

## No linealidad del efecto piezoelectrico directo $d_{33}$ en cerámicas PZT

R. PÉREZ, A. ALBAREDA, E. PÉREZ, J. GARCÍA, J. TIANA Y J.A. GORRI

Departamento de Física Aplicada. Universitat Politècnica de Catalunya.  
Campus Nord, Ed. B4, c/ Jordi Girona 1-3, 08034 Barcelona.

Se ha implementado una nueva técnica de medida para la determinación del comportamiento no lineal de las cerámicas piezoeléctricas. Es una medida tipo Berlincourt, en la que se aplica un esfuerzo suficientemente intenso para producir efectos no lineales, y se analiza la respuesta no sólo en función de la amplitud del esfuerzo sino de su valor instantáneo. Con ello se realiza un tratamiento similar al realizado anteriormente en la medida de la constante dieléctrica. Previamente, se ha determinado la dependencia con el pre-esfuerzo aplicado y con el tiempo transcurrido desde su aplicación. Se observa el decrecimiento de  $d_{33}$  al aumentar el pre-esfuerzo  $T_B$ . Se ha observado que el coeficiente  $d_{33}$  aumenta siempre linealmente con la amplitud, tanto en las cerámicas PZT comerciales blandas como en las duras, a diferencia de lo que ocurre con su comportamiento dieléctrico. La relación entre los coeficientes  $d_{33}$  imaginario y real en los materiales blandos es la esperada según el modelo de Rayleigh, pero no así en los duros. Mientras que en el caso dieléctrico los materiales duros presentan una dependencia fuerte y positiva con el campo instantáneo aplicado, en este caso la dependencia con el esfuerzo instantáneo es muy pequeña. El estudio se complementa con la dependencia de la constante dieléctrica no lineal con el pre-esfuerzo aplicado

*Palabras clave:* no linealidad, piezoelectricidad, efecto directo, cerámicas

### Direct piezoelectric effect $d_{33}$ non-linearity in PZT ceramics

A new measurement method has been developed in order to analyse the non-linear behaviour of piezoelectric ceramics. Based on Berlincourt-type method, the applied stress is so high that non linear effects can be produced. Its response is analysed not only in terms of the stress amplitude but also in terms of the instantaneous value. The treatment is similar to that we have applied to the dielectric response. Previously, the dependence on the pre-stress strength has been determined, and also the influence of the time elapsed since its application. A decrease in  $d_{33}$  is observed when pre-stress  $T_B$  rises. Piezoelectric coefficient  $d_{33}$  increases linearly with the amplitude, not only in soft but also in hard PZT ceramics, opposite to the dielectric behaviour. The rate between real and imaginary part of the coefficient  $d_{33}$  is equal to the expected value in soft PZT, but it is not so in hard one. Since in the dielectric case hard PZT shows a strong and positive dependence with the applied instantaneous field, in that case the dependence is very light. This study is complemented by the dependence of the dielectric constant non-linearities with the applied pre-stress.

*Keywords:* non-linearity, piezoelectricity, direct effect, ceramics.

## 1. INTRODUCCION

Las cerámicas piezoeléctricas presentan comportamientos dieléctricos, piezoeléctricos y elásticos fuertemente no lineales. Dicho comportamiento, responsable de las limitaciones que aparecen al usarlos en dispositivos de potencia, son consecuencia de la compleja estructura interna de las cerámicas, y en particular de su estructura de dominios. Por ello, un mejor conocimiento de sus propiedades no lineales contribuirá sin duda a facilitar el estudio de dicha estructura.

Las propiedades no lineales se pueden obtener mediante la aplicación de una acción (campo eléctrico  $E$  o esfuerzo mecánico  $T$ ) cuya amplitud debe ser relativamente grande en comparación con los campos o esfuerzos coercitivos (1,2). Con ello, los coeficientes dieléctricos, piezoeléctricos y elásticos se pueden relacionar con la amplitud de las acciones aplicadas (3, 4, 5, 6, 7, 8). En el caso del efecto dieléctrico o del efecto piezoeléctrico inverso, se aplica un campo eléctrico de amplitud variable, pero en el caso del efecto elástico o

del efecto piezoeléctrico directo, la magnitud que debemos controlar es la amplitud del esfuerzo.

Si pueden realizarse las medidas con suficiente precisión, es posible determinar el valor de los coeficientes instantáneos en función del campo o esfuerzo aplicado a cada momento (3). De esta forma se han podido medir ciertas características dieléctricas no lineales. Uno de los objetivos del presente trabajo consiste en intentar aplicar dicho procedimiento a las medidas piezoeléctricas directas.

