereses militares, se desarrolló tanto la investigación teórica como la aplicación práctica. A este período se debe el descubrimiento de nuevos materiales piezoeléctricos como el titanato de bario (BT), y mas tarde el titanato circonato de plomo (PZT), que permitieron un salto significativo en el uso y la aplicación de los mismos a muy diversas ramas de la industria [5].

El desarrollo de la industria electrónica y más específicamente la informática, han potenciado el avance en el estudio y la aplicación práctica de estos materiales que prometen mejoras sustanciales en los dispositivos de alta tecnología gracias a sus propiedades físicas y a la capacidad de integración con otras tecnologías.

Desde la aparición de la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) las investigaciones en piezoelectricidad disfrutan de un gran resurgir, tanto en el campo de la investigación fundamental del fenómeno a escala nanométrica, como de las aplicaciones técnicas en sistemas nano-electromecánicos [6].

1.2 El fenómeno de la piezoelectricidad

La palabra piezoelectricidad deriva del griego “piezein” que significa presionar, por lo que la misma se conoce como la generación de electricidad como resultado de un esfuerzo mecánico. El nombre de piezoelectricidad fue propuesto por el alemán Hankel para denominar la interacción de los sistemas eléctrico y mecánico [5].

La piezoelectricidad es un fenómeno mediante el cual se puede convertir energía mecánica en eléctrica (efecto piezoeléctrico directo) o bien energía eléctrica en mecánica (efecto piezoeléctrico inverso).

Existen diferentes definiciones de la piezoelectricidad, la más simple es la que define la piezoelectricidad como la interacción entre sistemas eléctricos y mecánicos. En esta definición se está incluyendo el efecto electrostrictivo, presente en todos los materiales y que difiere de la piezoelectricidad por el hecho de que el efecto electrostrictivo solo permite la elongación del material debido a la aplicación de un campo eléctrico externo. Por su parte, el efecto piezoeléctrico prevé que el material puede alargarse o contraerse.

Físicamente todos los materiales piezoeléctricos manifiestan electrostricción, sin embargo, el efecto piezoeléctrico domina frente a la electrostricción. La polarización electrónica justifica el efecto electrostrictivo. Un átomo neutro es deformado en la medida en que es polarizado por la aplicación de un campo eléctrico y, evidentemente, el sentido del campo no afecta la dirección de la deformación porque siempre se alargará. Dado que todos los materiales tienen una determinada estructura electrónica, todos experimentan electrostricción. Para una mejor visualización de las diferencias entre los dos fenómenos ver la Figura 1.1.

La definición anterior puede mejorarse definiendo la piezoelectricidad como la interacción lineal entre los sistemas eléctrico y mecánico. Ésta es quizás la definición más extendida en la literatura, sin embargo, no hace referencia alguna a los efectos no lineales observados experimentalmente y que ocurren bajo la aplicación de señales elevadas de campo eléctrico o esfuerzo mecánico. En esta memoria dedicaremos varios capítulos al análisis de los fenómenos no lineales que aparecen en las cerámicas piezoeléctricas.

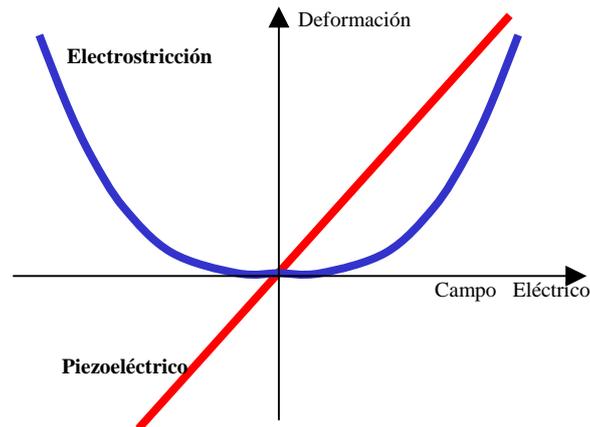


Fig. 1.1 Visualización de los efectos piezoelectrico y de electrostricción en una medida de deformación vs. campo eléctrico aplicado.

En la definición anterior se puede incluir la interacción no lineal entre los sistemas eléctricos y mecánicos, solo que para diferenciarlo de la electrostricción se debe aclarar que bajo el fenómeno de la piezoelectricidad los materiales pueden expandirse y contraerse.

1.3 Aspectos cristalográficos

Las propiedades físicas de los cristales (mecánicas, ópticas, eléctricas, etc.) dependen de su estructura cristalina y en particular, de la simetría, por lo que para estudiar las propiedades macroscópicas de un material es necesario comprender la relación que existe entre la manifestación de esas propiedades y su estructura cristalina. La manifestación de las propiedades piroeléctrica, piezoelectrica y ferroeléctrica, depende en gran medida de la estructura cristalina del material.

Los cristales se agrupan en treinta y dos clases, o grupos puntuales de simetría, dentro de siete sistemas cristalinos. Estos sistemas se definen de acuerdo a su grado de simetría y se denominan: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal y cúbico. Los grupos puntuales se clasifican teniendo en cuenta los elementos de simetría (rotación, inversión, reflexión y sus combinaciones) aplicados al cristal [7, 8, 9].

El principio de Curie establece que para que un efecto se produzca, la simetría de éste tiene que ser la intersección de la simetría de la acción y la simetría del cuerpo. En un cristal piezoeléctrico, una acción mecánica induce una polarización, que es una propiedad direccional y por consiguiente no presenta centro de simetría. Entre tanto, los esfuerzos mecánicos son centrosimétricos y por ello solo pueden producir una polarización en cristales que no presenten centro de simetría.

Para que un material manifieste efecto piezoeléctrico es necesario que no presente centro de simetría. El principio de Neuman establece la condición de suficiencia, afirmando que la simetría de un objeto será la intersección de la simetría de todas sus propiedades. Veintiuno de los treinta y dos grupos puntuales son no centrosimétricos y veinte de ellos manifiestan piezoelectricidad. En la figura 1.3 puede observarse que todos los sistemas cristalinos presentan al menos un grupo puntual con propiedad piezoeléctrica.

Según el principio de Neuman, los materiales polares, aquellos que presentan polarización espontánea, son no centrosimétricos. Por ello, todos los materiales polares, además de ser piezoeléctricos, son también piroeléctricos. De los veinte grupos puntuales que manifiestan la propiedad piezoeléctrica diez de ellos son piroeléctricos (Figura 1.2).

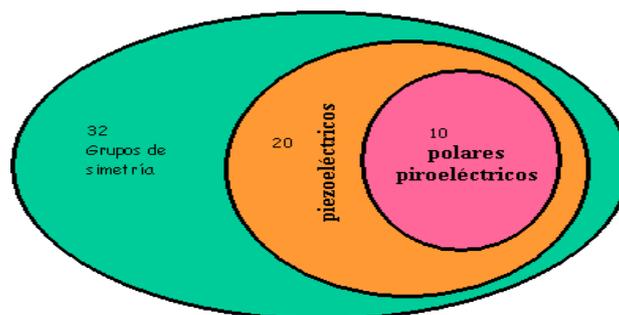


Fig. 1.2 Conjuntos de grupos de simetría según sus propiedades.

Los materiales polares suelen ser ferroeléctricos. La existencia de histéresis ferroeléctrica implica la existencia de una polarización espontánea; sin embargo la existencia de esa polarización no supone la aparición de histéresis. A pesar de ello, no existe distinción cristalográfica alguna entre un material piroeléctrico que manifieste ferroelectricidad y otro donde no es observada esa propiedad. Un material piroeléctrico

no será ferroeléctrico si su campo coercitivo es mayor que su campo de ruptura dieléctrica.

		Piezoeléctricos	
		Piroeléctricos (polares)	
Triclínico	$\bar{1}$	1	
Monoclínico	2/m	2	
Ortorrómbico	mmm	mm2	222
Tetragonal	4/m	4	$\bar{4}$
	4/mmm	4mmm	422
			$\bar{4}2m$
Romboédrico	$\bar{3}$	3	32
	$\bar{3}m$	3m	
Hexagonal	6/m	6	$\bar{6}$
	6/mmm	6mm	622
			$\bar{6}m2$
Cúbico	m3		23
	m3m		432
			$\bar{4}3m$
	Centrosimétricos	No Centrosimétricos	

Fig. 1.3 Grupos puntuales de simetría agrupados según el sistema cristalino y la propiedad que manifiestan.

1.4 Estructura de granos y dominios.

Los cristales que forman una cerámica ferroeléctrica se les denomina granos. La estructura de granos se obtiene en el proceso de fabricación de la cerámica y depende fuertemente de éste. Se obtiene por enfriamiento de un estado paraeléctrico estable formado a altas temperaturas. Al enfriarse el material, que a altas temperaturas presenta simetría cúbica, pasa al estado ferroeléctrico adoptando simetría tetragonal, romboédrica u ortorrómbica.

En la Figura 1.4 se observa la estructura de granos de una cerámica ferroeléctrica. Puede apreciarse que en este material las paredes de los granos tienden a ser mayoritariamente rectas, esto último indica que, en buena aproximación, cada grano puede ser considerado como un monocristal. La mayor parte de las cerámicas ferroeléctricas usadas en dispositivos piezoeléctricos presenta una estructura de granos similar a la anterior, con cierta variabilidad en el tamaño de grano.

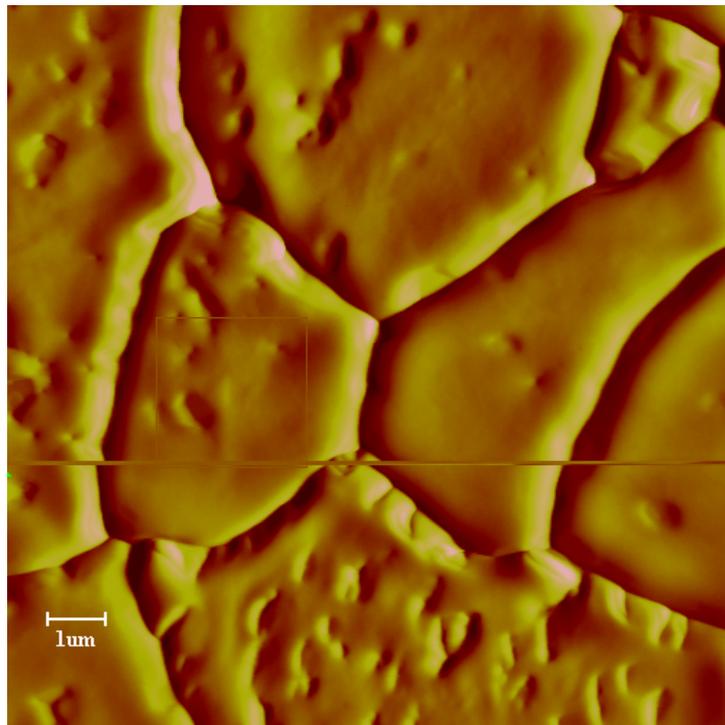


Fig. 1.4 Estructura de granos de una cerámica PZT visualizada por AFM en el Grupo de Cerámicas Ferroeléctricas, UFSCar, Brasil. Las pequeñas depresiones observadas dentro de los granos se deben al tratamiento previo que se realiza al material para hacer posible su visualización.

En una cerámica la estructura de dominios se forma de manera que se minimicen las tensiones intergranulares [10]. La formación de los diferentes tipos de dominios ferroeléctricos es el resultado de un balance entre las energías eléctrica y elástica en el proceso de transición de la fase paraeléctrica a la fase ferroeléctrica [11]. Los dominios de 180° se forman con el objetivo de minimizar la energía electrostática asociada a la aparición de un campo de despolarización, mientras que la formación de dominios de no- 180° responden a las necesidades de minimizar la energía mecánica asociada a las tensiones mecánicas generadas en la transición. La fase adoptada por los cristales que forman la cerámica condiciona los tipos de dominios que se formarán en el material [10].

En la Fig. 1.5 se muestra como afecta la aplicación de un campo eléctrico a los diferentes tipo de dominios. El movimiento de las paredes de 180° no produce cambios volumétricos en la cerámica, por lo que no contribuye al efecto piezoeléctrico. En cambio el movimiento de las paredes de no 180° , representadas en la figura como paredes de 90° producen cambios en el volumen de la cerámica y por tanto contribuyen al efecto piezoeléctrico.

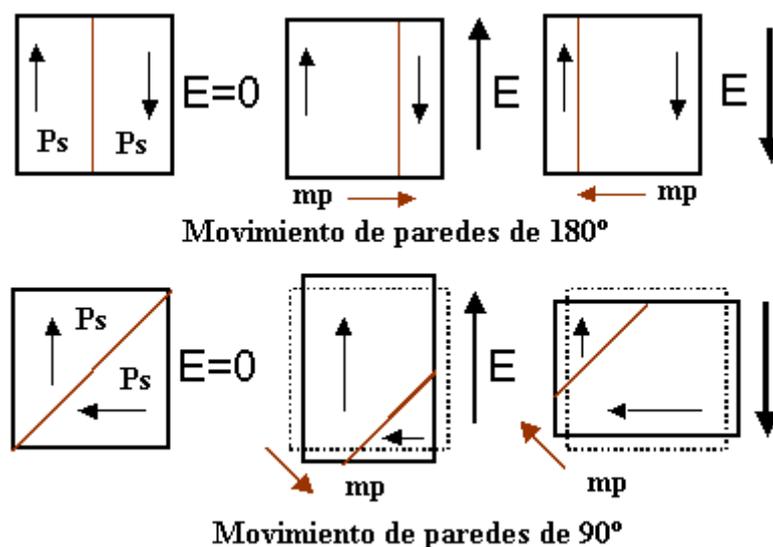


Fig. 1.5 Movimiento de las paredes de dominio (mp) bajo la acción de un campo eléctrico E . El vector P_s representa la polarización espontánea para $E=0$.

El tamaño de grano de una cerámica está condicionado por su proceso de fabricación. Las tensiones mecánicas que aparecen en la estructura cristalina dependen del tamaño de grano y por ello el tamaño de grano también condiciona la estructura de dominios

[12]. La relación existente entre la estructura de dominios y el tamaño de grano en cerámicas piezoeléctricas ha sido objeto de muchos estudios, por ejemplo, en cerámicas de titanato de bario donde se observa una reducción en el ancho de los dominios de 90° al disminuir el diámetro del grano [13].

Una vez formados los dominios en una cerámica ferroeléctrica, estos se orientan de manera más o menos aleatoria respecto a los granos vecinos, dando lugar a una polarización macroscópica nula. En el proceso de polarización, necesario para que una cerámica ferroeléctrica sea también piezoeléctrica, los dominios se reorientan en la dirección del campo aplicado. Las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de la cerámica dependen del grado de orientación de los dominios, que a su vez depende de la magnitud del campo de polarización aplicado [14]. En la Fig. 1.6 se muestra la diferencia en la configuración de dominios entre una cerámica polarizada y no polarizada.

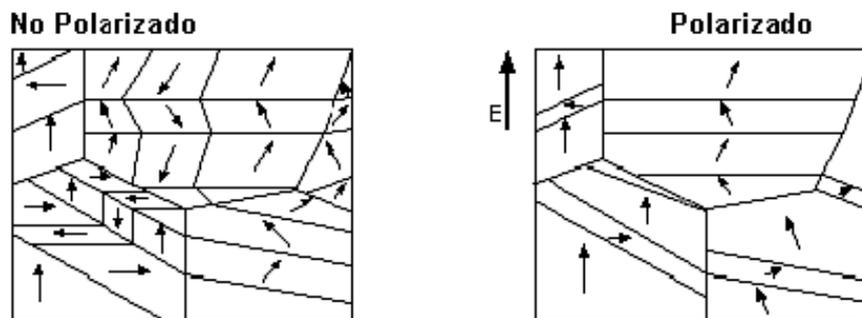


Fig. 1.6 Cerámica no polarizada (izquierda) y cerámica polarizada (derecha).

La polarización en una cerámica piezoeléctrica se basa en tres mecanismos fundamentales: aumento de la polarización intrínseca de los dominios, movimiento de las paredes de dominio y cambios locales de fase ferroeléctrica [15]. El movimiento de las paredes de dominio se produce de manera que se favorecen los dominios orientados en la dirección del campo. Por su parte, los cambios de fase ocurren en aquellos materiales cuya composición química permita la coexistencia de más de una fase ferroeléctrica. Estas fases presentan direcciones de polarización diferentes y por ello la aplicación de un campo eléctrico en una dirección puede provocar un cambio de fase local, de manera que pueda adoptarse la nueva dirección de polarización.

El grado de complejidad en la configuración de la estructura de dominios de una cerámica ferroeléctrica es muy superior a la estructura de dominios mostrada en un monocristal de la misma composición química. Esto hace que existan diferencias apreciables en las propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas de un monocristal y una cerámica aunque estos estén formados por los mismos elementos químicos [16]. Notables diferencias se aprecian también entre una cerámica y una lámina delgada a pesar de presentar la misma composición química [17], debido a la tensión residual que existe en las láminas delgadas por su diferencia geométrica. En la Figura 1.7 se muestra una imagen de piezorespuesta dentro de un grano, en la que se observa la configuración de dominios de una cerámica.



Fig. 1.7 Configuración de los dominios dentro de un grano de PLT. Imagen obtenida por piezorespuesta (PFM) en el Grupo de Cerámicas Ferroeléctricas, UFSCar, Brasil.

1.5 Materiales piezoeléctricos con estructura perovskita

Muchos de los materiales cerámicos ferroeléctricos con aplicaciones industriales en dispositivos piezoeléctricos cristalizan en la estructura perovskita. Los más importantes, tanto por sus múltiples aplicaciones como por la intensidad con que han sido estudiados, son los basados en titanio circonato de plomo ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) y titanio de bario (BaTiO_3).

La estructura perovskita en fase paraeléctrica consiste en una celda unitaria cúbica que contiene un catión A situado en los vértices del cubo, un catión B, de menor radio atómico que el A, situado en el centro del cubo, y aniones oxígeno centrados en las caras de éste, formando entre ellos un octaedro. La estructura tiene fórmula química general ABO_3 y se ha representado en la Figura 1.8 en su forma ideal [10].

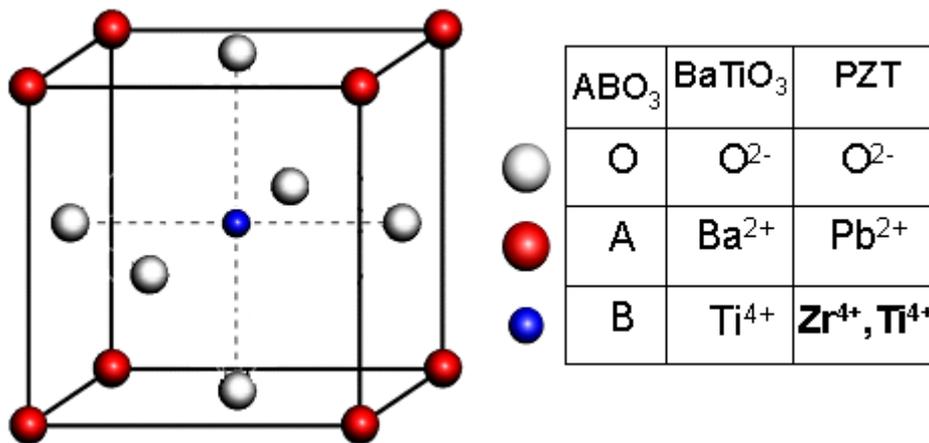


Fig. 1.8 Estructura perovskita ideal (simetría cúbica), presente en la fase paraeléctrica de muchas cerámicas piezoeléctricas.

Las cerámicas en fase ferroeléctrica de estructura perovskita presentan por lo general simetría tetragonal, romboédrica u ortorrómbica [18]. La fase tetragonal pertenece al grupo puntual de simetría $4mm$, con eje polar en la dirección cristalográfica [001]; la fase romboédrica presenta simetría del grupo $3m$ y eje polar en dirección [111]; y la fase ortorrómbica presenta simetría del grupo $mm2$ y eje polar en la dirección [110].

En una situación ideal, la polarización espontánea de la celda unitaria es nula pues, como se observa en la Figura 1.8, para la celda cúbica, las cargas están

geométricamente compensadas. En la realidad, existe polarización espontánea debido a que en la transición de la fase paraeléctrica a la fase ferroeléctrica se produce un desplazamiento relativo del catión central respecto a los aniones oxígeno, inducido entre otras cosas por el hecho de que cada tipo de átomo posee dimensiones atómicas diferentes.

La dirección que puede tomar el vector polarización espontánea depende de la estructura cristalina de la fase ferroeléctrica adoptada. En la fase tetragonal existen seis direcciones igualmente preferentes, mientras que en la fase romboédrica existen ocho y en la ortorrómbica doce. La dirección concreta del vector polarización en un determinado material está fuertemente condicionada por los defectos que puedan ser introducidos en la red [19]. En la Figura 1.9 se muestra como queda la celda en simetría tetragonal y el desplazamiento de los centros de carga en función de la polarización.

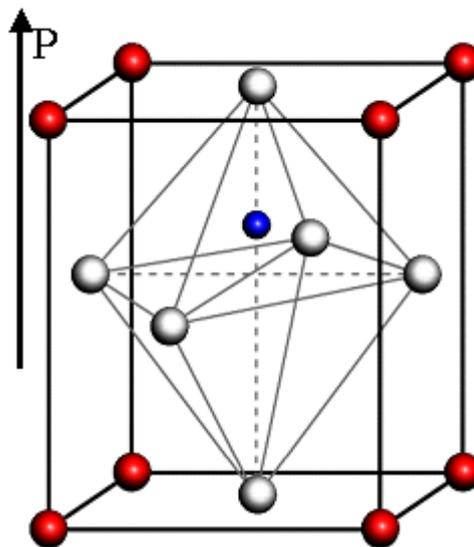


Fig. 1.9 Estructura perovskita (simetría tetragonal). Desplazamiento de los centros de carga y vector polarización.

Estudios realizados sobre el proceso de polarización, inducida por la acción de un campo eléctrico exterior, muestran que, en las cerámicas ferroeléctricas con estructura perovskita el mecanismo de polarización predominante se debe al movimiento de paredes de dominio de no-180° [20]. Eso implica que el resto de los mecanismos, aunque están presentes, participan en menor medida.

1.6 Diagrama de fases: sistemas PZT y KNN

La mezcla de circonato de plomo y titanato de plomo a altas temperaturas da lugar a una fase paraeléctrica estable del PZT. En la Figura 1.10 se muestra el diagrama de fases de la solución sólida $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ [10]. Al bajar en temperatura desde la fase paraeléctrica, se pueden obtener simetrías diferentes de la fase ferroeléctrica en función de las proporciones relativas de los compuestos. Cuando se tiene una mayor proporción de circonato de plomo en la solución sólida se obtiene una fase ferroeléctrica con simetría romboédrica, la cual puede cambiar a otra fase también con simetría romboédrica si se continúa bajando en temperatura, estas dos fases son conocidas como las fases romboédricas de altas (HT) y bajas (LT) temperaturas y su existencia se verifica experimentalmente por la aparición de picos en las propiedades dieléctricas y elásticas del material a determinadas temperaturas en función de la composición química [10].

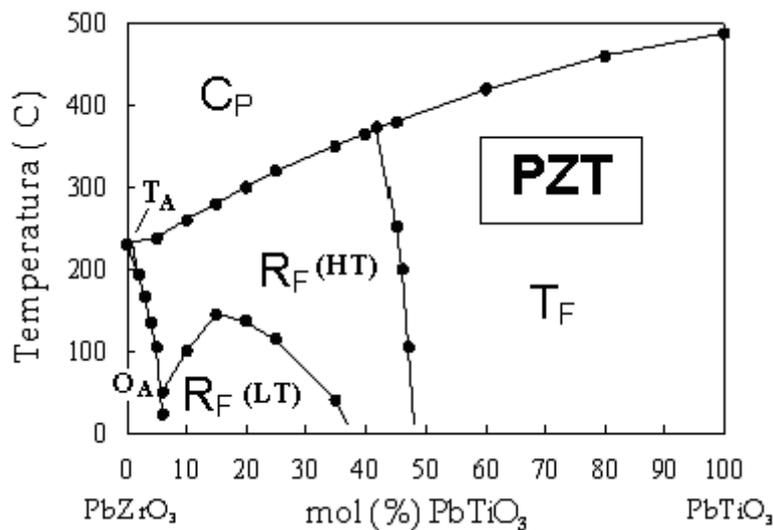


Fig. 1.10 Diagrama de fases de la solución sólida $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ [10]

El exceso de circonio en la solución sólida provoca la aparición de una fase antiferroeléctrica con simetría ortorrómbica (O_A), que procede de la antiferroeléctrica ortorrómbica del PbZrO_3 . En la cercanía del punto de Curie esa fase adopta simetría tetragonal (T_A) como se muestra en el diagrama de fases.

El mayor porcentaje del diagrama de fases lo comparten la fase ferroeléctrica romboédrica de alta temperatura (R_F) y la fase ferroeléctrica de simetría tetragonal (T_F). Estas dos fases están divididas por una línea casi vertical, definida como frontera de fase morfotrópica (MPB). A temperatura ambiente existe un valor de la composición química del PZT que establece dicha frontera. La fórmula química más aceptada para definir esa zona es $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$, aunque en realidad no puede ser precisada con exactitud porque depende del proceso de fabricación de la cerámica y especialmente de la adición de dopantes

La frontera de fase morfotrópica fue definida, en un principio, como la línea donde coexisten en igual proporción las fases tetragonal y romboédrica. En realidad la coexistencia de fases, para una determinada temperatura, no ocurre solo en un punto y por ello se asume que la MPB es una región con un determinado grosor que depende de las condiciones de fabricación de cada cerámica [24, 25].

El PZT presenta una mejora considerable de sus propiedades dieléctricas y piezoeléctricas en las composiciones que se encuentran en la MPB [10]. La coexistencia de fases permite la aparición del mecanismo de polarización asociado a los cambios de fase ferroeléctrica por la acción de un campo eléctrico, y por ellos las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de la cerámica quedan reforzadas en la MPB [15].

Recientes estudios han mostrado la existencia de una fase monoclinica en la MPB que permite hacer de puente entre las fases R_F y T_F [26]. Esta fase con simetría monoclinica podría corresponderse con el grosor de la MPB. Investigaciones posteriores muestran que las excepcionales propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de las cerámicas en la MPB pueden deberse a la existencia de la fase con simetría monoclinica, estable en una región alrededor de la frontera de las fases R_F y T_F [27, 28].

Otra cerámica con estructura perovskita y MPB se obtiene de la mezcla de niobatos de sodio y potasio. Estas cerámicas tiene gran interés en la actualidad debido a la normativa de la UE que prohíbe el uso de plomo en dispositivos electrónicos, con excepción de aquellos casos en los que sea insustituible, como ocurre de momento con las cerámicas piezoeléctricas. El PZT, indiscutiblemente la cerámica piezoeléctrica más usada en la actualidad, tiene entre un 50 y 60 por ciento de su peso en plomo. Además de los daños

medio ambientales, el plomo afecta directamente la salud humana, fundamentalmente el cerebro y el sistema nervioso central. Por ello, desde hace varios años se está intentando subsanar este problema, y poner fin definitivamente a la actual moratoria sobre el uso del plomo.

Varias líneas de investigación se han abierto buscando tipos de materiales alternativos [29-31]. Una alternativa con la cual se están obteniendo buenos resultados consiste en usar niobatos alcalinos [32]. Recientemente, ha finalizado el proyecto europeo LEAF utilizando este material [33]. Su temperatura de Curie es alta y se puede conseguir un factor de acoplo electromecánico cercano al de los materiales PZT duros. Se obtiene una transición de fase morfotrópica (MPB) cuando se mezcla KNbO_3 y NaNbO_3 al 50%. Ello redundará usualmente en una mejora del coeficiente piezoeléctrico. Es posible obtener una notable mejora dopando con iones de Litio y con Tántalo [21,34]. Este descubrimiento permite considerarlo probablemente el material más prometedor para sustituir al PZT, es posible conseguir mejores resultados con cerámicas texturadas. En la actualidad ya se han logrado buenos materiales de este tipo sin necesidad de recurrir a procedimientos especiales de síntesis. En la Figura 1.11 se muestra el diagrama de fases de la solución sólida de KNbO_3 y NaNbO_3 .

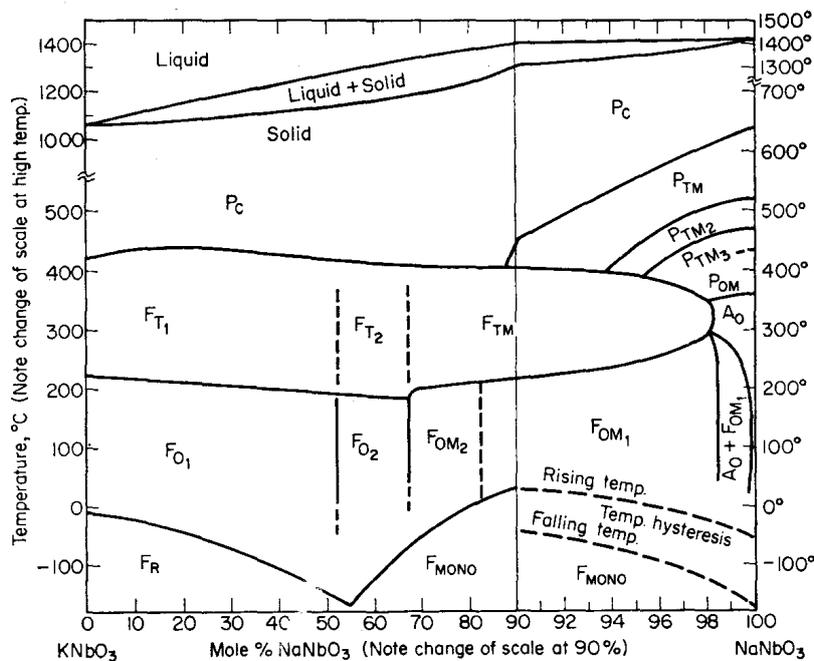


Fig. 1.11 Diagrama de fases de la solución sólida KNbO_3 - NaNbO_3 [10]

Como se observa en el diagrama de fases, la mezcla a altas temperaturas del niobato de sodio (NaNbO_3) y del niobato de potasio (KNbO_3) da lugar a una cerámica de KNN en fase paraeléctrica con simetría cúbica. Al bajar la temperatura se pasa de la fase paraeléctrica a una ferroeléctrica con diferentes simetrías tetragonales. Estas fases con simetría tetragonal tienen un ancho en temperatura de unos 200 °C, por debajo de estas se encuentran diferentes fases con simetría ortorrómbica, estas también presentan carácter ferroeléctrico.

La transición de las diferentes fases con simetría tetragonal a las fases con simetría ortorrómbica es una transición ferroeléctrica-ferroeléctrica y ocurre a temperaturas ligeramente superiores a los 200 °C. Recientes estudios muestran que adicionando Litio a esta composición es posible bajar esta transición a temperaturas cercanas a ambiente [21].

1.7 Efectos de la adición de impurezas en las cerámicas del sistema PZT

Mediante la adición de impurezas en la estructura cristalina de las cerámicas piezoeléctricas es posible alterar las propiedades físicas de estas, modificando las características dieléctricas, piezoeléctricas y mecánicas.

La adición de impurezas se realiza con el objetivo de optimizar las propiedades de las cerámicas de cara a diferentes aplicaciones. Es usual añadir a su composición química dopantes que modifiquen la estructura cristalina de la misma para buscar el efecto deseado en la respuesta de las cerámicas.

La modificación más estudiada en las cerámicas piezoeléctricas de PZT es la introducción de impurezas en forma de iones de sustitución de plomo, o bien iones de sustitución de los de circonio y titanio. En ambos casos, los iones de sustitución presentan valencia diferente a los iones sustituidos, provocando diversos efectos en la red. Dependiendo de la valencia del ión de sustitución estos dopantes se clasifican en dos grupos, los donadores y los aceptores, en analogía a la nomenclatura empleada en semiconductores.

Al grupo de los dopantes donadores pertenecen aquellos elementos que son incorporados en la red con valencia mayor que la del catión que reemplazan, induciendo la aparición de una vacante de plomo de manera que se conserve la electroneutralidad local [10]. La presencia de las vacantes de plomo provoca una disminución local de las tensiones mecánicas de la red, lo cual favorece el movimiento de las paredes de dominio [22].

Entre estos elementos que pertenecen al grupo de los donadores pueden destacarse el lantano (La^{3+}) y el bismuto (Bi^{3+}) en sustitución del plomo (Pb^{2+}), y el niobio (Nb^{5+}) y el tántalo (Ta^{5+}) en sustitución del circonio (Zr^{4+}) o el titanio (Ti^{4+}). En la Figura 1.12 (derecha) se representa, a modo de ejemplo, la sustitución de un catión de circonio o titanio por un catión de niobio, dando lugar a la formación de una vacante de plomo (V_{Pb}^{2+}).

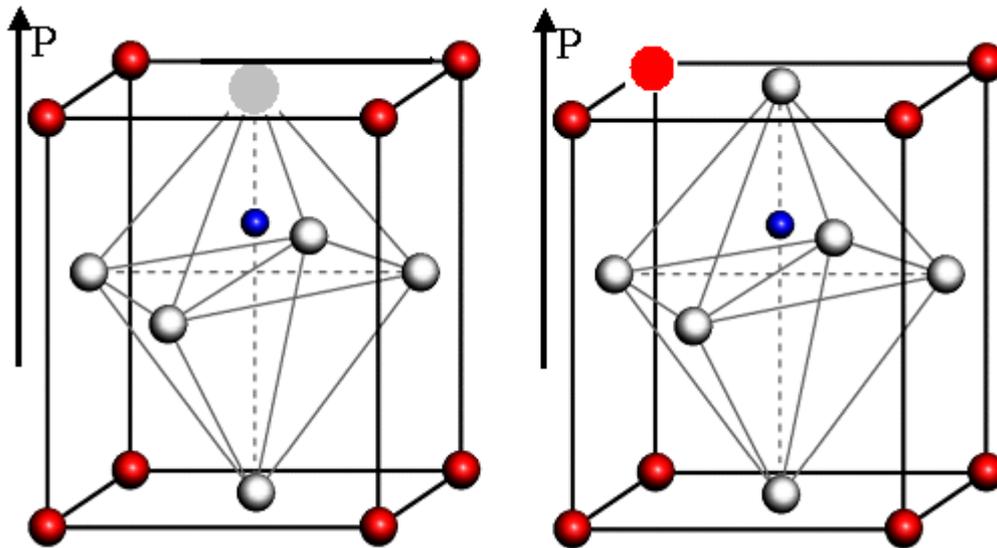


Fig. 1.12 Estructura perovskita con simetría tetragonal. Sustitución del ión Zr^{4+} o Ti^{4+} (en el centro de la celda) por un ión de Fe^{3+} dando lugar a una V_{O}^{2-} (izquierda). Sustitución del ión Zr^{4+} o Ti^{4+} por un ión de Nb^{5+} dando lugar a una V_{Pb}^{2+} (derecha).

	ABO ₃	PZT	PFZT	PNZT
	O	O ²⁻	O ²⁻	O ²⁻
	A	Pb ²⁺	Pb ²⁺	Pb ²⁺
	B	Zr ⁴⁺ , Ti ⁴⁺	Fe ³⁺	Nb ⁵⁺
			Vacancia O ²⁻	
				Vacancia Pb ²⁺

Tabla 1.1 Representación de los iones que aparecen en la estructura perovskita de la Figura 1.12.

Las principales modificaciones que se producen en el PZT dopado con alguno de estos elementos se pueden resumir en un aumento de la constante dieléctrica, del coeficiente piezoeléctrico, del factor de acoplo electromecánico, de la polarización remanente y de las pérdidas, además de un decrecimiento del campo coercitivo y de la conductividad eléctrica.

El grupo de los dopantes aceptores esta formado por elementos que son incorporados en la red con valencia menor que la del catión que reemplazan, provocando la formación de vacancias de oxígeno. Los elementos más usados como dopantes aceptores son el potasio (K¹⁺) y el sodio (Na¹⁺) en sustitución del plomo y el hierro (Fe³⁺) y el aluminio (Al³⁺) en sustitución del circonio o del titanio. En la Figura 1.12 (izquierda) se representa la sustitución de un catión de circonio o titanio por un catión de hierro (como ejemplo), dando lugar a la formación de una vacancia de oxígeno (V_o²⁻).

En los PZT dopados con elementos aceptores se observa una disminución en la constante dieléctrica, el coeficiente piezoeléctrico, factor de acoplo electromecánico, pérdidas, polarización remanente y campo coercitivo. Además, en estos materiales se observan ciclos de histéresis pinzados en el centro, cuya aparición puede ser debido a los efectos producidos por la interacción entre el movimiento de las paredes de dominio y el defecto de carácter dipolar creado por la vacancia de oxígeno y el dopante [22].

Al PZT dopado con algún elemento donador se le conoce por el nombre de PZT blando, mientras al PZT dopado con algún elemento aceptor se le denomina PZT duro. Las cerámicas comerciales de PZT se clasifican en grupos de duros y blandos de acuerdo a la diferencia entre sus propiedades físicas, que dependen de los dopantes utilizados en su fabricación.

1.7.1 Probabilidad de ocupación de las vacancias de oxígeno

Debido al carácter dipolar de los defectos creados por las vacancias de oxígeno, toma gran importancia el sitio que ocupa la vacancia en la estructura cristalina de la cerámica, ya que esto influye de manera directa en las propiedades de la misma.

Cuando se obtiene el material, en fase paraeléctrica, la probabilidad de ocupación de la vacancia de oxígeno es la misma para cualquiera de las posiciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6 (Figura 1.13), debido a que los sitios son equivalentes y por tanto equiprobables [23]. Se puede decir que la simetría de probabilidad de ocupación es cúbica, siguiendo la simetría cúbica del cristal en fase paraeléctrica.

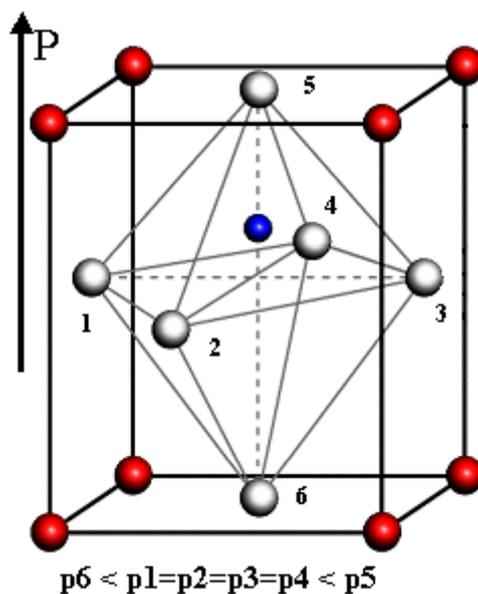


Fig. 1.13 Probabilidad de ocupación de la V_O^{2-} en una estructura perovskita con simetría tetragonal.

En la fase ferroeléctrica, la simetría tetragonal del cristal hace que dichas posiciones dejen de ser equiprobables. Las posiciones 1, 2, 3 y 4 continúan siendo equiprobables

pero en las posiciones 5 y 6 varía la probabilidad de ocupación en función de la dirección de polarización de la cerámica. Como la probabilidad de ocupación tiende a seguir la misma simetría que el cristal, queda una distribución de vacancias con una probabilidad de ocupación tal que cumple:

$$p_5^V < p_1^V = p_2^V = p_3^V = p_4^V < p_6^V$$

Esto tiene como consecuencia que se genere en la red una distribución de dipolos que en principio tienden a orientarse según la dirección de la polarización espontánea del cristal.

La migración de las vacancias a sitios más probables, cuando ésta sale de la fase paraeléctrica (cúbica) a la fase ferroeléctrica (tetragonal) no ocurre de manera inmediata, sino que requiere de cierto tiempo. Es por esto que las cerámicas duras llevadas a la fase ferroeléctrica presentan por cierto tiempo un comportamiento tipo blando y es solo pasado un determinado tiempo, aproximadamente una semana, que comienzan a presentar un comportamiento tipo duro. Este proceso que involucra la migración de corto rango de las vacancias y los iones de oxígeno se denomina envejecimiento (*aging*).

Más adelante veremos como influye la probabilidad de ocupación de las vacancias de oxígeno en el comportamiento anisotrópico de las cerámicas tipo duro.

