

Nuevo método para determinar la transición de fase en cerámicas piezoeléctricas de $\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Ln = La, Sm, Eu) mediante su radiación y emisividad

Suaste E, González R, Castillo V.

CINVESTAV-IPN, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Bioelectrónica
07000 México D.F. Apdo. Postal 14-740.

En este trabajo, reportamos un método nuevo para determinar la transición de fase en cerámicas piezoeléctricas a partir de la radiación que emiten sus superficies cuando son sometidas a diferentes temperaturas. Los experimentos son realizados en cerámicas piezoeléctricas de PbTiO_3 modificadas mediante la sustitución parcial de Pb por tierras raras en la formulación $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Ln = La, Sm, Eu). Además a partir de la medición de la radiación emitida, se calcula el valor de la emisividad para cada tipo de cerámica piezoeléctrica.

This paper presents a new method to determine the phase transition in piezoelectric ceramics by means of the radiation that they emit when it is subjected to different temperatures. The experiment is carried out in ceramic piezoelectric of the formulation $\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ for (Ln = La, Sm, Eu). Also starting from the mensuration of the emitted radiation, the value of the emissivity is calculated for each ceramic type.

PACS: 77.84.Dy; 78.20.Ci; 44.40+a

1. Introducción

Todo material piezoeléctrico presenta diferentes características que permiten su utilización en diferentes aplicaciones. En bioingeniería, por ejemplo, se requieren transductores ultrasónicos con alta frecuencia de resonancia, bajo Q y punto de Curie ferroeléctrico (PCF) alto para determinar el rango de temperatura de operación óptimo [1]. Debido a esto, es necesario realizar la caracterización de la cerámica piezoeléctrica. Un punto importante a determinar en este tipo de cerámicas es la temperatura donde se presenta la transición entre la fase II y I (\dot{E} [K, °C]). Para determinar del punto de transición de fase en piezoeléctricos se utiliza el método convencional, el cual consiste en medir la constante dieléctrica de la muestra como función de la temperatura a partir de la medición de la capacidad a 1 KHz, utilizando un puente de impedancias. Sin embargo, es bien conocido que no sólo la constante dieléctrica presenta un cambio significativo. Así, la mayoría de las propiedades físicas de los materiales ferroeléctricos también presentan cambios considerables en este punto [2]. Por lo anterior, se propone la medición de la cantidad de energía que emite una cerámica piezoeléctrica sometida a diferentes temperaturas y bajo estas condiciones observar el cambio de dicha propiedad física en el punto de transición de fase.

El término radiación se aplica a todo proceso donde la energía es transmitida por medio de ondas electromagnéticas. En este caso en particular, el punto de interés es la radiación térmica, la cual es emitida por los cuerpos debido a su temperatura [3]. De esta manera, la cantidad total de radiación emitida por un cuerpo por unidad de área y tiempo, es denominada emisión de potencia total (E), la cual depende de la temperatura y las características de la superficie del cuerpo. Si consideramos un cuerpo negro, su energía de radiación es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta T :

$$E_b = \sigma T^4 \quad [\text{W}/\text{cm}^2], \quad (1)$$

donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann y T está en Kelvin [3].

Sin embargo, la radiación de superficies reales difiere en algunos aspectos de la radiación de cuerpo negro. Una superficie real siempre emite menos energía que un cuerpo negro a la misma temperatura. Cuando la relación entre la potencia de emisión monocromática de un cuerpo y la potencia de emisión monocromática de un cuerpo negro es constante, el primero es denominado cuerpo gris y su potencia de emisión E_g está dada por [3]:

$$E_g = \epsilon_g \sigma T^4 \quad [\text{W}/\text{cm}^2], \quad (2)$$

donde ϵ_g es la emisividad de la cerámica.

Si conocemos la energía radiada por la cerámica y la temperatura a la que se encuentra, la emisividad de la cerámica puede ser calculada utilizando la Eq. (2). Este trabajo presenta la medición de la radiación térmica emitida por cerámicas piezoeléctricas de $\text{Pb}_{0.88}\text{Ln}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Ln =La, Sm, Eu) para determinar el punto de transición de fase y la emisividad.

