

## **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) PARA SU USO COMO DETECTORES DE INFRARROJO**

Rubén González Ballesteros  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,  
Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Bioelectrónica.  
Av. IPN No. 2508, Col. San Pedro Zacatenco.  
07000 México D.F.  
[movocoyani@hotmail.com](mailto:movocoyani@hotmail.com),

Victor Castillo Rivas.  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,  
Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Bioelectrónica.  
Av. IPN No. 2508, Col. San Pedro Zacatenco.  
07000 México D.F.  
[vcastill@mail.cinvestav.mx](mailto:vcastill@mail.cinvestav.mx),

Ernesto Suaste Gómez  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,  
Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Bioelectrónica.  
Av. IPN No. 2508, Col. San Pedro Zacatenco.  
07000 México D.F.  
[esuaste@mail.cinvestav.mx](mailto:esuaste@mail.cinvestav.mx),

Se estudian las propiedades piroeléctricas de cerámicas con 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). Las cerámicas fueron fabricadas en el laboratorio utilizando el método convencional de mezcla de óxidos. Para la medición del coeficiente piroeléctrico de las cerámicas fabricadas se utilizó el método desarrollado por Byer-Roundy. Se obtuvo el valor del coeficiente piroeléctrico, concluyéndose que tiene valores adecuados para ser utilizados como detectores de infrarrojo. El coeficiente piroeléctrico de las cerámicas estudiadas se comparó con el de otros materiales estudiados por otros autores.

It is studied the pyroelectric properties with the formulation  $\text{Pb}_{0.88}(\text{Ln})_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$  (Ln = La, Sm, Eu). The ceramics were elaborated in the laboratory using the conventional mixing-oxide method. The measurement of the pyroelectric coefficient was performed using the method developed by Byer-Roundy. The value of the pyroelectric coefficient was obtained, concluding that the ceramics have good values to be used as infrared detectors. The pyroelectric coefficient of the studied ceramics was compared with other studied materials.

# CERÁMICAS DE $Pb_{0.88}(Ln)_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$ ( $Ln = La, Sm, Eu$ ) PARA SU USO COMO DETECTORES DE INFRARROJO

R. González-Ballesteros, V. Castillo-Rivas, E. Suaste-Gómez.

CINVESTAV-IPN, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Bioelectrónica.

07000 México D.F., Apdo. Postal 14-740

[moyocoyani@hotmail.com](mailto:moyocoyani@hotmail.com), [vcastill@mail.cinvestav.mx](mailto:vcastill@mail.cinvestav.mx), [esuaste@mail.cinvestav.mx](mailto:esuaste@mail.cinvestav.mx).

## RESUMEN

Se estudian las propiedades piroeléctricas de cerámicas con la formulación  $Pb_{0.88}(Ln)_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$  ( $Ln = La, Sm, Eu$ ). Para esto se utilizó método es el desarrollado por Byer-Roundy para la obtención del coeficiente piroeléctrico. Se obtuvo el valor del coeficiente piroeléctrico concluyéndose que tiene valores adecuado paraser utilizados como detectores de Infrarrojo. El coeficiente piroeléctrico se comparó con el de otros materiales estudiados.

**Palabras clave:** piroelectricidad, cerámica piezoelectrica, coeficiente piroeléctrico, lantánidos.

## INTRODUCCIÓN

El efecto piroeléctrico ha sido conocido desde tiempos antiguos. Este efecto ha sido estudiado en cerámicas piezoelectricas fabricadas utilizando diversas formulaciones. En 1956, Chynoweth [1] desarrolló un método dinámico para el estudio del efecto piroeléctrico en cerámicas de  $BaTiO_3$  aplicando pulsos de luz sobre la cerámica. Esta técnica está basada en la polarización espontánea ( $P_s$ ) del cristal por unidad de área a cualquier temperatura  $T$ . Entonces un pequeño cambio  $dT$  producirá un cambio  $dP$  en  $P_s$ . Si este cambio es dado en un tiempo  $dt$  el cambio es equivalente a una corriente  $i$  fluyendo en un circuito externo. La corriente por unidad de área es:

$$i = (dP_s/dt) = [(dP_s/dT)(dT/dt)]_{T=T} = p(dT/dt) \quad (1)$$

Para un  $\Delta T$ ,  $(dP_s/dt)$  puede ser tomado como constante para esa temperatura y entonces la corriente depende de la razón de cambio de la temperatura. En la ecuación (1)  $p = (|dP_s/dt|)$ .