1.8 Referencias

- [1] J. Curie and P. Curie “Développement, par pression, de l’électricité polaire dans les cristaux hémièdres à faces inclinées” *C. R. Acad. Sci., Paris*, **91**, 294 (1880)
- [2] D. Brewster. *Observations on the Pyro-electricity of Minerals*. Edinburgh (1824)
- [3] G. Lippmann “The Conservation of Electricity” *Nature*, vol. **24**, 140 (1881)

- [4] J. Curie, P. Curie “Contractions et dilatations produites par des tensions électriques dans les cristaux hémihédres” *C R Acad Sci.*, **93** 1137 (1881)
- [5] M. Trainer “Kelvin and piezoelectricity” *Eur. J. Phys.*, vol. **24** 535 (2003)
- [6] A Gruverman, A Kholkin “Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends” *Rep. Prog. Phys.*, vol. **69** 2443 (2006)
- [7] T. Ikeda. *Fundamentals of piezoelectricity*. Oxford University Press, USA (1990).
- [8] J. F. Nye. *Physical properties of crystals*. Oxford University Press, UK (1985).
- [9] *American National Standard on Piezoelectricity*. ANSI/IEEE Std. 176, USA (1987).
- [10] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe. *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, USA (1971).
- [11] Keitsiro Aizu. “Second order ferroic state shifts”. *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. **34**, 121 (1973).
- [12] K. Keizer and A. J. Burggraaf. “Grain size effect on the ferroelectric-paraelectric transition, the dielectric constant, and the lattice parameters in lanthana-substituted lead titanate.” *Phys. Stat. Sol. A*, vol. **26**, 561 (1974).
- [13] G. Arlt, D. Hennings and G. de With. “Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics.” *J. Appl. Phys.*, vol. **58**, 1619 (1985).
- [14] N. Bar-Chaim, M. Brunstein, J. Grunberg, and Seidman. “A model of ferroelectric ceramics: dielectric constant dependence on electric field.” *Ferroelectrics*, vol. **7**, 355 (1974).

- [15] L. E. Cross. “Ferroelectric materials for electromechanical transducers applications.” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **34**, 2525 (1995).
- [16] J. F. Chou, M. H. Lin, and H. Y. Lu. “Ferroelectric domains in pressure-less sintered barium titanate.” *Acta Mater.*, vol. **48**, 3569 (2000).
- [17] M. H. Lente. “Determinação da dinâmica de domínios ferroelétricos em cerâmicas e filmes de PZT.” Tesis Doctoral, U. F. Sao Carlos, Brasil. (2001).
- [18] F. Jona and G. Shirane. *Ferroelectric crystals*. Dover Press, USA (1993).
- [19] U. Robels, J. H. Calderwood, and G. Arlt. “Shift and deformation of the hysteresis curve of ferroelectrics by defects: an electrostatic model.” *J. Appl. Phys.*, vol. **77**, 4002 (1995).
- [20] E. I. Bondarenko, V. Yu Topolov and A. V. Turik. “The role of 90 degrees domain wall displacement in forming physical properties of perovskita ferroelectric ceramics.” *Ferroelec. Lett.*, vol. **13**, 13 (1991).
- [21] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter. “Piezoelectric properties of Li-and Ta-modified (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **87**, 182905 (2005).
- [22] S. Takahashi. “Effects of impurity doping in lead circonate-titanate ceramics.” *Ferroelectrics*, vol. **41**, 143 (1982).
- [23] X. Ren. “Large electric field induced strain in ferroelectric crystals by point defect mediated reversible domain switching.” *Nature Materials*, vol. **3**, 94 (2004).
- [24] P. G. Lucuta, F. Constantinescu, and D. Bard. “Structural dependence on sintering temperature of lead zirconate-titanate solid solutions.” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **68**, 533 (1985).

- [25] W. Cao and L. E. Cross. “Theoretical model for the morphotropic phase boundary in lead zirconate- lead titanate solid solution.” *Phys. Rev. B*, vol. **47**, 4825 (1993).
- [26] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S. E. Park. “A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution.” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74**, 2059 (1999).
- [27] R. Guo, L. E. Cross, S. E. Park, B. Noheda, D. E. Cox and G. Shirane. “Origin of the high piezoelectric response in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ” *Phys. Rev. Lett.*, vol. **84**, 5423 (2001).
- [28] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones and L. E. Cross. “Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ” *Phys. Rev. B*, vol. **63**, 014103 (2001).
- [29] W. W. Wolny. “European approach to development of new environmentally sustainable electroceramics,” *Ceramics International*, vol. **30**, 1079-1083 (2004).
- [30] M. Demartin, D. Damjanovic, and N. Setter. “Lead free piezoelectric materials,” *J. Electroceram.*, vol. **13**, 385 (2004).
- [31] T. Takenaka and H. Nagata. “Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. **25**, 2693 (2005)
- [32] E. Ringgaard and T. Wurlitzer. “Lead-free piezoceramics based on alkali niobates,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. **25**, 2701 (2005).
- [33] <http://www.polecer.rwth-aachen.de/leaf.htm>
- [34] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya and M. Nakamura. “Lead-free piezoceramics.” *Nature*, vol. **432**, 84 (2004).

Capítulo 2

Fenómenos intrínsecos y extrínsecos

En este capítulo se desarrollan las ecuaciones constitutivas de la piezoelectricidad y se exponen las relaciones entre los diferentes fenómenos presentes en las cerámicas piezoeléctricas. Se define el concepto de pérdidas y se describen los llamados fenómenos intrínsecos y extrínsecos. Se define lo que se entiende por comportamiento no lineal y se exponen las hipótesis de trabajo, fundamentadas en estudios anteriores. Se presentan los objetivos generales de este trabajo.

2.1 Ecuaciones constitutivas de la piezoelectricidad y coeficientes piezoelectricos

Las ecuaciones constitutivas de la piezoelectricidad describen la interacción lineal entre los sistemas eléctrico y mecánico, así como la piroelectricidad describe la relación entre los sistemas térmico y eléctrico. En general no se consideran los efectos magnéticos en fenómenos piezoelectricos, aunque actualmente se están estudiando materiales en los que están presentes ambos fenómenos.

En el presente apartado se desarrollarán las ecuaciones constitutivas de la piezoelectricidad a partir de las funciones termodinámicas, considerando un sistema con todas las interacciones posibles.

Considerando un volumen unitario, de la Primera Ley de la Termodinámica, si una pequeña cantidad de calor fluye en el cristal y una pequeña cantidad de trabajo se realiza sobre el cristal por fuerzas externas, el incremento en la energía interna dU es un diferencial dado por:

$$dQ = dU - dW \quad (2.1)$$

Considerando que:

$$dQ = TdS \quad (2.2)$$

entonces:

$$TdS = dU - dW \quad (2.3)$$

Sí la energía libre es:

$$F = U - TS \quad (2.4)$$

el diferencial de la ecuación será:

$$dF = dU - SdT - TdS \quad (2.5)$$

Sustituyendo (2.3) en (2.5) se obtiene que:

$$dF = dW - SdT \quad (2.6)$$

En el tratamiento del problema de elasticidad, Green en 1937 introdujo la función energía libre de Gibbs o potencial termodinámico:

$$G = H - TS \quad (2.7)$$

siendo H la entalpía dada por:

$$H = U + pV \quad (2.8)$$

y

$$dH = TdS + Vdp \quad (2.9)$$

luego diferenciando (2.7) tenemos que:

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (2.10)$$

Valiéndonos del primer principio de la termodinámica (2.1) y de (2.9) y considerando la existencia de otros parámetros externos X se obtiene:

$$dG = -SdT + Vdp - fdX \quad (2.11)$$

Considerando la existencia de esfuerzos mecánicos, campos eléctricos y magnéticos obtenemos:

$$dG = -SdT - s_{ij}dT_{ij} - D_m dE_m - B_m dH_m \quad (2.12)$$

con $i, j = 1 \dots 6$ y $m = 1 \dots 3$

Generalmente no se consideran los efectos magnéticos por la no presencia de cationes magnéticos en estos, pero no siempre es así.

De 2.12, desarrollando el diferencial:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial T_{ij}} \right) dT_{ij} + \left(\frac{\partial G}{\partial E_m} \right) dE_m + \left(\frac{\partial G}{\partial H_m} \right) dH_m \quad (2.13)$$

siendo:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{T_{ij}, E} \quad \text{entropía} \quad (2.14 \text{ a})$$

$$S_i = \left(\frac{\partial G}{\partial T_{ij}}\right)_{T, E} \quad \text{deformación} \quad (2.14 \text{ b})$$

$$D_m = \left(\frac{\partial G}{\partial E_m}\right)_{T_{ij}, T} \quad \text{vector desplazamiento eléctrico} \quad (2.14 \text{ c})$$

$$B_m = \left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T, T_{ij}, E} \quad \text{vector inducción magnética} \quad (2.14 \text{ d})$$

Tomando las derivadas totales de 2.14 a, b y c tenemos:

$$dS_i = \left(\frac{\partial S_i}{\partial T_j}\right)_{T, E} dT_j + \left(\frac{\partial S_i}{\partial E_m}\right)_{T_i, T} dE_m + \left(\frac{\partial S_i}{\partial T}\right)_{T, E} dT + \left(\frac{\partial S_i}{\partial H}\right) dH_m \quad (2.15)$$

$$dD_m = \left(\frac{\partial D_m}{\partial T_j}\right)_{T, E} dT_j + \left(\frac{\partial D_m}{\partial E_m}\right)_{T_i, T} dE_m + \left(\frac{\partial D_m}{\partial T}\right)_{T, E} dT + \left(\frac{\partial D_m}{\partial H}\right) dH_m \quad (2.16)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T_j}\right)_{T, E} dT_j + \left(\frac{\partial S}{\partial E_m}\right)_{T_i, T} dE_m + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T, E} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right) dH \quad (2.17)$$

Conociendo que dG es un diferencial perfecto se cumple que:

$$\frac{\partial S_i}{\partial T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial T_{ij}}\right) = \frac{\partial S}{\partial T_{ij}} = \alpha^E \quad \text{constante de expansión térmica} \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial D_m}{\partial T} = \left(-\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial E_m}\right) = \frac{\partial S}{\partial E_m} = \left(-\frac{\partial^2 G}{\partial E_m \partial T}\right) = p_m^{T_i} \quad \text{constante piroeléctrica} \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial D_m}{\partial T_{ij}} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T_{ij} \partial E_m}\right) = \frac{\partial S_i}{\partial E_m} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_m \partial T_{ij}}\right) = d_m^T \quad \text{piezomódulo} \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial S_i}{\partial T_j} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T_{ij} \partial T_j}\right) = s_{ij}^{E, T} \quad \text{compliance elástica} \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial D_m}{\partial E_k} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_m \partial E_k}\right) = \varepsilon_{mk} \quad \text{permitividad dieléctrica} \quad (2.22)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T}\right)_{E, T_i} = \frac{p c^{E, T_i}}{T} \quad (2.23)$$

Como se observa a partir de las derivadas parciales 2.18 a 2.23 han quedado definidos los coeficientes mecánicos, piezoeléctricos y dieléctricos que intervienen en las ecuaciones constitutivas de la piezoelectricidad.

Para terminar con el formalismo se definen las constantes que aparecen cuando intervienen fenómenos magnéticos.

$$\frac{\partial B}{\partial T_{ij}} = \frac{\partial S}{\partial H} = \lambda \quad \text{constante piezomagnética} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial B}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial H} = i \quad \text{constante piromagnética} \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial D}{\partial H} = \frac{\partial B}{\partial E} = m \quad \text{constante magnetodieléctrica} \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial B}{\partial H} = \mu \quad \text{Constante de permeabilidad magnética} \quad (2.27)$$

De las definiciones de los coeficientes, las relaciones (2.15), (2.16) y (2.17) se reducen a:

$$S_i = s_{ij}^{E, T} T_j + d_m^T E_m + \alpha_i^E dT + \lambda H \quad (2.24)$$

$$D_m = d_{mi}^T T_i + \varepsilon_{mk}^{T_j, T} E_k + p_m^T dT + mH \quad (2.25)$$

$$dS = \alpha_i^E T_i + p_m^T E_m + \frac{p c^{E, T}}{T} dT + iH \quad (2.26)$$

$$B = \lambda T_i + mE_m + idT + \mu H \quad (2.27)$$

Para una mejor comprensión se presenta un esquema de los diferentes fenómenos que ocurren en un material piezoeléctrico, las líneas que enlazan los diferentes fenómenos representan la correlación entre ellos.

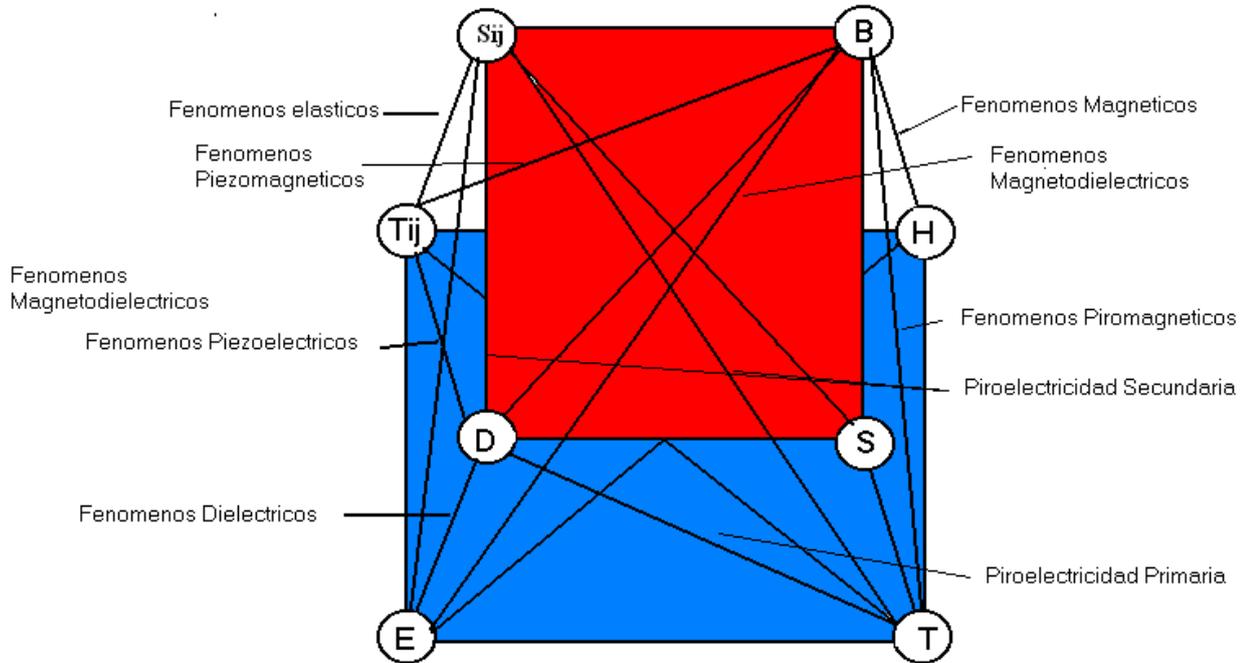


Fig. 2.1 Fenómenos presentes en un material piezoeléctrico y su correlación.

Las diferencia entre las constantes adiabáticas e isotérmicas son usualmente despreciables para un piezoeléctrico vibrando, por lo que se toman las constantes adiabáticas en términos de isoterma $dS = 0$ y por tanto $dQ = 0$.

$$S_i = s_{ij}^{E,T} T_{ij} + d_m^T E_m + \lambda H \tag{2.28}$$

$$D_m = d_{mi}^T T_{ij} + \epsilon_{mk}^T E_k + mH \tag{2.29}$$

$$B = \lambda T_i + mE_m + \mu H \tag{2.30}$$

Obteniéndose 6 ecuaciones para la deformación y 3 para el vector desplazamiento eléctrico y campo magnético. Es importante destacar que en muchos casos las constantes se reducen debido a la simetría del cuerpo analizado.

Consideremos un material piezoeléctrico donde la influencia del campo magnético sea nula, $H=0$.

$$S_i = s_{ij}^{E,T} T_{ij} + d_m^T E_m \tag{2.31}$$

$$D_m = d_{mi}^T T_{ij} + \varepsilon_{mk}^T E_k \tag{2.32}$$

En la ecuación (2.32) se observa como para $E = 0$ aparece un vector desplazamiento eléctrico cuando se aplica una tensión mecánica. A este fenómeno se le denominó *efecto piezoeléctrico directo*.

Para $E = 0$ tendremos que:

$$D_m = d_{mi}^T T_j \tag{2.33}$$

En la ecuación (2.31) se observa que a $T_{ij} = 0$ se pueden obtener deformaciones producto de la aplicación de un campo eléctrico. A este fenómeno se le denominó *efecto piezoeléctrico inverso*.

Para $T_{ij} = 0$ tendremos que:

$$S_i = d_m^{T_{ij}} E_m \tag{2.34}$$

En la tabla 2.1, se muestran las diferentes ecuaciones constitutivas que pueden formarse a partir de las diferentes variables independientes que se escojan.

Variables Independientes	Relación	Forma
S, D	$T = c^D S - hD$ $E = -hS + \beta^S D$	H
T,E	$S = s^E T + dE$ $D = d.T + \varepsilon^T E$	D
T,D	$S = s^D T + gD$ $E = -gT + \beta D$	G
S,E	$T = c^E S - eE$ $D = eS - \varepsilon^S E$	E

Tabla 2.1 Ecuaciones constitutivas de la piezoelectricidad.

Uno de los coeficientes más importantes en piezoelectricidad es el llamado coeficiente de acoplamiento electromecánico k , definido por Mason como un cociente de energías, según:

$$k^2 = \frac{\text{energía mecánica almacenada}}{\text{energía eléctrica suministrada}} \leq 1 \quad (2.35 \text{ a})$$

$$k^2 = \frac{\text{energía eléctrica almacenada}}{\text{energía mecánica suministrada}} \leq 1 \quad (2.35 \text{ b})$$

Si la energía interna de un sistema lineal es:

$$U = \frac{1}{2} S_i T_i + \frac{1}{2} D_m E_m \quad (2.36)$$

y utilizando las expresiones obtenidas en la forma D, se tiene que:

$$U = \frac{1}{2} (s^E T + dE) T_i + \frac{1}{2} (dT + \varepsilon^T E) E_m \quad (2.37)$$

$$U = \frac{1}{2} T_i s_{ij}^E T_j + \frac{1}{2} T_i d E_m + \frac{1}{2} E_m d T_{ij} + \frac{1}{2} E_m \varepsilon_{mn}^T E_n \quad (2.38)$$

$$U = U_e + 2U_m + U_d \quad (2.39)$$

siendo U_m la energía mutua de los dos sistemas = $\frac{1}{2} T_i d_{mi} E_m$, U_e la energía elástica = $\frac{1}{2} T_i s_{ij} T_j$, U_d la energía dieléctrica = $\frac{1}{2} E_m \varepsilon_{mk} E_n$

Redefiniéndose k se tiene:
$$k = \frac{U_m}{\sqrt{U_e U_d}} \quad (2.40)$$

Para un cilindro con contactos eléctricos en sus caras, aplicando un campo eléctrico E perpendicular a sus contactos (dirección 3) y considerando las tensiones aplicadas paralelas al eje x , por lo que el cilindro estaría libre para expandirse transversalmente, luego otras tensiones serían cero.

$$k_{31} = \frac{\frac{1}{2} T_1 d_{31} E_3}{\sqrt{\left(\frac{1}{2} T_1 s_{11}^E T_1\right) \left(\frac{1}{2} E_3 \varepsilon_{33}^T E_3\right)}} = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^E \varepsilon_{33}^T}} \quad (2.41)$$

d_{31} es el piezomódulo considerado, con un campo eléctrico aplicado en la dirección 3 y la deformación en la dirección 1.

2.2 Pérdidas mecánicas y dieléctricas.

En principio podemos considerar dos mecanismos de pérdidas en un material piezoeléctrico: las pérdidas mecánicas y las pérdidas dieléctricas. En ambos casos las mismas pueden expresarse a través de tangentes de pérdidas que están asociadas a la existencia de la parte imaginaria de los coeficientes mecánicos y dieléctricos.

Dicha tangente define a un ángulo, cuyo significado físico corresponde a un desfase adicional que se le agrega a la relación causa-efecto, siempre que se consideren la excitación y la respuesta de tipo sinusoidal. Las pérdidas dieléctricas representan el fenómeno de disipación dieléctrica así como las pérdidas mecánicas señalan los efectos de disipación mecánica.

Al referirse a pérdidas en el dieléctrico se asume que el efecto es una desviación de la fase entre la tensión y la corriente. Por su parte, las pérdidas mecánicas producen un defasaje entre la aplicación del esfuerzo y la aparición de la deformación [1]. La relación entre el factor de calidad, la tangente de pérdidas mecánicas y la compliancia se escribe como:

$$Q_m^{-1} = \tan \delta_m = s''/s' \quad (2.42)$$

Para las pérdidas dieléctricas la relación es:

$$Q_e^{-1} = \tan \delta_e = \varepsilon''/\varepsilon' \quad (2.43)$$

Desde el punto de vista microestructural, gran parte de las pérdidas están asociadas al movimiento viscoso de las paredes de dominio y a la interacción de las paredes de dominio con la microestructura de la cerámica, la cual dependerá de las impurezas, asociadas a los dopantes añadidos, los defectos estructurales y las variaciones locales que puedan existir en la composición. Las pérdidas se manifiestan desde el punto de vista macroscópico mediante la disipación de energía en forma de calor [1].

2.3 Descripción y definición de los fenómenos intrínsecos y extrínsecos.

Las respuestas dieléctrica, piezoeléctrica y mecánica de una cerámica piezoeléctrica, en función de un estímulo externo aplicado, vienen descritas por las ecuaciones de la piezoeléctricidad analizadas en el apartado 2.1. En ese apartado se definen los coeficientes dieléctricos, piezoeléctricos y mecánicos que pueden interpretarse como la capacidad de respuesta que tiene cada material ante dichos estímulos externos.

El coeficiente dieléctrico se manifiesta como la respuesta en variación del vector desplazamiento eléctrico del material ante la aplicación de un campo eléctrico.

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j \quad (2.44)$$

Los coeficientes piezoeléctricos representan la propiedad de un material de experimentar el efecto piezoeléctrico, ya sea el inverso o el directo. Estos coeficientes, que relacionan la variación del vector desplazamiento eléctrico con el esfuerzo aplicado en el caso del efecto piezoeléctrico directo y la deformación mecánica con el campo eléctrico aplicado en el caso del efecto inverso, son termodinámicamente equivalentes (se demuestra termodinámicamente que la matriz del tensor d_{ijk} del efecto directo es igual a la traspuesta del tensor d'_{ijk} del inverso).

$$S_{jk} = d'_{ijk} E_i \quad (2.45)$$

$$D_i = d_{ijk} T_{jk} \quad (2.46)$$

Los coeficientes mecánicos relacionan la deformación mecánica con el esfuerzo aplicado mediante la siguiente expresión:

$$S_{jk} = s_{jklm} T_{lm} \quad (2.47)$$

El comportamiento de una cerámica piezoeléctrica es la superposición de dos efectos, el intrínseco y el extrínseco. El efecto intrínseco se debe al efecto causado por la deformación de la celda elemental del material bajo la acción de estímulos externos. Estos estímulos influyen en el cambio del valor de la polarización de cada dipolo individual manteniendo los mismos dominios ferroeléctricos. Se denominan

propiedades intrínsecas a las propiedades de un material si éste estuviese formado por un solo dominio.

La contribución restante a las respuestas dieléctrica, piezoeléctrica y elástica en una cerámica piezoeléctrica, se denomina contribución extrínseca y se define como el resto de la contribución, diferente de la intrínseca, a las propiedades de la cerámica. Esta contribución se debe principalmente a la existencia de estructura de dominios, la cual a su vez depende de las condiciones de fabricación del material y de las posibles alteraciones posteriores (envejecimiento, fatiga, etc.). El efecto extrínseco se produce cuando hay movimiento de las paredes de dominio, por lo que existe conmutación de los dipolos al pasar a pertenecer a un dominio vecino con diferente orientación en la polarización. La interacción de las paredes de dominio con la microestructura de la cerámica dependerá de las impurezas de ésta, asociadas a los dopantes añadidos, los defectos estructurales y las variaciones locales que puedan existir en la composición [2].

En la mayoría de las cerámicas piezoeléctricas, sus elevados coeficientes dieléctricos y electromecánicos provienen precisamente de la contribución extrínseca. Debe destacarse que una gran contribución del efecto extrínseco supone un elevado valor para los coeficientes dieléctricos y piezoeléctricos, pero en contrapartida también genera una mayor no linealidad en su comportamiento con alta señal, por lo que es preciso optar por un compromiso en función de la aplicación deseada. Para aplicaciones de potencia se utilizarán cerámicas con menor efecto extrínseco, mientras que para detectores de señal o sensores generalmente interesará materiales con elevados coeficientes y efecto extrínseco. El estudio de estos efectos intrínsecos y extrínsecos es fundamental para entender, diseñar y optimizar el buen comportamiento de una cerámica, no sólo para obtener un elevado valor de los coeficientes dieléctricos y piezoeléctricos, sino también para optimizar las pérdidas dieléctricas o elásticas del material [3].

Las magnitudes electromecánicas que son comunes a los efectos intrínseco y extrínseco son el esfuerzo mecánico T y el campo eléctrico E . En cambio las magnitudes aditivas, que suponen la superposición de estos efectos, son el desplazamiento eléctrico D (que al ser proporcional a la carga libre, será la suma de la producida por cada efecto) y la deformación S (también será la suma de la deformación debida a cada efecto). Por lo

expuesto anteriormente la ecuación característica que se utilizará es aquella que depende de las variables independientes T, E (ecuaciones 2.31 y 2.32), siendo posible descomponer las ecuaciones en la suma del aporte del efecto intrínseco y del extrínseco por separado. En el caso del efecto extrínseco, puesto que la dependencia deja de ser lineal, los valores de T y E están modificados por funciones $g(T)$ y $f(E)$, quedando:

$$S_i = \left(s_{ij}^{E,T} \right)_{in} T_{ij} + \left(d_m^T \right)_{in} E_m + \left(s_{ij}^{E,T} \right)_{ext} g(T_{ij}) + \left(d_m^T \right)_{ext} f(E_m) \quad (2.48)$$

$$D_m = \left(d_{mi}^T \right)_{in} T_{ij} + \left(\varepsilon_{mk}^T \right)_{in} E_k + \left(d_{mi}^T \right)_{ext} g(T_{ij}) + \left(\varepsilon_{mk}^T \right)_{ext} f(E_k) \quad (2.49)$$

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se pueden escribir los coeficientes mecánico, dieléctrico y piezoeléctrico como la suma de dos términos, cada uno de los cuales representa el aporte de un fenómeno diferente, el intrínseco (denotado con el subíndice *in*) y el extrínseco (denotado con el subíndice *ex*) [4].

$$\varepsilon = \varepsilon_{ext} + \varepsilon_{int} \quad (2.50)$$

$$d = d_{ext} + d_{int} \quad (2.51)$$

$$s = s_{ext} + s_{int} \quad (2.52)$$

Debe observarse que estas relaciones aditivas no se cumplen para todos las constantes piezoeléctricas, como por ejemplo la constante e .

2.4 Definición de comportamiento no lineal

La integración de las cerámicas piezoeléctricas en dispositivos de potencia necesita que estas cerámicas trabajen a altas señales de excitación, tanto a elevados campos eléctricos como a elevados esfuerzos. Es conocido que cuando estas cerámicas trabajan a altos niveles de excitación su comportamiento se aleja del descrito en las ecuaciones constitutivas de la piezoeléctricidad y comienzan a aparecer fenómenos no lineales en el comportamiento de dichas cerámicas [6-8].

El comportamiento no lineal se refiere a la variación de los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos observados experimentalmente [1,8]. Esta variación se produce como un fenómeno diferente a lo descrito en la teoría de la piezoeléctricidad, la

cual considera a estos coeficientes constantes, por lo que se puede definir el comportamiento no lineal como:

El comportamiento no lineal de las cerámicas piezoeléctricas se manifiesta como la variación, lineal o no, de los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos debido a la aplicación de alta señales de excitación, ya sean altos campos eléctricos aplicados como de elevados esfuerzos mecánicos.

El origen de la no linealidad está muy asociado a la microestructura del material, a la estructura de dominios ferroeléctricos y principalmente al movimiento irreversible de las paredes de dominio [2]. Es por ello que los resultados obtenidos en las caracterizaciones de la respuesta no lineal se encuentran muy ligados a estas causas y pueden aportar información sobre algunos aspectos microestructurales.

El estudio de las no linealidades en las cerámicas piezoeléctricas se remonta a 1950 con los estudios de W. P. Mason, sin embargo, hasta la fecha no existe un modelo sólido que explique el comportamiento de los coeficientes bajo la acción de altas señales de excitación. Por ello, en este trabajo se hace un aporte al estudio del comportamiento de los coeficientes elástico, piezoeléctrico y dieléctrico en función de las señales aplicadas y la temperatura. Además, se expone un modelo desarrollado que simula el comportamiento de estos coeficientes y, por otro lado, se relaciona el comportamiento no lineal con la contribución extrínseca a partir de la variación de los coeficientes con la temperatura.

2.5 Hipótesis sobre las relaciones entre mecanismos implicados y observaciones experimentales.

Las hipótesis, en la física experimental, son las que guían y determinan el proceso de desarrollo de la investigación. Su veracidad o falsedad depende del análisis crítico de los resultados experimentales obtenidos y de la posibilidad de reproducir dichos resultados. En este sentido se puede plantear que la veracidad de una hipótesis esta relacionada, en gran medida, con la confirmación mediante datos empíricos de que dicha hipótesis es cierta.

Es por esto que las hipótesis planteadas a continuación están avaladas, de forma implícita, por datos experimentales de trabajos realizados con anterioridad [6-8]; y por lo que nos hemos dado a la tarea de diseñar montajes experimentales que permitan, de forma explícita, verificar dichas hipótesis.

Como hipótesis fundamental se puede enunciar que:

- El aporte de los fenómenos extrínsecos a los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos a bajas temperaturas se minimiza y en el cero absoluto (0 K) debe ser nulo.

Esta primera hipótesis está fundamentada en estudios realizados en nuestro laboratorio [6-8] que demuestran que al bajar la temperatura disminuye en gran medida el valor de los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos, debido a la disminución del aporte del efecto extrínseco a las propiedades de la cerámica.

Como una segunda hipótesis se puede enunciar que:

- La no linealidad de los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos es debida a los fenómenos extrínsecos.

Como axioma que se desprende de esta segunda hipótesis se puede plantear que el aporte de los fenómenos intrínsecos a la no linealidad es nulo. Esta segunda hipótesis también está fundamentada en resultados de trabajos anteriores [6,7] que de forma explícita estudian la no linealidad dieléctrica [6] y la no linealidad en resonancia [7] debido a la aplicación de altas señales.

Como tercera hipótesis se puede enunciar que:

- El mayor aporte a los fenómenos extrínsecos a temperatura ambiente es debido al movimiento de las paredes de dominio.

Esta hipótesis esta fundamentada en estudios recientes [7,8] y basan en ella la explicación de algunos fenómenos observados en las cerámicas piezoeléctricas, como la anomalía en el comportamiento del coeficiente dieléctrico en las cerámicas PZT dopadas con iones Fe^{3+} [8]. Es de destacar que esta hipótesis es aceptada en la literatura y es cierta solo en aquellos materiales en que la temperatura de transición ferro-paraeléctrica es suficientemente elevada.

Como cuarta y última hipótesis se puede enunciar que:

- El aporte del efecto intrínseco a las propiedades del material no varía con la temperatura.

Esta última también esta basada en estudios teóricos y es la que permite conocer en todo momento el valor del aporte intrínseco a las propiedades del material [5].

En el transcurso de esta memoria se expondrán las ideas y los resultados experimentales que confirman, de forma explicita, estas hipótesis.

En conclusión, al variar la temperatura los efectos intrínsecos y extrínsecos se comportan de manera muy diferente, por lo que para el estudio por separado del aporte a los coeficientes de los diferentes fenómenos es necesario realizar medidas a muy bajas temperaturas, cercanas al cero absoluto, para minimizar el aporte del efecto extrínseco [10]. A esta temperatura prácticamente toda la respuesta es debida al aporte del fenómeno intrínseco [5,10]. Los estudios de la respuesta de las cerámicas piezoeléctricas en función de la temperatura están basados en el hecho de que la respuesta intrínseca no varía con la temperatura y que todo el aumento en la respuesta de la cerámica es debido al aporte del efecto extrínseco [5, 7, 10].

2.6 Referencias

- [1] X. B. Chen, C. H. Li, Y. Ding, Z. F. Zhang, H. M. Shen, J. S. Zhu, and Y. N. Wang. “Dielectric relaxation and internal friction related to the mobility of domain wall in PZT ferroelectrics”. *Phys. Stat. Sol.*, vol. **179**, 455 (2000).

- [2] B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe *Piezoelectric Ceramics*. London Academic (1971).
- [3] A. Albareda, R. Pérez, J.E. García, D.A. Ochoa. “Comportamientos intrínsecos y extrínsecos de piezocerámicas.” *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, vol. **47**, 2, 57 (2008).
- [4] Q. M. Zhang, W. Y. Pan, S. J. Jang, and L. E. Cross. “Domain wall excitations and their contribution to the weak signal response of doped lead zirconate titanate ceramics.” *J. Appl. Phys.*, vol. **64**, 6445 (1988).
- [5] Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim, and L. E. Cross, “Direct evaluation of domain wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate titanate ceramics” *J. Appl. Phys.* vol. **75**, 454 (1994).
- [6] J. E. García, “Comportamiento dieléctrico no lineal en cerámicas piezoeléctricas basadas en $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ ”. Tesis Doctoral. Univ. Politèc. de Catalunya (2003).
- [7] D. A. Ochoa, J. E. García, R. Pérez, and A. Albareda. “Influence of Extrinsic Contribution on the Macroscopic Properties of Hard and Soft Lead Zirconate Titanate Ceramics”. *TUFFC*, 02655 (2008).
- [8] J. E. García, V. Gomis, R. Pérez, A. Albareda, and J. A. Eiras, “Unexpected dielectric response in lead zirconate titanate ceramics: the role of ferroelectric domain wall pinning effects,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **91**, 042902 (2007).
- [9] X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross, and W. A. Schulze. “Dielectric and piezoelectric properties of modified lead titanate zirconate ceramics from 4.2 to 300K”. *J. Mater. Sci.*, vol. **18**, 968 (1983).
- [10] R. Herbiet, U. Robels, H. Dederichs, G. Arlt. “Domain wall and volume contribution to material properties of PZT ceramics”. *Ferroel.*, **98**,107 (1989).
- [11] M. H. Lente and J. A. Eiras. “90° domain reorientation and domain wall rearrangement in lead zirconate titanate ceramics characterized by transient current and hysteresis loop measurements.” *J. Appl. Phys.*, vol. **89**, 5093 (2001).

Capítulo 3

Comportamiento mecánico no lineal

En este capítulo se describe el comportamiento no lineal de las cerámicas piezoeléctricas bajo la influencia de altos esfuerzos mecánicos, aplicados a frecuencias cercanas a la frecuencia de resonancia lineal. Se muestra el sistema experimental para las medidas no lineales en resonancia, así como los algoritmos de medida utilizados. Se presentan las caracterizaciones realizadas y se presenta un modelo para describir la resonancia no lineal en barras.

3.1 Ejemplos experimentales del comportamiento mecánico no lineal

Una de las primeras observaciones experimentales debido a la no linealidad es la generación de armónicos o sobretonos en la respuesta del material [1]. Esto se manifiesta en un corrimiento en la frecuencia de resonancia en función de la corriente correspondiente a la rama mecánica. Esta corriente es proporcional al esfuerzo aplicado a la cerámica.

Aplicar una elevada corriente eléctrica a una piezocerámica a frecuencias muy cercanas a la frecuencia de resonancia, provoca que aparezcan en el interior del material grandes esfuerzos mecánicos y como consecuencia efectos no lineales. En adelante cuando se haga referencia a grandes esfuerzos mecánicos como estímulo aplicado al material se entenderá éste como el provocado por la corriente aplicada.

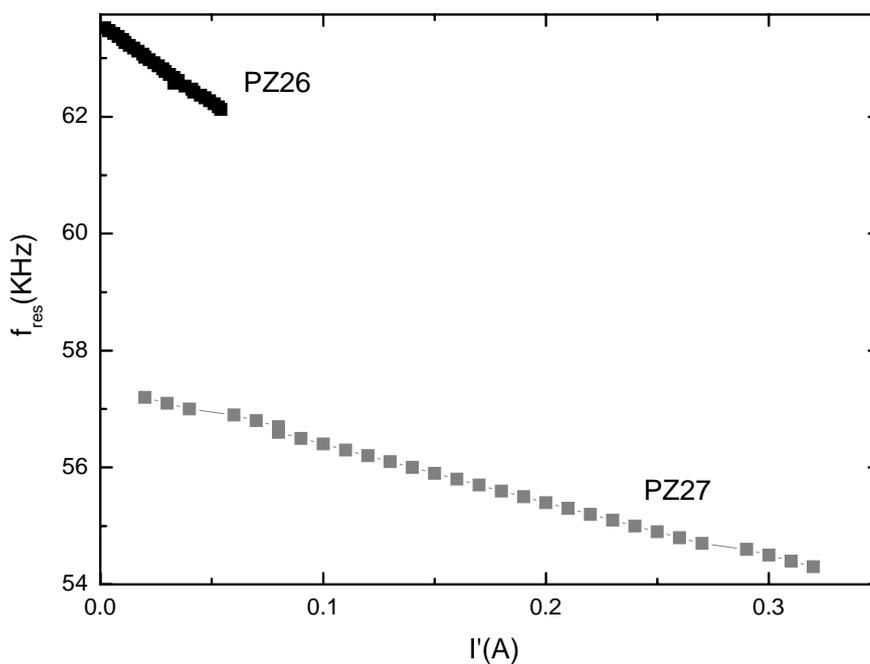


Fig. 3.1 Frecuencia de resonancia f_{res} en función de la corriente de la rama mecánica I_{mot} . La corriente I_{mot} es proporcional al esfuerzo mecánico aplicado.

La Figura 3.1 muestra un típico comportamiento no lineal evidenciado por un cambio en la frecuencia de resonancia. Es importante destacar que el comportamiento no lineal está asociado a la variación de la frecuencia de resonancia y no al comportamiento de dicha variación. En la figura se verifica que el comportamiento no lineal es más acentuado en el PZT tipo blando (Pz27) que en el PZT tipo duro (Pz26). Esta diferencia en el comportamiento de estas piezocerámicas es debido a que las dos presentan diferente dinámica de dominios debido al dopaje [2].

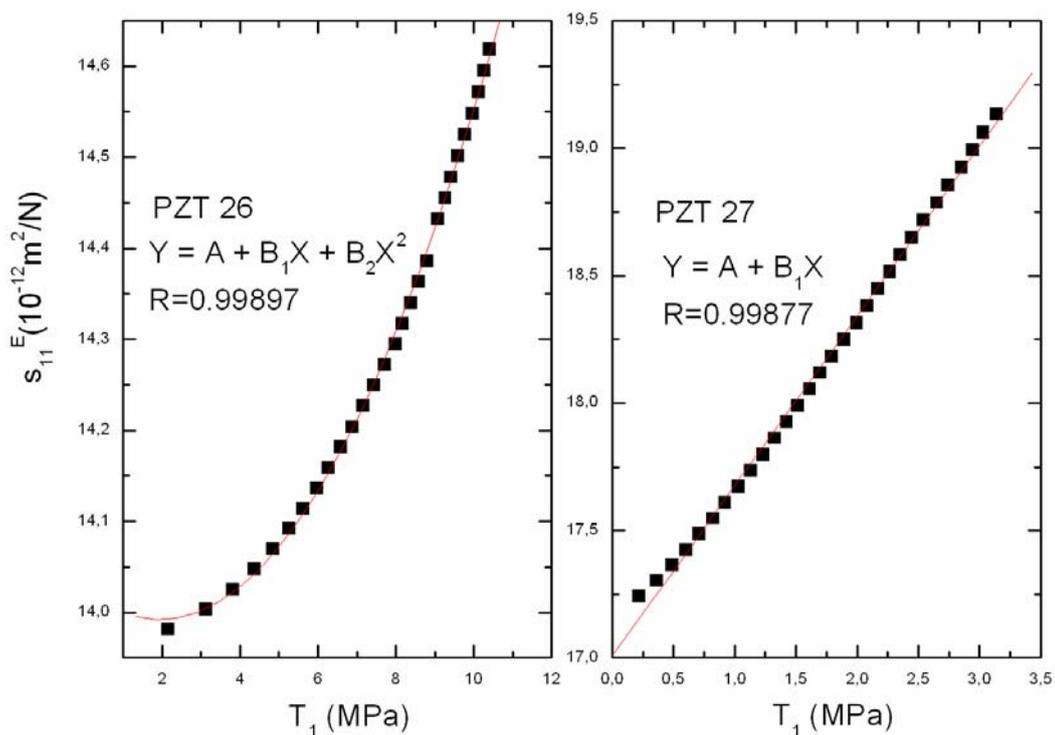


Fig. 3.2 Compliancia elástica a campo eléctrico constante en función del esfuerzo mecánico aplicado. La obtención de T_1 está detallada en el apartado 3.3.2.