2. Metodología

La elaboración de las cerámicas de $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ (Ln = La, Sm, Eu) se llevó a cabo en nuestro laboratorio utilizando la tecnología del método cerámico convencional. Los óxidos puros de PbO , TiO_2 , MnO_2 y LnO_3 fueron pesados en una proporción adecuada, mezclados y calcinados a 850 °C durante 2 horas en una atmósfera de aire. Posteriormente las muestras fueron molidas para obtener polvos finos. Después se prosiguió con el prensado de los polvos a 3×10^8 Pa y conformados en discos de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Estos discos fueron sinterizados a 1240 °C por 2

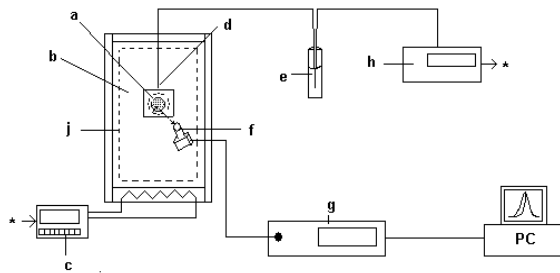


Figura 1. Arreglo experimental empleado para la medición de la radiación térmica emitida por el sistema $Pb_{0.88}Ln_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$, ($Ln = La, Sm, Eu$); a) muestra, b) horno, c) control de temperatura, d) termopar, e) temperatura de referencia, f) convertidor de luz a frecuencia (sensor), g) frecuencímetro, h) despliegue de temperatura, i) computadora, j) material aislante.

horas en una atmósfera enriquecida de vapor de $PbO+ZrO_2$ para retardar la evaporación de PbO de las muestras dentro de un crisol de platino completamente aislado [4]. Para los experimentos, las cerámicas fueron tomadas en un estado no polarizado. Por esta razón, la radiación emitida fue únicamente debida al cambio entre la fase cúbica y tetragonal. Este cambio no fue asociado a cambios por efectos piroeléctrico o piezoeléctrico en las muestras.

La medición de la radiación emitida por cada cerámica se realizó utilizando un convertidor de luz a frecuencia TSL230 de Texas Instruments, el cual incrementa la frecuencia de la señal de salida cuando la luz incidente aumenta. La cerámica se colocó dentro de un horno totalmente cerrado para evitar pérdidas de calor y la entrada de luz que pudiera alterar la medición. La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente hasta 773.15 K, y bajo estas condiciones la radiación térmica que emite cada cerámica fue medida. La conversión de la frecuencia de la señal de salida del sensor a energía radiada se realizó mediante las hojas de especificaciones proporcionadas por el fabricante. La temperatura se midió utilizando un termopar tipo K, colocando una punta de éste lo mas cercano a la muestra y la otra se colocó a una temperatura de referencia (273.15 K). El voltaje del termopar se monitoreo utilizando un voltímetro de alta sensibilidad modelo Philips PM2525. La figura 1 muestra el arreglo experimental utilizado para la medición de la radiación térmica emitida por la cerámica.

Después de la medición de la radiación térmica, los valores de la emisividad fueron calculados para cada cerámica, mediante la Eq. (2).

3. Resultados

En trabajos anteriores, valores de PCF han sido reportados para los tres elementos de los lantánidos utilizados, en los cuales se aprecia que la temperatura de este punto cambia de acuerdo al tamaño del radio iónico de cada elemento [5].

Las gráficas en Fig. 2 a), Fig. 3 a) y Fig. 4 a) muestran el valor de la radiación térmica obtenida para el sistema de cerámicas $Pb_{0.88}Ln_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$ ($Ln = La, Sm, Eu$); al

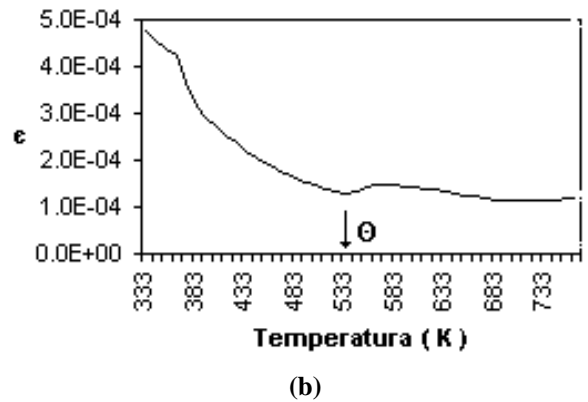
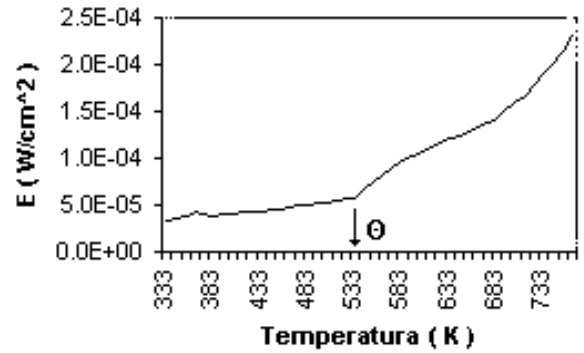


Figura 2. (a) Emisión de radiación térmica en cerámica de $Pb_{0.88}La_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$ y (b) valor de la emisividad calculada.