En 1968, Glass [2] obtuvo la constante dieléctrica, el calor específico y el coeficiente piroeléctrico de cerámicas de  $LiTaO_3$  usando el método desarrollado por Chynoweth. También en 1969, Glass [3] estudió las propiedades piroeléctricas del sistema  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$  utilizando el método dinámico de Chynoweth y además una técnica que involucra la integración continua de la carga desarrollada entre las caras de la cerámica.

En 1971 Byer y Roundy [4] desarrollaron una técnica directa para la obtención del coeficiente piroeléctrico. En este trabajo se menciona que la variación de polarización espontánea produce un desplazamiento de corriente  $I$

paralelo al eje polar de la cerámica descrito por :

$$I = A_p (T) dT/dt \quad (2)$$

Donde  $p(T) = dP/dT$  ( $T$ ) es el coeficiente piroeléctrico evaluado a la temperatura  $T$  y  $A$  es el área de la superficie normal al eje polar. El coeficiente piroeléctrico esta dado por:

$$p(t) = \frac{I}{A(dT/dt)} \quad (3)$$

Si  $dT/dt$  se mantiene constante en un rango de temperatura, la medida de la corriente grafica directamente  $p(T)$  en ese rango de temperatura.

Recientemente se han investigado cerámicas  $PbTiO_3$  parcialmente modificado con elementos del grupo de las tierras raras utilizando la formulación  $Pb_{0.88}Ln_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$  ( $Ln =$  elemento del grupo de las tierras raras). Detectándose la presencia propiedades como temperatura de Curie alta, alta frecuencia de resonancia y ultra alta anisotropía electromecánica, tendiendo a infinito en el caso del Europio [5,6,7].

Pérez et.al. [8] estudió el uso de cerámicas de  $PbTiO_3$  modificado con  $La$  y encontró que posee buenas propiedades para su aplicación en sistemas ópticos y detectores de infrarrojo.

## METODOLOGÍA

Para la realización de los experimentos, se elaboraron cerámicas piezoelectricas de la formulación  $Pb_{0.88}Ln_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$  ( $Ln = La, Sm, Eu$ ) en nuestro laboratorio mediante el método tradicional de mezcla de óxidos [9]. El área de cada cerámica obtenida se muestra en la tabla 1. Se colocaron electrodos de plata en ambas caras de la cerámica y se polarizaron a 4.5 kV/mm.

Tabla 1. Área de las cerámicas utilizadas.

Tipo	Área (cm <sup>2</sup> )
$Pb_{0.88}La_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$	1.3508
$Pb_{0.88}Sm_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$	2.0169
$Pb_{0.88}Eu_{0.08}Ti_{0.98}Mn_{0.02}O_3$	0.9160

Se determinó el coeficiente piroeléctrico utilizando el método de Byer-Roundy. Se colocó la cerámica en un horno programable (Carbolite HTC1600) y se utilizó una

$\Delta T=1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La corriente generada por las cerámicas se midió utilizando un multímetro de alta sensibilidad (Philips PM2525). El diagrama del montaje del experimento se muestra en la figura 1.

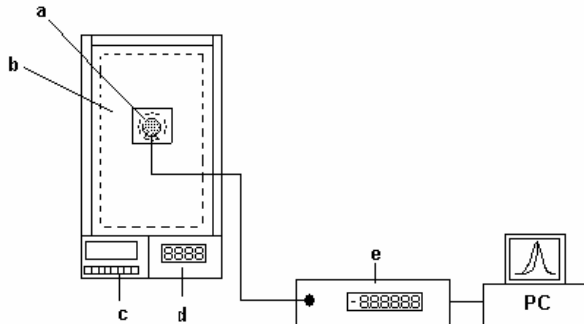


Figura 1. Montaje utilizado para la determinación del coeficiente piroeléctrico; a) cerámica, b) horno, c) control de temperatura, d) medidor de temperatura, e) multímetro de alta sensibilidad.