En la Figura 3.2 se muestra la variación del coeficiente mecánico en función del esfuerzo para el PZT blando y el PZT duro. Se observa que existe una clara diferencia entre uno y otro comportamiento. Se verifica una variación lineal en el PZT blando mientras que en el PZT duro la complianza es una función cuadrática del esfuerzo mecánico aplicado. Este hecho está asociado, como se ha comentado antes, a las diferencias en la dinámica del movimiento de las paredes de dominio debido a la adición de diferentes dopantes a cada una de los materiales.

El esfuerzo mecánico que se aplica a las cerámicas, de entre 10 y 20 MPa, varía según la cerámica y la experiencia que se este realizando. Es importante señalar que esta tensión aplicada es del orden, aunque sensiblemente menor, de la máxima tensión que puede soportar la cerámica antes de romperse (*tensile strength*), cuyo valor es de aproximadamente 80 MPa.

Los elevados esfuerzos mecánicos aplicados provocan corrimientos en la frecuencia de resonancia que van desde un 2.5% en el caso de las cerámicas duras hasta valores por encima del 6% para cerámicas blandas, ambas del sistema PZT. Estas variaciones respecto a los valores lineales también se observan en los coeficientes mecánicos y piezoeléctricos. En la Tabla 3.1 se muestra la variación de la complianza elástica s_{11}^E y del coeficiente piezoeléctrico d_{31} para diferentes valores de tensión mecánica aplicada.

Cerámicas PZT	T_1 (MPa)	Δs_{11}^E (%)	Δd_{31} (%)
Pz27 (blando)	15	11	25
Pz26 (duro)	10	5	10

Tabla 3.1 Variación de los coeficientes mecánicos y piezoeléctricos para un esfuerzo mecánico aplicado.

En los valores de la tabla anterior se observa la fuerte diferencia entre las cerámicas blandas y duras de PZT. Las cerámicas de tipo blando, a pesar de estar sometida a valores de esfuerzo menores de la mitad que las duras, tienen aumentos porcentuales mayores del doble que éstas. También es necesario señalar que el aumento del coeficiente piezoeléctrico en el caso de los dos tipos de cerámica es bastante significativo, con valores de hasta el 25 % en el caso de las blandas.

Del análisis de la Figura 3.2 y los valores reportados en la Tabla 3.1 podemos intuir que las diferencias en la no linealidad de estos materiales es debido a que, dependiendo del dopaje, aparecerán diferentes mecanismos que dan lugar a la respuesta no lineal. Las grandes diferencias en el incremento de los coeficientes, así como en el distinto comportamiento de los coeficientes, permiten esa conclusión. Posteriormente se analizará la situación con mayor detalle.

Otra de las principales diferencias que se observa en la respuesta macroscópica entre los PZT duros y blandos es en el valor absoluto de las propiedades y el comportamiento de las pérdidas. En la Figura 3.3 se observa la diferencia entre los dos tipos de materiales en la dependencia de resistencia de la rama mecánica (que es proporcional a las pérdidas mecánicas) con la corriente (que es proporcional al esfuerzo mecánico aplicado).

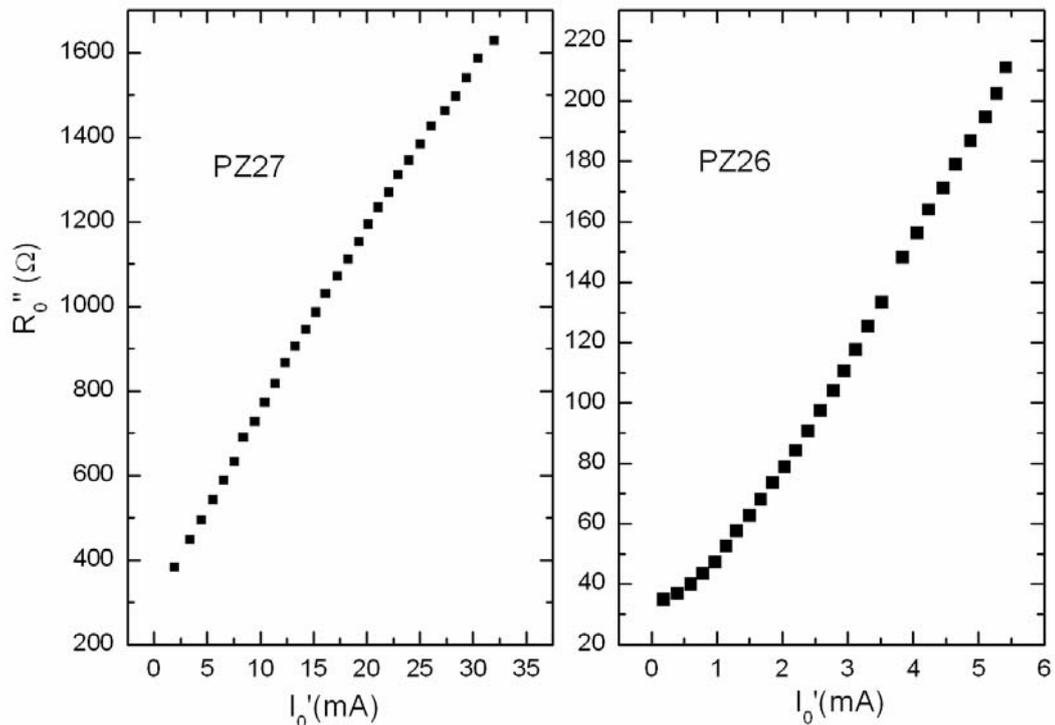


Fig. 3.3 Resistencia de la rama mecánica del circuito equivalente R_0 en función de la corriente I_0 . Las pérdidas mecánicas son proporcionales al valor de R_0 mientras que I_0 proporcional al esfuerzo mecánico aplicado.

Una de las características necesarias para la utilización de las cerámicas piezoeléctricas en aplicaciones de potencia es que presenten bajas pérdidas, tanto mecánicas como eléctricas. Por esta razón es que las cerámicas PZT de tipo duro, como el Pz26, son las que se usan en las aplicaciones de potencia, mientras que las de tipo blando, debido a sus altas pérdidas, no pueden usarse en este tipo de aplicaciones. En el Capítulo 4 se estudiarán las pérdidas en función de la temperatura y se mostrará la existencia de un mínimo en las pérdidas en el PZT duro a temperatura ambiente que las convierte en idóneas para aplicaciones de potencia.

3.2 Sistema experimental y método de medidas en resonancia

Al aplicar señales elevadas a frecuencias cercanas a la frecuencia de resonancia a baja señal se llega al fenómeno de resonancia no lineal en la cerámica. En el sistema experimental, la alta señal de excitación consiste en hacer pasar a través de la muestra una corriente eléctrica elevada, provocando que aparezcan en el material esfuerzos mecánicos elevados. Estos esfuerzos hacen que la cerámica comience a vibrar hasta, a cierta amplitud, alcanzar la resonancia. Es entonces cuando aparecen los fenómenos asociados a la no linealidad mecánica, como son: la disminución del factor de calidad y el desplazamiento de la frecuencia de resonancia hacia frecuencias más bajas.

Cuando la cerámica se encuentra en resonancia bajo la acción de elevados esfuerzos mecánicos se puede desprestigiar la aportación de los términos que incluyen al campo eléctrico ($E \approx 0$) en las ecuaciones constitutivas. Como se podrá observar más adelante esto es solo una primera aproximación y se usa para calcular los coeficientes mecánicos, piezoeléctricos y dieléctricos.

3.2.1 Método de medidas

Un aspecto importante en la caracterización no lineal con altos campos aplicados consiste en evitar el sobrecalentamiento de la muestra. Para conseguir esto lo más recomendable es excitar la cerámica con pulsos, lo cual es compatible con el uso de un osciloscopio y de un vibrómetro láser para realizar las medidas.

La solución adoptada en este trabajo es el uso de una señal de excitación a pulsos para evitar los efectos térmicos en la cerámica. Las medidas se realizan en la parte estable del pulso, tal y como se muestra en la Figura 3.4.

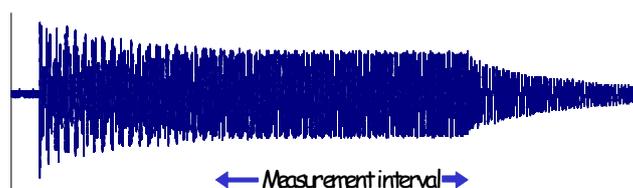


Fig. 3.4 Señal de excitación en resonancia.

Entre cada pulso de excitación se incorpora un tiempo de espera para garantizar que el régimen transitorio del pulso anterior finalice. El valor aceptado para que la cerámica llegue a la estabilidad es $N_1=3Q_m$, donde Q_m es el factor de calidad y N_1 el número de ciclos necesarios para llegar a la estabilidad, por lo que si se quiere medir N_2 ciclos, el pulso debe aplicarse con una cantidad de ciclos $N=N_1+N_2$.

Para cada ciclo se obtienen las señales necesarias para la caracterización del material, voltaje $V(t)$, corriente $I(t)$ y velocidad en el borde la cerámica $v(t)$, además de la frecuencia de trabajo. Después de la adquisición se implementa vía software el tratamiento de datos, se multiplican las señales obtenidas por funciones seno y coseno de la misma frecuencia que la señal de excitación y se integran en un tiempo igual a N_2T , eliminándose así el ruido de las señales y obteniéndose la diferencia de fases entre I_0 y V_0 . De esta forma es realizada solo la medida del armónico fundamental, similar a la que realiza un *lock-in* mediante detección sincrónica.

Si suponemos que la señal de excitación es $V_0 \cos(\omega t + \varphi_v)$, y que existen señales ruidosas a otras frecuencias, el promedio del producto de la señal con seno y coseno durante el tiempo de medición es:

$$\frac{1}{N_2T} \int_{t_1}^{t_1+N_2T} V_0 \cos(\omega t + \varphi_v) \cos(\omega t) dt = \frac{1}{2} V_0 \cos(\varphi_v) , \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{N_2T} \int_{t_1}^{t_1+N_2T} V_0 \cos(\omega t + \varphi_v) \sin(\omega t) dt = -\frac{1}{2} V_0 \sin(\varphi_v) . \quad (3.2)$$

El resultado de las integrales (3.1) y (3.2) es cero para todas las señales de ruido de frecuencias diferentes de la frecuencia ω del seno y el coseno. Los resultados a frecuencia ω son la parte real y la parte imaginaria del voltaje V . Si se realiza el mismo cálculo para la corriente I se obtiene a partir de $Z=V/I=R+jX$ la parte real R , e imaginaria X de la impedancia de la muestra. El comportamiento no lineal del material puede observarse en las dependencias de $R(I)$, $X(I)$ y $v(I)$. De estas dependencias y a partir de un tratamiento de datos, se pueden obtener los coeficientes mecánicos y piezoeléctricos.

Este proceso de la medida se puede realizar para un número pequeño de ciclos, repitiendo el proceso varias veces y haciendo un promedio en el osciloscopio. Sin embargo, esto implica excitar a la cerámica con varios pulsos. Para optimizar la medida y garantizar que no aparezcan efectos térmicos se usa un solo pulso con un número de ciclos mayor N_2 entre 100 y 500. Esto, además, garantiza una mayor estabilidad en la zona de medición.

3.2.2 Descripción del sistema experimental

El sistema experimental empleado permite la caracterización de cerámicas con diferentes características geométricas. Además es posible realizar tratamiento de datos en el momento de la medición, mediante el cual se logra realimentar al sistema con las variables necesarias para implementar diferentes algoritmos.

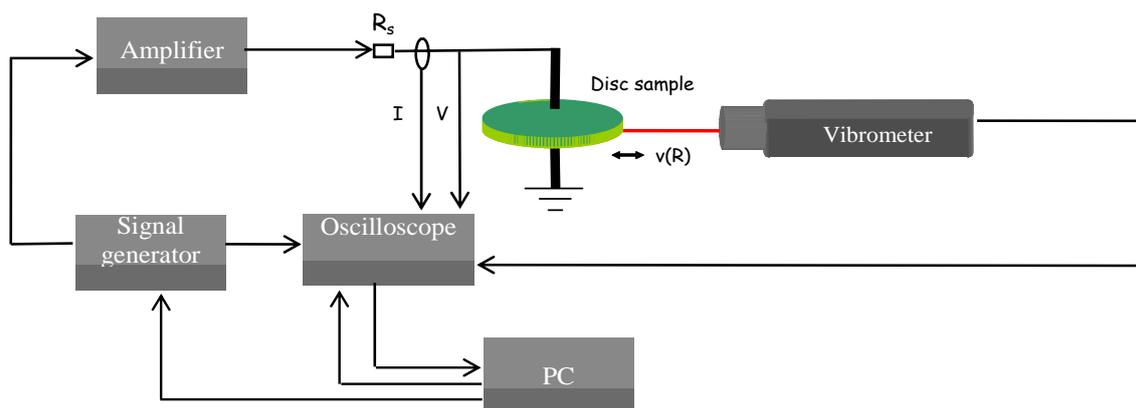


Fig. 3.5 Esquema del sistema experimental para la caracterización del comportamiento no lineal en resonancia.

En la Figura 3.5 se muestra un esquema del sistema experimental. El sistema consta de un generador de señales (HP 33120A de Agilent) mediante el cual se genera un tren de pulsos que más adelante es amplificado mediante un amplificador de corriente (NF 4025 de NF Electronic Instruments) con baja impedancia de salida (0.1Ω) y alta frecuencia (hasta 2MHz), del cual sale la alta señal que excita la muestra. Entre el amplificador y la muestra se coloca, siempre que sea necesario, una resistencia variable para evitar la histéresis (habitualmente en cerámicas de PZT tipo duro). Para medir la corriente se coloca lo más próximo posible a la muestra una sonda de corriente (CT-2 de Tektronix). Al sistema se le añade un vibrómetro laser (OFV3001/303 de Polytec) con el cual,

previamente enfocado y alineado, se mide la velocidad de desplazamiento en un punto conveniente de la muestra.

Las señales obtenidas son leídas en un osciloscopio digital de cuatro canales (LeCroy 6030 de LeCroy Corporation) sincronizado al generador de señales. En el canal uno del osciloscopio se lee la señal del voltaje en la cerámica $V(t)$; en el canal dos la señal generada por la sonda de corriente $I(t)$ y en el tercer canal se lee la señal de voltaje generada por el vibrómetro, que es proporcional a la velocidad $v(t)$ de la superficie de la muestra en el punto seleccionado.

Todo el sistema experimental esta conectado vía GPIB a un ordenador con el que se controla el sistema y se salvan los datos. En el ordenador, con la ayuda del programa VEE de Agilent, se implementan vía software los diferentes algoritmos de medición. El programa controla el generador de señales, el osciloscopio y el vibrómetro, sincronizando a éstos y optimizando sus configuraciones para realizar las medidas.

3.2.3 Algoritmos de medición

Los dos algoritmos de medición implementados tienen una base común encargada de inicializar el sistema, optimizarlo para cada medida y tratar las señales leídas en el osciloscopio. El módulo de inicialización envía la configuración inicial, la cual se recupera una vez finalizado el proceso de medida, garantizando protección al sistema experimental y a la muestra.

En el modulo de lectura se obtienen las señales medidas en los tres canales del osciloscopio. Además se realiza la auto-escala vertical del osciloscopio con el fin de obtener una señal con el máximo de información posible, pero sin exceder los límites del mismo (las medidas se realizan entre un 90 y 95 % de la escala del osciloscopio). En el módulo de tratamiento de datos, a partir de las medidas y usando el método descrito en 3.2.1 se obtienen $V(t)$, $I(t)$ y $v(t)$ y de estos valores, según el método descrito en el apartado 3.3, se obtienen I_{mot} , R_m y X_m . Por último se encuentra el módulo mediante el cual se vuelcan los datos a un fichero.

Barrido en amplitud a frecuencia constante

Este algoritmo consta de dos ciclos anidados; el exterior realiza el barrido en frecuencias y el interior el barrido en amplitudes. Para cada amplitud se ejecutan los módulos de lectura, tratamiento de datos y se guardan los datos.

El valor inicial de frecuencia ligeramente inferior al valor de la frecuencia de resonancia lineal, esto garantiza que para amplitudes pequeñas no exista resonancia en la cerámica y al comenzar el barrido en amplitud se garantiza que ésta alcance la resonancia. Una vez terminado el barrido en amplitud, el ciclo de frecuencias pasa a la siguiente frecuencia y se vuelve a realizar el barrido en amplitudes, así hasta terminar el barrido en frecuencias.

A modo de ejemplo, en la Figura 3.6 se muestra como a medida que aumenta la corriente aumentan la resistencia y la reactancia correspondientes a la rama mecánica.

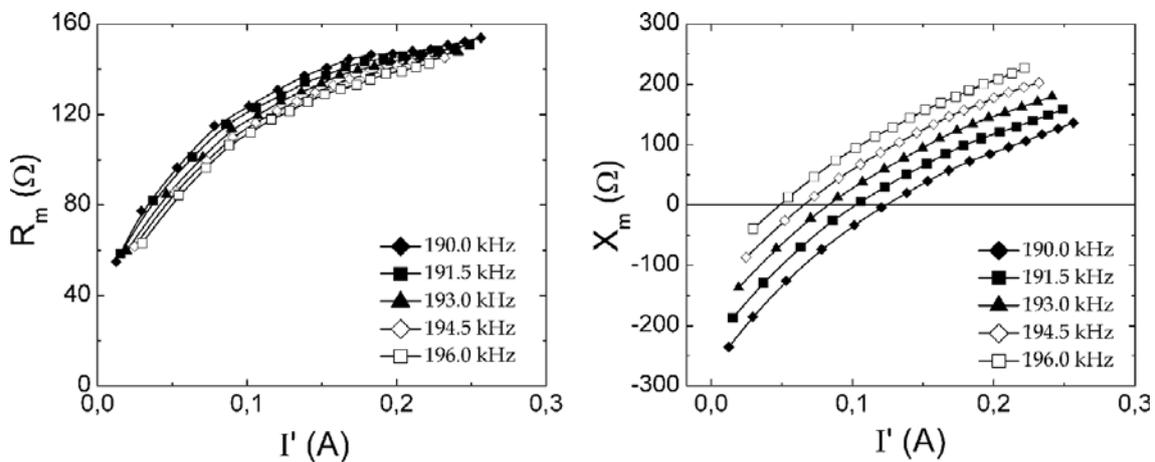


Fig. 3.6 Parte real e imaginaria de la impedancia en función de la corriente correspondiente a la rama mecánica. Medidas realizadas en resonancia.

Resonancia estricta

El método de medida de resonancia estricta tiene similitudes tanto con el método expuesto anteriormente (barrido en amplitud a frecuencia constante) como con el método clásico de medidas no lineales en resonancia (barrido a amplitud constante).

El método de barrido a amplitud constante consiste en fijar una amplitud de tensión V y hacer un barrido en frecuencias para encontrar la corriente máxima, que corresponderá con la frecuencia de resonancia. En resonancia estricta también se busca la amplitud de tensión que corresponde a la resonancia para la frecuencia prefijada. La mayor ventaja del método de resonancia estricta consiste en los pocos puntos de medición que son necesarios para realizar la caracterización de la cerámica. Esto evita el calentamiento de la muestra y la aparición de otros efectos relacionados con la variación de la temperatura.

El método de resonancia estricta consiste en realizar la medida lo más próximo posible a la resonancia para cada frecuencia y amplitud. Para tener una referencia válida, se parte de los valores correspondientes a la resonancia lineal. Para cada frecuencia se realiza un barrido en amplitud y se obtiene X_m . Si $X_m < 0$ se continua el barrido en amplitud, pero si $X_m > 0$ se finaliza el barrido en amplitud, se pasa a la siguiente frecuencia (menor que la frecuencia anterior) y se guardan los datos. Los datos guardados son la interpolación del último punto medido cuando $X_m > 0$ y del punto anterior. Si los saltos en frecuencia y amplitud se realizan lo suficientemente pequeños se garantiza que la cerámica siempre este cerca de la resonancia. En la Figura 3.7 se muestra como queda la representación de la medida una vez finalizada.

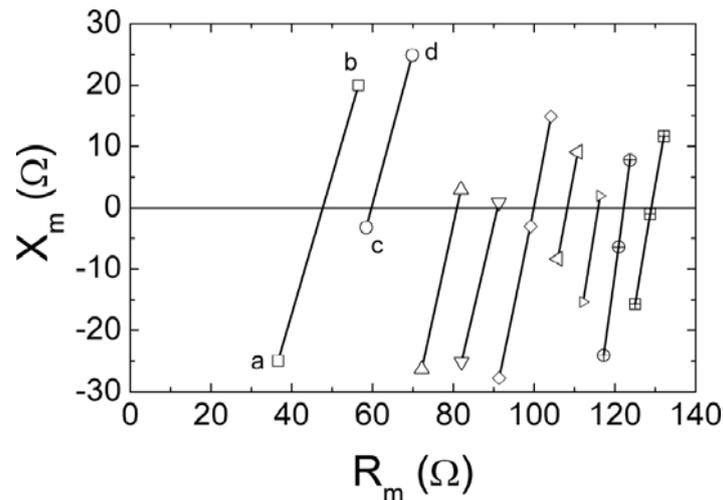


Fig. 3.7 Parte real de la impedancia en función de la parte imaginaria de la impedancia. Medidas realizadas en resonancia estricta.

La mayor ventaja de este algoritmo es que no se tiene que hacer hipótesis sobre la independencia del comportamiento no lineal con la frecuencia; además, la muestra se excita pocas veces, evitando el calentamiento y la aparición de fenómenos térmicos. Este algoritmo garantiza el mantenerse siempre en un entorno tan cercano como se quiera de la resonancia, permitiendo así realizar las aproximaciones necesarias en el modelo teórico.

3.3 Caracterización de la respuesta no lineal

Para realizar la caracterización de la respuesta no lineal es conveniente transformar las mediciones obtenidas a otras magnitudes más apropiadas. Debido a que la no linealidad está asociada a los parámetros mecánicos de la cerámica, es necesario cambiar las magnitudes R y X por sus magnitudes mecánicas correspondientes R_m y X_m , que corresponden a la resistencia y la reactancia del resonador si la contribución dieléctrica C^P fuese nula. La magnitud C^P es la capacidad planar, correspondiente a la contribución dieléctrica en el intervalo de frecuencias entre la resonancia radial y de grosor. Para determinar la capacidad C^P se ha de seguir el método que se expone en el capítulo 4, tanto para la determinación de la capacidad en barras como en discos. A partir de las ecuaciones 3.3 y 3.4 determinamos R_m y X_m :

$$R_m + jX_m = Z_m = \frac{1}{Y_m} \quad (3.3)$$

$$Y_m = Y - Y^P = \frac{1}{Z} - Y^P \quad (3.4)$$

siendo

$$Y^P = j\omega C^P \quad (3.5)$$

donde Y_m es la admitancia correspondiente a la rama mecánica del circuito equivalente y Y^P es la contribución dieléctrica a la admitancia total Y .

La corriente de la rama mecánica del circuito equivalente se determina según:

$$I_{mot} = I - 2\pi f C^T V \quad (3.6)$$

donde I es la corriente que pasa a través de la muestra, f es la frecuencia de la señal aplicada, C^T la capacidad medida linealmente a baja frecuencia y V la tensión en la muestra.

La corriente I' que es proporcional al esfuerzo mecánico T se determina según:

$$I' = I - 2\pi f C^P V \quad (3.7)$$

3.3.1 Barrido en amplitud a frecuencia constante.

Para determinar los coeficientes mecánicos y piezoeléctricos que aparecen en las ecuaciones constitutivas se ha de trabajar con las magnitudes obtenidas. Así, la tangente de pérdidas mecánicas ($\tan \delta_m$), el factor de calidad (Q_m) y la variación en la frecuencia de resonancia (Δf) debido a la no linealidad son determinadas a partir de las medidas de impedancia (Z), resistencia mecánica (R_m) y reactancia mecánica (X_m) según [3]:

$$\frac{\Delta R_m}{Z} = \Delta \tan \delta_m = \Delta \left(\frac{1}{Q_m} \right) \quad (3.8)$$

$$\frac{\Delta X_m}{Z} = -2 \left(\frac{\Delta f}{f_0} \right) \quad (3.9)$$

A partir del coeficiente elástico lineal c_{110}^P y el incremento de la reactancia mecánica (decremento de la frecuencia de resonancia) se obtiene el coeficiente elástico para alta señal c_{11}^P , asumiendo que el coeficiente de Poisson σ permanece constante.

$$\sqrt{\frac{c_{110}^P}{c_{11}^P}} = 1 + \frac{(X_m - X_{m0})/\omega}{dX_{m0}/d\omega} \quad (3.10)$$

Donde X_{m0} es la reactancia mecánica a baja señal, ω es la frecuencia de medición para el barrido en amplitudes y $dX_{m0}/d\omega$ es la variación lineal de la reactancia mecánica con la frecuencia.

A partir de las medidas de reactancia mecánica (X_m) en función de la frecuencia aplicada (ω) y de la reactancia mecánica correspondiente a pérdidas mecánicas despreciables (X_{m0}) se determina, por interpolación, una frecuencia equivalente para cada punto de medición que es la frecuencia que correspondería a los valores de R_m y X_m si la cerámica estuviese en resonancia [3].

$$\omega_{equiv} = \omega + \frac{(X_m - X_{m0})}{dX_{m0}/d\omega} \quad (3.11)$$

Para obtener los coeficientes en el caso de los discos, en resonancia radial, es necesario que estos cumplan con la condición geométrica $R \gg t$, donde R es el radio y t el espesor del disco.

Es posible definir la deformación S y el esfuerzo T como:

$$S = S_r + S_\theta = u' + \frac{u}{r} = \frac{1}{r} \frac{d(ur)}{dr} \quad (3.12)$$

$$T = T_r + T_\theta \quad (3.13)$$

Las deformaciones radial S_r y angular S_θ solo dependen del desplazamiento mecánico radial. Las relaciones constitutivas pueden escribirse como:

$$S = s_{11}^E(1 - \sigma)T + 2d_{31}E_3 \quad (3.14)$$

$$D_3 = d_{31}T + \varepsilon_{33}^T E_3 \quad (3.15)$$

donde $\sigma = -\frac{s_{12}^E}{s_{11}^E}$ es el coeficiente de Poisson.

Para obtener el valor medio $\langle X \rangle$ de cualquier magnitud en un corte superficial del disco es necesario resolver la integral:

$$\langle X \rangle = \frac{2}{R^2} \int_0^R Xrdr \quad (3.16)$$

de manera que el valor medio de la deformación puede calcularse a través de la medida, en el borde del disco, de la velocidad $v(R)$ de vibración radial:

$$\langle S \rangle = \frac{2u(R)}{R} = \frac{2v(R)}{R\omega} \quad (3.17)$$

A partir de los valores de la tensión V y la corriente I se pueden determinar el campo eléctrico E_3 , que está uniformemente distribuido en la cerámica, y el valor medio del desplazamiento eléctrico $\langle D_3 \rangle$ y $\langle D' \rangle$ que corresponde a la contribución mecánica:

$$\langle S \rangle = s_{11}^E(1 - \sigma)\langle T \rangle + 2d_{31}E_3 \quad (3.18)$$

$$\langle D_3 \rangle = d_{31}\langle T \rangle + \varepsilon_{33}^T E_3 \quad (3.19)$$

$$\langle D' \rangle = \langle D_3 \rangle - \varepsilon_{33}^T E_3 = d_{31}\langle T \rangle = \frac{I'}{j\omega A} \quad (3.20)$$

La expresión 3.20 muestra la relación que existe entre el esfuerzo medio $\langle T \rangle$ y la corriente I' .

De las ecuaciones:

$$\langle D_3 \rangle = e_{31}^P \langle S \rangle + \varepsilon_{33}^P E_3 \quad (3.21)$$

y

$$\langle T \rangle = c_{11}^E (1 + \sigma) \langle S \rangle - 2e_{31}^P E_3 \quad (3.22)$$

se obtienen los coeficientes:

$$e_{31}^P = \frac{d_{31}}{s_{11}^E (1 - \sigma)} \quad (3.23)$$

$$\varepsilon_{33}^P = \varepsilon_{33}^T - \frac{2d_{31}^2}{s_{11}^E (1 - \sigma)} \quad (3.24)$$

A partir de la expresión 3.20, la media del desplazamiento eléctrico de la rama mecánica será:

$$\langle D_m \rangle = \langle D_3 \rangle - \varepsilon_{33}^P E_3 = e_{31}^P \langle S \rangle = \frac{I_m}{j\omega A} \quad (3.25)$$

donde A es el área de la muestra.

Una descripción mas detallada de la obtención de los coeficientes (3.23) y (3.24), así como del desarrollo de las ecuaciones (3.12-3.25) puede encontrarse en [3].

3.3.2 Resonancia estricta.

Las medidas de resonancia no lineal se realizan mediante el método de resonancia estricta [3] por el cual obtenemos, mediante interpolación, los valores de velocidad, corriente y voltaje correspondientes a la resonancia para la señal aplicada. En resonancia estricta las muestras deben ser preferentemente en forma de barras, para facilitar el cálculo de los coeficientes.

A partir de las definiciones de la corriente de desplazamiento, de la deformación y la impedancia calculada para una barra cerámica en [4] se determina la corriente de desplazamiento de la rama mecánica según:

$$D_3 = I_{mot} / j2\pi fA \quad (3.26)$$

La deformación se obtiene a partir de la velocidad v , medida en el borde de la cerámica, según la expresión:

$$S_1 = v / \pi fl \quad (3.27)$$

donde l es la longitud de la muestra.

La complianza se determina a partir de la impedancia y de la condición de resonancia ($Z \rightarrow 0$) [4]:

$$s_{11}^E = \frac{1}{4\rho l^2 f} \quad (3.28)$$

donde ρ es la densidad de la muestra.

Al estar en la aproximación de resonancia estricta, se pueden despreciar los términos de las ecuaciones constitutivas (2.31 y 2.32) en los que aparece el campo eléctrico, por lo que puede determinarse el esfuerzo a partir de:

$$T_1 = S_1 / s_{11} \quad (3.29)$$

y el coeficiente piezoeléctrico d_{31} a partir de:

$$d_{31} = D_3 / T_1 \quad (3.30)$$

En la Figura 3.8 se muestran los resultados obtenidos a partir de los dos métodos expuestos anteriormente (barrido en amplitud a frecuencia constante y resonancia estricta). En el PZT duro prácticamente no existen diferencias entre los dos métodos, en cambio en el PZT blando se observan ligeras diferencias. Es importante notar que utilizando el método de resonancia estricta se obtiene una mayor linealidad en el comportamiento de la variación de la frecuencia de resonancia con la corriente.

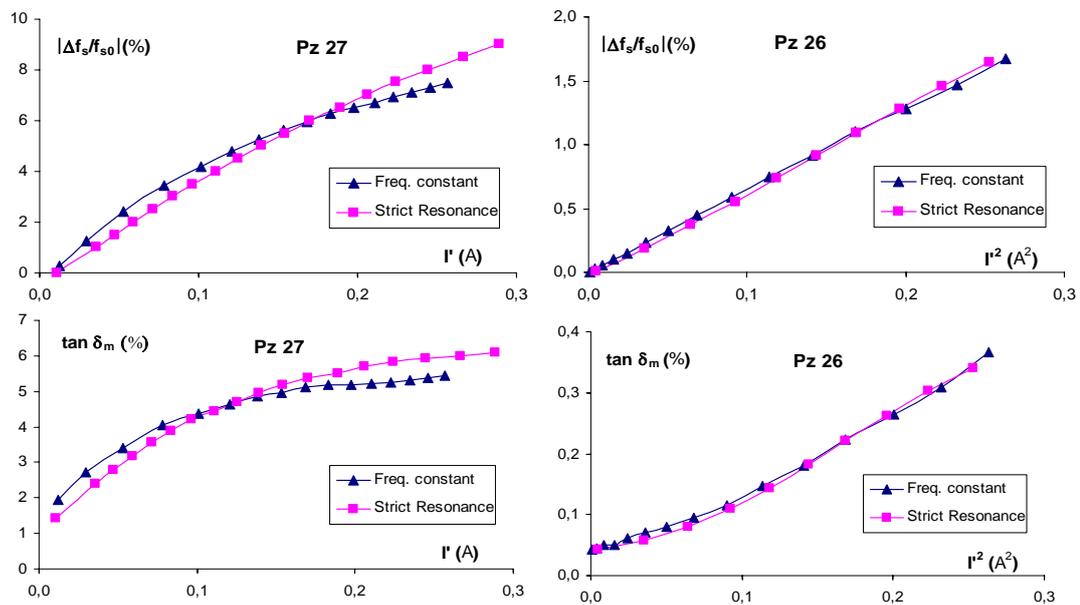


Fig. 3.8 Variación de la frecuencia de resonancia (arriba) y tangente de pérdidas mecánicas (abajo) en función de la corriente correspondiente a la rama mecánica, en un PZT blando (Pz27) y un PZT duro (Pz26).

3.4 No linealidad mecánica en resonancia

Los dispositivos de potencia basados en materiales piezoeléctricos son operados con altas señales de excitación. El comportamiento de las cerámicas piezoeléctricas bajo el estímulo de altas señales no es posible describirlo mediante las ecuaciones constitutivas de la piezoeléctricidad, pues éstas solo describen el comportamiento lineal de los materiales piezoeléctricos. Por esta razón es que se hace necesario el estudio del comportamiento no lineal de las cerámicas piezoeléctricas.

3.4.1 Ecuaciones constitutivas

Para intentar describir el comportamiento no lineal, eliminamos el término del efecto piroeléctrico y el magnético de las ecuaciones constitutivas descritas en el Capítulo 2 y adicionamos un orden más al desarrollo del diferencial total, de manera que se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$ds_{ij} = \left(\frac{\partial s_{ij}}{\partial T_j} \right)_E dT_j + \left(\frac{\partial s_i}{\partial E_m} \right)_{T_i, T} dE_m + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 s_{ij}}{\partial T_j^2} \right)_{E, E} dT_j^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 s_i}{\partial E_m^2} \right)_{T_i, T} dE_m^2 + \left(\frac{\partial^2 s_i}{\partial E_m \partial T_j} \right)_{T_i, E} dE_m dT_j \quad (3.31)$$

$$dD_m = \left(\frac{\partial D_m}{\partial T_j} \right)_E dT_j + \left(\frac{\partial D_m}{\partial E_m} \right)_{T_i, T} dE_m + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 D_m}{\partial T_j^2} \right)_{E, E} dT_j^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 D_m}{\partial E_m^2} \right)_{T_i, T} dE_m^2 + \left(\frac{\partial^2 D_m}{\partial E_m \partial T_j} \right)_{T_i, E} dE_m dT_j \quad (3.32)$$

Definiendo los coeficientes de la misma forma que para las ecuaciones constitutivas lineales pero añadiendo los términos de la no linealidad se obtiene:

$$S_i = s_{ij}^E T_j (1 + \mu_s T_j) + d_m^T E_m (1 + \mu_d T_j) \quad (3.33)$$

$$D_m = d_{mi}^T T_i (1 + \mu_d T_j) + \varepsilon_{mk}^T E_k (1 + \mu_\varepsilon T_i) \quad (3.34)$$

Como se puede observar, se han despreciado los términos dependientes del cuadrado del campo eléctrico en 3.31 y 3.32. Esta aproximación es válida siempre que se trabaje a frecuencias próximas a la resonancia.

Las ecuaciones (3.33) y (3.34) pueden reescribirse como las ecuaciones constitutivas de la piezoelectricidad cambiando los coeficientes lineales por unos coeficientes dependientes del esfuerzo mecánico aplicado:

$$S_i = s_{ij}^{*E} T_j + d_m^{*T} E_m \quad (3.35)$$

$$D_m = d_{mi}^{*T} T_i + \varepsilon_{mk}^{*T} E_k \quad (3.36)$$

donde:

$$s_{ij}^{*E} = s_{ij}^E (1 + \mu_s T_j) \quad (3.37)$$

$$d_m^{*T} = d_m^T (1 + \mu_d T_j) \quad (3.38)$$

$$\varepsilon_{mk}^{*T} = \varepsilon_{mk}^T (1 + \mu_\varepsilon T_i) \quad (3.39)$$

Como puede observarse, en los nuevos coeficientes aparece el término lineal sumando a un término no lineal, de manera que cuando el término no lineal es nulo se recuperan los coeficientes lineales de las ecuaciones constitutivas.

En el caso específico en el cual la alta señal corresponde a altos esfuerzos mecánicos, que aparecen bajo la acción de una señal aplicada a frecuencias cercanas a la frecuencia de resonancia lineal de la cerámica, la no linealidad se manifiesta en la dependencia de los coeficientes con el esfuerzo mecánico aplicado. Más adelante se muestra que la dependencia puede ser lineal o cuadrática, dependiendo del tipo de material.

3.4.2 Modelo de resonancia no lineal en barras

Con los métodos de medidas expuestos en 3.2 y 3.3 se puede obtener la variación de la impedancia eléctrica en función de la amplitud del movimiento, medida mediante la corriente correspondiente a la rama mecánica del circuito equivalente.

Estas medidas permiten mostrar la relación de dependencia del coeficiente elástico y de las pérdidas mecánicas con la amplitud del esfuerzo, que aunque no es una medida directa se determina fácilmente a partir de las magnitudes medidas. Para implementar un modelo se debe tener en cuenta también la dependencia del coeficiente piezoeléctrico con la amplitud del esfuerzo mecánico.

Para el estudio de la no linealidad de un resonador piezoeléctrico se plantean modelos de complejidad creciente, que se pueden ordenar de la siguiente manera:

1. Utilizando un circuito equivalente, se considera como se alteran los elementos del circuito en función de la amplitud. Mediante este simple modelo se puede explicar la aparición de la histéresis.
2. Se considera un sistema distribuido, con acoplo electromecánico, donde los coeficientes dependen de la amplitud media. Mediante este modelo se logra distinguir entre la no linealidad mecánica, piezoeléctrica y dieléctrica.
3. Se considera que los coeficientes dependen de la amplitud eficaz del esfuerzo en cada punto del resonador, pero que no evolucionan a lo largo del tiempo. La amplitud del esfuerzo se entiende que no es uniforme a lo largo del resonador. Este modelo permite interpretar el comportamiento de los sobretonos.
4. Se considera, por último, la variación de los coeficientes en el tiempo, lo cual permite explicar la generación de armónicos.

Los trabajos anteriores a este llegaron al segundo nivel de complejidad [5,6]. En esta memoria los trabajos realizados están limitados al tercer nivel de complejidad, donde la amplitud del esfuerzo no es uniforme a lo largo del resonador.

En el caso de un resonador con geometría de barra se puede modelar la dependencia de los coeficientes s_{11} , d_{31} , y ε_{33} con el esfuerzo T_{11} . Para esto se trabaja a frecuencias lo más próximas posible a la resonancia y así se evitan las dependencias de los coeficientes con el campo eléctrico E_{33} . Esto se logra con relativa facilidad haciendo las medidas por el método de resonancia estricta descrito en 3.3.2.

El modelo se introduce en un programa, desarrollado en MatLab, con el cual se realiza la simulación a partir de los datos y el modelo introducido. El análisis de éste se realiza mediante la comparación entre la simulación del programa y las medidas obtenidas experimentalmente.

La ecuación diferencial del movimiento para una barra sometida a un esfuerzo mecánico es [4]:

$$\frac{dT_1}{dx} = -\rho\omega^2 u(x) \quad (3.40)$$

$$\frac{du}{dx} = s_{11}T_1(x) + d_{31}E \quad (3.41)$$

Las condiciones de contorno para una barra con electrodos depositados en las caras de mayor área de la cerámica son [4]:

$$T_1(x=L) = 0 \quad \text{y} \quad u(0) = 0 \quad (3.42)$$

Se puede modelar el comportamiento de los coeficientes en función del esfuerzo aplicado a las cerámicas PZT blandas a partir de las ecuaciones 3.37, 3.38 y 3.39. En la ecuación 3.43 se han incluido las pérdidas mecánicas, tanto en la parte lineal como la no lineal de s_{11} .

$$s_{11} = s_{110} \left(1 - \frac{j}{Q} + \mu'_s T_1 + j\mu''_s T_1 \right) \quad (3.43)$$

$$d_{31} = d_{310} (1 + \mu_d T_1) \quad (3.44)$$

$$\epsilon_{33} = \epsilon_{330} (1 - \mu_\epsilon T_1) \quad (3.45)$$

donde el subíndice 0 en los coeficientes s_{11} , d_{31} , y ϵ_{33} representa el valor lineal (a baja señal) de los mismos; μ representa la parte no lineal del coeficiente correspondiente al subíndice empleado y Q es el factor de calidad mecánico lineal de la cerámica.

A continuación se muestra el resultado de la simulación de la respuesta no lineal mecánica de un PZT blando (Pz27 de Ferroperm S/A).