Si para un determinado material, como el PZT blando, se puede aplicar el modelo de Rayleigh (1, 2, 9), el incremento no lineal del coeficiente es proporcional a la amplitud del esfuerzo, y sus pérdidas están relacionadas con su comportamiento no lineal.

El objetivo de este trabajo consiste en corroborar el comportamiento piezoeléctrico directo descrito en otros trabajos, completándolo con las medidas de tipo

instantáneo, y comparando dicho comportamiento con otros comportamientos no lineales, como el dieléctrico (4, 5, 6, 8).

**2. SISTEMA EXPERIMENTAL**

Para la medida del efecto directo se ha usado un dispositivo de tipo Berlincourt. Sobre un bastidor rígido se han dispuesto en serie la muestra ( a cuyos electrodos se conecta un medidor de carga eléctrica ), una celda de carga para medir la fuerza y un transductor piezoeléctrico que aporta la fuerza sinusoidal necesaria. Se ha dispuesto también un tornillo, que permite aplicar el pre-esfuerzo necesario a fin de no someter la cerámica a esfuerzos de tensión. Dado que la amplitud de la fuerza debe ser elevada, el bastidor debe ser suficientemente rígido (10<sup>8</sup> N/m en nuestro caso) y el transductor debe permitir un recorrido relativamente largo (40 μm), con lo que la fuerza tiene un margen dinámico de unos 4 kN. La fuerza máxima que razonablemente podemos aplicar es de 10kN, por lo que si usamos una muestra en forma de disco de 3 cm<sup>2</sup>, el esfuerzo máximo aplicable es de 30 MPa.

Existen algunas diferencias entre esta experiencia piezoeléctrica y su análoga dieléctrica: en primer lugar, en este caso debemos aplicar necesariamente un pre-esfuerzo, cuyo valor constituye una variable adicional a tener en cuenta. En segundo lugar, gracias a los integradores de carga, se puede medir directamente la carga eléctrica de la muestra así como el esfuerzo aplicado, siempre que la deriva de los integradores se ajuste correctamente. Por último, en este caso no podemos compensar la parte lineal mediante un puente, por lo que la precisión es notablemente más reducida.

La experiencia realizada consiste en aplicar una fuerza sinusoidal sobre la muestra, en la dirección de polarización z , a una determinada frecuencia f (menor que 10 Hz) y amplitud F<sub>0</sub> (menor que 2 kN), superpuesta a una fuerza F<sub>B</sub> de compresión constante. A consecuencia de ello, se registra la carga eléctrica Q(t) obtenida en la muestra (cortocircuitada virtualmente) que se compara con la fuerza F(t).

Se aplican dos niveles de tratamiento de datos. En el primero de ellos, usual en el análisis no lineal, consiste en obtener para cada amplitud F<sub>0</sub> los coeficientes d' y d'', definidos como la relación entre las componentes a la frecuencia fundamental de Q y de F, en fase y en cuadratura respectivamente (parte real e imaginaria de d<sub>33</sub>). Dichos coeficientes no sólo se relacionan con la amplitud T<sub>0</sub>, esperando encontrar una relación lineal o cuadrática, sino que se relacionan también entre sí d''(d') , ya que se espera que dicha relación sea lineal. Su pendiente está perfectamente establecida (m = 0,43) en el caso de que su comportamiento siga el modelo de Rayleigh (1,3).

En el segundo nivel de tratamiento (complementario) se analiza la forma de la relación Q(F) o D(T), lo que constituye un ciclo menor de histéresis(3). Para ello se desdobra el valor de D, considerando los dos valores que toma D para un mismo valor del esfuerzo T (figura 1),

$$D(T) = \bar{D}(T) \pm \Delta D(T)$$

Del valor medio  $\bar{D}$  se obtiene el valor del coeficiente piezoeléctrico d(T) en función del esfuerzo instantáneo, que se desdobra en una parte lineal d<sub>0</sub> y una parte no lineal (figura 2).

$$d(T) = d\bar{D}/dT = d_0 + d_{NL}(T)$$

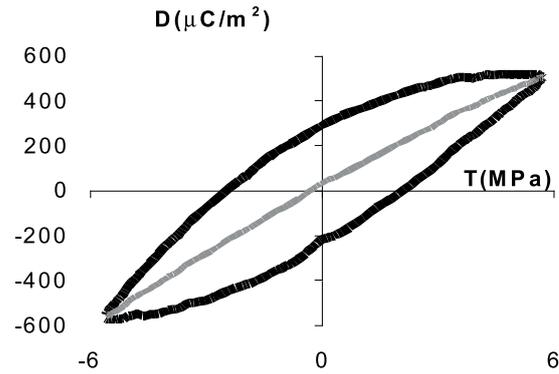


Fig. 1- a) Desplazamiento eléctrico D<sub>3</sub> en función del esfuerzo uniaxial instantáneo T<sub>33</sub>. Se muestra su valor medio  $\bar{D}$