## RESULTADOS

La medición del coeficiente piroeléctrico utilizando la técnica directa de Byer-Roundy de llevada a cabo en cerámicas de  $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$  dió como resultado la gráfica de la figura 2.

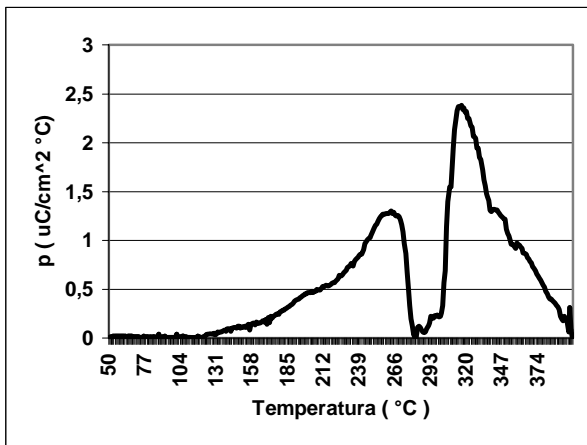


Figura 2. Coeficiente piroeléctrico de la cerámica de  $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ .

El valor pico del coeficiente piroeléctrico  $p_{\text{pico}} = 2.35 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a  $318^{\circ}\text{C}$ . La temperatura de Curie ( $\text{TC}$ ) =  $455^{\circ}\text{C}$

La cerámica modificada con Samario arrojó como resultado la gráfica que se muestra en la figura 3. El valor pico del coeficiente piroeléctrico  $p_{\text{pico}} = 0.41 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a  $305^{\circ}\text{C}$  y  $\text{TC} = 394^{\circ}\text{C}$ .

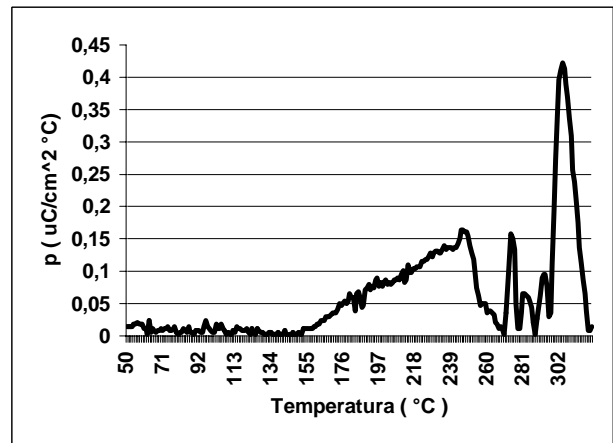


Figura 3. Coeficiente piroeléctrico en la cerámica de  $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ .

La figura 4 muestra los resultados obtenidos para la cerámica modificada con Europio. El valor del coeficiente piroeléctrico  $p_{\text{pico}} = 0.7729 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , a  $309^{\circ}\text{C}$ . con una  $\text{TC} = 480^{\circ}\text{C}$

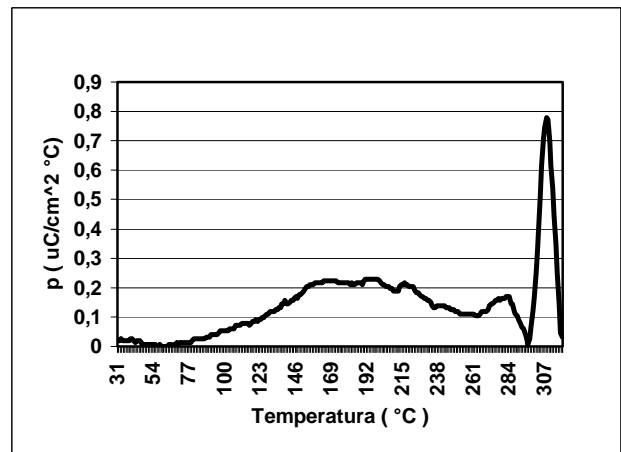


Figura 4. Coeficiente piroeléctrico en la cerámica de  $\text{Pb}_{0.88}\text{Eu}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$ .