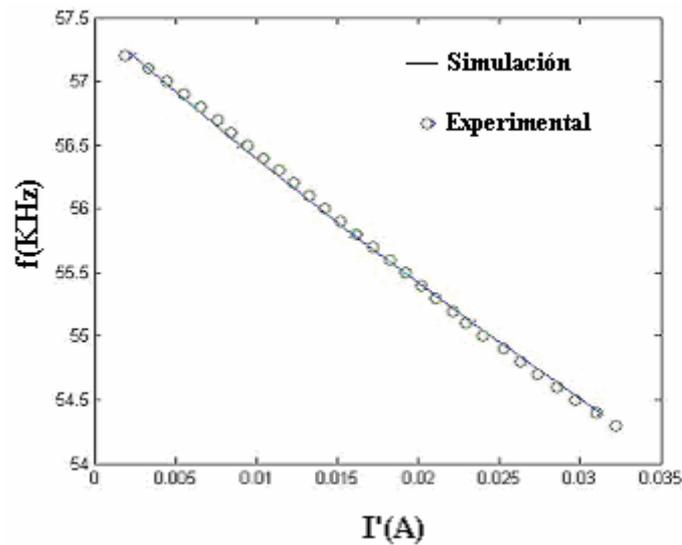


Fig. 3.9 Frecuencia de resonancia impuesta en función de la corriente de la rama mecánica, que es proporcional al esfuerzo T_1 aplicado a una muestra de PZT blando (Pz27).

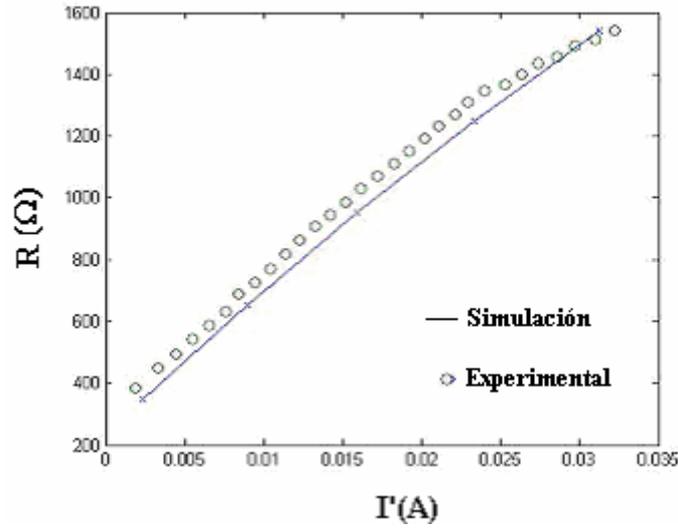


Fig. 3.10 Resistencia de la rama mecánica en función de la corriente de la rama mecánica, que es proporcional al esfuerzo T_1 aplicado a una muestra de PZT blando (Pz27).

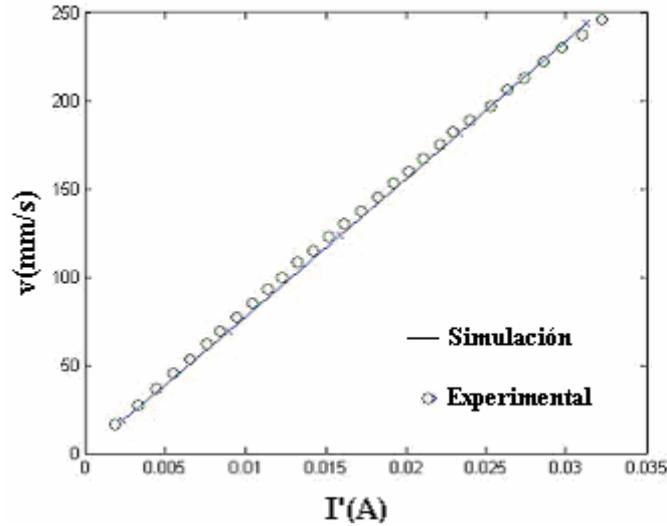


Fig. 3.11 Velocidad en el borde de la cerámica en función de la corriente de la rama mecánica, que es proporcional al esfuerzo T_1 aplicado a una muestra de PZT blando (Pz27).

Para modelar el comportamiento de los coeficientes en función del esfuerzo de las cerámicas PZT duras se asume un comportamiento cuadrático y se modifican las ecuaciones 3.37, 3.38 y 3.39 quedando:

$$s_{11} = s_{110} \left(1 - \frac{j}{Q} + \eta'_s T_1^2 + j \eta''_s T_1^2 \right) \quad (3.46)$$

$$d_{31} = d_{310} (1 + \eta_d T_1^2) \quad (3.47)$$

$$\varepsilon_{33} = \varepsilon_{330} (1 - \eta_\varepsilon T_1^2) \quad (3.48)$$

A continuación se muestran los gráficos con la comparación entre el modelo y las medidas experimentales para las cerámicas de PZT duras.

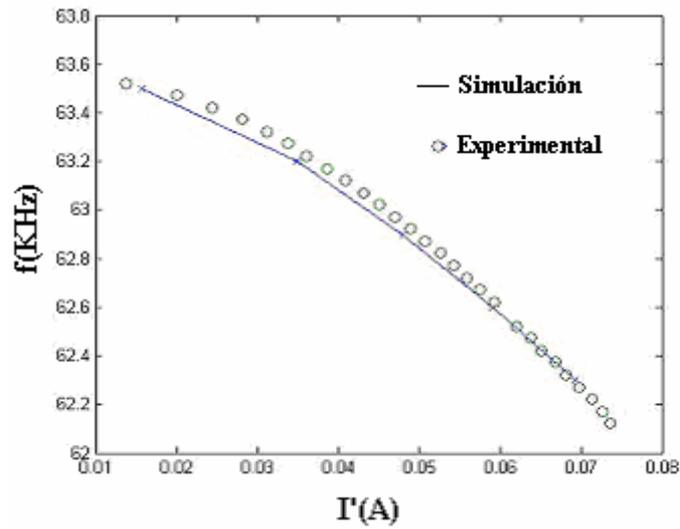


Fig.3.12 Frecuencia de resonancia impuesta en función de la corriente de la rama mecánica, que es proporcional al esfuerzo T_1 aplicado a una muestra de PZT duro (Pz26).

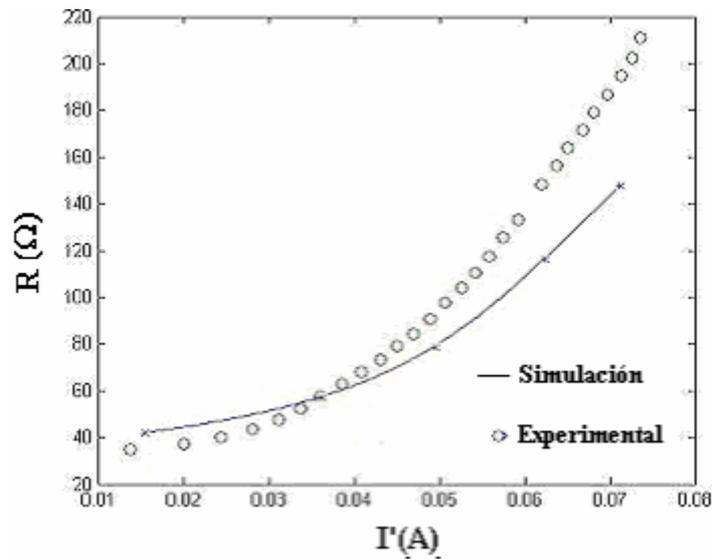


Fig.3.13 Resistencia de la rama mecánica en función de la corriente de la rama mecánica, que es proporcional al esfuerzo T_1 aplicado a una muestra de PZT duro (Pz26).

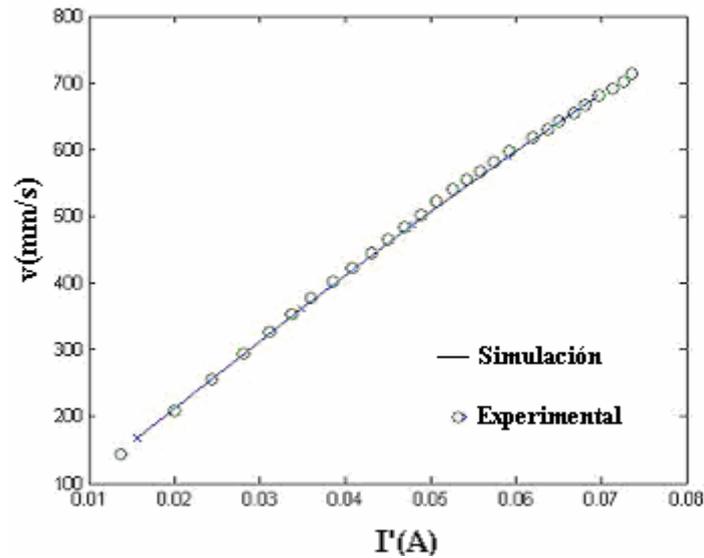


Fig.3.14 Velocidad en el borde de la cerámica en función de la corriente de la rama mecánica, que es proporcional al esfuerzo T_1 aplicado a una muestra de PZT duro (Pz26).

Las curvas obtenidas por simulación (líneas continuas) de las Figuras 3.9 – 3.14, se han representado a partir de los valores obtenidos según los modelos expuestos anteriormente. Los valores se muestran en la Tabla 3.2.

	μ'_s	μ''_s	μ_d	μ_ε	s_{110} ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$)	d_{310} ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$)	f_r (kHz)
Pz27	0.027	0.014	0.050	0.060	17.0	166	57.2
	η'_s	η''_s	η_d	η_ε			
Pz26	0.000196	-	0.0007	0.0001	12.48	117	63.5

Tabla 3.2. Valores de los coeficientes usados en la simulación y valores lineales para cerámicas comerciales basadas en PZT de tipo duro (Pz26) y blando (Pz27).

Como se puede observar la simulación se ajusta bien a las medidas experimentales para las cerámicas de PZT blandas. El comportamiento de estas cerámicas es relativamente sencillo de modelar ya que cumplen con Rayleigh y la dependencia de los coeficientes con el esfuerzo mecánico aplicado es lineal.

En cambio, en las cerámicas PZT duras la simulación no se ajusta a las medidas experimentales. Esto se debe a que se ha presupuesto un comportamiento cuadrático de los coeficientes con el esfuerzo mecánico aplicado al cual no se ajustan las cerámicas PZT duras. Durante este estudio se simularon varios comportamientos de estas cerámicas buscando el que mejor se ajustaba a las medidas experimentales, resultando imposible encontrar un modelo que describiera el comportamiento de las mismas y mostrando el carácter complejo del comportamiento de dichas cerámicas.

3.5 Resultados y discusión

La respuesta elástica y piezoeléctrica de las cerámicas piezoeléctricas de una misma familia depende fuertemente de la composición y además de las impurezas añadidas a la red. En lo siguiente, se presenta un estudio de la respuesta elástica de algunos materiales de la familia PZT así como de un compuesto de la familia KNN.

3.5.1 Materiales de la familia PZT

El comportamiento de las piezocerámicas de la familia PZT depende fuertemente de la proporción circonio-titanio (Zr-Ti) del compuesto y del tipo y cantidad de impurezas que se introduzcan como iones de sustitución en las posiciones A o B de la estructura perovskita.

Los resultados que aquí se presentan han sido obtenidos en muestras comerciales de tipo duro y blando, así como en muestras con relación Zr-Ti=53-47 (situadas en la frontera de fase morfotrópica) y relación Zr-ti=60-40 (muestras romboédricas), en ambos casos sin dopar y dopadas con iones de Nb^{5+} o bien de Fe^{3+} en sustitución de iones de Zr^{4+} o Ti^{4+} . Las muestras comerciales, Pz26 y Pz27, se obtuvieron de la empresa Ferroperm S/A (Dinamarca), mientras que los compuestos controlados se sinterizaron en el Laboratorio de Cerâmicas Ferroeléctricas de la Universidade Federal de São Carlos, Brasil.

La Figura 3.15 muestra la variación de los coeficientes mecánicos y piezoeléctricos en las muestras comerciales. Se observa claramente que incluso para menores valores del

estímulo aplicado la cerámica blanda presenta más variación en sus coeficientes, lo que la hace más no lineal, además de presentar un mayor valor lineal para ambos coeficientes.

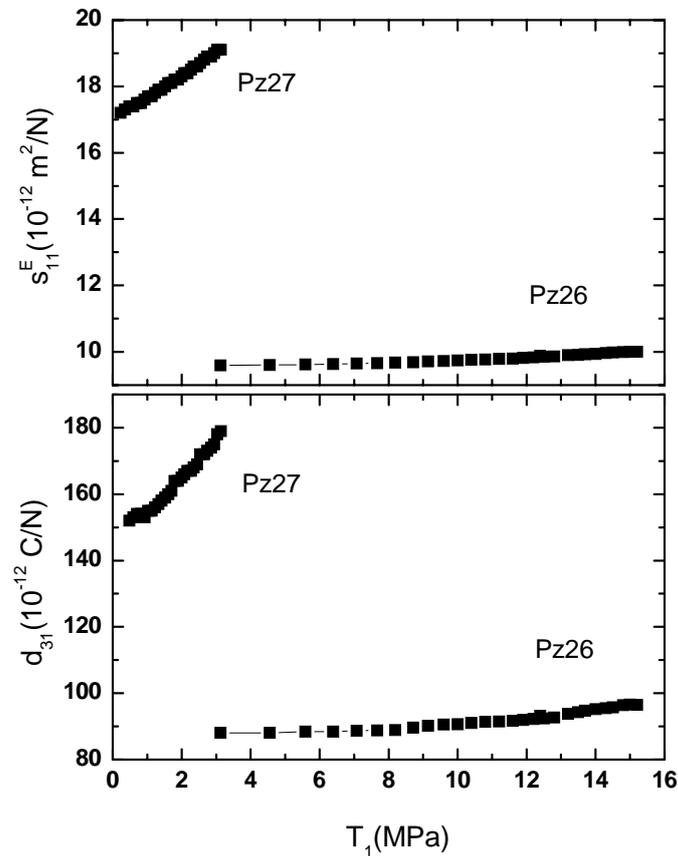


Fig. 3.15. Coeficiente mecánico s_{11} (a) y coeficiente piezoeléctrico d_{31} (b) en función del esfuerzo aplicado T_1 para una cerámica de tipo blando (Pz27) y una de tipo duro (Pz26). La obtención de T_1 esta detallada en el apartado 3.3.2.

Las Figuras 3.16 y 3.17 muestran la relación entre el coeficiente piezoeléctrico y la complianza usando el plano de representación d_{31} vs. $s_{11}(1-\sigma)$. Esta representación es necesaria debido a que el análisis se ha realizado en cerámicas con geometría cilíndrica y por tanto, se debe hacer la corrección del coeficiente de Poisson en el coeficiente mecánico.

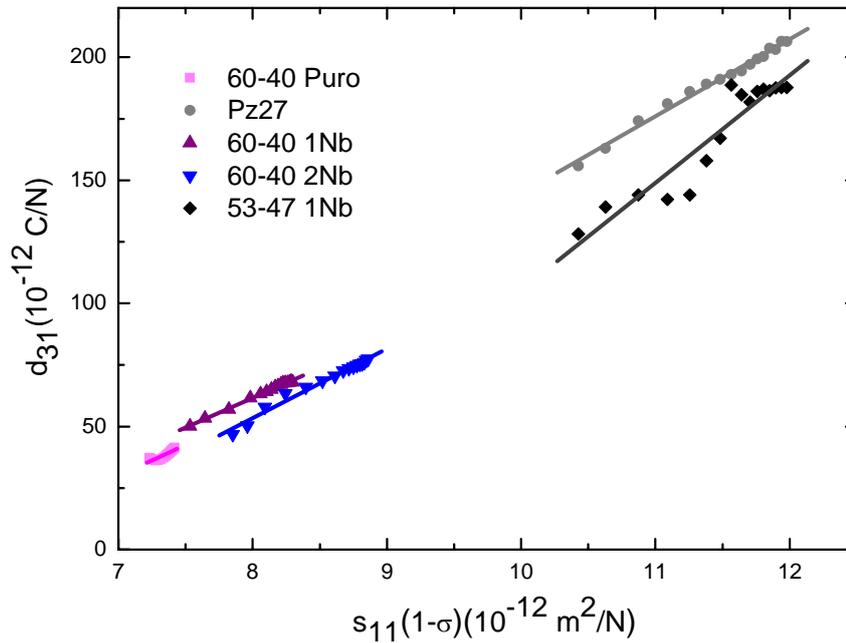


Fig. 3.16. Representación en el plano $d_{31}(s_{11}(1-\sigma))$ para diferentes PZT blandos en función del esfuerzo aplicado T_1 .

En la Figura 3.16 se observan las diferencias existentes en los coeficientes para PZT blandos, así como que la cerámica con una composición correspondiente a la MPB tiene propiedades muy similares a la cerámica comercial y las cerámicas en fase romboédrica presenta ligeras diferencias en función de la cantidad de Nb^{5+} añadido a la composición. Además, se observa que existe una notable diferencia entre el comportamiento de las cerámicas dopadas con Nb^{5+} y la cerámica pura.

Cuando el PZT se dopa con iones de Nb^{5+} , estos sustituyen al Zr^{4+} o el Ti^{4+} creando vacancias de plomo y a su vez disminuyendo las vacancias de oxígeno lo cual provoca por un lado una disminución local de las tensiones de la red y por otro una disminución en la creación de defectos complejos asociados a las vacancias de oxígeno [8,9]. Como consecuencia las paredes de dominio presentan una mayor movilidad dando lugar a un aumento del efecto extrínseco, lo que implica un aumento en el valor de los coeficientes y también un mayor comportamiento no lineal.

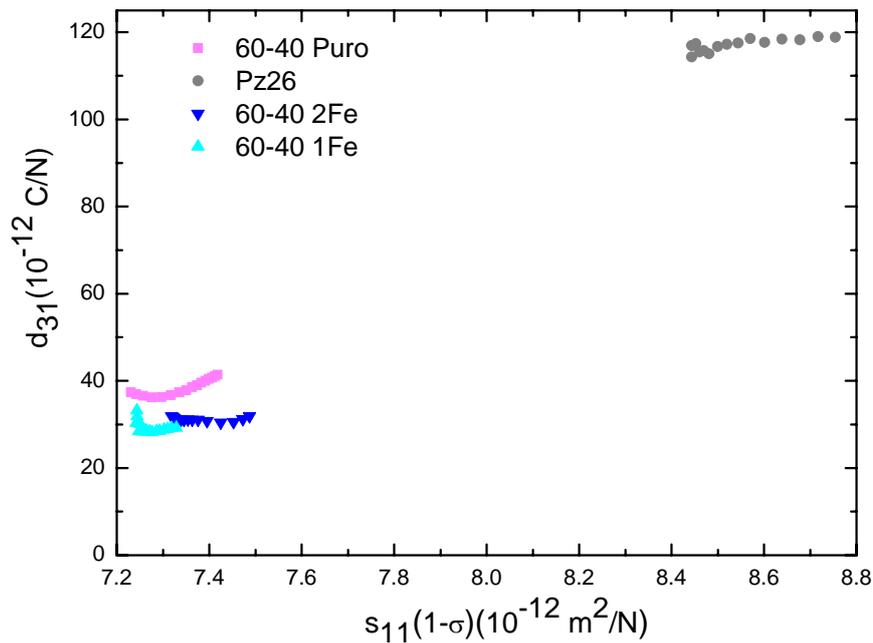


Fig. 3.17. Representación en el plano $d_{31}(s_{11}(1-\sigma))$ para diferentes PZT duros en función del esfuerzo aplicado T_1 .

En la Figura 3.17 se observa que el comportamiento de las cerámicas dopadas con Fe^{3+} es muy similar al comportamiento de la cerámica dura. Esto se debe a que en el proceso de sinterización del PZT sin dopar es inevitable la pérdida de plomo, lo que provoca la aparición de vacancias de oxígeno para conservar la electroneutralidad. Estas vacancias de oxígeno pueden formar defectos que actúan como centro de anclaje, razón por la cual el comportamiento del PZT puro es un típico comportamiento de PZT duro. Se observa también una gran diferencia entre el comportamiento de la cerámica comercial y el resto de las cerámicas, esto es muy probable que se deba al hecho de que la cerámica comercial está en la MPB, con lo cual se maximizan sus propiedades.

Al dopar las cerámicas con iones de Fe^{3+} se sustituye al Zr^{4+} o el Ti^{4+} creando vacancias de oxígeno y por tanto dando lugar a la formación de defectos complejos [9-11]. Este tipo de defecto actúa como centro de anclaje disminuyendo la movilidad de las paredes de dominio [7,9,10]. Como resultado se observa una disminución en el valor de los coeficientes y una menor respuesta no lineal.

Teniendo en cuenta que la no linealidad esta asociada a fenómenos extrínsecos y estos a su vez están asociados al movimiento de las paredes de dominio en el PZT [12,13], entonces el distinto comportamiento observado entre PZT duro y blando podría estar asociado a la existencia de diferentes dinámicas en el movimiento de las paredes de dominios en uno u otro tipo de PZT [2].

En la Tabla 3.3 se muestran los valores lineales de los coeficientes elástico (s_{110}^E), piezoeléctricos (d_{310} y $e_{310} = d_{310}/s_{110}$) y dieléctrico (ϵ_{330}^T). Se observa que los valores lineales de los coeficientes, al igual que la no linealidad, son mayores para las cerámicas dopadas con Nb^{5+} y se maximiza en la composición con MBP.

PZT (Zr/Ti)	s_{110}^E ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$)	ϵ_{330}^T	d_{310} (pC/N)	e_{310} (C/m²)
60/40 Pure	10.22	351	38	3.8
60/40 1% Fe	10.45	407	29	2.8
60/40 2% Fe	10.48	401	29	2.8
60/40 1% Nb	11.36	417	49	4.3
60/40 2% Nb	10.82	440	54	5.0
53/47 1% Nb	17.30	1244	136	7.9
Pz 26	13.80	1323	117	8.4
Pz 27	18.10	1645	163	9.0

Tabla 3.3. Valores experimentales de los coeficientes mecánicos (s_{110}^E), dieléctricos (ϵ_{330}^T) y piezoeléctricos (d_{310} y e_{310}) para el grupo de cerámicas estudiadas.

El comportamiento similar entre la respuesta lineal y no linealidad es debido a que los coeficientes lineales a temperatura ambiente presentan una fuerte contribución del

efecto extrínseco al igual que la respuesta no lineal. En el Capítulo 4 se estudiarán los coeficientes a temperaturas próximas al cero absoluto, donde la contribución a los coeficientes solo corresponde al efecto intrínseco y se mostrará en detalles la correlación entre efecto extrínseco y no linealidad.

3.5.2 Muestra de la familia KNN

En este apartado se analizarán los resultados de la medida de la respuesta mecánica no lineal en un compuesto de la familia KNN. La cerámica, de composición $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$, ha sido obtenida en el Departamento de Electrocerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). Piezocerámicas con composiciones similar a la anterior, son actualmente objeto de estudio de innumerables trabajos ya que parecen ser las más prometedoras como alternativa ecológica a las actuales cerámicas comerciales con plomo [14-17].

La Figura 3.18 muestra la variación de la compliancia y el coeficiente piezoeléctrico en función del esfuerzo mecánico medio aplicado a la muestra. Se observa una dependencia lineal entre la complianza elástica y el esfuerzo mecánico aplicado, al igual que para el coeficiente piezoeléctrico. Este comportamiento lineal de los coeficientes ha sido observado previamente en cerámicas PZT blandas y recientemente verificado por otros autores en cerámicas de la familia KNN [18].

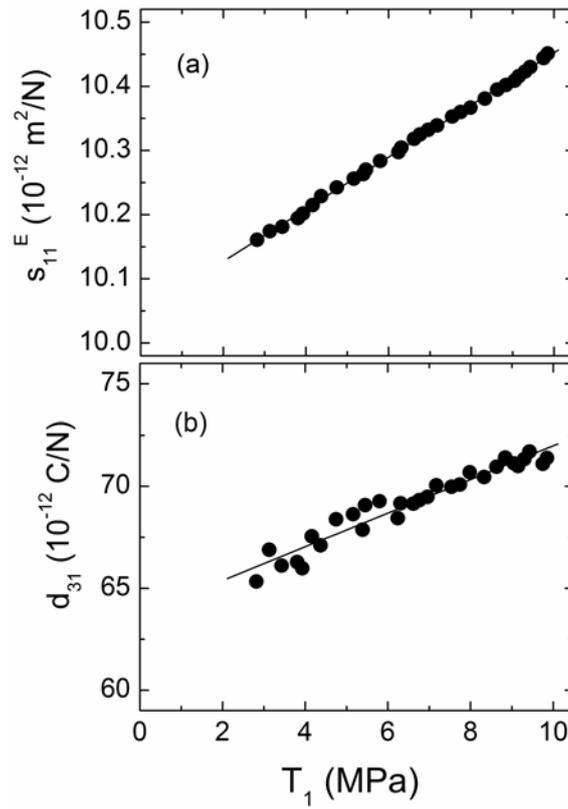


Fig. 3.18 Variación no lineal de la complianza s_{11}^E (a) y el coeficiente piezoeléctrico d_{31} (b) en función del esfuerzo mecánico medio T_1 aplicado en resonancia. Obtención de T_1 detallada en el apartado 3.3.2.

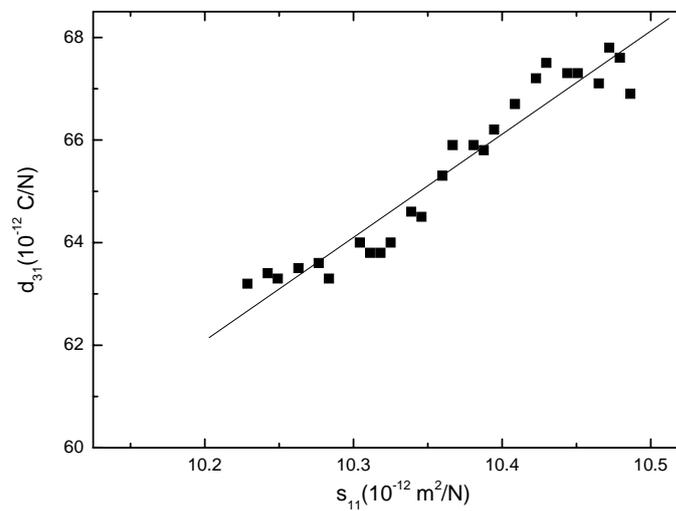


Fig. 3.19 Coeficiente piezoeléctrico en función de la complianza s_{11}^E variando el esfuerzo mecánico medio T_1 aplicado en resonancia.

En la Figura 3.19 se muestra la relación entre el coeficiente piezoeléctrico y la complianza con el esfuerzo mecánico como parámetro. De la pendiente se obtiene

$e_{NL}=(\Delta d/\Delta s)_{NL}=20 \text{ C/m}^2$. Este valor es aún inferior al valor de las cerámicas comerciales basadas en PZT donde $e_{NL}=(\Delta d/\Delta s)_{NL}=32.0 \text{ C/m}^2$ y del valor del PZT en composición en la MPB donde $e_{NL}=(\Delta d/\Delta s)_{NL}=31.3 \text{ C/m}^2$. Sobre este aspecto se debe continuar investigando en las cerámicas de la familia KNN con el fin de optimizar sus propiedades y maximizar sus propiedades piezoeléctricas. La introducción de impurezas en forma de iones de sustitución puede ser una de las modificaciones a investigar.

3.6 Referencias

- [1] A. Albareda, J. H. Kayombo, and J. A. Gorri. “Nonlinear direct and indirect third harmonic generation in piezoelectric resonators by the intermodulation method.” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. **72**, 2742 (2001).
- [2] J.E. Garcia, R. Perez, A. Albareda, J.A. Eiras. “Non-linear dielectric and piezoelectric response in undoped and Nb^{5+} or Fe^{3+} doped PZT ceramic system.” *J. Eur. Cer. Soc.*, vol. **27**, 4029 (2007).
- [3] A. Albareda, R. Pérez, J. A. Casals, J. E. Garcia, and D. A. Ochoa. “Optimization of elastic nonlinear behavior measurements of ceramic piezoelectric resonators with burst excitation.” *IEEE Tran. Ultrason. Ferr. Freq. Control* **54**, 2175 (2007).
- [4] *American National Standard on Piezoelectricity*. ANSI/IEEE Std. 176, USA (1987).
- [5] J. A. Casals, “Caracterización no lineal de composites piezoeléctricos de potencia para la emisión de ultrasonidos en el aire”. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya (2005).
- [6] R. Perez and A. Albareda. “Analysis of non linear effects in a piezoelectric resonator.” *J. Acoust. Soc. Amer.*, vol. **100**, 3561 (1996).

- [7] J. E. García, R. Pérez, D. A. Ochoa, A. Albareda, M. H. Lente, and J. A. Eiras. “Evaluation of domain wall motion in lead zirconate titanate ceramics by nonlinear response measurements.” *J. Appl. Phys.*, vol. **103**, 054108 (2008).
- [8] J.E. Garcia, V.Gomis, R. Pérez, A. Albareda, J.A. Eiras. “Unexpected dielectric response in lead zirconate titanate ceramics: The role of ferroelectric domain wall pinning effects” *App. Phys. Lett.*, vol. **91** 042902 (2007).
- [9] S. Takahashi. “Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics” *Ferroelectrics*, vol. **41**, 277 (1982).
- [10] W. L. Warren, G. E. Pike, K. Vanheusden, D. Dimos, B. A. Tuttle, and J. Robertson. “Defect-dipole alignment and tetragonal strain in ferroelectrics” *J. Appl. Phys.*, vol. **79**, 9250 (1996).
- [11] M. H. Lente and J. A. Eiras. “Domain reorientation anisotropy in ferroelectric polycrystals” *J. Appl. Phys.*, vol. **94**, 2112 (2002).
- [12] S. Li, W. Cao, and L. E. Cross. “The extrinsic nature of nonlinear behavior observed in lead zirconate titanate ferroelectric ceramic” *J. Appl. Phys.*, vol. **69**, 7219 (1991).
- [13] D. Damjanovic and M. Demartin. “Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics” *J. Phys. Cond. Matter*, vol. **9**, 4943 (1997).
- [14] F. Rubio-Marcos, P. Ochoa and J. F. Fernández. “Sintering and properties of lead-free (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ ceramics.” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. **27**, 4125 (2007).
- [15] E. K. Akdogan, K. Kerman, M. Abazari and A. Safari. “Origin of high piezoelectric activity in ferroelectric (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.84}Ta_{0.1}Sb_{0.06})O₃ ceramics.” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **92**, 112908 (2008).

- [16] M. Demartin, D. Damjanovic, and N. Setter. "Lead free piezoelectric materials" *J. Electroceram.*, vol. **13**, 385 (2004).
- [17] T. Takenaka and H. Nagata. "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. **25**, 2693 (2005)
- [18] H. Birol, D. Damjanovic and N. Setter. "Preparation and characterization of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics" *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. **26**, 861 (2006).

Capítulo 4

Dependencia con la temperatura de los coeficientes dieléctricos, piezoeléctricos y mecánicos

En este capítulo se estudia la contribución del efecto extrínseco a las propiedades macroscópicas de las cerámicas piezoeléctricas en función de la temperatura. Se verifica y estudia un comportamiento anómalo de las propiedades macroscópicas del PZT duro alrededor de la temperatura ambiente y se propone un modelo preliminar para explicar dicho comportamiento. Se estudia la variación de las propiedades en función de la temperatura en un compuesto de la familia KNN.

4.1 Sistema experimental

Las medidas para evaluar el aporte del efecto extrínseco al valor de los coeficientes elásticos, piezoeléctricos y dieléctricos; así como de las pérdidas dieléctricas y mecánicas, se realiza en un sistema experimental que permite hacer barridos en temperatura desde 15 K hasta 400 K.

El sistema consta de un compresor de helio (Cryogenics 8200) y un refrigerador (Model 22 Refrigerator), que junto a una bomba de vacío (Drytel Micro CFV100D Alcatel) forman el sistema enfriamiento de lazo cerrado que permite bajar hasta los 15 K. El sistema consta además de un controlador de temperatura (LakeShore 33 Temperature Controller) mediante el cual se puede realizar el barrido en temperatura de forma controlada. Las medidas, tanto en resonancia como a baja frecuencia, se realizaron con un analizador de impedancias (Agilent 4294A).

Todo el sistema está conectado por GPIB a un ordenador, encargado de llevar a cabo el proceso de automatización de la medida y salvar los datos para cada temperatura. En la Figura 4.1 se muestra un diagrama en bloques del sistema experimental.

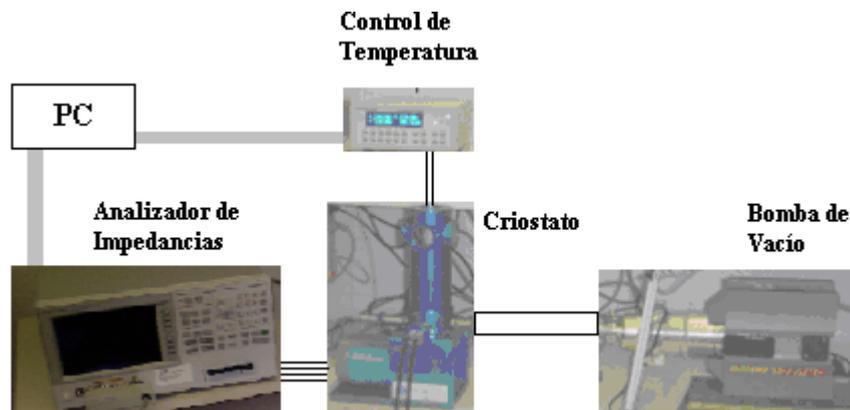


Fig. 4.1 Sistema experimental para la medida de los coeficientes en función de la temperatura.

Uno de los puntos más críticos en las medidas de resonancia es la estabilización de la temperatura en la cerámica. En estas medidas los contactos son pequeños pines que tocan a la cerámica por el centro y están aislados del dedo frío y del resto del montaje experimental, disminuyendo la introducción de ruido en la medida. Por lo cual los

cambios de temperatura, producidos por radiación, ocurren lentamente. Para garantizar una buena estabilidad térmica en la muestra, una vez que se ha estabilizado la lectura en el control de temperatura (entre 2-10 min), se deja al sistema 30 minutos estabilizando la temperatura.

Este tiempo fue determinado mediante la medida de la frecuencia de resonancia en una muestra de PZT comercial. En la Figura 4.2 se observa la frecuencia de resonancia de la muestra en función del tiempo de espera. Es fácil de verificar que a partir de los 30 minutos la frecuencia de resonancia se mantiene constante lo que garantiza una temperatura estable en la cerámica, igual a la temperatura medida por el controlador.

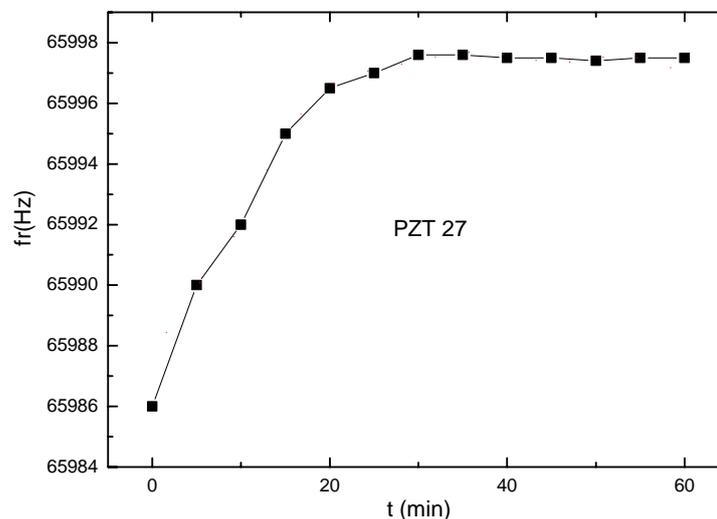


Fig. 4.2 Variación de la frecuencia de resonancia en el tiempo. Curva de calibración del sistema.

Para cada temperatura se miden las frecuencias de resonancia y antiresonancia del modo fundamental de vibración y del primer sobretono, así como los parámetros obtenidos de la simulación del circuito equivalente para el modo fundamental. Las capacidades son medidas a bajas frecuencias (C^T), altas frecuencias (C^S) y frecuencia intermedia (C^P), a la cual se anula la admitancia mecánica. Además, se miden los valores de las partes real e imaginaria de la admitancia a 1kHz, a partir de los cuales se determina el valor de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad.

4.2 Obtención de los coeficientes mecánicos, piezoeléctricos y dieléctricos

Para obtener los coeficientes sin realizar las aproximaciones de circuito equivalente se parte de las soluciones exactas de admitancia para cada geometría, escogiendo las formas adecuadas de las ecuaciones constitutivas en función de las condiciones de contorno y la geometría de la muestra que se estudiará.

4.2.1 Obtención de los coeficientes en barras

En este apartado se expone como obtener los coeficientes a través de la solución para las frecuencias de resonancia y antiresonancia en la admitancia. Específicamente el análisis está centrado en el modo longitudinal de vibración de una barra con los electrodos en la parte de mayor superficie de la misma, como se muestra en la Figura 4.3.

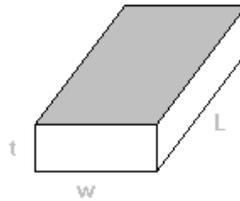


Fig. 4.3 Barra de longitud L , ancho w y espesor t , con electrodos depositados en la superficie dibujada en gris.

Para evitar la superposición de los diferentes modos de vibración longitudinal en resonancia es necesario que las barras cumplan las siguientes condiciones en su geometría: $L > 3w$ y $L > 3t$ [1]. Las dimensiones de las muestras usadas en este trabajo están expuestas en la Tabla 4.1.

Muestra	w (mm)	L (mm)	t (mm)
Pz26	5.0	25.0	2.0
Pz27	7.0	24.0	2.0
PZT60/40 1% Fe	5.2	18.8	2.1
PZT60/40 1% Nb	5.1	17.0	2.0
PZT60/40 Puro	5.3	21.9	2.1
KNL-NTS	2.1	15.3	1.06

Tabla 4.1 Medidas geométricas de las muestras utilizadas en forma de barra.

La expresión de la admitancia para una barra que cumpla las condiciones geométricas impuestas en el párrafo anterior es:

$$Y = i\omega \frac{Lw}{t} \epsilon_{33}^T \left[k_{31}^2 \frac{\tan(\gamma\alpha^E)}{\gamma\alpha^E} + 1 - k_{31}^2 \right], \quad (4.1)$$

donde L , w y t son la longitud, el ancho y el espesor de la muestra, respectivamente; ϵ_{33}^T es la permitividad a esfuerzo constante, k_{31} el coeficiente de acoplo, y ω es la frecuencia angular (la obtención detallada de la expresión se puede encontrar en [1]). El término γ es proporcional a la frecuencia y se escribe como:

$$\gamma = \frac{\omega L}{2}, \quad (4.2)$$

mientras que la lentitud α^E es igual a :

$$\alpha^E = \sqrt{\rho s_{11}^E}, \quad (4.3)$$

donde ρ es la densidad de la cerámica y s_{11}^E es la compliancia a campo constante.

De la condición de resonancia ($Y \rightarrow \infty$) aplicada a la ecuación 4.1 en el modo fundamental de vibración, se cumple que $\gamma_r \alpha^E = \pi/2$ de donde se determina la compliancia elástica:

$$s_{11}^E = \frac{1}{4\rho l^2 f_r^2}, \quad (4.4)$$

donde f_r es la frecuencia de resonancia.

De la condición de antiresonancia, donde la admitancia se anula ($Y \rightarrow 0$), aplicada a la ecuación 4.1, se determina el coeficiente de acoplo:

$$\frac{1}{k_{31}^2} = 1 - \frac{\tan(\gamma_a \alpha^E)}{\gamma_a \alpha^E}, \quad (4.5)$$

donde

$$\gamma_a \alpha^E = \frac{\pi f_a}{2 f_r}. \quad (4.6)$$

La capacidad C^P , medida a una frecuencia igual al doble que la de resonancia, permite determinar la permitividad ϵ_{33}^T :

$$\epsilon_{33}^T = \frac{t}{wl} \frac{1}{1 - k_{31}^2} C^P. \quad (4.7)$$

Por último, el coeficiente piezoeléctrico d_{31} se obtiene directamente de la expresión:

$$d_{31}^2 = k_{31}^2 \epsilon_{33}^T s_{11}^E. \quad (4.8)$$

4.2.2 Obtención de los coeficientes en discos

Para evitar la superposición de los diferentes modos de vibración en un disco, éstos deberán cumplir la condición geométrica $d > 5t$, donde d es el diámetro de la muestra y t su espesor. Las dimensiones de las muestras usadas en este trabajo están expuestas en la Tabla 4.2.