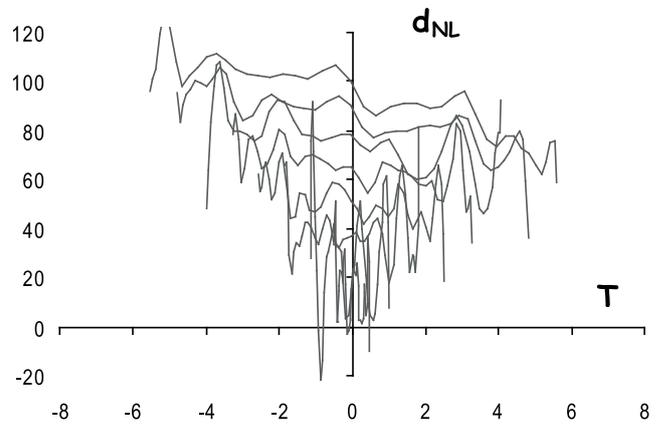


Fig. 2- El coeficiente piezoeléctrico d<sub>NL</sub> se obtiene a partir de la derivada de  $\bar{D}$  respecto a T. Se observa cómo depende no sólo de T, sino también de su amplitud T<sub>0</sub>.

Tomando a su vez la parte no lineal d<sub>NL</sub>(T), ésta puede subdividirse en una parte simétrica d<sub>S</sub> y una parte antisimétrica d<sub>A</sub> (fracción γ). La primera se escinde en el valor que toma en el origen (fracción α) y el resto (fracción β):

$$d_{NL}(T) = d_S(T) + d_A(T) \\ = d_\alpha + d_\beta(T) + d_\gamma(T)$$

Se pueden definir los coeficientes (figura 3) :

$$\gamma = d(d_{NL})/dT = d(d_\gamma)/dT \quad ; \\ \beta = d^2(d_{NL})/dT^2 = d^2(d_\beta)/dT^2$$

En la descomposición del coeficiente piezoeléctrico, γ es un tensor de orden 5, mientras que β es de orden 7. Ambos son de orden impar (como el coeficiente d) y por lo tanto cambian de signo según la polarización de la muestra. Ello no ocurre en la descomposición de la constante dieléctrica, en la que tanto la parte lineal de ε como la correspondiente β (de orden 4) son tensores pares, mientras que la γ correspondiente es impar

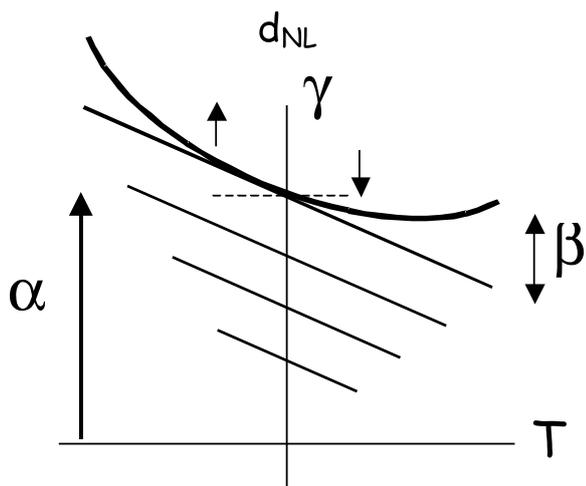


Fig. 3- Efecto de cada uno de los coeficiente sobre el aspecto de  $d_{NL}(T)$ :  $\alpha$  mide su desplazamiento,  $\gamma$  mide su inclinación, y  $\beta$  su curvatura.

(de orden 3), y por lo tanto éste será el único coeficiente que depende de la polarización de la muestra.

### 3. RESULTADOS OBTENIDOS

Como paso previo a las medidas sistemáticas se ha realizado una serie de medidas en función del pre-esfuerzo  $T_B$ , a fin de establecer en que medida se debe fijar dicho parámetro. Para ello se ha sometido una muestra de PZ26 (dura) de 20 mm de diámetro, a distintos pre-esfuerzos, desde 6 hasta 25 MPa, aplicando en cada caso esfuerzos de distintas amplitudes  $T_0$ .