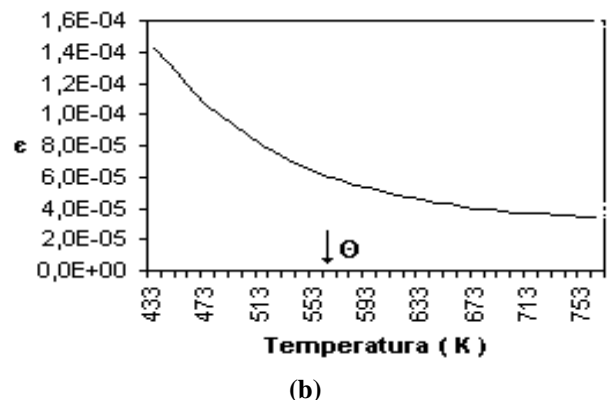
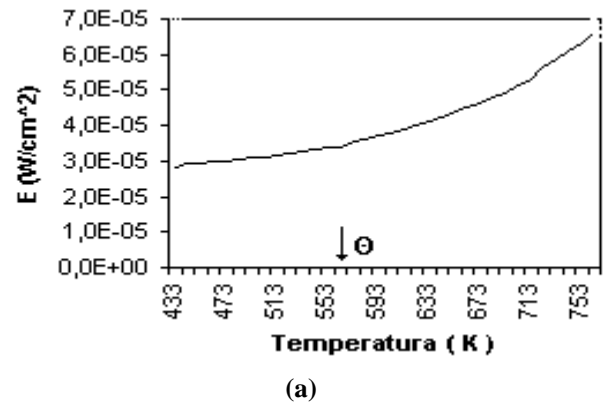


Figura 3. (a) Emisión de radiación térmica en cerámica de $Pb_{0.88}Sm_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$ y (b) valor de la emisividad calculada.

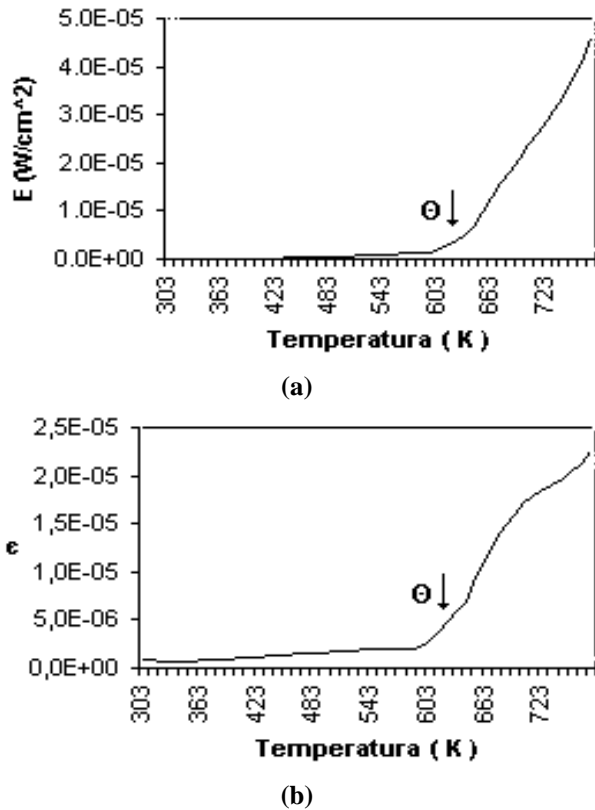


Figura 4. Emisión de radiación térmica en cerámica de $Pb_{0.88}Eu_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$ y (b) valor de la emisividad calculada.

mismo tiempo los valores de la emisividad calculada son desplegados en Fig. 2 b), Fig. 3 b) y Fig. 4 b).