Cerámica	d/2 (mm)	t (mm)
Pz27	5.03	1.00
Pz26	10.10	1.03
PZT60/40 1% Fe	8,65	0,90
PZT60/40 1% Nb	8,70	0,82
PZT60/40 Puro	8,65	0,81
PZT53/47 1% Nb	8,80	0,76
KNL-NTS	5.09	1.01

Tabla 4.2 Medidas geométricas de las muestras utilizadas en forma de discos.

La solución exacta de la admitancia para un disco en resonancia radial es:

$$Y = \frac{-i\omega\varepsilon_{33}^P\pi a^2}{t} \frac{2(k^P)^2}{1-\sigma^P - J_1^C} - \frac{-i\omega\varepsilon_{33}^P\pi a^2}{t}; \quad (4.9)$$

donde a y t son el radio y el espesor de la cerámica, respectivamente; ε_{33}^P es la permitividad planar, k^P el coeficiente de acoplo planar radial, ω es la frecuencia angular, σ^P es el coeficiente de Poisson planar y J_1^C es la función de Bessel cilíndrica de primera especie y orden 1 [1].

En la ecuación 4.9, al primer término le llamaremos admitancia mecánica Y_{Mot} , y al segundo término admitancia eléctrica Y_{Elec} .

La condición de resonancia ($Y \rightarrow \infty$) esta dada por la ecuación trascendente

$$J_1^C(z) = 1 - \sigma^P, \quad (4.10)$$

donde

$$z_n = \frac{\omega_n a}{v^P} \quad (4.11)$$

donde n representa el número del sobretono, ($n = 1$ fundamental, $n = 2$ primer sobretono, etc)

En la Figura 4.4 se ha representado, para una mejor visualización, la función $J_1^C(z)$. Puede observarse que a una misma σ^P le corresponden varias soluciones de la ecuación trascendente 4.10. En este caso usaremos las dos primeras, representadas en la figura como z_1 y z_2 . El cociente de estas dos soluciones es igual al cociente entre las frecuencias ω_{r1} y ω_{r2} , por lo que igualando estos cocientes se puede obtener la σ^P del material con el que se esté trabajando.

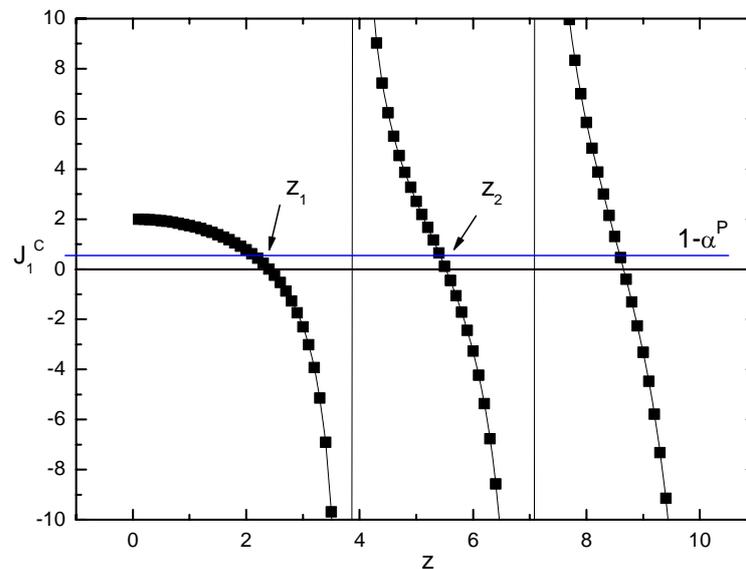


Fig. 4.4 Solución gráfica de la ecuación trascendente 4.10.

Para simplificar el trabajo posterior se ha construido la Tabla 4.3 donde se muestran las raíces que le corresponde a σ^P para la ecuación trascendente.

σ^P	z_1	z_2	z_1/z_2
0,05	1,87898	5,34115	0,35179
0,1	1,91539	5,35084	0,35796
0,15	1,95051	5,36051	0,36387
0,2	1,98441	5,37015	0,36953
0,25	2,01717	5,37977	0,37495
0,3	2,04885	5,38936	0,38017
0,35	2,07951	5,39893	0,38517
0,4	2,1092	5,40846	0,38998
0,45	2,13797	5,41796	0,39461
0,5	2,16587	5,42743	0,39906
0,55	2,19294	5,43687	0,40335
0,6	2,21922	5,44627	0,40748
0,65	2,24474	5,45563	0,41145
0,7	2,26955	5,46496	0,41529
0,75	2,29366	5,47425	0,41899
0,8	2,31711	5,4835	0,42256
0,85	2,33993	5,49271	0,42601
0,9	2,36214	5,50187	0,42933
0,95	2,38376	5,511	0,43255

Tabla 4.3 Raíces de la ecuación trascendente 4.10.

En la Figura 4.5 se ha representado σ^P en función del cociente z_1/z_2 . Realizando un ajuste cuadrático, se obtiene la expresión que se muestra en la gráfica. Con la ecuación de ajuste se puede determinar la σ^P correspondiente al material con el que se está trabajando haciendo una interpolación con los valores de ω_{r1} y ω_{r2} medidos. Debe aclararse que este ajuste está hecho para un rango muy pequeño de z_1/z_2 por lo que de trabajar fuera de este rango (en la práctica este es el rango de trabajo) se deberían rehacer los ajustes.

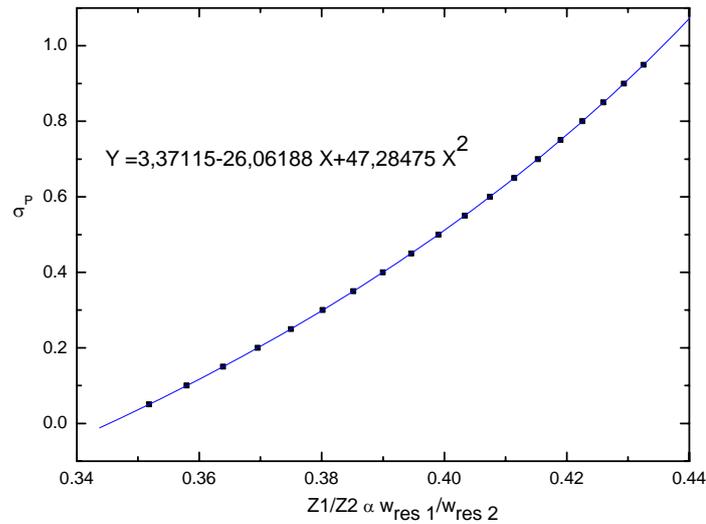


Fig. 4.5 Interpolación del coeficiente de Poisson planar en función de las raíces de la ecuación trascendente 4.10.

Una vez conocida la σ^P correspondiente al material que estamos trabajando y conocidas las ω_{r1} y ω_{r2} , se resuelve la ecuación trascendente 4.10 obteniéndose las soluciones z_1 y z_2 . Cada una de estas soluciones se corresponde con cada una de las ω_n mediante la ecuación 4.11, de la cual se obtiene el valor de v^P . Resulta útil comprobar que para cada solución z_1 y z_2 se obtiene el mismo valor de v^P .

Para obtener el coeficiente de acoplo radial planar se pasa a trabajar en antiresonancia ($Y \rightarrow 0$), cuya condición es la ecuación trascendente:

$$J_1^C(z) = 1 - \sigma^P - 2 * (k^P)^2 \quad (4.12)$$

Como ya hemos determinado σ^P y v^P podemos determinar la variable z correspondiente a la antiresonancia mediante:

$$z = \frac{\omega_a a}{v^P} \quad (4.13)$$

donde ω_a corresponde a la frecuencia de antiresonancia.

Con el valor de z , σ^P y despejando de la condición de antiresonancia, se determina k^P según:

$$k^P = \sqrt{\frac{1 - \sigma^P - J_1^C(z)}{2}} \quad (4.14)$$

De las definiciones del coeficiente de Poisson planar y la velocidad planar [1]:

$$\sigma^P = -\frac{s_{12}^E}{s_{11}^E}, \quad (4.15)$$

$$(v^P)^2 = \frac{1}{\rho} \frac{s_{11}^E}{(s_{11}^E)^2 - (s_{12}^E)^2}; \quad (4.16)$$

se determinan las compliancias s_{11}^E y s_{12}^E según:

$$s_{12}^E = -\sigma^P s_{11}^E, \quad (4.17)$$

$$s_{11}^E = \frac{1}{\rho (v^P)^2 [1 - (\sigma^P)^2]}. \quad (4.18)$$

Para determinar el coeficiente dieléctrico planar ϵ_{33}^P es necesario medir la capacidad de la cerámica a una frecuencia que anule la admitancia mecánica ($Y_{Mot} = 0$). La condición para que esto ocurra es:

$$1 - \sigma^P - J_1^C(z) = \infty. \quad (4.19)$$

Teniendo en cuenta que:

$$J_1^C(z) = \frac{z J_0(z)}{J_1(z)}, \quad (4.20)$$

la condición se reduce a

$$J_1(z) = 0. \quad (4.21)$$

De la condición (4.21), al igual que para la obtención de σ^P , se puede determinar el valor de la variable z correspondiente, y a partir de ésta se puede determinar la frecuencia a la que se anula la admitancia mecánica:

$$f = \frac{zv^P}{2\pi a} \quad (4.22)$$

A partir de la capacidad medida a esta frecuencia se determina el coeficiente dieléctrico planar ϵ_{33}^P según:

$$\epsilon_{33}^P = \frac{tC^P}{\pi a^2} \quad (4.23)$$

En la Figura 4.6 se muestra esquemáticamente la línea que representa el valor de la capacidad C^P correspondiente a la contribución dieléctrica en el intervalo de frecuencias entre la resonancia radial y de grosor. C^P es medida a la frecuencia determinada por 4.22, a esta frecuencia la contribución mecánica es cero, por lo que solo existe contribución dieléctrica a la capacidad.

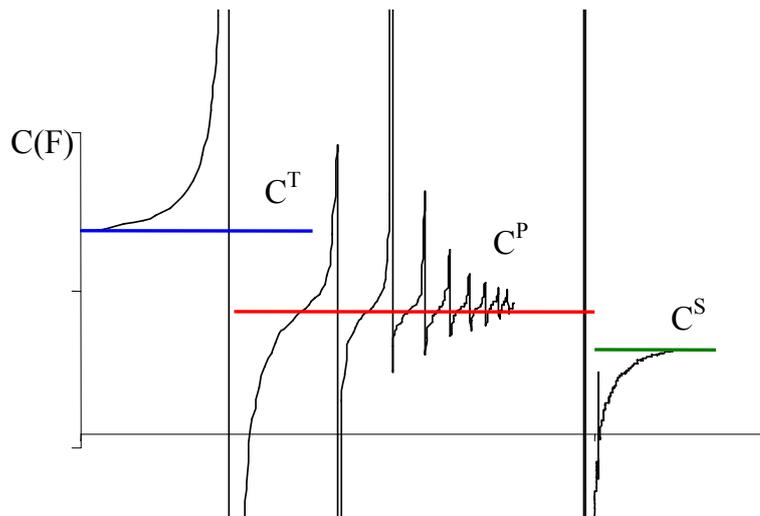


Fig. 4.6 Capacidades medidas a diferentes frecuencias: C^T es la capacidad medida a bajas frecuencias, C^P a frecuencia intermedia y C^S a altas frecuencias.

De k^P , una vez conocida ε_{33}^P , podemos determinar e_{31}^P mediante:

$$(k^P)^2 = \frac{(e_{31}^P)^2 (s_{11}^E)^2 - (s_{12}^E)^2}{\varepsilon_{33}^P s_{11}^E} \quad (4.24)$$

El resto de los coeficientes se determinan según las siguientes expresiones:

$$k_P = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{1 + \sigma^P}{2(k^P)^2}}}; \quad (4.25)$$

$$k_{31} = \sqrt{\frac{k_P^2}{2} * (1 - \sigma^P)}; \quad (4.26)$$

$$d_{31} = e_{31}^P \cdot (s_{11}^E + s_{12}^E); \quad (4.27)$$

$$\varepsilon_{33}^T = \varepsilon_{33}^P + \frac{2d_{31}^2}{(s_{11}^E + s_{12}^E)}; \quad (4.28)$$

$$c_{11}^P = \frac{s_{11}^E}{(s_{11}^E)^2 - (s_{12}^E)^2}; \quad (4.29)$$

$$c_{12}^P = \frac{-s_{12}^E}{(s_{11}^E)^2 - (s_{12}^E)^2}; \quad (4.30)$$

$$k_{31}^2 = \frac{d_{31}^2}{\varepsilon_{33}^T \cdot s_{11}^E}; \quad (4.31)$$

donde k_P es el coeficiente de acoplo planar; k_{31} es el coeficiente de acoplo electromecánico; d_{31} es el coeficiente piezoeléctrico; ε_{33}^T es la permitividad dieléctrica a esfuerzo constante; c_{11}^P es el coeficiente elástico planar en la dirección 11; c_{12}^P es el coeficiente elástico planar en la dirección 12. La expresión 4.31 relaciona los coeficientes elástico, dieléctrico y piezoeléctrico.

4.3 Estudio de los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos con la temperatura: materiales de la familia PZT.

Las propiedades macroscópicas que muestran las cerámicas basadas en PZT, dependen fuertemente de la estructura de dominios, que a su vez viene determinada por la relación Zr/Ti. El estudio de estas propiedades se realiza, por lo general, a temperatura ambiente [2,3], lo cual no permite distinguir en que medida la existencia de la estructura de dominios condiciona las propiedades del material. En esta memoria se presenta un estudio de la variación de los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos en función de la temperatura.

Estudiar la respuesta de un material con la temperatura permite analizar la relación existente entre el valor de los coeficientes que definen esa respuesta con la temperatura y por tanto distinguir las contribuciones debidas a fenómenos de carácter intrínseco y los de carácter extrínseco [4]. Considerando que las propiedades macroscópicas observadas presentan aportes tanto del fenómeno intrínseco como del extrínseco y que el aporte del fenómeno intrínseco prácticamente no varía con la temperatura [5], entonces es posible estudiar cual es la contribución del fenómeno extrínseco en función de la temperatura [4].

Las primeras medidas que se realizan en el estudio en temperatura son las de la frecuencia de resonancia y antiresonancia, a partir de éstas y otras medidas se obtienen los coeficientes dieléctricos, piezoeléctricos y mecánicos. El proceso depende de la geometría de la cerámica y es el que se ha detallado en 4.2.

La Figura 4.7 muestra la dependencia con la temperatura de las frecuencia de resonancia y antiresonancia para en barras de PZT comercial de tipo blando (Pz27) y duro (Pz26). Se observa una diferencia clara entre los dos comportamientos, mientras el Pz27 muestra un comportamiento decreciente durante todo el barrido y a temperatura ambiente permanece constante, el Pz26 por su parte muestra un mínimo alrededor de los 150K. Esta diferencia de comportamientos induce a pensar en la posible existencia de diferentes mecanismos que se “activan” o no con la temperatura y que afectan a la

aportación del fenómeno extrínseco, asociado al movimiento de las paredes de dominio, en la respuesta total del material.

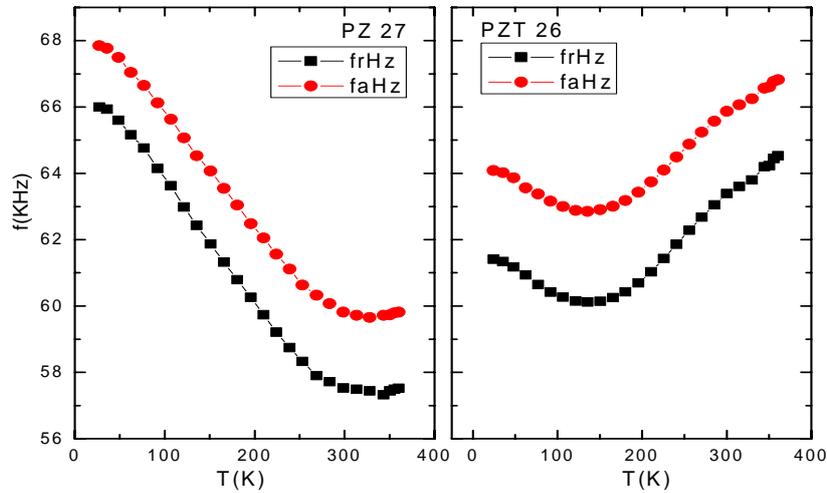


Fig. 4.7 Frecuencia de resonancia y antiresonancia en función de la temperatura en un PZT blando (Pz27) y un PZT duro (Pz26).

En la Figura 4.8 se observa la dependencia con la temperatura del coeficiente dieléctrico, ϵ' / ϵ_0 , y de las pérdidas dieléctricas, ϵ'' / ϵ_0 , medidas a 1kHz en cerámicas de PZT, en fase romboédrica, con dopaje donador (Nb^{5+}), denominada PNZT, y con dopaje aceptor (Fe^{3+}), PFZT. Es de señalar que la permitividad obtenida a partir de la ecuación 4.28 no presenta diferencias apreciables con respecto a la medida a 1kHz.

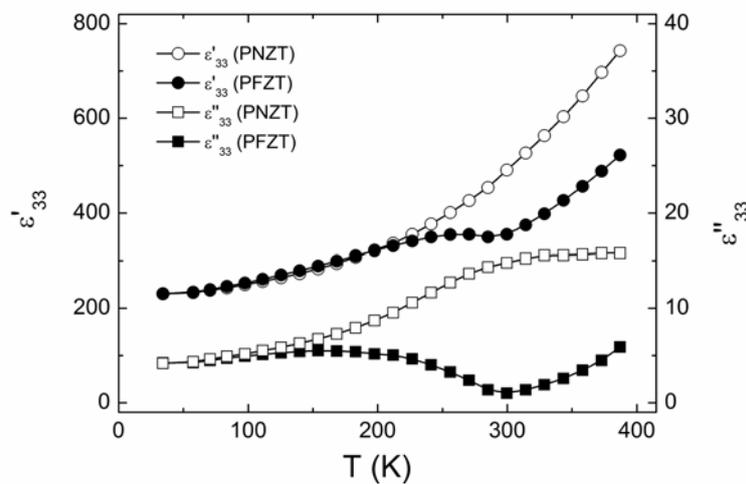


Fig. 4.8 Dependencia del coeficiente dieléctrico (ϵ' / ϵ_0) y de las pérdidas (ϵ'' / ϵ_0) con la temperatura para cerámicas de PZT dopadas con Nb^{5+} (PNZT) y Fe^{3+} (PFZT).

T(K)	PNZT		PFZT	
	ϵ' / ϵ_0	ϵ'' / ϵ_0	ϵ' / ϵ_0	ϵ'' / ϵ_0
400	743	15.8	522	5.9
300	491	14.4	355	1.0
30	230	4.2	231	4.2

Tabla 4.4 Constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas a algunas temperaturas significativas, en muestras de PZT en fase romboédrica dopadas con Nb^{5+} (PNZT) y dopadas con Fe^{3+} (PFZT).

En el PNZT el coeficiente dieléctrico sigue el comportamiento esperado. Se observa un monótono incremento de la contribución extrínseca de manera que a temperatura ambiente el coeficiente dieléctrico es un poco más del doble de su valor a muy baja temperatura, llegando a triplicar a los 400 K el valor observado a baja temperatura (Figura 4.8). En cambio, en el PFZT se observa una anomalía en el comportamiento de ϵ' / ϵ_0 en el intervalo entre los 200 K y temperatura ambiente. Esta anomalía en la contribución extrínseca da lugar a que el coeficiente dieléctrico presente una región de relativa estabilidad térmica alrededor de la temperatura ambiente, y además es responsable de que el valor del coeficiente dieléctrico a temperatura ambiente sea significativamente menor que en el PNZT. Nótese que el comportamiento y el valor del coeficiente dieléctrico por debajo de los 200 K es prácticamente el mismo, independientemente del tipo de dopaje[6]. Interpolando las curvas de ϵ' / ϵ_0 se obtiene que el valor del coeficiente dieléctrico intrínseco del PZT en fase romboédrica es aproximadamente 210. Como referencia, para el PZT en la frontera de fase morfotrópica se han reportado valores de la constante dieléctrica intrínseca de unos 350 [5,6]. En la Tabla 4.4 se reportan valores de la constante dieléctrica y las pérdidas para algunos valores significativos de temperatura.

En el comportamiento de las pérdidas dieléctricas se observa que, en el PNZT, las pérdidas ϵ'' / ϵ_0 crecen al aumentar la temperatura siendo el valor, a temperatura ambiente, tres veces su valor a muy baja temperatura (Figura 4.8). Por su parte, el PFZT muestra una anomalía, claramente asociada a la observada en ϵ' / ϵ_0 . La anomalía en este caso se manifiesta como una disminución en el valor de las pérdidas dieléctricas, llegando a presentar un mínimo justo a temperatura ambiente, cuyo valor es inferior a su

valor a muy baja temperatura. Se observa que tanto las pérdidas $\varepsilon''/\varepsilon_0$, como la constante dieléctrica $\varepsilon'/\varepsilon_0$, no depende del dopaje a bajas temperaturas, verificándose que los valores de los coeficientes intrínsecos dependen únicamente de la fase cristalográfica y no del dopaje añadido.

En la Figura 4.9 se muestra la dependencia de la compliancia (s_{11}^E) y de la tangente de pérdidas mecánicas ($\tan\delta_m$) con la temperatura en el PNZT y el PFZT. Se observa que en el PNZT la compliancia aumenta un 8 % entre su valor inicial y su valor a temperatura ambiente, manteniendo siempre un comportamiento monótono creciente. En el PFZT la compliancia muestra una anomalía semejante a la observada en el coeficiente dieléctrico. A partir de los 200 K, s_{11}^E comienza a decaer hasta llegar a un mínimo a temperatura ambiente, en el cual el valor de la compliancia es prácticamente el mismo que el valor a muy baja temperatura. Al igual que en la respuesta dieléctrica, se observa que los valores a bajas temperaturas en ambas cerámicas son prácticamente iguales (alrededor de $9.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$), indicando así que el valor intrínseco de la compliancia no depende del dopaje.

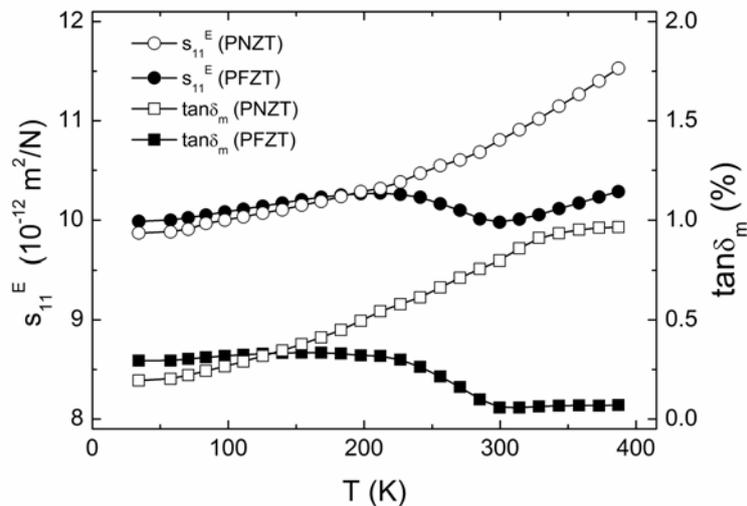


Fig. 4.9 Dependencia de la compliancia (s_{11}^E) y de las pérdidas mecánicas ($\tan\delta_m$) con la temperatura para cerámicas de PZT dopadas con Nb^{5+} (PNZT) y Fe^{3+} (PFZT).

En el comportamiento de la tangente de pérdidas mecánicas, en el PNZT se observa un monótono crecimiento con la temperatura, siendo el valor a temperatura ambiente cuatro veces mayor que el valor a bajas temperaturas. En el PFZT, en cambio, las pérdidas comienzan a disminuir a partir de los 200K apareciendo un mínimo a temperatura ambiente que es cinco veces menor que el valor de las pérdidas a muy baja temperatura. En ambos materiales el valor de la tangente de pérdidas mecánicas a muy baja temperatura es aproximadamente de 0.25%.

La Figura 4.10 muestra la dependencia con la temperatura del coeficiente piezoeléctrico d_{31} tanto para el PNZT como para el PFZT. En el PNZT el coeficiente piezoeléctrico tiene un comportamiento monótono creciente desde 30 pC/N a muy baja temperatura llegando a ser casi el doble a temperatura ambiente. En cambio en el PFZT, al igual que en los coeficientes anteriores, se observa una anomalía cercana a la temperatura ambiente. Esta anomalía provoca un cambio en el comportamiento de d_{31} con la temperatura, llegando a ser la respuesta piezoeléctrica muy poco dependiente de la temperatura alrededor de la temperatura ambiente. La ventajosa estabilidad térmica producida por el efecto anómalo está acompañada de una disminución considerable del valor de la respuesta piezoeléctrica del PFZT con respecto al PNZT.

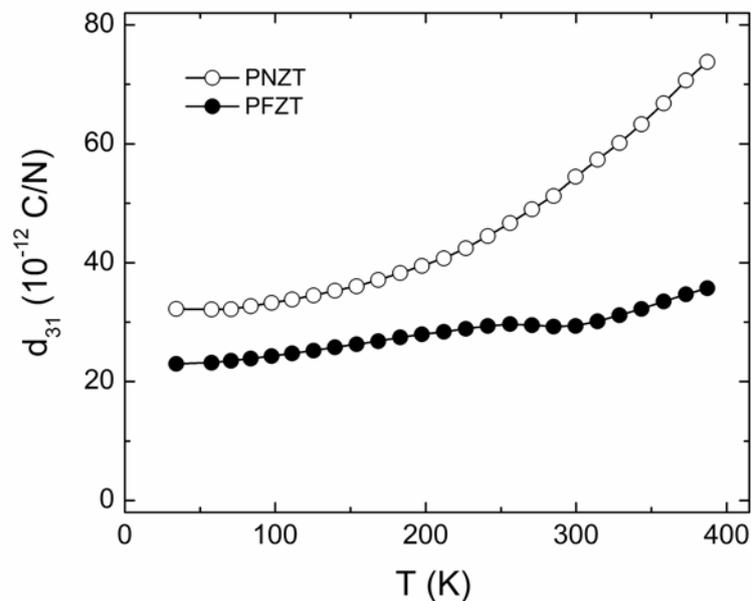


Fig. 4.10 Dependencia del coeficiente piezoeléctrico (d_{31}) con la temperatura para cerámicas de PZT dopadas con Nb^{5+} (PNZT) y Fe^{3+} (PFZT).

Es importante notar que, contrario a lo observado en las respuestas dieléctrica y mecánica, existe una diferencia en el valor del coeficiente piezoeléctrico a baja temperatura en las dos cerámicas. Este hecho ya fue reportado con anterioridad en los coeficientes piezoeléctricos d_{31} y d_{33} , y es atribuido a las diferencias en el valor de la polarización remanente entre uno u otro material [5]. Es bien conocido que entre el PZT duro y el PZT blando existen diferencias apreciables en las polarizaciones remanentes, en todo el rango de temperaturas estudiado [5], lo que justifica las diferencias observadas en el coeficiente piezoeléctrico.

En la Figura 4.11 se muestra la dependencia del coeficiente de acoplo k_{31} con la temperatura. Es fácil observar como la diferencia en el valor de k_{31} por debajo de los 150K coincide con la diferencia observada en la d_{31} en la Figura 4.10.

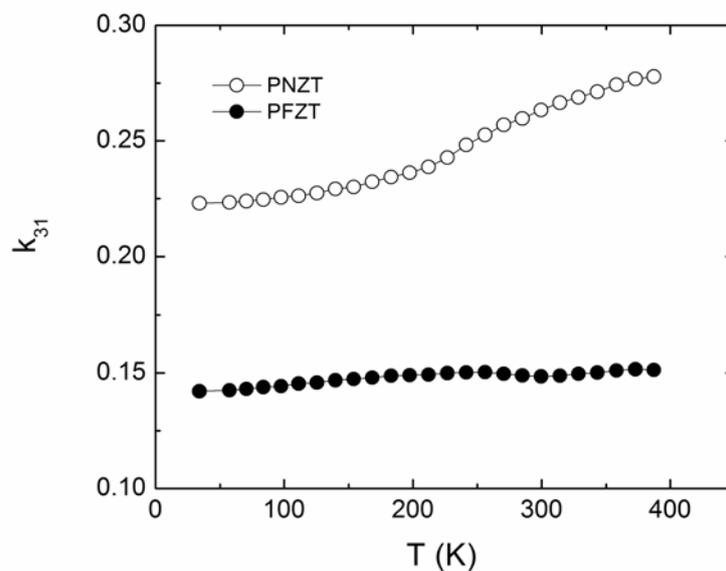


Fig. 4.11 Dependencia del coeficiente de acoplo piezoeléctrico (k_{31}) con la temperatura para cerámicas dopadas con Nb^{5+} (PNZT) y Fe^{3+} (PFZT).

En la Tabla 4.5 se muestran los valores de la constante de acoplo y el coeficiente piezoeléctrico a muy baja temperatura. De la misma se obtiene la diferencia relativa en la k_{31} , que es del 35%, muy cercana al 33% de diferencia en la d_{31} . Este hecho concuerda con la forma de obtención de los coeficientes y con las predicciones que se deducen de las ecuaciones de la piezoelectricidad.

PNZT		PFZT	
k_{31}	d_{31} ($\mu\text{C/N}$)	k_{31}	d_{31} ($\mu\text{C/N}$)
0.22	32.2	0.14	21.7

Tabla 4.5 Coeficiente piezoeléctrico y coeficiente de acoplo piezoeléctrico a 20K para cerámicas dopadas con Nb^{5+} (PNZT) y Fe^{3+} (PFZT).

4.4 Discusión de los resultados: modelo de movimiento de paredes de dominio

En los resultados presentados en 4.3 se observa una fuerte dependencia con la temperatura de los coeficientes dieléctrico (ϵ_{33}') mecánico (s_{11}^E) y piezoeléctrico (d_{31}), así como de las pérdidas dieléctricas (ϵ_{33}'') y mecánicas ($\tan\delta_m$). Además, se demuestra que esa dependencia se debe únicamente a la variación de la contribución extrínseca con la temperatura. Además, se verifica la existencia de una marcada diferencia, tanto cualitativa como cuantitativa, en la dependencia con la temperatura de las propiedades macroscópicas dependiendo del tipo de dopaje. Se verifica que estas diferencias parecen estar asociadas únicamente a la contribución extrínseca.

A bajas temperaturas, la dependencia de los coeficientes dieléctrico y mecánico con la temperatura es la misma independientemente del tipo de dopaje. Este hecho se explica teniendo en cuenta que a muy baja temperatura las paredes de dominio se “congelan” y la contribución de los fenómenos extrínsecos a las propiedades del material disminuyen considerablemente. Esto implica que la contribución intrínseca, cuando las paredes pueden moverse poco, es predominante. La contribución intrínseca, que depende de la fase cristalográfica, no dependerá del dopaje siempre que éste no altere, en promedio, las características de la red. Por esa razón, es posible afirmar que la diferencia observada en las propiedades macroscópicas del PZT, duro y blando, se debe en su totalidad a las diferencias en la respuesta extrínseca de estos materiales, que resulta ser fuertemente dependiente del tipo de dopaje.

En el caso del coeficiente piezoeléctrico, la diferencia en el valor de la respuesta intrínseca en uno u otro material se justifica debido a las diferencias esperadas en la polarización remanente [5]. A pesar de ello es de destacar que, a bajas temperaturas, el

coeficiente piezoeléctrico sigue una misma tendencia con la temperatura en ambas cerámicas.

La respuesta extrínseca del PZT duro presenta un comportamiento anómalo en un intervalo de temperaturas alrededor de la temperatura ambiente. La anomalía de la permitividad ha sido reportada en un trabajo reciente en cerámicas no polarizadas [6]. Se demostró que la existencia de la anomalía no depende de la fase cristalográfica y que dicha anomalía está asociada a la presencia de vacancias de oxígeno [6]. Los resultados presentados en esta memoria muestran que la anomalía aparece, en la misma región de temperaturas, no solo en la respuesta dieléctrica sino también en las respuestas piezoeléctrica y elástica. Este hecho ratifica la hipótesis de que dicho comportamiento anómalo se debe a la interacción de las paredes de dominio y los defectos complejos asociados a las vacancias de oxígeno.

Una hipótesis razonable sería que la energía de anclaje de los defectos complejos resulte significativa justo en la región de temperaturas alrededor de la temperatura ambiente. Por su parte, en el PZT blando, al existir una muy baja concentración de vacancias de oxígeno, el régimen dinámico del movimiento de las paredes de dominio es similar en todo el intervalo de temperaturas.

Resumiendo, las inesperadas variaciones del efecto extrínseco alrededor de la temperatura ambiente, al adicionar Fe^{3+} , son las responsables de las notables diferencias entre el PZT duro y blando. La anomalía de la respuesta extrínseca observada alrededor de la temperatura ambiente en el PZT duro es la responsable de la disminución del valor de los coeficientes dieléctricos, piezoeléctricos y elásticos en relación al PZT blando. Además, esta anomalía es también la responsable de la mayor estabilidad térmica del PZT duro y de la notable disminución que presentan sus pérdidas a temperatura ambiente, en relación al PZT blando.

La anomalía está directamente relacionada con la adición de dopaje aceptor, por lo que puede afirmarse que está directamente relacionada con la formación de defectos complejos producidos por la existencia de vacancias de oxígeno. La diferencia existente entre las cerámicas de PZT duras y blandas debido al dopaje se observa claramente en

las medidas presentadas. Para analizar desde el punto de vista nanoscópico estas diferencias se deben estudiar los efectos de los diferentes dopajes en el PZT.

A continuación se expone un modelo preliminar que intenta explicar la diferencia de comportamiento entre los dos tipos de PZT así como la aparición de la anomalía en el PZT tipo duro. Como se ha mencionado anteriormente, las características macroscópicas están muy asociadas al movimiento de las paredes de dominio, por lo que se analizará este movimiento en función de la temperatura y de los defectos que aparecen en la red.

Al añadirle Fe^{3+} al PZT y crear vacancias de oxígeno se están creando defectos complejos que actuarán como centros de anclaje para las paredes de dominio [6]. Existe una densidad de centros de anclaje que llamaremos δ_{CA} y a estos centros de anclaje se asocia una longitud de correlación entre ellos. Esta longitud de correlación L_C va a depender de δ_{CA} y no va a depender de la temperatura, al menos para temperaturas bajas y ligeramente superiores a ambiente. Por otro lado, al añadir Nb^{5+} al PZT se consumen las vacancias de oxígeno y por tanto en el PZT tipo blando la densidad de centros de anclaje es muy baja, mucho menor que en el PZT duro.

La existencia de una estructura de dominio hace que exista una densidad de paredes de dominio δ_D , a la que se asocia una longitud de recorrido libre medio L_D . Esta longitud puede definirse como la distancia que podría recorrer una pared de dominio sin encontrar un centro de anclaje que se opongan a su movimiento, o bien sin notar la influencia de la interacción de otras paredes de dominio. La longitud L_D va a depender evidentemente de la densidad de paredes de dominio δ_D [7] y de la densidad de centros de anclaje δ_{CA} [8,9] pero también de la energía térmica [4,6], suponiendo que el movimiento de las paredes de dominio es activado térmicamente.

La relación entre L_D y L_C permite comparar los diferentes comportamientos observados experimentalmente. En el PZT blando en todo el intervalo de temperaturas analizado se cumplirá siempre que $L_D \ll L_C$, de manera que el movimiento de las paredes de dominio no se ve afectado por la interacción con los centros de anclaje, entendiendo los centros de anclaje como aquellos creados por las vacancias de oxígeno. Obviamente las

paredes de oxígeno interactúan con la red, produciéndose pérdidas como las asociadas a un movimiento de tipo viscoso.

En el PZT duro, a bajas temperaturas, las paredes de dominio prácticamente no tienen movilidad, por lo que $L_D \ll L_C$. Esto implica que el movimiento de las paredes de dominio no se ve afectado por la interacción con los centros de anclaje y por lo tanto, el aporte del movimiento de las paredes no depende del dopaje de las cerámicas. Por esta razón en la región de bajas temperaturas ($T < 150$ K) el comportamiento del PZT es independiente del dopaje.

A temperaturas de entre 150 y 200 K comienza a aparecer la anomalía en las cerámicas tipo duro; es decir, el comportamiento entre los dos tipos de materiales comienza a mostrar diferencias. En esta región de temperaturas, en el PZT duro $L_D \approx L_C$ lo que implica que el movimiento de las paredes de dominio se ve afectado por los centros de anclaje creados por las vacancias de oxígeno.

En la Figura 4.12 se muestra un grano en el que aparecen diferentes defectos que se asumen como los centros de anclaje creados por las vacancias de oxígeno. A un lado se muestran los histogramas con el objetivo de señalar que no existe una única longitud de correlación, ni un único recorrido libre medio de las paredes de dominio, sino que más bien son una distribución de cada una de estas variables. El tipo de distribución también jugará un papel fundamental en el comportamiento de la cerámica, por ejemplo, el comportamiento tipo Rayleigh está asociado a una distribución aleatoria de centros de anclaje poco efectivos.

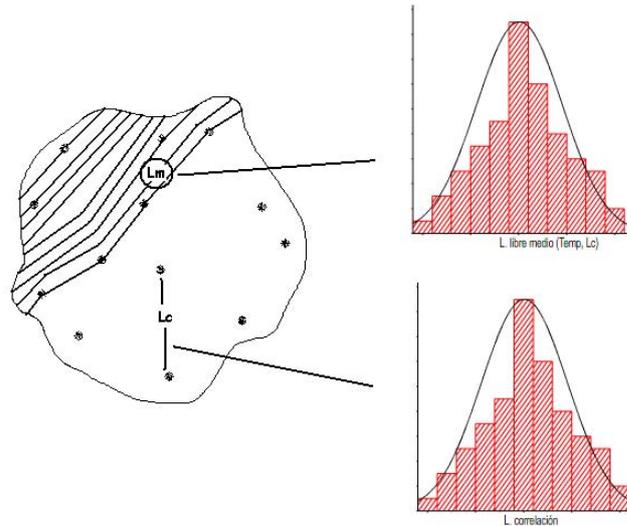


Fig. 4.12 Representación de la longitud de correlación (L_c) y de la longitud de recorrido libre medio de las paredes de dominio (L_D) dentro de un grano.

La anomalía puede entenderse como una competición entre dos fenómenos: el movimiento viscoso de las paredes de dominio y la interacción entre paredes de dominio y defectos complejos. Cuando el recorrido libre medio de las paredes de dominio, que aumenta con aumento de la temperatura, comienza a ser del orden de la longitud de correlación entre centros de anclaje, el fenómeno de interacción entre paredes de dominio y defectos complejos inhibe el incremento del recorrido libre medio de las paredes de dominio, lo cual produce una brusca disminución del incremento de la constante dieléctrica con la temperatura.

En la Figura 4.13, se ha intentado ilustrar la competición entre los fenómenos asociados al recorrido libre medio de las paredes y la longitud de correlación entre defectos. El movimiento de la distribución del recorrido libre medio de las paredes de dominio L_D hacia la derecha se produce como consecuencia del incremento de la vibración de las paredes de dominio por activación térmica. Suponiendo el caso más simple en que el incremento de L_D es continuo con la temperatura; entonces, a medida que aumenta temperatura, la distribución de L_D comienza a superponerse a la distribución de L_C , apareciendo la competición entre ambos fenómenos, dando lugar a una modificación gradual de la distribución L_D .

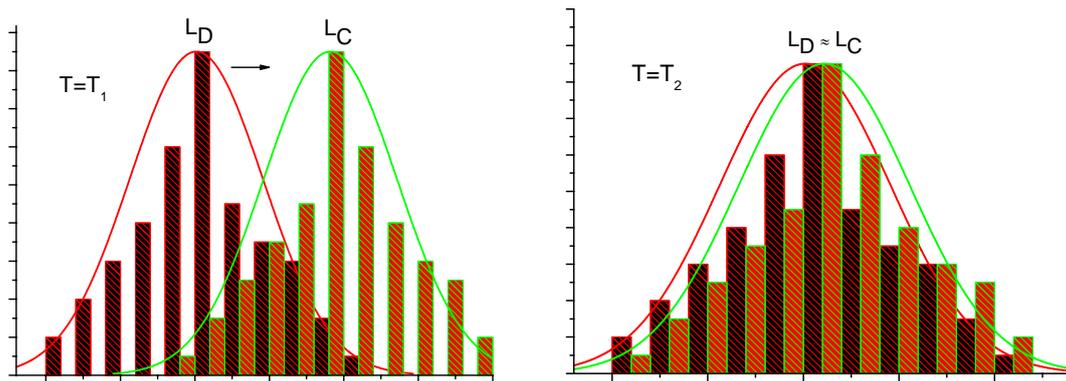


Fig. 4.13 Representación esquemática del incremento del recorrido libre medio L_D con la temperatura, tomando como referencia dos temperaturas, siendo $T_1 < T_2$.