## CONCLUSIONES

Tabla 1. Valores pico del coeficiente piroeléctrico para diversos tipos de materiales.

Tipo	P <sub>pico</sub> ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2\text{ }^\circ\text{C}$ )
$\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$	2.35
$\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$	0.41
$\text{Pb}_{0.88}\text{Eu}_{0.08}\text{Ti}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$	0.7729
PLZT (8/40/60) <sup>1</sup>	3.220
$\text{PbTiO}_3:\text{Ca}^1$	2.980
LSNB-1% <sup>2</sup>	0.0001
$\text{Sr}_{0.46}\text{Ba}_{0.54}\text{Nb}_2\text{O}_6^3$	0.043
PVF2PbTiO3-50% <sup>4</sup>	0.008
TGS <sup>5</sup>	0.8

<sup>1</sup> ver ref. [11].

<sup>2</sup> ver ref. [12].

<sup>3</sup> ver ref. [4].

<sup>4</sup> ver ref. [13]

<sup>5</sup> ver ref. [14]

En la tabla se observa la comparación del coeficiente piroeléctrico obtenido con la cerámicas estudiadas y otros materiales estudiados por otros autores.

En aplicaciones como detectores de IR la concordancia entre la temperatura a la que se encuentra el valor pico del coeficiente y temperatura de Curie, además de una alto valor de constante dieléctrica (característica de este tipo de cerámicas) contribuye a un valor alto de figura de mérito.

Los resultados obtenidos en las pruebas descritas en el presente trabajo aunados a estudios de espectroscopía fotoacústica, que serán publicados posteriormente, hechos a estos tipos de cerámica nos permiten determinar que 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) pueden ser utilizados como detectores de infrarrojo en el rango de 800 nm a 950 nm.

## AGRADECIMIENTOS

A Third World Academy of Science por el soporte financiero de la Red Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos (NET-43).

## REFERENCIAS

- [1] A. G. Chynowet. J. of App. Phys. **41**, No. 1, pp. 78-84 (1956).
- [2] A. M. Glass, Phys. Rev. **172**, No.2, pp. 564-571 (1968).
- [3] A. M. Glass. J. of App. Phys. **40**, pp. 4699-4713 (1969).
- [4] R.L. Byer, C.B. Roundy, IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics, SU-19, pp.333-338 (1972).
- [5] E. Suaste, R. González and V. Castillo. Ann. Biomedical Engineering, **29**, S-118 (2001).
- [6] E. Suaste, R. González and V. Castillo Ferroelectrics, imf-782, (2001).
- [7] D. Ramírez, R. Zamorano and O. Pérez, Solid State Comm. **118**, 371 (2001).
- [8] O. Pérez, I. Chebotarivova, F. Calderón, R.Hernández, J Estévez, O. Cariaga. Proceedings of Workshop of Optoelectronics and their Applications, La Habana, Edizioni ETS Pisa, p. 209 (1993).

- [9] Jaffe, W. R. Cook y H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press Inc. 1971
- [10] Uchino, Kenji. *Ferroelectric devices*, Marecl Dekker Inc. New York 2000.
- [11] K.K. deb, J. Electron. Mater., **20**, 653 (1991).
- [12] H. Amorín, F. Guerero, J. Portelles, R. Siqueiros and J. Valenzuela., Proceedings of Workshop of Optoelectronics and their Applications, La Habana, Edizioni ETS Pisa, p. 323 (1993).
- [13] Yamazaki H., Kitamaya, T., Ferroelectrics **33**, 147 (1981).
- [14] Steven H. Morgan, Enrique Silberman, John M. Springer. Am. J. Phys. **52** (6), pp- 542-545 (1984).