La emisión total de energía para las tres cerámicas diferentes se eleva con la temperatura, este incremento es mas notable en la transición a la fase cúbica, el cual coincide con el PCF. Se puede observar que el PCF para la cerámica adicionada con La, presenta un incremento en la energía emitida a una temperatura mas baja que las cerámicas adicionadas con Sm y Eu. Debido a lo antes mencionado, se puede decir que la cerámica adicionada con La presenta el PCF mas bajo de las tres utilizadas, mientras que la cerámica adicionada con Eu presenta el PCF mayor.

Esto debe ser debido a la medida de los radios iónicos de cada elemento, de los cuales el Eu presenta el de menor tamaño. Resultados similares han sido encontrados cuando se determinó el punto de transición de fase utilizando el método convencional para los tres elementos [6, 7]. Así, los valores de PCF contra el radio iónico obtenidos mediante la radiación térmica del sistema $Pb_{0.88}Ln_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$ ($Ln=La, Sm, Eu$) se muestran en la Fig. 5.

4. Conclusiones

Existe un incremento en la radiación térmica emitida por las superficies de las cerámicas cuando la temperatura se incrementa, esto puede ser apreciado en las Fig. 2 a), 3 a) y 4 a).

Este incremento es mas apreciable cuando se alcanza el PCF de la cerámica, lo cual debe ser debido a las anomalías

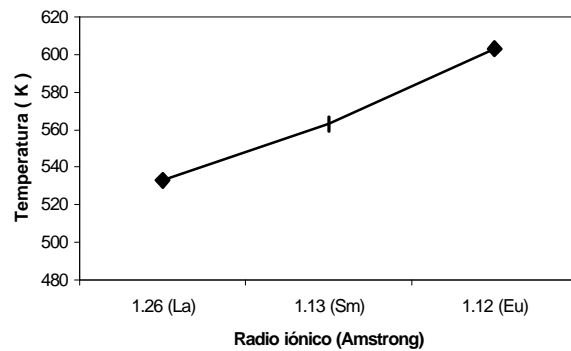


Figura 5. Punto de Curie ferroeléctrico contra el radio iónico de Ln para el sistema $Pb_{0.88}Ln_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$ ($Ln=La, Sm, Eu$) a partir de la radiación térmica.

en las propiedades físicas que se presentan en las cerámicas piezoeléctricas cuando alcanza el punto de transición de fase. Como fue mencionado, la cerámica adicionada con Eu presenta el PCF más alto debido a que posee el radio iónico mas pequeño de los tres elementos utilizados. Esta característica la hace conveniente en aplicaciones donde se requiere condiciones de operación a altas temperaturas.

Por otro lado, el valor de la emisividad también fue determinado. Se observa que en el sistema $Pb_{0.88}Eu_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$, contrario a las otras dos cerámicas, la curva de emisividad que se muestra en la Fig. 4 b) incrementa conforme a la temperatura, debido a que la emisión de la radiación térmica aumenta mas rápido que en los sistemas $Pb_{0.88}Ln_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$ ($Ln = La, Sm$).

Con base en los resultados obtenidos, este nuevo método, emplea principios de radiación térmica, confirmando que la transición de fase coincide con PCF. Es conveniente mencionar que este tipo de cerámicas piezoeléctricas presentan excelentes características que las hacen convenientes para aplicaciones biomédicas; estas características son: PCF alto, frecuencia de resonancia alta, valor bajo de Q y una alta anisotropía electromecánica [8,9].

Referencias

- [1] E.Suaste, R. González and V. Castillo Ferroelectrics, imf-782 (2001).
- [2] Y. Ikushi. J. Phys. Soc. Japan **15**, 2211(1960).
- [3] F. P. Incropera and D. P. DeWitt. Fundamentals of heat and mass transfer. 4th ed. (John Wiley and Sons 1996).
- [4] B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo. J. Res. Nat. Bur. Stand.A. **55**, 239 (1955).
- [5] O. Pérez, F. Calderón, A. Pentón, E. Suaste and M. Rivera. Rev. Mex. Física. V. **41**, 1, 85 (1995).
- [6] Y. Ito, K. Nagatsuma, H. Takeuchi and S. Jyomura. J. Appl. Phys. **52**, 4479 (1981).
- [7] H. Takeuchi, S. Jyomura, E. Yamamoto and Y. Ito. J. Acoust. Soc. Am. **72**, 1114 (1982).
- [8] E. Suaste, R. González and V. Castillo. Ann. Biomedical Engineering V. **29**, S-118(2001).
- [9] D. Ramírez, R. Zamorano and O. Pérez. Solid State Communications. **118**, 371 (2001).