A medida que L_D se acerca al valor máximo de L_C mayor es la fuerza que frena el incremento de L_D . Esto ocurre hasta una cierta temperatura para la cual la energía de vibración de las paredes, activadas térmicamente, es superior a la energía de anclaje. A partir de dicha temperatura las paredes de dominios sobrepasan los centros de anclaje en un movimiento irreversible, produciéndose un incremento tanto en la respuesta del material como en las pérdidas.

4.5 Estudio de los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos con la temperatura: compuesto de la familia KNN

La figura 4.14 muestra la dependencia de las partes real e imaginaria de la permitividad en función de la temperatura, para diferentes frecuencias entre 100 Hz y 100 kHz, en un compuesto de la familia KNN con composición $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$, se denominará en lo adelante KNL-NTS. Se observa un máximo a los 570 K, tanto en la parte real como en la imaginaria, correspondiente a la transición de fase de la ferroeléctrica tetragonal a la fase paraeléctrica pseudocúbica [10]. Cercano a la temperatura ambiente (zona señalada con un círculo en la figura) se observa un comportamiento anómalo en la respuesta dieléctrica. Esta anomalía se caracteriza por un máximo local débil en ε' entre 300K y 350K y un máximo en ε'' a temperaturas un poco mas bajas. Se observa además una zona de estabilidad térmica hasta los 400K aproximadamente, en la cual casi no existe variación del valor en ε' . Es conocido que el $(K,Na)NbO_3$ presenta una transición de fase de ferroeléctrica ortorrómbica a tetragonal

a temperaturas cercanas a los 473 K [2]. Se conoce que en las cerámicas $(K,Na,Li)(Nb,Ta)O_3$ se produce un desplazamiento de esta transición a temperaturas cercanas a ambiente debido a la adición de iones Litio .

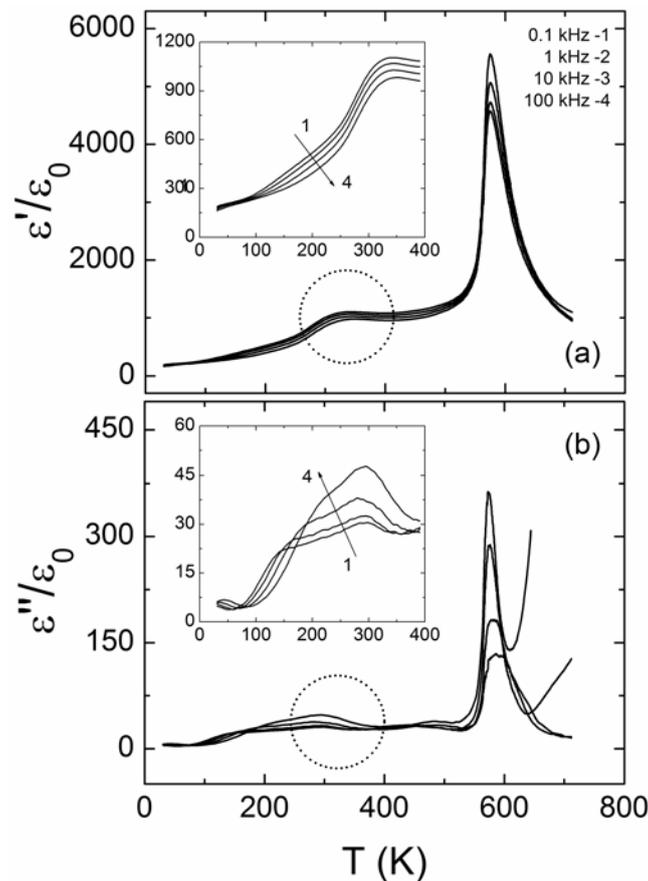


Figura 4.14 Parte real (a) y parte imaginaria (b) de la permitividad relativa en función de la temperatura, desde bajas temperaturas hasta temperaturas por encima de la transición de fase ferro-paraeléctrica. Insertado en la figura se muestra el comportamiento hasta temperatura ambiente. El círculo señala la zona donde ocurre la transición de fase ferroeléctrica ortorrómbico a ferroeléctrica tetragonal.

Un trabajo reciente muestra la aparición de transiciones de fase ferroeléctrica-ferroeléctrica en el $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$ en temperaturas cercanas a ambiente y la existencia de una frontera de fase morfotrópica MPB donde las fases ortorrómbica y tetragonal coexisten [11]. Otros investigadores han propuesto la existencia de un comportamiento polimorfo en dicha región [12]. De cualquier forma la coexistencia de las fases tetragonal y ortorrómbica hace posible que las propiedades del material se maximicen a temperatura ambiente. En cualquier caso es posible afirmar que la región con comportamiento anómalo observada en el KNL-NTS cercana a la temperatura ambiente corresponde a la coexistencia de dos fases ferroeléctricas.

En los gráficos insertados en la Figura 4.14 se muestra la dependencia con la temperatura de la permitividad ϵ' y ϵ'' en el rango entre 20 K y 400 K, donde puede observarse con más detalles el comportamiento anómalo mencionado. Esta anomalía es importante, fundamentalmente, en el comportamiento de la parte imaginaria de la permitividad ϵ'' debido a la inversión en el orden del comportamiento en frecuencia. Este comportamiento pudiera deberse a inhomogeneidades químicas que se presentan por lo general como nanoregiones de dominios, típicas de sistemas relaxores, o como una característica de la difusión de fases en el polimorfismo antes mencionada.

En la Figura 4.15 se muestra la dependencia con la temperatura del coeficiente dieléctrico (a) y de las pérdidas dieléctricas (b) medidas a 1kHz y a bajo campo eléctrico, en una muestra polarizada de KNL-NTS.

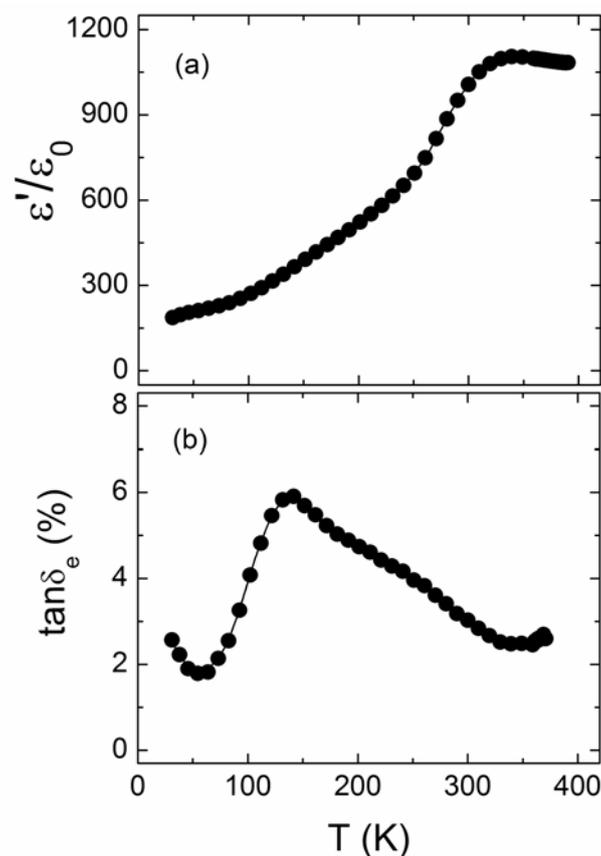


Figura 4.15 Dependencia con la temperatura del coeficiente dieléctrico (a) y de las pérdidas dieléctricas (b) en cerámicas polarizadas medidas a 1 kHz.

Se observa un máximo en el coeficiente dieléctrico a temperatura cercana a ambiente (340K), muy cerca de la zona de coexistencia de fases. A temperatura ambiente el coeficiente dieléctrico es 1010, solo un 8% por debajo de su máximo valor. En las pérdidas dieléctricas se observa un máximo a 150 K y luego comienza a decrecer hasta la misma temperatura en la que se obtiene un máximo de ϵ' , siendo esta la zona óptima del material, ya que presenta un máximo en el coeficiente dieléctrico y un mínimo en las pérdidas. A temperatura ambiente las pérdidas dieléctricas son de un 3%, solo un poco mayores que los valores de las cerámicas PZT blandas.

Según la literatura la mayor contribución al efecto extrínseco es debida al movimiento de las paredes de dominio y a su interacción con los defectos estructurales [5,13], además ha sido demostrado que la contribución del efecto intrínseco puede ser considerada constante en la temperatura [5]. Debido a la fuerte dependencia con la temperatura del efecto extrínseco este se hace prácticamente nulo a bajas temperaturas, por lo que pudiera considerarse que la medida realizada a bajas temperaturas es la correspondiente al valor de la permitividad asociada al efecto intrínseco, que en el caso del KNL-NTS es $\epsilon'_{int}=200$. Haciendo un cálculo simple, se observa que el efecto extrínseco representa el 80% de la contribución total a temperatura ambiente. Estos resultados son similares a los obtenidos para las cerámicas PZT blandas [5] y para capas delgadas de PZT en la frontera de fase morfotrópica [14].

La dependencia con la temperatura de la compliancia s_{11}^E y de las pérdidas mecánicas $\tan\delta_m$ se muestran en la Figura 4.16. Se puede observar un máximo en la compliancia a temperatura ambiente que pudiera estar asociado a la coexistencia de las fases ortorrómbica y tetragonal, como se verifica con la respuesta dieléctrica. En cambio las pérdidas mecánicas muestran un máximo a 170K con un valor del 5%, descendiendo luego a 2% a temperatura ambiente, valor similar al PZT blando. Es importante destacar que el mínimo de pérdidas no se produce a temperatura ambiente, lo cual abre una puerta a la optimización de los compuestos basados en KNN para conseguir minimizar las pérdidas mecánicas.

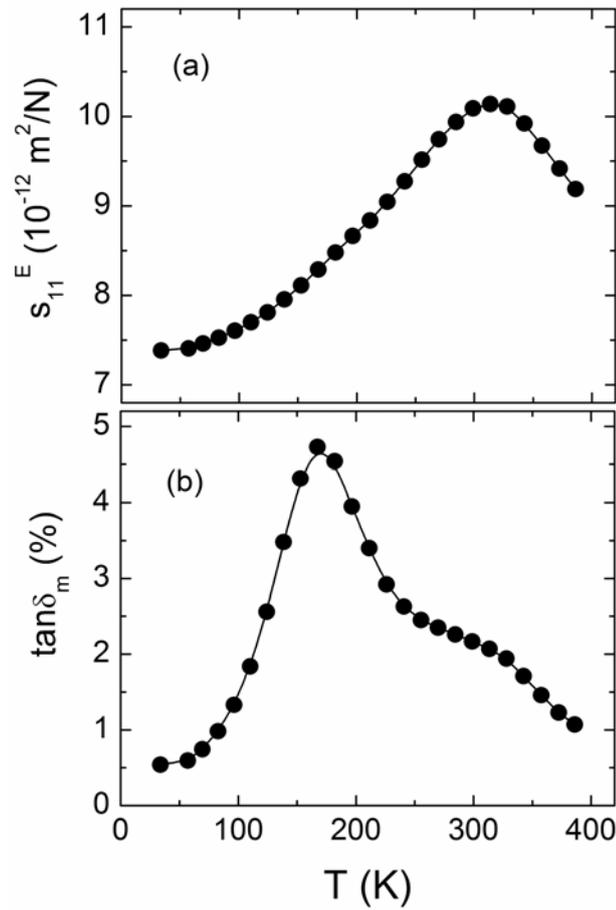


Figura 4.16 Dependencia con la temperatura de la compliancia s_{11}^E (a) y las pérdidas mecánicas $\tan \delta_m$ (b).

En la Figura 4.17 se observa la dependencia con la temperatura del coeficiente piezoeléctrico d_{31} y del factor de acoplo electromecánico k_{31} . Se observa también un máximo en el valor del coeficiente piezoeléctrico a temperatura ambiente debido principalmente a la contribución del efecto extrínseco (70%). Es importante señalar la gran estabilidad térmica que presenta el coeficiente de acoplo electromecánico, que a pesar de ser inferior al coeficiente de acoplo electromecánico mostrado por las cerámicas comerciales de PZT, no se encuentra muy lejos de los valores deseados en algunas aplicaciones.

Uno de los trabajos a seguir con este tipo de materiales es el estudio de diferentes composiciones con diferentes dopajes para disminuir las pérdidas electromecánicas y aumentar el coeficiente de acoplo [15].

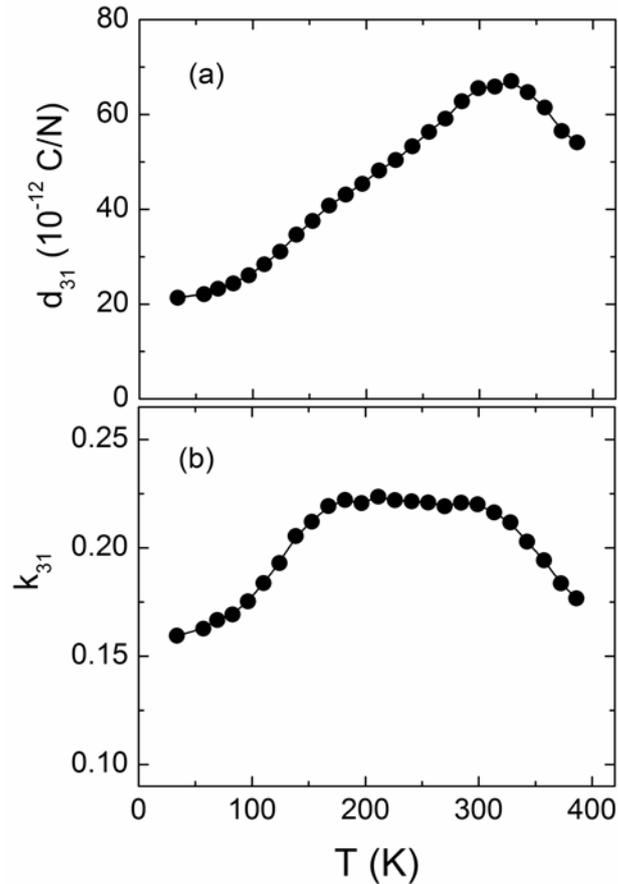


Figure 4.17 Dependencia con la temperatura del coeficiente piezoeléctrico d_{31} (a) y del factor de acoplo electromecánico k_{31} (b).

La Figura 4.18 muestra la variación del coeficiente piezoeléctrico en función de la compliancia elástica a medida que varía la temperatura (puntos A-B). El punto A, que se corresponde con la mínima temperatura, permite obtener el coeficiente piezoeléctrico intrínseco $e_{int}=(d_{int}/s_{int})$, además, se puede obtener el coeficiente $e_T=(\Delta d/\Delta s)$ de la pendiente de la recta entre los puntos A-B. Los valores obtenidos para este material ($e_{int}=3.0$ y $e_T=16$) son similares a los obtenidos en otros estudios realizados a cerámicas comerciales PZT [16].

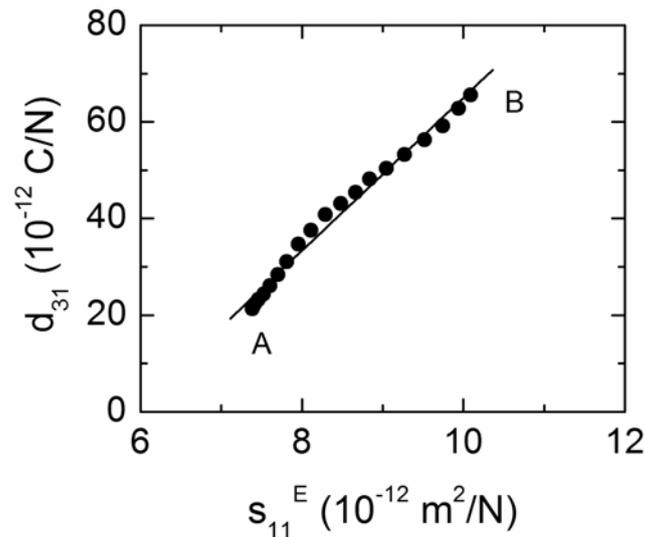


Figura 4.18 Variación del coeficiente piezoeléctrico d_{31} en función de la compliancia s_{11}^E con la temperatura como parámetro. El incremento de la temperatura ocurre del punto A al punto B.

4.6 Referencias

- [1] ANSI/IEEE std. 176, *IEEE Standard on Piezoelectricity*. New York: IEEE (1987).
- [2] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. England: Academic, (1971).
- [3] A. J. Moulson and J.M. Herbert, *Electroceramics: Materials, Properties, Applications*. 2nd ed. England: John Wiley & Sons (2003).
- [4] D. A. Ochoa, J. E. García, R. Pérez, and A. Albareda. "Influence of Extrinsic Contribution on the Macroscopic Properties of Hard and Soft Lead Zirconate Titanate Ceramics". *TUFFC* 02655 (2008).

- [5] Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim, and L. E. Cross, "Direct evaluation of domain wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate titanate ceramics," *J. Appl. Phys.* vol. **75**, 454 (1994).
- [6] J. E. García, V. Gomis, R. Pérez, A. Albareda, and J. A. Eiras, "Unexpected dielectric response in lead zirconate titanate ceramics: the role of ferroelectric domain wall pinning effects," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **91**, 042902 (2007).
- [7] G. Arlt and N. A. Pertsev. "Force constant and effective mass of 90° domain walls in ferroelectric ceramics" *J. Appl. Phys.*, vol. **70**, 2283 (1991).
- [8] F. Gilletta, P. Lauginie, L. Taurel. "Relaxation diéctrique dans les cristaux de sulfate de glycolle multidomaines" *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L'Academie des Sciences, Serie B*, vol. **270**, 94-96 (1970).
- [9] J. Fousek and V. Janou "The contribution of domain-wall oscillations to the small-signal permittivity of triglycine sulphate," *Physica Status Solidi*, vol. **13**, 195 (1966).
- [10] F. R. Marcos, P. Marchet, T. M. Méjean and J. F. Fernandez "Importance of the crystalline symmetry in the piezoelectric properties of $(K_{0.44+x}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_{3+x/2}$ lead-free ceramics" *Appl. Phys. Lett.* aceptado (2008).
- [11] T. Nattermann, Y. Shapir, and I. Vilfan, "Interface pinning and dynamics in random systems" *Phys. Rev. B*, vol. **42**, 8577 (1990).

- [12] Y. Dai, X. Zhang and G. Zhu “Phase Transitional Behavior in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{--LiTaO}_3$ Ceramics” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **90**, 262903 (2007).
- [13] D. Damjanovic and M. Demartin, “Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics,” *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. **9**, 4943 (1997).
- [14] D. J. Kim, J. P. Maria, A. I. Kingon and S. K. Streiffer “Evaluation of intrinsic and extrinsic contributions to the piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{T}_x)\text{O}_3$ thin films as a function of composition” *J. Appl. Phys.*, vol. **93**, 5568 (2003).
- [15] T. R. Shrout and S. Zhang “Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT?” *J. Electroceram.*, vol. **19**, 111 (2007).
- [16] A. Albareda, R. Pérez, J. E. García, D. A. Ochoa, V. Gomis and J. A. Eiras *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. **27** 4025-8 (2007).

Capítulo 5

Respuesta dieléctrica no lineal en función de la temperatura

En este capítulo se estudia la no linealidad dieléctrica de cerámicas piezoeléctricas basadas en PZT, así como de un prometedor compuesto de la familia KNN. El estudio se basa en la medida de la permitividad dieléctrica a baja frecuencia, aplicando campos eléctricos elevados y en un rango de temperaturas desde los 20 K hasta los 400 K. Los resultados se han analizado utilizando el modelo de Rayleigh. Se ha demostrado que el PZT duro sufre un cambio en la dinámica de las paredes de dominio y se presenta un modelo intuitivo que intenta explicar dicho cambio. Los resultados obtenidos en el compuesto del sistema KNN muestran un comportamiento tipo PZT blando.

5.1 Sistema experimental

El análisis del comportamiento dieléctrico no lineal en función de la temperatura permite estudiar los cambios en las características de las cerámicas expuestas a altos estímulos. Mediante estos estudios se logra una mejor comprensión de la microestructura de las cerámicas y de su influencia en las propiedades macroscópicas.

El barrido en temperatura a medida que se realiza la caracterización no lineal, permite obtener información de los cambios en el aporte de los diferentes mecanismos al efecto extrínseco; así como optimizar las propiedades de la cerámica a la temperatura de trabajo.

Las medidas de no linealidad dieléctrica se realizan mediante un puente de comparación de capacidades con impedancias ajustables, mediante las cuales se compensan los valores de capacidad y la pérdidas de la muestra. Este diseño, desarrollado en nuestro laboratorio, lleva en funcionamiento varios años y forma parte de la instrumentación experimental del mismo.

El sistema permite proporcionar a la muestra una señal de excitación a una frecuencia de 1kHz. Esta frecuencia es suficientemente inferior a las frecuencias de resonancia mecánica de las cerámicas caracterizadas, garantizando que la medición experimental se realice en condiciones en las que la aproximación de esfuerzo nulo ($T=0$) sea válida, lo que optimiza en gran medida el tratamiento teórico de los datos experimentales.

Con este sistema se puede dar una señal de amplitud variable con valores eficaces comprendidos entre 0 y 400 V, lo que implica que se pueda excitar las muestras con campos de una amplitud máxima de 600 V/mm, valor lo suficientemente elevado para que se manifieste el comportamiento no lineal en las piezocerámicas, pero que solo es una fracción del valor del campo coercitivo. Es necesario aclarar que estos valores están referidos a muestras en forma de discos de 1 mm de espesor y 20 mm de diámetro o bien barras con el mismo espesor y área equivalente a la de las muestras en forma de disco.

En la Figura 5.1 se muestra el circuito utilizado para realizar las medidas. Esta configuración permite medir la respuesta dieléctrica de la muestra en función del valor instantáneo del campo aplicado. El método utilizado para efectuar la medida consiste en aplicar a la muestra una baja señal de excitación y balancear el puente, variando las resistencias R_1 y R_2 hasta conseguir que $V_2=0$. A continuación se incrementa la amplitud de la tensión V_0 y como consecuencia aparecerá una tensión no nula en V_2 que estará relacionada con el desbalance del puente debido al comportamiento no lineal del material.

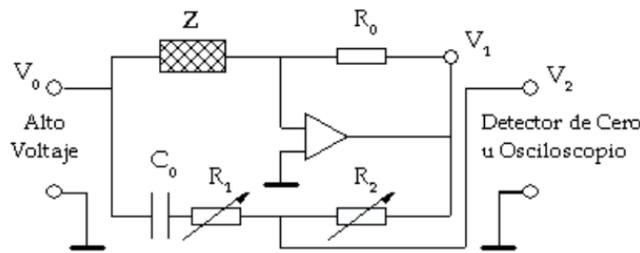


Fig. 5.1 Diagrama simplificado del puente de comparación de capacidades. Los elementos R_0 y C_0 son la resistencia y la capacidad de referencia; R_1 y R_2 las resistencias variable ajustables; Z representa la impedancia de la muestra; V_0 la tensión aplicada y V_2 cuantifica el desbalance del puente [1].

En este caso, como el puente no está balanceado, la corriente que circula por R_0 es la suma de la corriente lineal y la corriente debida a los efectos no lineales en la muestra. La tensión V_1 será:

$$V_1 = -(I_L + I_{NL})R_0 \tag{5.1}$$

Si le llamamos β a la relación entre las impedancias de las ramas inferiores del puente, entonces se tiene que:

$$\beta = \frac{1}{R_2} \left(R_2 - j \frac{1}{\omega_0 C_0} \right). \tag{5.2}$$

Teniendo en cuenta que circula la misma corriente por la rama inferior del puente y partiendo de la definición anterior tenemos que:

$$\beta = \frac{V_0 - V_2}{V_2 - V_1}. \quad (5.3)$$

De las expresiones 5.1 y 5.3 se obtiene que:

$$V_2 = \frac{1}{1+\beta} V_0 - \frac{\beta}{1+\beta} R_0 I_L - \frac{\beta}{1+\beta} R_0 I_{NL}. \quad (5.4)$$

Debido a que la señal V_2 se compensa a baja señal y solo deja de ser nula en la medida en que aparece en la muestra el comportamiento no lineal, entonces la V_2 que se mide como descompensación del puente será únicamente:

$$V_2 = -\frac{\beta}{1+\beta} R_0 I_{NL}; \quad (5.5)$$

de donde se obtiene que:

$$I_{NL} = -\left(1 + \frac{1}{\beta}\right) \frac{V_2}{R_0}. \quad (5.6)$$

La integración de I_{NL} a lo largo de un ciclo permite obtener una relación entre el incremento no lineal del desplazamiento dieléctrico y el campo eléctrico E aplicado a la muestra en cada instante de tiempo. Una amplia descripción del sistema experimental se puede encontrar en el Capítulo 4 de la Tesis Doctoral citada en la referencia [1].

Para realizar la medida de la respuesta dieléctrica en función de la temperatura, el sistema experimental para las medidas dieléctricas no lineales, descrito en los párrafos anteriores, se ha incorporado a un sistema de enfriamiento de ciclo cerrado. Respecto al sistema experimental detallado en el Capítulo 4, el cambio consiste en sustituir el analizador de impedancias del sistema mostrado en la Figura 4.1 por el generador de señales y el puente de comparación de capacidades.

5.2 Caracterización dieléctrica no lineal en función de la temperatura

En el Capítulo 4 se mostró el comportamiento del coeficiente dieléctrico y de las pérdidas en función de la temperatura, en el análisis posterior se observará como afecta a los coeficientes el aumento del campo eléctrico para cada temperatura. Se presentan los resultados obtenidos en muestras de PZT en fase romboédrica con relación circonio titanio $Zr/Ti=60/40$, dopadas con un 1% en peso de Nb_2O_5 o Fe_2O_3 , que en lo adelante denominaremos PNZT y PFZT, respectivamente.

En la Figura 5.2 se observa como, en el PNZT, para cada temperatura aumenta la constante dieléctrica a medida que aumenta el campo aplicado, que es lo que se denomina efecto no lineal. Es interesante observar como disminuyen la no linealidad a medida que se baja en temperatura, llegando prácticamente a anularse por debajo de los 100K.

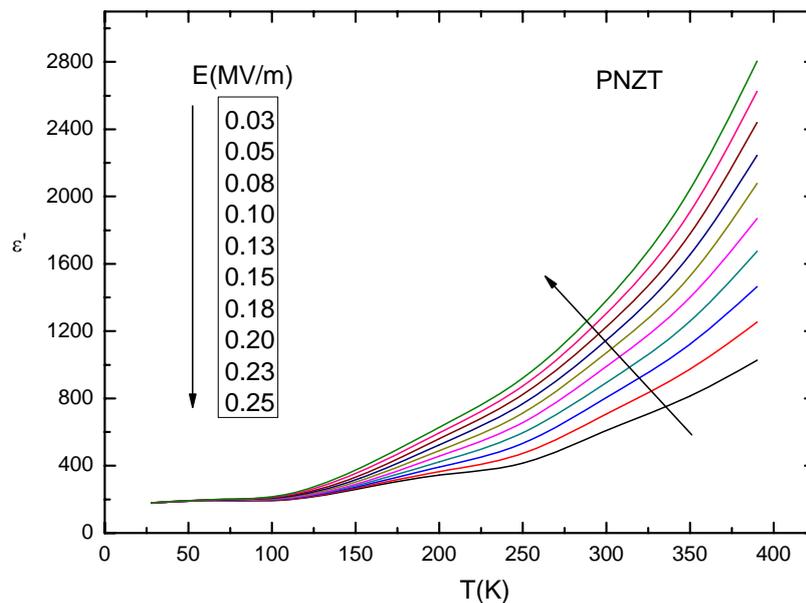


Fig. 5.2 Constante dieléctrica ϵ' en función de la temperatura en el PNZT, para diferentes amplitudes de campo eléctrico aplicado.

El comportamiento monótono creciente con la temperatura de la constante dieléctrica, bajo diferentes campos aplicados, confirma las hipótesis dadas en 2.5, donde se asocia el comportamiento no lineal al fenómeno extrínseco y que éste a su vez se anula a bajas temperaturas.

Comparando los valores de ϵ' a temperatura ambiente (300K) y a bajas temperaturas (20K) para el mínimo y el máximo campo aplicado (Tabla 5.1), se observa que para el mínimo campo el valor de ϵ' llega a ser un poco más de 3 veces superior a temperatura ambiente que a muy baja temperatura, mientras que para el máximo campo aplicado llega a ser hasta 7 veces superior.

E_{\min}		E_{\max}	
T(K)	ϵ'	T(K)	ϵ'
300	610	300	1380
20	180	20	180

Tabla 5.1 Valores de la constante dieléctrica ϵ' en el PNZT a baja temperatura y temperatura ambiente para los campo límites aplicados.

Para una misma temperatura, la no linealidad depende fuertemente de ésta. El incremento de la constante dieléctrica es dependiente de la temperatura; a bajas temperatura la constante dieléctrica es la misma, independientemente del campo aplicado (siempre 180), mientras que a temperatura ambiente la constante dieléctrica aumenta en más de 2 veces su valor debido a la aplicación del campo eléctrico (de 610 a 1380), lo cual demuestra la interrelación entre el efecto extrínseco y la no linealidad. Al aumentar la temperatura se incrementa la aportación del efecto extrínseco a la respuesta no lineal, lo que implica un aumento gradual de la no linealidad. En el PNZT la no linealidad está modulada por la temperatura de forma monótona.

En la Figura 5.3 se muestran las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura con el campo eléctrico como parámetro. Comparando con la Figura 5.2, se observa un comportamiento similar. A medida que va disminuyendo la temperatura disminuyen las pérdidas hasta prácticamente anularse por debajo de los 100K, a la temperatura en que la constante dieléctrica es independiente del campo aplicado. La disminución de la contribución del efecto extrínseco al bajar la temperatura provoca una caída en las pérdidas dieléctricas hasta valores casi despreciables, debido a que el aporte del movimiento de las paredes de dominio es prácticamente nulo.

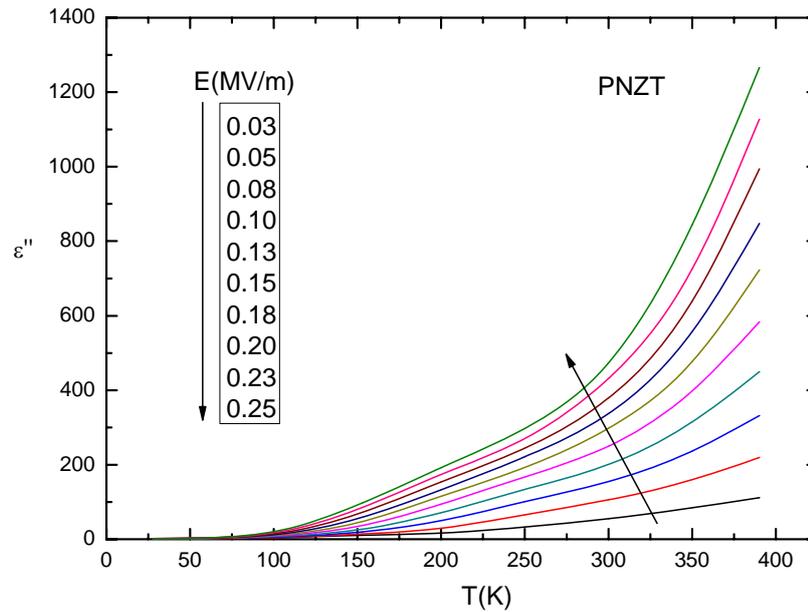


Fig. 5.3 Pérdidas dieléctricas ϵ'' en función de la temperatura en el PNZT, para diferentes amplitudes de campo eléctrico aplicado.

El incremento de la constante dieléctrica y las pérdidas dieléctricas en el PNZT está asociado al aumento de la contribución del efecto extrínseco, debido al aumento de la movilidad de las paredes de dominio con la temperatura. Así mismo, el incremento de ϵ' y ϵ'' por efecto de campo está directamente correlacionado con la magnitud de la contribución extrínseca.

En la Figura 5.4 se muestra la medida de ϵ' en función de la temperatura para diferentes campos aplicados en el PFZT. La dependencia anómala ya observada en la Figura 4.8 se verifica para todas las amplitudes de campo eléctrico y el incremento de la constante dieléctrica en función del campo aplicado es visiblemente menor que en el PNZT a todas las temperaturas. Es de resaltar que, al igual que para el PNZT, el comportamiento no lineal en el PFZT es prácticamente nulo a temperaturas inferiores a 100K.

El fenómeno físico que produce la anomalía, que se manifiesta como un cambio de pendiente en la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura, da lugar no solo a un valor menor de la constante dieléctrica en el PFZT a temperatura ambiente en

relación al PNZT, sino que ese mismo fenómeno da lugar también a una significativa disminución de la respuesta no lineal.

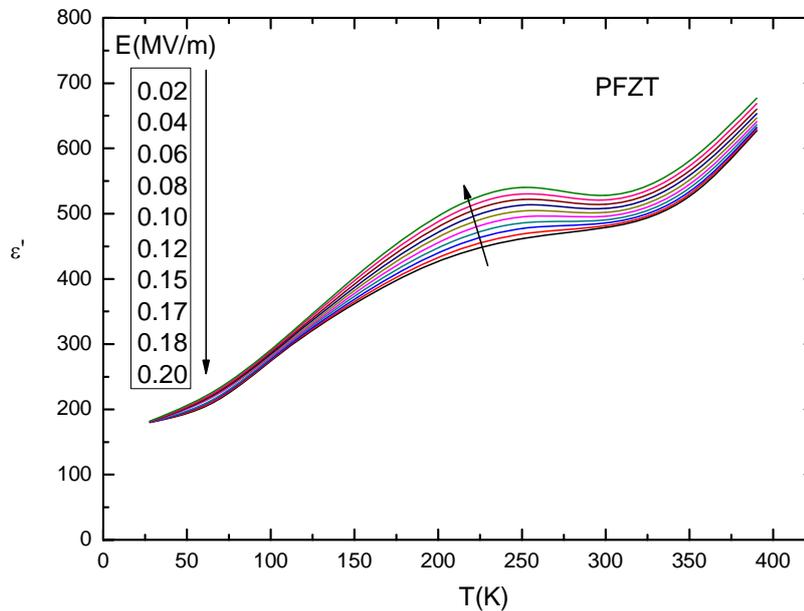


Fig. 5.4 Constante dieléctrica ϵ' en función de la temperatura en el PFZT, para diferentes amplitudes de campo eléctrico aplicado.

En la Tabla 5.2 se ha representado la misma comparación numérica que se hizo en el PNZT entre los valores de la constante dieléctrica a baja temperatura y temperatura ambiente. En este caso se observa que, para el mínimo campo, la constante dieléctrica es 2.6 veces mayor a temperatura ambiente que a baja temperatura, mientras que para el máximo valor de campo la constante dieléctrica es tan solo 2,9 veces mayor a temperatura ambiente que a baja temperatura. Por otro lado a temperatura ambiente la constante dieléctrica se incrementa tan solo en un 10% por efecto no lineal (de 485 a 530), muy inferior a lo observado en el PNZT.

E_{\min}		E_{\max}	
T(K)	ϵ'	T(K)	ϵ'
300	485	300	530
20	182	20	182

Tabla 5.2 Valores de la constante dieléctrica ϵ' en el PFZT a baja temperatura y temperatura ambiente para los campo límites aplicados.

La dependencia de las pérdidas dieléctricas con la temperatura en el PFZT, para diferentes campos aplicados, se muestra en la Figura 5.5. En este caso, el comportamiento anómalo, mucho más acentuado, se manifiesta como la disminución abrupta de las pérdidas a partir de los 200K hasta un valor mínimo que coincide con la temperatura ambiente. El hecho de que las pérdidas tengan un mínimo justo a temperatura ambiente es lo que hace que los materiales dopados con iones aceptores presenten las mejores propiedades para aplicaciones de potencia. El menor valor de la constante dieléctrica en el PFZT, con respecto al PNZT, lleva asociado un menor valor en las pérdidas dieléctricas, producido por el mismo fenómeno y que se manifiesta como una anomalía en la respuesta extrínseca del material.

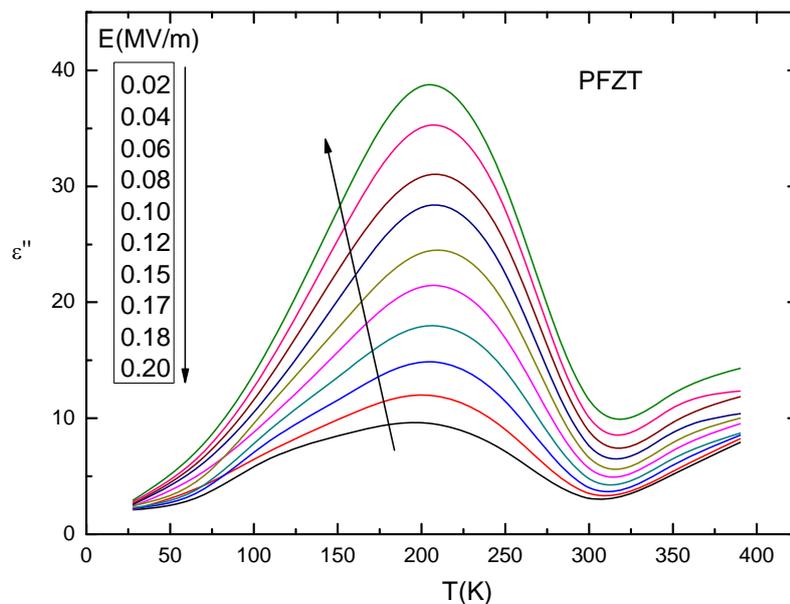


Fig. 5.5 Pérdidas dieléctricas ϵ'' en función de la temperatura en el PFZT, para diferentes amplitudes de campos eléctricos aplicado.

Otro resultado que puede extraerse del análisis de las Figuras 5.2 y 5.4 es que a bajas temperaturas el coeficiente dieléctrico de las cerámicas dopadas con Fe^{3+} y con Nb^{5+} tiende al mismo valor para cualquier campo aplicado ($\epsilon' \approx 180$). Esto corrobora las observaciones realizadas en el Capítulo 4 donde se hace referencia a la independencia del comportamiento con el dopaje debido al “congelamiento” de las paredes de dominio y como consecuencia la desaparición del fenómeno extrínseco para bajas temperaturas. En ambos materiales se observa que a bajas temperaturas las pérdidas dieléctricas tienden a cero.

5.3 Análisis y discusión de resultados: modelo de Rayleigh en PZT

A continuación se analizarán los datos experimentales en función del modelo de Rayleigh. Este modelo describe la respuesta dieléctrica y piezoeléctrica de algunas cerámicas piezoeléctricas [2,3]. Este modelo asume que la respuesta no lineal de las cerámicas piezoeléctricas es solo debida al movimiento irreversible de las paredes de dominio [4].

El comportamiento de los coeficientes dieléctricos y piezoeléctricos para campos elevados puede describirse en muchos casos según el modelo de Rayleigh, originalmente aplicado a materiales ferromagnéticos [5], que trasladado a los piezoeléctricos describe el comportamiento de los coeficientes dieléctricos y piezoeléctricos en función del campo eléctrico aplicado, en condiciones de sub-switching, donde la densidad y la estructura de las paredes de dominio se mantiene durante el ciclo [6].

Las ecuaciones de Rayleigh que describen el comportamiento no lineal se pueden escribir como:

$$R(F) = (m_{ini} + \alpha_m F_0)F \pm \alpha_m (F_0^2 - F^2)/2 \quad (5.7)$$

$$R(F_0) = (m_{ini} + \alpha_m F_0)F_0 \quad (5.8)$$

$$m(F_0) = m_{ini} + \alpha_m F_0 \quad (5.9)$$

donde el coeficiente m es el coeficiente piezoeléctrico o bien la constante dieléctrica; el estímulo F corresponde al campo eléctrico o bien al esfuerzo mecánico; la respuesta R del material es la corriente de desplazamiento o la deformación mecánica; el subíndice 0 corresponden a las amplitudes de la magnitud; el subíndice *ini* indica el valor del coeficiente a estímulo nulo (valor lineal del coeficiente), y α es el coeficiente de Rayleigh para la magnitud correspondiente. Los signos + y - representan el comportamiento histerético de la respuesta del material (incremento y disminución de la respuesta cuando el campo decrece o crece).

El modelo de Rayleigh, dadas sus expresiones matemáticas, asume que la relación que existe entre el incremento de la constante dieléctrica $\Delta\epsilon'$, las pérdidas $\Delta\epsilon''$ y la amplitud del campo eléctrico aplicado E_0 es lineal. Se dice que un material tiene comportamiento tipo Rayleigh cuando existe una correlación lineal entre la variación de la constante dieléctrica y la variación de las pérdidas de tal forma que la pendiente de esta relación lineal es cercana a 0.42, es decir:

$$m_\epsilon = \frac{\Delta\epsilon''}{\Delta\epsilon'} \approx 0.42 \quad (5.10)$$

Cuando esta relación no se cumple se dice que la cerámica tiene un comportamiento no Rayleigh e implica que existen otros mecanismos, diferentes del movimiento irreversible de las paredes de dominio, contribuyendo a la parte real o imaginaria sin contribuir con la otra.

Existen dos casos posibles, el primero de ellos es cuando la pendiente $m_\epsilon \ll 0.42$, este indica que existen otros mecanismos que están contribuyendo en mayor medida al valor de la constante dieléctrica que a las pérdidas. El segundo caso $m_\epsilon \gg 0.42$ implica que existen mecanismos que contribuyen más al valor de las pérdidas que al valor de la constante dieléctrica.

Es necesario resaltar que los signos \approx , \gg y \ll en los valores de la relación antes expuesta indican la dificultad de encontrar un comportamiento puramente tipo Rayleigh [6], debido probablemente a que el perfil de la energía potencial no sea totalmente

aleatorio como requiere el modelo de Rayleigh. Es por esto que se debe tratar este modelo como una aproximación del orden en el sistema [6].

En la Figura 5.6 se muestra la relación entre los incrementos de la parte imaginaria y la parte real de la constante dieléctrica para diferentes valores de temperatura, en el PNZT. Se puede observar que el comportamiento para las cerámicas PNZT esta siempre cercano a lo que se podría llamar un comportamiento tipo Rayleigh para todas las temperaturas superiores a 100 K, a temperaturas inferiores a éstas la contribución del efecto extrínseco a las propiedades de la cerámica son prácticamente despreciables, por lo que no tiene sentido estudiar el comportamiento según el modelo de Rayleigh. Se puede observar que el comportamiento lineal es el mismo para todas las temperaturas, por lo que es posible concluir que la adición de iones Nb^{5+} al PZT provoca que dichas cerámicas tengan un comportamiento monótono en todo el rango de temperaturas estudiadas.

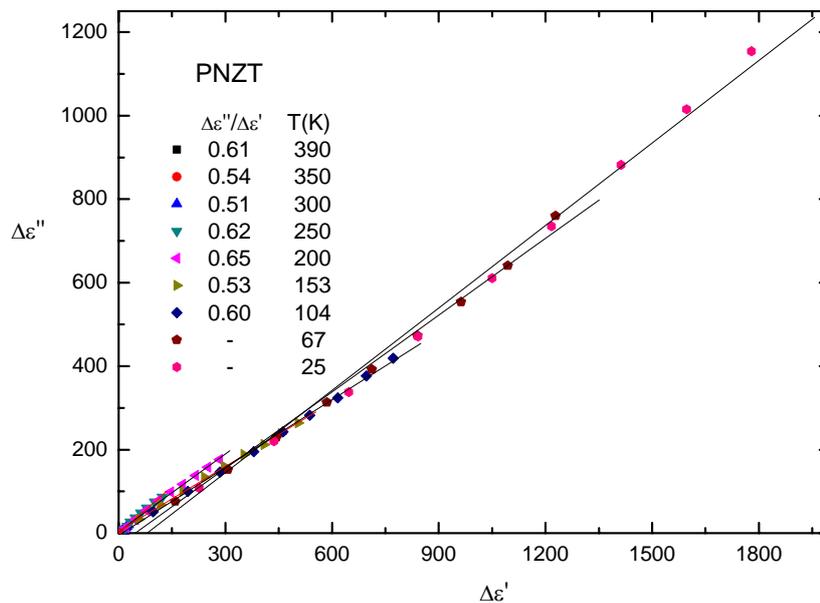


Fig. 5.6 Incremento de las pérdidas dieléctricas en función del incremento del constante dieléctrica en el PNZT, para diferentes temperaturas.

En la Figura 5.7 se muestra la relación entre los incrementos de la parte imaginaria y la parte real de la constante dieléctrica para diferentes valores de temperatura, en el PFZT. La primera diferencia que se observa a simple vista respecto a las cerámicas PNZT es

que en el PFZT la dispersión en el valor de las pendientes es mucho mayor, principalmente los valores de 250K a 350K.

Analizando con mayor detalle el valor de estas pendientes, se observa que para temperaturas iguales e inferiores a 200K estas coinciden con el valor de la pendiente prevista por el modelo de Rayleigh, indicando un comportamiento tipo Rayleigh en estas cerámicas duras, las cuales han sido reportadas en muchos artículos como cerámicas con comportamiento no Rayleigh [1,7, 8, 9]. A temperaturas superiores a 250 K, incluyendo la temperatura ambiente, se recupera el comportamiento tipo duro del PFZT.

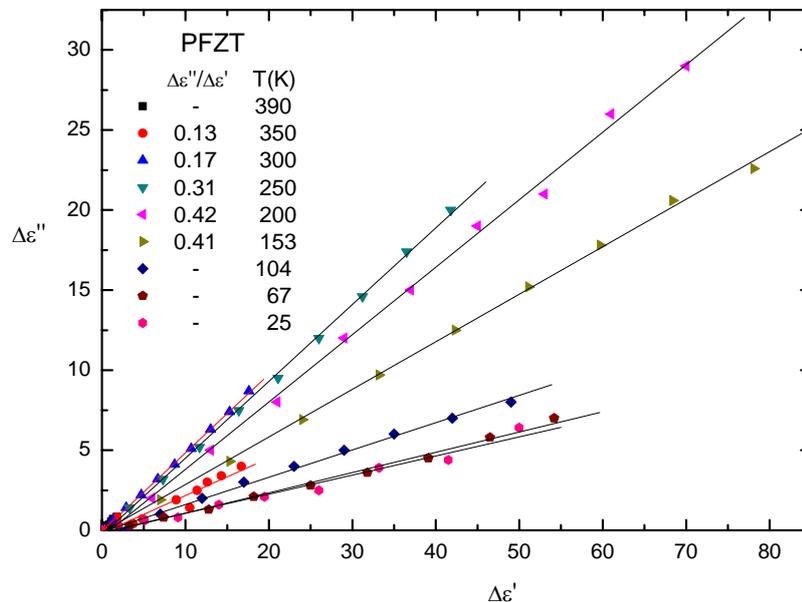


Fig. 5.7 Incremento de las pérdidas dieléctricas en función del incremento del constante dieléctrica en el PFZT, para diferentes temperaturas.

Esta transición entre comportamiento tipo Rayleigh (blandos) y no Rayleigh (duros) ha sido observada recientemente mediante el estudio del pinzamiento de los ciclos de histéresis en las cerámicas duras [10]. La transición que en el caso de la referencia [10] se asocia a la redistribución de los centros de anclaje debido a la aplicación de altos campos eléctricos, en este caso el mecanismo es diferente y se debe a efectos producidos por el aumento de la energía térmica.

Para analizar la transición, de blando a duro, que aparece en los PFZT a medida que aumenta la temperatura se debe tener en cuenta la variación del recorrido libre medio de las paredes de dominio con la temperatura y la distribución de centros de anclaje. Esto se analizará detalladamente en el apartado 5.4.

El cambio en el comportamiento evidencia un cambio en los mecanismos que están implicados en el movimiento de las paredes de dominio, indicando que deben existir otros mecanismos contribuyendo a la constante dieléctrica o a las pérdidas, o a ambas, pero en una relación diferente a la expresada en el modelo. El hecho de que las pendientes en las medidas realizadas a 300K y 350K sean de 0.17 y 0.13, mucho menor que el valor 0.42 esperado por el modelo de Rayleigh, indica que los nuevos mecanismos implicados están contribuyendo en mayor medida a la constante dieléctrica que a las pérdidas. Desde el punto de vista de la aplicación de estos materiales en dispositivos de potencia, maximizar este fenómeno tiene mucho interés.

5.4 Modelo de movimiento de paredes de dominio en PZT

El movimiento de las paredes de dominio contribuye fuertemente en la respuesta dieléctrica y piezoeléctrica de las piezocerámicas [11], llegando a ser responsables de más del 70 % de la respuesta de las cerámicas piezoeléctricas [12]. Las paredes de dominio pueden ser movidas mediante la aplicación de un campo eléctrico, la aplicación de esfuerzos mecánicos o mediante la combinación de ambos. Estas se mueven a través de un potencial que puede anclarlas localmente debido a campos eléctricos locales o a imperfecciones elásticas [13]. Por esto, el movimiento de las paredes de dominio puede analizarse como una sucesión de procesos de desanclaje, movimiento y anclaje, impuesto por el potencial de la red y sus imperfecciones locales, lo que convierte al movimiento de las paredes de dominio en un proceso no lineal [14].

La respuesta no lineal tiene aportaciones tanto del efecto intrínseco como del efecto extrínseco. En el caso del efecto intrínseco se pueden estudiar sus aportes a la no linealidad usando el modelo de Landau-Ginzburg-Devonshire [15,16]. En la gran mayoría de los casos las condiciones de trabajo de los dispositivos basados en materiales piezoeléctricos son a campos eléctricos por debajo del campo coercitivo, lo

que hace que la contribución del efecto intrínseco sea despreciable si se compara con la contribución del efecto extrínseco a la respuesta no lineal.

Las ecuaciones de Rayleigh son validas solo en los sistemas en los cuales las paredes de dominio se mueven mediante pequeños saltos de Barkhausen en un medio con distribución aleatoria de centros de anclaje poco energéticos. Para una mejor visualización del efecto, en la Figura 5.8 se muestra un posible perfil de la energía potencial donde los desplazamientos, reversibles e irreversibles, están indicados con flechas.

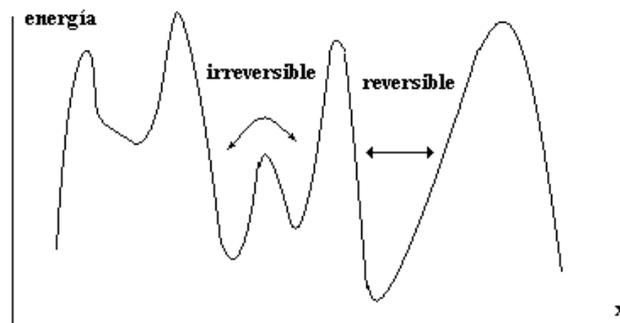


Fig. 5.8 Perfil de la energía potencial que rige el movimiento de las paredes de dominio en una piezocerámica cuya respuesta puede ser descrita por le modelo de Rayleigh.

El cambio del perfil de la energía potencial bajo diferentes estímulos, como temperatura, campo eléctrico, o esfuerzos mecánicos, hace que cambie la dinámica del movimiento de las paredes de dominio y como consecuencia cambian las propiedades macroscópicas del material.

Es conocido que el movimiento de las paredes de dominio es un fenómenos que puede ser activados térmicamente [17]. Teniendo en cuenta de que la composición que se esta estudiando se encuentra en una fase bien definida y lejos de cualquier frontera de fase, los fenómenos que aparecen deben ser asociados solo al cambio en el movimiento de las paredes de dominio y excluirse la posibilidad de cambio de fases.

Para explicarlo desde el punto de vista de la interacción de las paredes de dominio con la red se debe analizar que le ocurre al perfil de la energía potencial a medida que

aumenta la temperatura, los esquemas de la Figura 5.9 ayudaran en la comprensión del fenómeno.

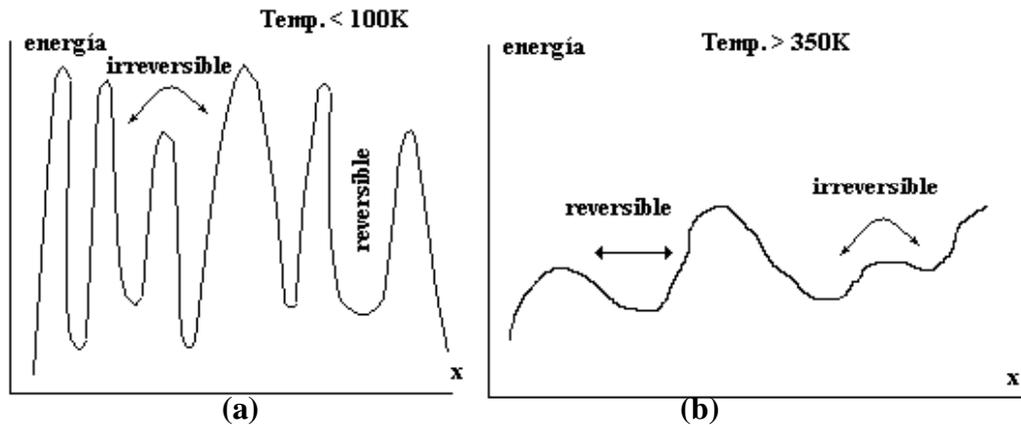


Fig. 5.9 Perfil de la energía potencial (a) bajas temperaturas. (b) altas temperaturas.

Considerando que el perfil de la energía potencial dado en la Figura 5.8 está a temperatura ambiente, entonces a medida que se baja en temperatura podemos considerar que los pozos de potencial se hacen cada vez mas profundos (Figura 5.9a), dificultando así el movimiento de las paredes de dominio y confinándolo dentro del pozo. A temperaturas cercanas a los 0K la altura de estos pozos debe tender a infinito, logrando confinar totalmente las paredes de dominio y eliminando todo el aporte del efecto extrínseco a los coeficientes. Por otra parte se puede considerar que a temperaturas por encima de la temperatura ambiente el perfil de la energía potencial se suaviza (Figura 5.9b) facilitando de esa forma el movimiento de las paredes de dominio, especialmente el movimiento entre pozos de potencial, con el considerable aumento de las pérdidas dieléctricas.

El campo eléctrico aplicado, al igual que la temperatura, cambia el perfil de la energía potencial, aunque como se ve en las gráficas de ϵ' y ϵ'' para temperaturas por debajo de los 100K predomina el efecto del congelamiento de las paredes de dominio. El campo eléctrico hace que el perfil de la energía potencial sea más rugoso, creando pozos de potencial de poca altura [6], de forma tal que se facilita el aumento del movimiento irreversible de las paredes de dominio, es por esto que se observa un aumento en el

coeficiente dieléctrico y en las pérdidas para una misma temperatura a medida que va aumentando el campo aplicado.

Retomando el modelo de movimiento de paredes de dominio descrito en 4.4, se analizará como afecta el aumento del campo eléctrico al movimiento de paredes. Como se mencionó en 4.4, el recorrido libre medio de las paredes de dominio (L_D) depende de la densidad de paredes de dominio δ_D , la densidad de centros de anclaje δ_{CA} y la energía térmica. En el caso de altos campos eléctricos aplicados, una explicación razonable sería considerar que L_D también depende del campo. A medida que aumenta el campo eléctrico aumenta L_D , al igual que sucede con el aumento de la energía térmica.

El aumento de L_D con el campo eléctrico aplicado puede demostrarse con la medida de la Figura 5.10. Al aumentar el campo eléctrico, para una misma temperatura, aumenta $\Delta\epsilon'$. Este aumento viene dado a nivel microscópico por una mayor movilidad de las paredes de dominio debido al aumento de L_D , que como se mencionó anteriormente depende del campo eléctrico aplicado.

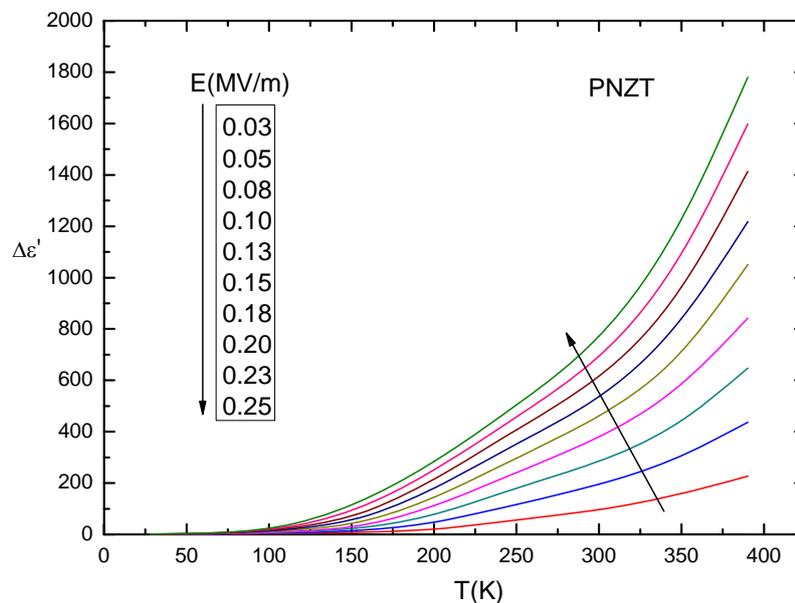


Fig. 5.10 Variación de la constante dieléctrica con la temperatura en el PNZT, para diferentes campos eléctricos aplicados.

En el caso de las cerámicas PNZT, que no presentan defectos complejos que puedan anclar las paredes de dominio, el aumento de L_D solo tiene como consecuencia el aumento de la movilidad de las paredes de dominio y el aumento de la constante dieléctrica.

En el caso de las cerámicas PFZT, en la Figura 5.11 se observa un comportamiento claramente diferente. La principal diferencia de las cerámicas PFZT es que éstas presentan defectos complejos originados por las vacancias de oxígeno que actúan como centros de anclaje de las paredes de dominio. Al aplicar un campo eléctrico elevado aparecen efectos de campo que influye en L_D .

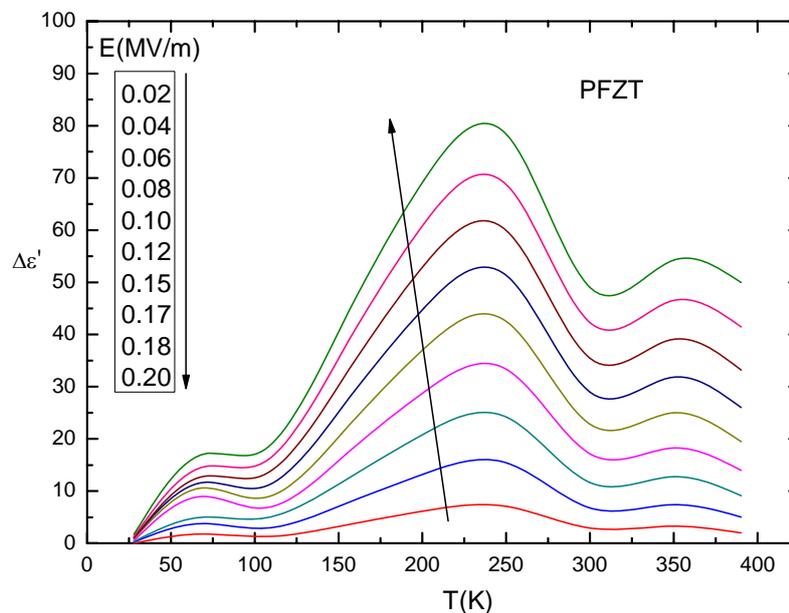


Fig. 5.11 Variación de la constante dieléctrica con la temperatura en el PFZT, para diferentes campos eléctricos aplicados.

Tanto en el PNZT como en el PFZT, el campo es lo suficientemente elevado para generar efectos no lineales pero sigue siendo solo una fracción del campo coercitivo, por lo que se infiere que no influye en la longitud de correlación de los defectos, L_C . En presencia de campo eléctrico existen dos estímulos (temperatura y campo) que afectan L_D , por lo que el movimiento de las paredes de dominio debería aumentar con el campo, tal como ocurre con la temperatura.

Para el PFZT, realizando un análisis similar al descrito en 4.4 para el efecto térmico, se tiene que al adicionar el campo el esquema de la Figura 4.13 se transforma en el esquema de la Figura 5.12. En este caso, a medida que se aplica campo nos vamos acercando mas rápido a la condición $L_D \approx L_C$, por lo que a altos campos aplicados se llegaría a la anomalía a una temperatura inferior.

Al llegar antes, con la aplicación de campo eléctrico, a la condición para la cual aparece la anomalía se debe observar un corrimiento hacia las bajas temperaturas del máximo de la constante dieléctrica a medida que se aumenta el campo. Esto es consecuente con lo planteado anteriormente ya que se suman el aporte de la energía térmica y el aporte debido a los efectos de campo. Para un mejor análisis de la anomalía que aparece en la figura 5.11 se deben realizar mediciones con puntos de medición menos espaciados en temperatura y ver si existe un corrimiento del máximo hacia las bajas temperaturas como predice la teoría.

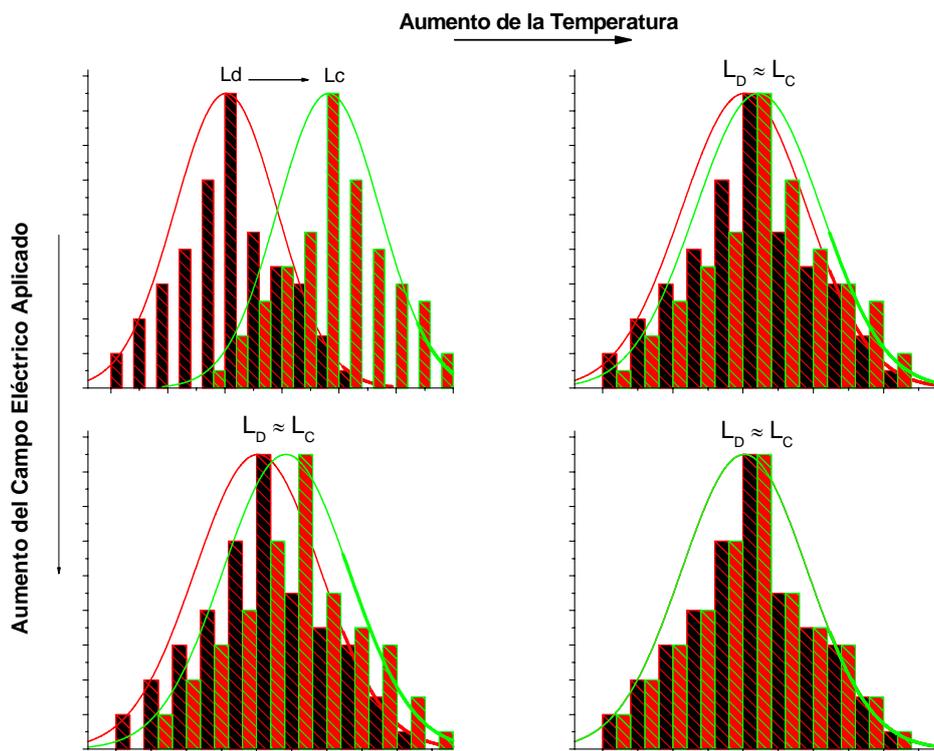


Fig. 5.12 Representación esquemática del incremento del recorrido libre medio L_D con la temperatura y el campo eléctrico aplicado.

5.5 Discusión y análisis de los resultados: compuesto de la familia KNN

El modelo de Rayleigh se usa para describir la no linealidad piezoeléctrica asumiendo como el mecanismo subyacente el movimiento de las paredes de dominio [6,18]. Aunque no existen claras evidencias del movimiento de las fronteras de fase, en algunos trabajos se menciona la posibilidad de que en composiciones ferroeléctricas cercanas a la frontera de fase morfotrópica, donde la energía libre de las fases vecinas son similares, la frontera entre las diferentes fases puede ser movida mediante la aplicación de campos eléctricos elevados contribuyendo a las propiedades macroscópicas, de la misma forma que lo hace el movimiento de las paredes de dominio[6,19].

Cuando se aplica un campo eléctrico elevado, menor que el campo coercitivo, a una cerámica piezoeléctrica, su permitividad aumenta, tal y como se ha podido observar en el caso del PZT. Este comportamiento no lineal está bien descrito por el modelo de Rayleigh en algunos materiales, como el PNZT. Según este modelo y teniendo en cuenta las expresiones 5.7-5.9 se puede escribir la parte real e imaginaria de la permitividad como [9,18]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 (\varepsilon_L + \alpha E_0) \quad (5.11)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_0 \left(\frac{4}{3\pi} \alpha E_0 \right) \quad (5.12)$$

donde E_0 es la amplitud del campo aplicado, α el coeficiente de Rayleigh y ε_L el constante dieléctrica a campo nulo o constante dieléctrica lineal.

Para el comportamiento del compuesto KNL-NTS (según la denominación dada en el Capítulo 4) se analizará la respuesta dieléctrica no lineal a temperatura ambiente y a 1kHz. En la Figura 5.13 se muestra la variación del constante dieléctrica y las pérdidas en función de la amplitud del campo eléctrico aplicado.

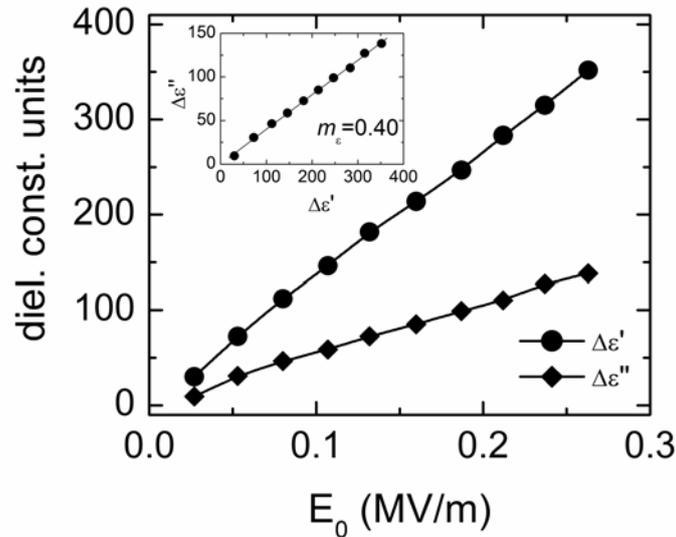


Fig. 5.13 Variación de la parte real $\Delta\epsilon'$ e imaginaria $\Delta\epsilon''$ de la permitividad en función de la amplitud del campo eléctrico aplicado E_0 , a 1 KHz y a temperatura ambiente. El cuadro dentro del gráfico representa la parte imaginaria $\Delta\epsilon''$ en función de la parte real $\Delta\epsilon'$ a medida que aumenta el campo aplicado (m es la pendiente de la recta cuyo valor esperado por el modelo de Rayleigh es de 0.42).

Tanto $\Delta\epsilon'$ como $\Delta\epsilon''$ muestran un comportamiento lineal con la amplitud del campo eléctrico aplicado y además la correlación entre ambos da una pendiente de valor 0.40, muy cercano al valor previsto por el modelo de Rayleigh.

Analizando el coeficiente de Rayleigh (α en las expresiones 5.11 y 5.12) se observa que su valor para el KNL-NTS es $\alpha = 1.3 \cdot 10^{-3}$ m/V, que resulta inferior al valor obtenido para PZT blandos en trabajos anteriores ($\alpha = 2.4 \cdot 10^{-3}$ m/V en Pz27 de Ferropern S/A [20]). Tomando como referencia el incremento del coeficiente dieléctrico a $E_0 = 0.3$ MV/m, el incremento para el KNL-NTS es del 35%, mientras que para un PZT blando comercial este valor es del 40%. El valor de α y de $\Delta\epsilon'$ indican que el KNL-NTS presenta una menor no linealidad en la respuesta dieléctrica que un PZT blandos comercial. Esto demuestra que los compuestos derivados del sistema KNN son una buena referencia para una nueva familia de piezocerámicas libres de plomo.

A continuación se analizará el comportamiento del KNL-NTS en función la temperatura bajo la acción de campos eléctricos elevados. En la Figura 5.14 se muestra la medida de la constante dieléctrica en función de la temperatura para diferentes campos aplicados. Se observa un máximo en la constante dieléctrica a temperatura ambiente, lo cual induce a pensar que, al igual que en los PZT tipo duro, pueda existir más de un

mecanismo aportando al fenómeno extrínseco. Si bien a temperatura ambiente el comportamiento es de tipo Rayleigh, no necesariamente alrededor de la temperatura ambiente se mantendrá este comportamiento.

Para un mejor análisis de la respuesta dieléctrica en función de la temperatura se estudiará la correlación entre pérdidas y constante dieléctrica para varias temperatura alrededor de la temperatura ambiente. Como se observa en la Figura 5.15, y al igual que ocurre en los PZT duros, existe una dispersión en el comportamiento para diferentes temperatura. En la misma figura se muestran los valores obtenidos de la pendiente $\Delta\epsilon''/\Delta\epsilon'$ para cada temperatura.

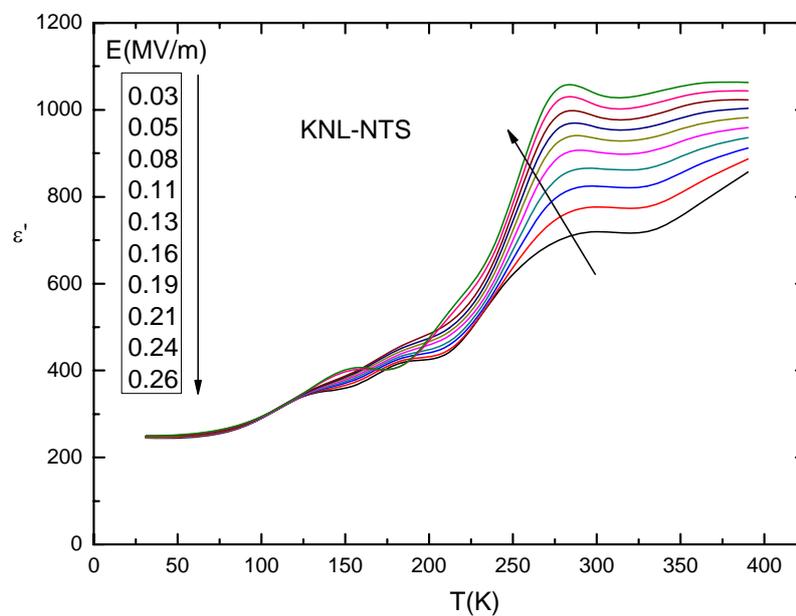


Fig. 5.14 Constante dieléctrica ϵ' en función de la temperatura en el KNL-NTS, para diferentes campos eléctricos aplicados.

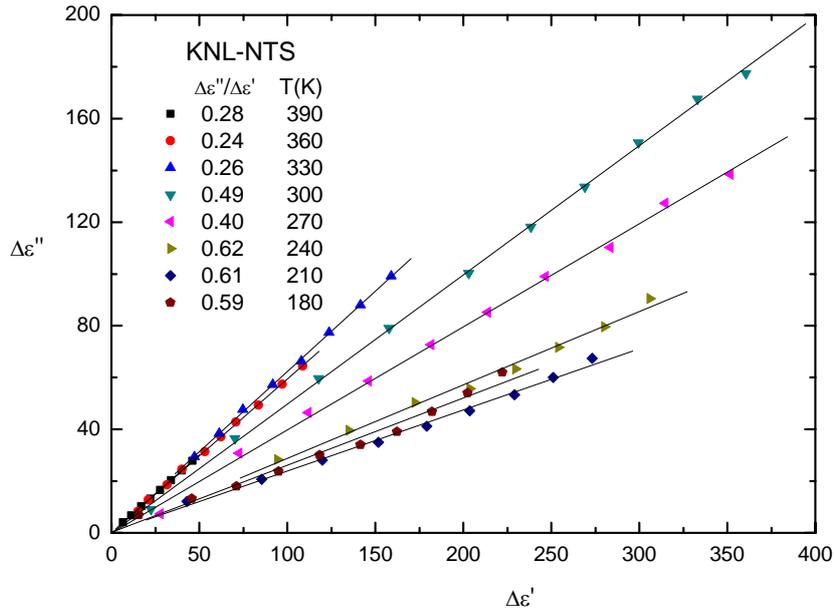


Fig. 5.15 Incremento de las pérdidas dieléctricas en función del incremento de la constante dieléctrica en el KNL-NTS, para diferentes temperaturas. En la figura se muestran los valores de la relación $me = \Delta\epsilon''/\Delta\epsilon'$ para cada una de las temperaturas.

A temperatura ambiente, el comportamiento del KNL-NTS se aproxima mucho al tipo Rayleigh, siendo ligeramente diferente a temperaturas inferior a temperatura ambiente. A temperaturas por encima de temperatura ambiente el comportamiento claramente deja de ser tipo Rayleigh. El KNL-NTS es un material que no se ha investigado profundamente a nivel microscópico, por lo que resulta difícil interpretar las medidas de las propiedades macroscópicas del mismo. Sin embargo, teniendo en cuenta que en la proximidad de la temperatura ambiente existe una transición de las fases ferroeléctrica ortorrómbica a ferroeléctrica tetragonal, es posible que la anomalía observada en la respuesta no lineal a temperatura ambiente está relacionada con esta transición.

A temperatura ambiente la respuesta del KNL-NTS pueda describirse casi con exactitud mediante el modelo de Rayleigh, por lo que es probable que parte del aporte a la respuesta dieléctrica de este material este asociado al movimiento de la frontera de fases mediante la aplicación de campos eléctricos, fenómeno que puede ser descrito por el modelo de Rayleigh [6].

El hecho de que a temperaturas superiores a ambiente no se cumpla el modelo de Rayleigh puede explicarse debido a la transición de fase de ortorrómbico a tetragonal que aparece a temperaturas cercanas a ambiente. Es conocido que en otros sistemas piezoeléctricos un aumento en la tetragonalidad implica una disminución del movimiento de las paredes de dominio, dando lugar a que el sistema deje de cumplir el modelo de Rayleigh [21, 22].

Analizando las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura para diferentes campos eléctricos aplicados (Figura 5.16) se observa que aparece un máximo a temperaturas ligeramente inferiores a la temperatura ambiente. Este resultado es similar al obtenido en el PFZT, en el cual tampoco coincide el máximo de las pérdidas con el máximo de la constante dieléctrica. Sin embargo, a pesar de la similitud del comportamiento, la naturaleza de la respuesta anómala del KNL-NTS es diferente a la del PFZT. En el KNL-NTS, la anomalía parece estar asociada a la existencia de la transición entre dos fases ferroeléctricas. La disminución de las pérdidas al aumentar la temperatura puede ser debido a la estabilización de la fase tetragonal y por tanto las menores pérdidas se deben a una disminución en la movilidad de las paredes de dominio.

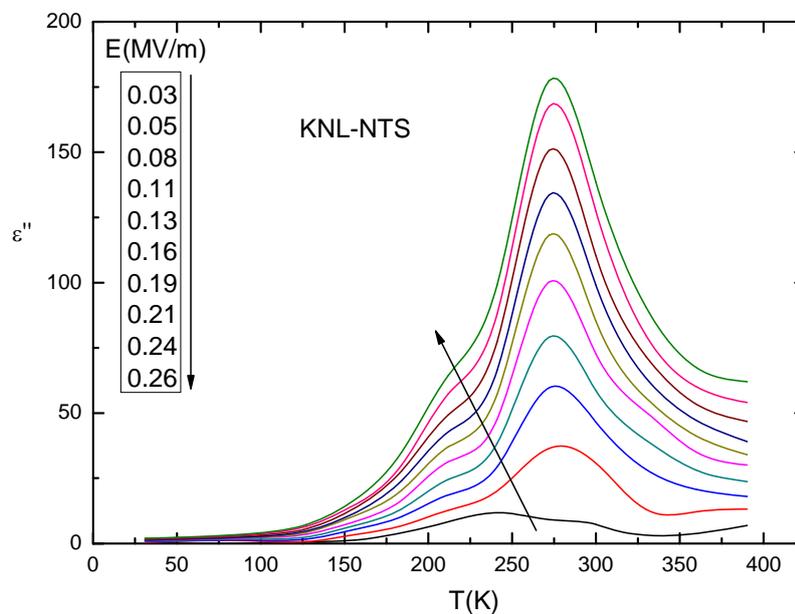


Fig. 5.16 Pérdidas dieléctricas ϵ'' en función de la temperatura en el KNL-NTS, para diferentes amplitudes de campos eléctricos aplicado.

Un aspecto que conviene mencionar es el elevado valor de las pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente en este material. Esto imposibilita el uso de estas cerámicas en dispositivos de potencia, al menos hasta que no se disminuyan las pérdidas a valores del orden del PZT duro.

Haciendo un análisis del comportamiento de la constante dieléctrica (Figura 5.14) y las pérdidas (Figura 5.16), se observa que a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura ambiente las pérdidas disminuyen mucho más rápido y el valor de la constante dieléctrica permanece prácticamente constante, lo que induce a pensar en que la zona de trabajo óptima de esta cerámica está a temperaturas ligeramente superiores a ambiente. El posible control de la temperatura de la transición de fase ferroeléctrica-ferroeléctrica y la posibilidad de añadir nuevas impurezas abren una puerta a la búsqueda de una mejor composición para ser utilizada en aplicaciones de potencia.

Para un mejor análisis del comportamiento de la constante dieléctrica en función de la temperatura, en la Figura 5.17 se muestra la variación de la constante dieléctrica $\Delta\varepsilon'$ en función de la temperatura. Es necesario aclarar que $\Delta\varepsilon'$ es el incremento del aporte no lineal de los valores absolutos de ε' para cada temperatura, es decir $\varepsilon'(T_1) = \varepsilon'_L(T_1) + \Delta\varepsilon'(T_1)$. Se puede observar que aparece el máximo a temperaturas cercanas a ambiente y un resultado relevante para una posible aplicación es que a temperaturas ligeramente superiores a ambiente se observa que la disminución del valor de la constante dieléctrica es mucho menor que la disminución de las pérdidas.

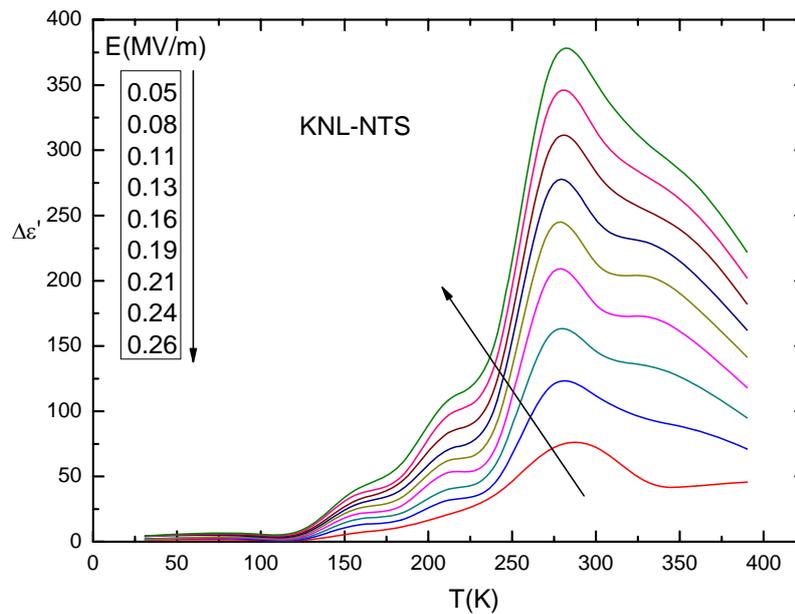


Fig. 5.17 Variación de la constante dieléctrica con la temperatura en el KNL-NTS, para diferentes campos eléctricos aplicados.

Es necesario profundizar en el estudio microestructural de las cerámicas de la familia KNN con el objetivo de optimizar sus propiedades para su utilización en dispositivos de potencia. Sin embargo, se ha podido verificar que este compuesto es un buen candidato para sustituir el PZT blando.

5.6 Referencias

- [1] J. E. García, “Comportamiento dieléctrico no lineal en cerámicas piezoeléctricas basadas en $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ ”. Tesis Doctoral. (2003)
- [2] D. Damjanovic and M. Demartin, “The Rayleigh law in piezoelectric ceramics” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **29**, 2057 (1996)
- [3] D. A. Hall, “Rayleigh behavior and the threshold field in ferroelectric ceramics” *Ferroelectrics*, vol. **223**, 319 (1999)

- [4] D. Damjanovic and M. Demartin, “Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. **9**, 4943 (1997)
- [5] L Rayleigh “Notes on electricity and magnetism-On the behavior of iron and steel under the operation of feeble magnetic forces” *Philos. Mag.* **23**, 225 (1887)
- [6] G.Bertotti and I.Mayergoyz Eds. ISBN: 0-12-480874-3. *The Science of Hysteresis*. vol **III** (Elsevier, 2005), p. 337.
- [7] J.E. Garcia, V.Gomis, R. Pérez, A. Albareda, J.A. Eiras. “Unexpected dielectric response in lead zirconate titanate ceramics: The role of ferroelectric domain wall pinning effects” *App. Phys. Lett.*, vol. **91** 042902 (2007).
- [8] J.E. Garcia, R. Pérez, A. Albareda, J.A. Eiras. “Non linear dielectric and piezoelectric response in undoped and Nb⁵⁺ or Fe³⁺ doped PZT ceramics system”. *J. Eur. Cer. Soc.*, vol. **27** 4029 (2007).
- [9] J. E. García, R. Pérez and A. Albareda “Contribution of reversible processes to the non-linear dielectric response in hard lead zirconate titanate ceramics” *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. **17**, 7143 (2005)
- [10] M. I. Mrozov and D. Damjanovic. “Hardening-softening transition in Fe-doped Pb(ZrTi)O₃ ceramics and evolution of the third harmonic of the polarization response”. *J. Appl. Phys.* **104**, 034107. (2008)
- [11] J.L. Jones, M. Hoffman, J.E. Daniels, A.J. Studer, “Direct measurement of the domain switching contribution to the dynamic piezoelectric response in ferroelectric ceramics” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **89**, 092901 (2006).
- [12] D.A. Hall, “Review Nonlinearity in piezoelectric ceramics” *J. Mater. Sci.* **36**, 4575 (2001).

- [13] M. H. Lente and J. A. Eiras. “90° domain reorientation and domain wall rearrangement in lead zirconate titanate ceramics characterized by transient current and hysteresis loop measurements.” *J. Appl. Phys.* **89**, 5093 (2001).
- [14] N.B. Gharb, I. Fujii, E. Hong, S.T. McKinstry, D.V. Taylor, D. Damjanovic. “Domain wall contributions to the properties of piezoelectric thin films” *J. Electroceram.*, vol. **19**, 49 (2007).
- [15] L. Chen, V. Nagarajan, R. Armes, A.L. Roytburd “Nonlinear electric field dependence of piezoresponse in epitaxial ferroelectric lead zirconate titanate thin films” *J. Appl. Phys.*, vol. **94**, 5147 (2003).
- [16] M. Budimir, D. Damjanovic, N. Setter, “Large enhancement of the piezoelectric response in perovskite crystals by electric bias field antiparallel to polarization” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **85**, 2890 (2004).
- [17] X.L. Zhang, Z.X. Chen, L.E. Cross, W.A. Schulze. “Dielectric and piezoelectric properties of modified lead titanate zirconate ceramics from 4.2 to 300 K” *J. Mater. Sci.*, vol. **18**, 968 (1983).
- [18] D.Damjanovic, “Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics”. *J. Appl. Phys.* **82** 1788 (1997)
- [19] V.D.Kugel and L.E.Cross “Behaviour of soft piezoelectric ceramics under high sinusoidal electric fields”. *J. Appl. Phys.* **84** 2815 (1998)
- [20] J E Garcia, R Perez, A Albareda “High electric field measurement of dielectric constant and losses of ferroelectric ceramics” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3279 (2001)
- [21] D. Damjanovic “Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics”. *J. Appl. Phys.* **82** 1788 (1997)
- [22] H. Birol, D. Damjanovic and N. Setter “Preparation and characterization of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics”. *J. Eur.. Ceram. Soc.* **26** 861 (2006)

Capítulo 6

Respuesta mecánica no lineal en función de la temperatura

En este capítulo se estudia la respuesta mecánica no lineal en función de la temperatura en una cerámica PZT de tipo blando. Se describe el sistema experimental que permite la caracterización elástica en resonancia en función de la temperatura. Se estudia la variación del coeficiente elástico con el esfuerzo mecánico y con la temperatura y se evalúan las semejanzas entre el régimen lineal y el régimen mecánico no lineal. Se verifica que la contribución extrínseca debido a la no linealidad y a la temperatura es debido a un fenómeno común.

6.1 Sistema experimental

Existen muchos trabajos, que al igual que en el Capítulo 3, estudian las mediciones no lineales en resonancia a temperatura ambiente [1-4], y de mediciones lineales de las constantes dieléctricas y piezoeléctricas en función de la temperatura, tratadas en el capítulo 4 [5-7], sin embargo hasta la fecha, en la bibliografía consultada, no se han reportado estudios de la respuesta mecánica no lineal, en resonancia, en función de la temperatura. Por esta razón resulta muy importante desarrollar un sistema experimental para este tipo de caracterizaciones, así como dar los primeros pasos en la caracterización de materiales a partir de este tipo de medidas.

Las medidas no lineales en resonancia, en función de la temperatura, se realizan siguiendo el método de medidas expuesto en el Capítulo 3. Al sistema experimental descrito en el apartado 3.2.2 se le debe añadir el sistema encargado del barrido en temperatura (descrito en el Capítulo 4), por lo que en la Figura 3.5 la muestra debe introducirse en el criostato descrito en 4.1. Debido a esto la muestra se hace inaccesible, por lo que se tiene que prescindir de la medida con el láser descrito en 3.2.2. La Figura 6.1 muestra el diagrama en bloques del nuevo sistema, modificando la Figura 3.5.

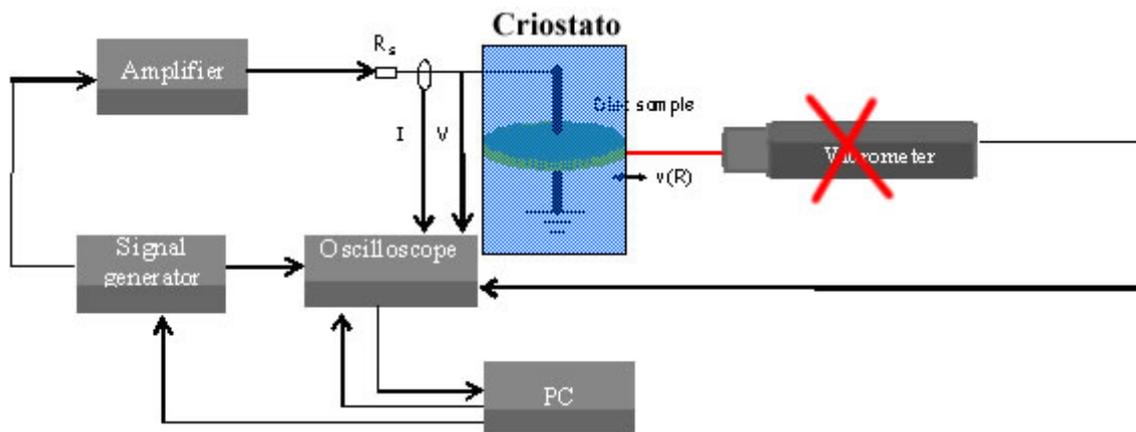


Fig. 6.1 Montaje experimental para las mediciones no lineales en resonancia en función de la temperatura.

Una característica importante de las medidas de la respuesta no lineal en resonancia es que se debe conocer a priori el valor lineal de las capacidades C^T (a baja frecuencia) y C^P (a frecuencia intermedia), así como un valor aproximado de la frecuencia de resonancia [6]. Estas medidas normalmente se realizan en el analizador de impedancias

y se colocan los valores en el programa para realizar las medidas a temperatura ambiente. Debido a que tanto las capacidades como la frecuencia de resonancia varían con la temperatura se debe realizar primero una medición lineal en resonancia en función de la temperatura (descrita en el Capítulo 4) e introducirle los valores de capacidades y frecuencia de resonancia al programa para realizar las medidas de la respuesta no lineal. El programa se encarga de realizar la interpolación para determinar, a partir de los valores introducidos, el valor de las capacidades y la frecuencia de resonancia para cada temperatura.

De las medidas realizadas se obtiene el coeficiente mecánico s_{11} en función de I_0' , que es proporcional al esfuerzo mecánico T_1 aplicado a la muestra. Del Capítulo 3 se conoce que la pendiente de la curva s_{11} vs. T_1 representa el aporte no lineal al fenómeno extrínseco debido a los elevados esfuerzos mecánicos. En este capítulo se estudia como varía este aporte con la temperatura.

6.2 Caracterización de la respuesta mecánica no lineal en función de la temperatura

Una de las hipótesis de trabajo mencionada en 2.4 y reflejada en capítulos anteriores, es que el aporte del efecto extrínseco disminuye a medida que disminuye la temperatura. Esta hipótesis, asociada a la que plantea que la no linealidad de los coeficientes es debido a efectos extrínsecos, supone que a medida que disminuye la temperatura debe disminuir la no linealidad de los coeficientes. En este apartado se muestran resultados experimentales que verifican, una vez más, estas dos hipótesis de manera directa.

La Figura 6.2 muestra los resultados de la caracterización del coeficiente mecánico s_{11} en resonancia en función del campo aplicado para diferentes temperaturas entre los 30 y los 370 K en una cerámica PNZT. Para analizar como varía el aporte de la no linealidad a los coeficientes se debe eliminar el aporte con la temperatura, que como se observa en la Figura 6.4 va aumentando a medida que se incrementa la temperatura. Para eliminar este aporte se estudiará como varían las pendientes de las rectas dadas en la Figura 6.2.

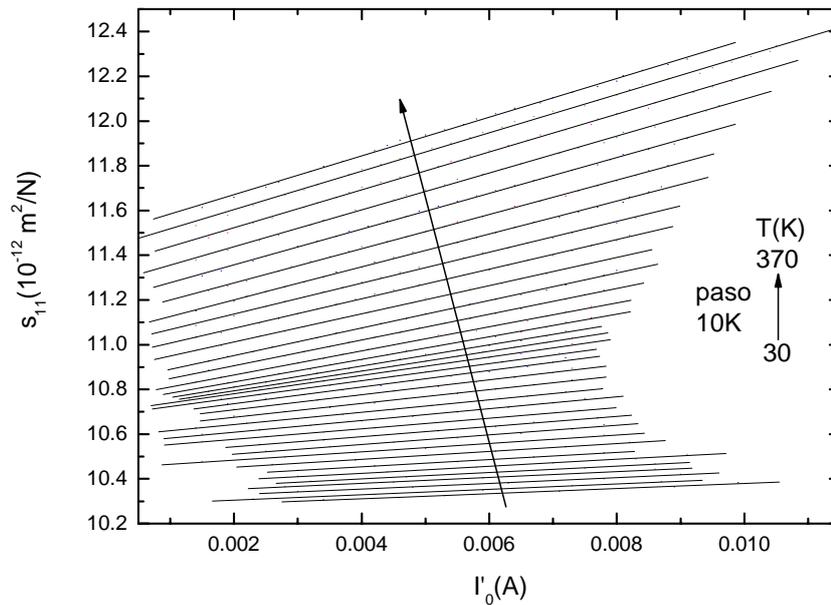


Fig. 6.2. Coeficiente mecánico s_{11} en función de la corriente I'_0 proporcional al esfuerzo aplicado T_1 para diferentes temperaturas. Los resultados corresponde al PNZT.

En la Figura 6.3 se muestra el comportamiento de las pendientes en función de la temperatura. Además, se exponen los valores más representativos y se observa que el comportamiento del valor de la pendiente es monótono creciente, lo que indica que el aporte no lineal a los coeficientes aumenta a medida que aumenta la temperatura. Se observa que el valor de la pendiente a temperatura ambiente (RT) es 6.4 veces superior que a bajas temperaturas (LT), llegando a ser 8.4 veces superior a la máxima temperatura medida (HT).

Como conclusión se plantea que el aporte no lineal del efecto extrínseco a los coeficientes depende fuertemente de la temperatura y que a temperatura ambiente es considerablemente importante en las propiedades de la cerámica.

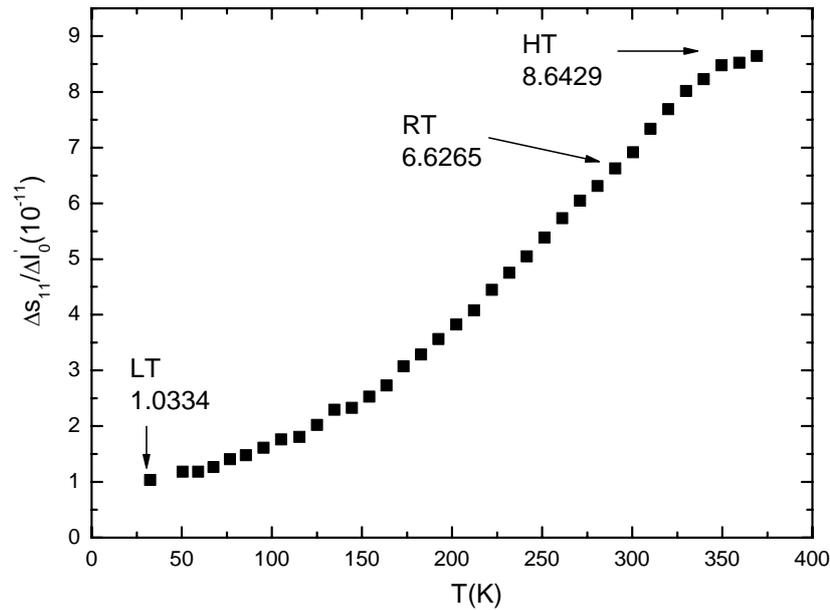


Fig. 6.3 Variación de la pendiente $\frac{\Delta s_{11}}{\Delta I'_0}$ en función de la temperatura en el PNZT.

Es necesario señalar que el comportamiento de todas las medidas en la Figura 6.2 es lineal, teniendo coeficientes de regresión lineal muy cercanos a 1 ($R^2 > 0.99$), siendo 0.996 el valor más alejado a la unidad. Por comparación con el comportamiento dieléctrico, la dependencia lineal obtenida del coeficiente elástico con el esfuerzo mecánico es de esperar en un PZT blando.

6.3 Discusión y análisis de los resultados.

Debido a la imposibilidad de obtener el coeficiente piezoeléctrico d_{31} en el sistema experimental descrito en este capítulo, no es posible realizar el estudio en el plano $d_{31}(s_{11})$ equivalente al realizado en el Capítulo 3. En cambio, se puede comparar la variación del aporte no lineal con la temperatura (Figura 6.3) con el aporte lineal con la temperatura (Figura 6.4).

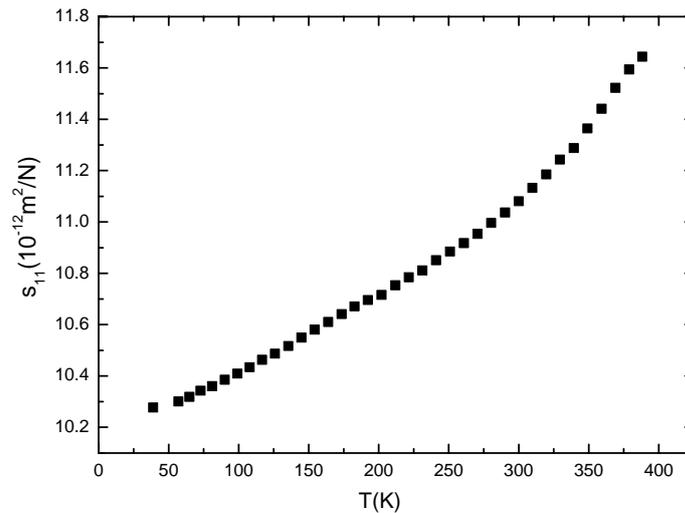


Fig. 6.4 Variación del coeficiente elástico lineal s_{11} en función de la temperatura.

Como se observa el comportamiento es muy similar al de la pendiente con la temperatura, lo que reafirma la conclusión del estudio realizado en el plano $d(s)$ del Capítulo 3. Es decir que, en el PNZT el aporte al efecto extrínseco de la no linealidad y la temperatura es debido a un fenómeno común, el aumento en la movilidad de las paredes de dominio, en un caso debido al aumento de la energía térmica y en el otro a la aplicación de esfuerzos mecánicos elevados.

Al realizar el mismo análisis para las pérdidas mecánicas se debe asumir que la resistencia medida de manera eléctrica en el sistema experimental es solamente proporcional a las pérdidas mecánicas. Esto se asume porque se está trabajando en resonancia estricta y por lo tanto los valores de campo son pequeños ($E \approx 0$), por lo que todas las pérdidas están asociadas a pérdidas mecánicas.

Como se observa en la Figura 6.5 el comportamiento asociado a las pérdidas mecánicas es similar en las dos caracterizaciones, lo que implica que al igual que para el coeficiente mecánico, el aporte es debido a un fenómeno común. En este caso las pérdidas están asociadas al movimiento irreversible de las paredes de dominio [8].

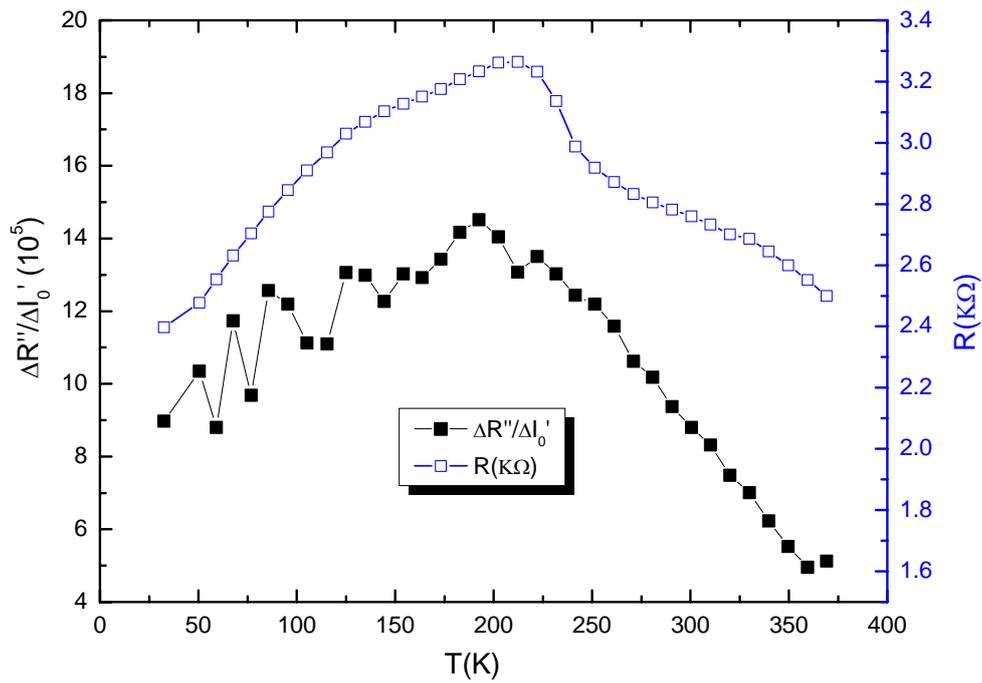


Fig. 6.5 Variación de la pendiente $\frac{\Delta R''}{\Delta I_0'}$ (resonancia no lineal) y de R (resonancia) en función de la temperatura en el PNZT.

Para analizar el comportamiento tipo Rayleigh en función de la temperatura se deben hacer algunas aproximaciones. La primera es, como se ha mencionado anteriormente, asociar todas las pérdidas a pérdidas mecánicas y la segunda es que se debe realizar la aproximación del circuito equivalente, para de esta manera obtener la capacidad correspondiente a la rama mecánica del circuito. Para cada punto de la resonancia no lineal, a una misma temperatura, se determinan las pérdidas mecánicas según [9]:

$$s_{11}'' = 2\pi f_r R'' C_m s_{11}' \tag{6.1}$$

donde f_r es la frecuencia de barrido, R'' la resistencia que correspondería a la rama mecánica del circuito equivalente, C_m la capacidad que correspondería a la rama mecánica del circuito equivalente y s_{11}' el coeficiente mecánico.

En la Figura 6.6 se muestra el comportamiento de la pendiente $\frac{\Delta s''_{11}}{\Delta s'_{11}}$ con la temperatura.

Se observa que a temperaturas cercanas a ambiente el valor de la pendiente es bastante próximo al valor del modelo de Rayleigh (línea horizontal), lo cual concuerda con las observaciones realizadas en capítulos anteriores sobre el comportamiento de las cerámicas PNZT. Se demuestra una vez más que las cerámicas blandas a temperatura ambiente cumplen con los postulados del modelo de Rayleigh.

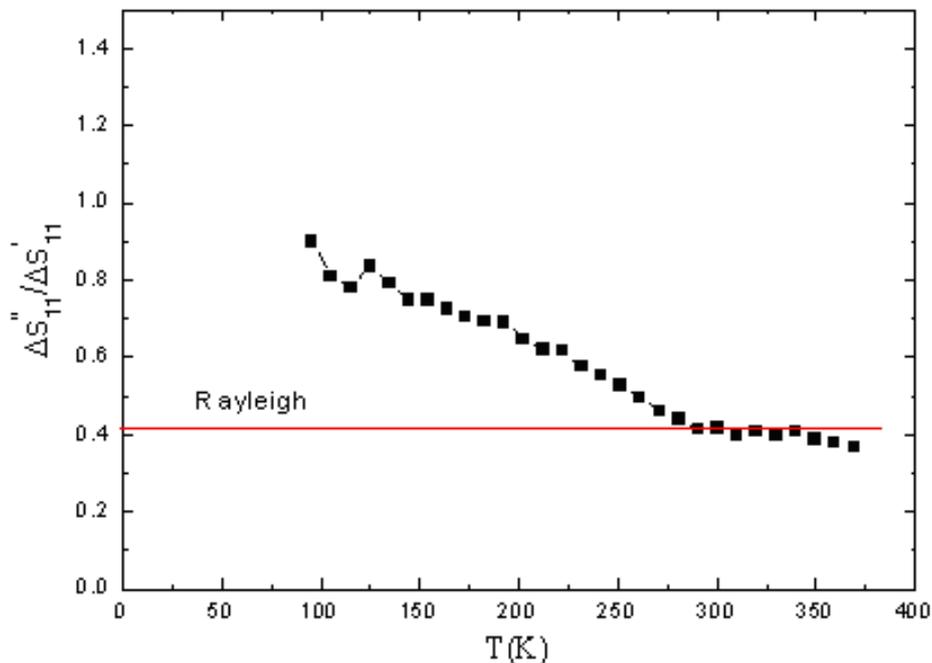


Fig. 6.6 Variación de la pendiente $\frac{\Delta s''_{11}}{\Delta s'_{11}}$ con la temperatura en el PNZT.

El aumento de la pendiente $\frac{\Delta s''_{11}}{\Delta s'_{11}}$ a medida que bajan las temperaturas es similar al aumento de la pendiente $\frac{\Delta \epsilon''_{33}}{\Delta \epsilon'_{33}}$ en las medidas dieléctricas no lineales. Esto significa que a medida que baja la temperatura disminuye más lentamente la contribución del efecto extrínseco a las pérdidas que al coeficiente. Este fenómeno debe ser estudiado con mayor profundidad en posteriores trabajos.

En la Figura 6.7 se muestra la variación del coeficiente mecánico en función de la temperatura para diferentes valores de corriente I_0 (corriente correspondiente solo a la contribución mecánica que es proporcional al esfuerzo mecánico aplicado). Esta forma de mostrar las medidas permite visualizar si existe alguna anomalía con la temperatura. Se observa un comportamiento monótono creciente que demuestra la inexistencia de anomalía como ocurre en las medidas dieléctricas en el PFZT. El ligero cambio de comportamiento que puede observarse alrededor de los 200K esta dentro del error de la medición y no es lo suficientemente importante como para asociarlo a un cambio de comportamiento (ver diferencia con la Figura 5.9 en la que sí se observa la anomalía del PFZT).

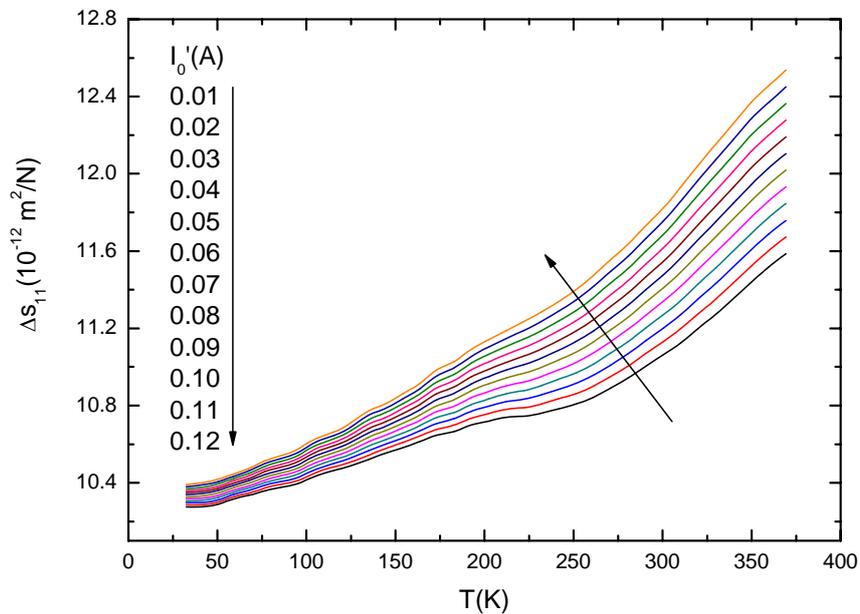


Fig. 6.7 Variación del coeficiente mecánico Δs_{11} en función de la temperatura en el PNZT para diferentes esfuerzos aplicados

El comportamiento observado en la Figura 6.7 puede ser asociado al aumento de la movilidad de las paredes de dominio debido, tanto al efecto de los altos esfuerzos mecánicos aplicados, como al aumento de la energía térmica con el aumento de la temperatura. El esfuerzo mecánico en las medidas de resonancia no lineal es lo suficientemente grande para producir efectos no lineales en la respuesta de la cerámica, pero se asume lo suficientemente bajo como para no producir no linealidad en las

propiedades de la red, por lo que toda la no linealidad esta asociada al movimiento de las paredes de dominio.

Conociendo que el esfuerzo mecánico aplicado es inferior al esfuerzo mecánico necesario para evitar la despolarización de la muestra, se deduce que la polarización remanente de la muestra no se modificará sustancialmente, sin embargo, si existe inversión de la polarización debido al movimiento de las paredes de dominio. La facilidad con que puede ser invertida la polarización en la región delimitada por el movimiento de la pared de un dominio depende en gran medida de la temperatura para cada campo aplicado.

Las medidas expuestas en este capítulo solo han sido realizadas en muestras cerámicas de PZT tipo blando (PNZT). El análisis expuesto anteriormente no es posible extrapolarlo con facilidad a las cerámicas PZT tipo duro. Esto se debe al cambio en el comportamiento de f_r , C^T y C^P en función de la temperatura cuando se somete a grandes esfuerzos. Debido al gran interés que existe por las cerámicas PZT de tipo duro, se hace necesario continuar investigando para poder efectuar este tipo de medidas y encontrar un procedimiento adecuado para analizar los resultados que se obtengan.

6.4 Referencias

- [1] A. Albareda, R. Pérez, J. E. García and D. A. Ochoa “Nonlinear elastic phenomena near the radial antiresonance frequency in piezoceramic discs.” *J. Electroceram.*, vol. **19**, 427 (2007)
- [2] J. E. García, R. Pérez, D. A. Ochoa, A. Albareda, M. H. Lente, and J. A. Eiras. “Evaluation of domain wall motion in lead zirconate titanate ceramics by nonlinear response measurements.” *J. App. Phys.*, vol. **103**, 054108 (2008).
- [3] A. Albareda, J. H. Kayombo, and J. A. Gorri. “Nonlinear direct and indirect third harmonic generation in piezoelectric resonators by the intermodulation method.” *R. Sci. Inst.*, vol. **72**, (2001)

- [4] J.E. Garcia, R. Perez, A. Albareda, J.A. Eiras “Non-linear dielectric and piezoelectric response in undoped and Nb⁵⁺ or Fe³⁺ doped PZT ceramic system.” *J. Eur. Cer. Soc.*, vol. **27**, 4029 (2007)
- [5] Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim, and L. E. Cross, “Direct evaluation of domain wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate titanate ceramics,” *J. Appl. Phys.* vol. **75**, 454 (1994)
- [6] D. A. Ochoa, J. E. García, R. Pérez, and A. Albareda. “Influence of Extrinsic Contribution on the Macroscopic Properties of Hard and Soft Lead Zirconate Titanate Ceramics”. *TUFFC*, 02655 (2008)
- [7] R. Herbiet, U. Robels, H. Dederichs and G. Arlt. “Domain wall and volume contribution to material properties of PZT ceramics”. *Ferroelectrics*, vol. **98**, 107 (1989)
- [8] D. Damjanovic and M. Demartin, “Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics,” *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. **9**, 4943 (1997)
- [9] T. Ikeda. *Fundamentals of piezoelectricity*. Oxford University Press, USA (1990).

Capítulo 7

Conclusiones generales y trabajo futuro

En este capítulo se exponen las conclusiones generales del trabajo descrito en esta memoria así como los planes de trabajo futuro, encaminados a continuar profundizando en el estudio de los fenómenos que rigen el comportamiento de las cerámicas piezoeléctricas y su posible utilización de cara a aplicaciones.

7.1 Conclusiones generales

Al principio de esta memoria se plantearon varias hipótesis de partida. Estas hipótesis han sido usadas en los diferentes Capítulos y ha sido demostrada la validez de cada una de ellas mediante los datos experimentales obtenidos en las diferentes medidas realizadas. Además, han sido el punto de partida de los modelos desarrollados en este trabajo, con los que se ha intentado explicar el comportamiento observado en los materiales estudiados.

En el Capítulo 3 haciendo uso de la hipótesis “*La no linealidad de los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos es debida a los fenómenos extrínsecos*” se estudió el aporte de los fenómenos extrínsecos a los coeficientes de la cerámica piezoeléctrica cuando ésta se somete a altos esfuerzos mecánicos. Se desarrolló un modelo mediante el cual es posible simular el comportamiento no lineal de los coeficientes en una cerámica PZT tipo blando. Dicho modelo presupone una dependencia lineal de los coeficientes con la amplitud eficaz del esfuerzo mecánico aplicado en cada punto del resonador, mientras que los modelos anteriores suponían una dependencia con la amplitud media del esfuerzo aplicado. Como resultado se obtuvo una buena correspondencia entre la simulación y las medidas experimentales.

En el caso de las cerámicas PZT tipo duro el modelo que más se acerca es el que presupone una dependencia cuadrática de los coeficientes con el esfuerzo mecánico aplicado. Sin embargo, no es posible encontrar un modelo mediante el cual se pueda simular satisfactoriamente el comportamiento de dichos materiales. De la falta de correspondencia entre el modelo y las medidas experimentales en el PZT duro se puede concluir que los mecanismos que contribuyen a la no linealidad en las cerámicas PZT duras son de mayor complejidad a las que puede predecir un modelo analítico por lo que es necesario continuar profundizando en su estudio. Una de las explicaciones sobre la que se debe trabajar es en el posible cambio de comportamiento en estos materiales a diferentes esfuerzos mecánicos aplicados.

En el Capítulo 4 se parte de la hipótesis “*El aporte de los fenómenos extrínsecos a los coeficientes mecánicos, dieléctricos y piezoeléctricos a bajas temperaturas se minimiza y en el cero absoluto (0 K) debe ser nulo*”. Para verificar esto se estudió la respuesta de

cerámicas con diferentes dopajes pero en la misma fase. Los resultados mostraron como las cerámicas con diferentes dopajes tienden a un mismo valor de los coeficientes a bajas temperaturas. Ese valor está asociado al efecto intrínseco, que teóricamente solo dependerá de la fase ferroeléctrica en la que se encuentre el material.

Por lo antes mencionado y haciendo uso de la hipótesis “*El aporte del efecto intrínseco a las propiedades del material no varía con la temperatura*”, se realiza el estudio de la dependencia de los coeficientes con la temperatura. Se ha podido concluir que la fuerte dependencia de la respuesta del PZT en función del tipo de dopante se debe en su totalidad a la contribución del efecto extrínseco.

Del estudio de la dependencia del efecto extrínseco con la temperatura se observó un comportamiento monótono creciente tanto para el coeficiente dieléctrico, como para el mecánico y el piezoeléctrico en las cerámicas PZT blandas. Este comportamiento, que también se verifica en las pérdidas mecánicas y dieléctricas, puede explicarse debido al aumento de la energía térmica de las paredes de dominio producido como consecuencia del incremento de la temperatura. El incremento de energía en la pared produce un mayor movimiento de las paredes de dominio para un mismo campo, aumentando así tanto la constante dieléctrica como las pérdidas.

Por su parte, los resultados obtenidos en el PZT tipo duro mostraron un comportamiento anómalo en las propiedades macroscópicas alrededor de la temperatura ambiente. Con el objetivo de interpretar ese comportamiento anómalo se desarrolló un modelo basado en la competición entre el movimiento libre medio de las paredes de dominio y la interacción de éstas con los defectos complejos, producidos por las vacancias de oxígeno, que actúan como centros de anclaje. La competición entre el anclaje de las paredes de dominio y el movimiento de las paredes debido al aumento de la energía térmica provoca un cambio en el comportamiento macroscópico del material. A medida que aumenta la temperatura aumenta el recorrido libre medio de las paredes de dominio (L_D), pero a medida que L_D comienza a acercarse a los valores de la longitud de correlación (L_C) de los defectos complejos la dinámica del movimiento de las paredes de dominio comienza a sufrir cambios bruscos. El cambio a nivel macroscópico tiene gran interés de cara a aplicaciones ya que como consecuencia de la competición es que aparece un mínimo en las pérdidas del material a temperaturas cercanas a ambiente.

Las cerámicas de la familia KNN parecen actualmente una de las alternativas más viables para la sustitución de las cerámicas que presentan algún contenido de plomo en su composición, como es el caso de la familia PZT. El compuesto estudiado en este trabajo (que hemos denominado KNL-NTS) presenta características comparables a las de un PZT blando comercial, mostrando que el KNL-NTS es una cerámica prometedora como alternativa ecológica a las actuales cerámicas comerciales con plomo.

En el Capítulo 5 se realizó un estudio de la respuesta dieléctrica no lineal en función de la temperatura. Las medidas volvieron a mostrar un comportamiento monótono creciente en las cerámicas PZT blandas, tanto con la temperatura como con el campo eléctrico aplicado. Es posible afirmar en este caso que la constante dieléctrica tiene contribución del aumento de la energía térmica y del efecto del campo eléctrico aplicado, por lo que podemos concluir que tanto el aumento del campo eléctrico como de la temperatura aumentan el recorrido libre medio de las paredes de dominio. En cambio a medida que se baja en temperaturas la contribución debida al aumento del campo eléctrico aplicado disminuye, prevaleciendo el congelamiento de las paredes de dominio y desapareciendo el comportamiento no lineal en las cerámicas. Esto verifica que la respuesta no lineal está asociada únicamente a la contribución extrínseca.

Los resultados obtenidos en el PZT duro mostraron la anomalía en temperatura para todos los valores del campo eléctrico aplicado. El campo eléctrico influye en el movimiento de las paredes de dominio, aumentando el recorrido libre medio de éstas, como se pudo concluir de las medidas realizadas al PZT blando. En el estudio realizado a partir del modelo de Rayleigh se observó un cambio en el comportamiento de la pendiente $\Delta\epsilon''/\Delta\epsilon'$ para temperaturas cercanas a los 200 K. Este hecho permite afirmar que existe un cambio en la dinámica del movimiento de las paredes de dominio en las cerámicas PZT duras y que este cambio está asociado a la existencia de defectos complejos que actúan como centros de anclaje de las paredes. Por otra parte, el comportamiento de la pendiente Rayleigh a temperaturas superiores a ambiente parece indicar que a esas temperaturas aparecen otros mecanismos que contribuyen más fuertemente al aumento de la constante dieléctrica que a las pérdidas, lo cual podría ser ventajoso de cara a aplicaciones.

El sistema experimental desarrollado en el Capítulo 6 permite realizar un tipo de medidas no reportadas hasta hoy en la literatura. Estas medidas permiten verificar experimentalmente de manera directa la hipótesis relacionada con la disminución de la contribución del efecto extrínseco a medida que se baja en temperatura. Se ha podido demostrar que, al igual que ocurría para la respuesta dieléctrica, la respuesta no lineal mecánica disminuye al disminuir la temperatura. Se el modelo de Rayleigh en la respuesta no lineal mecánica en el PZT blando y se observó un cambio de comportamiento a bajas temperaturas. El incremento en la relación entre la parte real e imaginaria de la compliancia a medida que baja la temperatura podría explicarse a partir de la existencia de mecanismos que, al bajar la temperatura, están actuando de manera más eficiente en las pérdidas que en la compliancia.

7.2 Trabajo futuro

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo se exponen brevemente a continuación las líneas de investigación más propensas a ser desarrolladas en un futuro, estando algunas de ellas en estado de desarrollo o listas para comenzar.

1) Se pretende continuar profundizando en el estudio de los fenómenos extrínsecos e intrínsecos y su contribución a las propiedades macroscópicas de diferentes tipos de cerámicas piezoeléctricas. Un paso inmediato consiste en estudiar la respuesta dieléctrica no lineal en función de temperatura con mayor precisión (incrementos de temperaturas menores a los presentados en este trabajo) alrededor de la anomalía. Este estudio permitiría acercarnos a un modelo más completo de competición entre energía elástica y energía de anclaje de la pared de dominio.

2) Dentro del proyecto “*Nuevas Cerámicas Piezoeléctricas Libres de Plomo. Aplicación a Transductores de Potencia*” (MAT2007-63445) se están desarrollando investigaciones en nuevas cerámicas ferroeléctricas libres de plomo, como es el caso de las cerámicas de la familia KNN, de la cual se han presentado estudios preliminares en esta memoria.

3) Enmarcado en el uso del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) y en el desarrollo de las nuevas técnicas de caracterización de las cerámicas piezoeléctricas se comenzará a desarrollar un estudio sobre las características de éstas a nivel nanoscópico. Para esto haremos uso de la técnica de piezorespuesta (PFM) ya implementada en nuestro laboratorio y lista para ser usada en la caracterización tanto de capas delgadas como de muestras masivas.

4) A partir de los estudios a nivel nanoscópico y de los estudios macroscópicos de las cerámicas piezoeléctricas se pretende estudiar la correlación existente entre las propiedades macroscópicas y la microestructura de las cerámicas.

5) A nivel teórico y en función de los resultados experimentales obtenidos a lo largo de las investigaciones expuestas con anterioridad la propuesta es desarrollar modelos que permitan simular adecuadamente el comportamiento no lineal de las cerámicas piezoeléctricas y modelos que permitan explicar las propiedades observadas experimentalmente a partir del conocimiento microestructural de las cerámicas.

Artículos publicados relacionados con el contenido de esta memoria

Los artículos expuestos a continuación han sido publicados por el autor de esta memoria y contienen en su conjunto gran parte del trabajo expuesto.

1. Título: “Non-linear elastic phenomena near the radial antiresonance frequency in piezoceramic discs”
Autores: A. Albareda, R. Pérez, J. García, **D. A. Ochoa**.
Referencia: *J. Electroceram.*, vol. **19**, 427 (2007).
2. Título: “Influence of donor and acceptor substitutions on the extrinsic behaviour of PZT piezoceramics”
Autores: A. Albareda, R. Pérez, J. García, **D. A. Ochoa**, V. Gomis, J. A. Eiras.
Referencia: *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. **27**, 4025 (2007).
3. Título: “Optimization of elastic nonlinear behavior measurements of ceramic piezoelectric resonators with burst excitation”
Autores: A. Albareda, R. Pérez, J. A. Casals, J. E. García, **D. A. Ochoa**.
Referencia: *IEEE Trans. Ultras. Ferr. Freq. Control*, vol. **54**, 2175 (2007).
4. Título: “Extrinsic effects in twinned ferroelectric polycrystals”
Autores: R. Pérez, J. García, A. Albareda, **D. A. Ochoa**.
Referencia: *J. Appl. Phys.*, vol. **102**, 044117 (2007).
5. Título: “Evaluation of domain wall motion in lead zirconate titanate ceramics by nonlinear response measurements”
Autores: J. E. García, R. Pérez, **D. A. Ochoa**, A. Albareda, M. H. Lente, J. A. Eiras.
Referencia: *J. Appl. Phys.*, vol. **103**, 054108 (2008).
6. Título: “Comportamientos intrínseco y extrínseco de piezocerámicas”
Autores: A. Albareda, R. Pérez, J. E. García, **D. A. Ochoa**.
Referencia: *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, vol. **47**, 57 (2008).

7. Título: “Influence of extrinsic contribution on the macroscopic properties of hard and soft lead zirconate titanate ceramics”

Autores: **D. A. Ochoa**, J. E. García, R. Pérez, A. Albareda.

Referencia: *IEEE Trans. Ultras. Ferr. Freq. Control*, (en prensa).

8. Título: “Extrinsic contributions and non-linear response in lead-free KNN-modified piezoceramics”

Autores: **D. A. Ochoa**, J. E. García, R. Pérez, V. Gomis, A. Albareda, F. Rubio-Marcos, J. F. Fernández.

Referencia: *J. Phys D: Appl. Phys.* (en prensa).

Además de estos artículos, gran parte de esta memoria ha sido presentada en diversas comunicaciones a congresos, entre los que destacan los Piezoceramics for end-users II y III, (POLECER Internacional Conference) y el Electroceramica 2007.