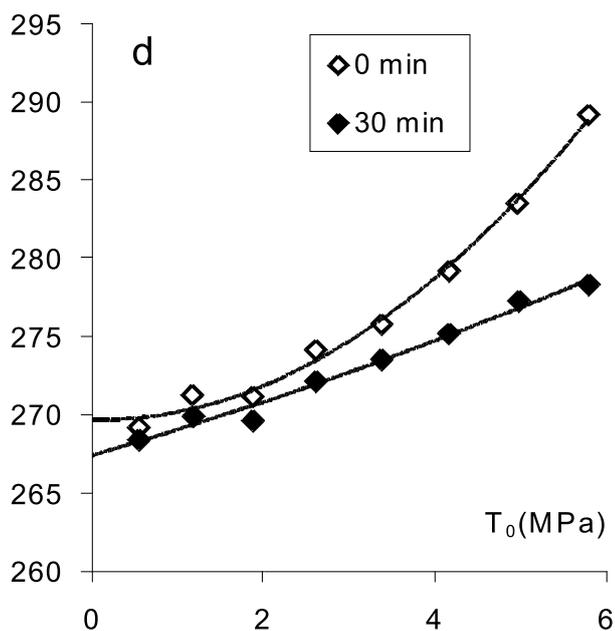


Fig. 4- Dependencia de  $d_{33}$  en función de la amplitud del esfuerzo según el tiempo transcurrido desde la aplicación del pre-esfuerzo.

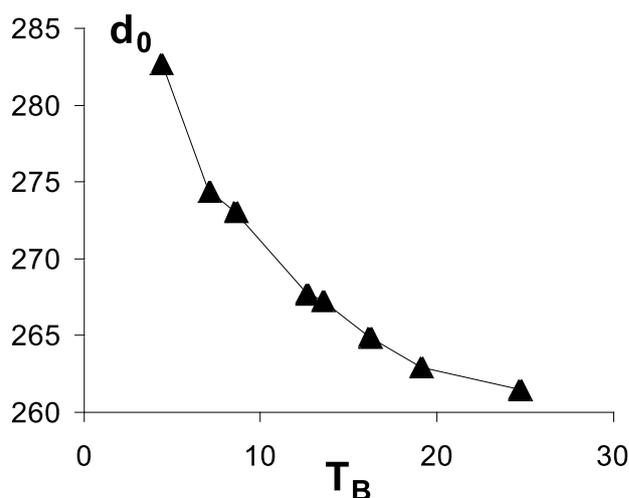


Fig. 5- Valor de  $d_0$  ( $d_{33}$  a amplitud  $T_0$  nula) en función de  $T_B$ .

Sin embargo, se observa que el comportamiento depende fuertemente del tiempo transcurrido desde la aplicación del pre-esfuerzo hasta la realización de las medidas (figura 4). Así, mientras que las medidas realizadas inmediatamente después de la compresión muestran un comportamiento  $d(T_0)$  cuadrático, sobre todo para pre-esfuerzos intensos, ello no es así cuando se ha dejado transcurrir un tiempo razonable, en que el comportamiento deviene fundamentalmente lineal. A fin de realizar las medidas de forma comparable, se ha considerado que 10 MPa era el valor más conveniente para el pre-esfuerzo, teniendo en cuenta que la dependencia del coeficiente  $d$  con  $T_B$  no es nada despreciable.

Debe notarse la dependencia obtenida entre el valor lineal  $d_0$  (obtenido por extrapolación a  $T_0$  nulo) y el pre-esfuerzo  $T_B$  (figura 5). Aun cuando no puede hallarse una explicación plausible, parece que, en el rango analizado, puede ajustarse según la inversa de la raíz cuadrada de  $T_B$ .

Para determinar con más exactitud el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, se ha medido la constante dieléctrica lineal en intervalos de 5 minutos después de un cambio sustancial en el pre-esfuerzo, obteniéndose una curva de relajación que nos muestra que para el material probado (PZ26) la constante de tiempo es del orden de 9 minutos, por lo que es razonable esperar al menos media hora antes de realizar las medidas.

Para complementar las medidas piezoeléctricas, se ha realizado la medida de la constante dieléctrica sobre una muestra (PZ27) sometida a distintos pre-esfuerzos, a fin de establecer una relación con los resultados piezoeléctricos (figura 6). Se observa una clara disminución de la constante dieléctrica lineal al aumentar  $T_B$ , que se estabiliza alrededor de 6 MPa, después de haber disminuido un 10% del valor de  $\epsilon$  lineal. Al ser un material blando, la dependencia con  $E_0$  es lineal y la pendiente  $d\epsilon/dE_0$  decrece paulatinamente al aumentar el pre-esfuerzo. Se observa un comportamiento similar con las pérdidas, de forma que la relación  $\epsilon''(\epsilon')$  es lineal y su pendiente, en cualquier caso, se mantiene entre 0,42 y 0,43, mostrando por tanto que su comportamiento sigue el modelo de Rayleigh, a pesar de que el coeficiente depende claramente del pre-esfuerzo.

Hay que considerar que, a pesar de la apariencia del aparato, su rigidez es mucho menor que la de la muestra, por

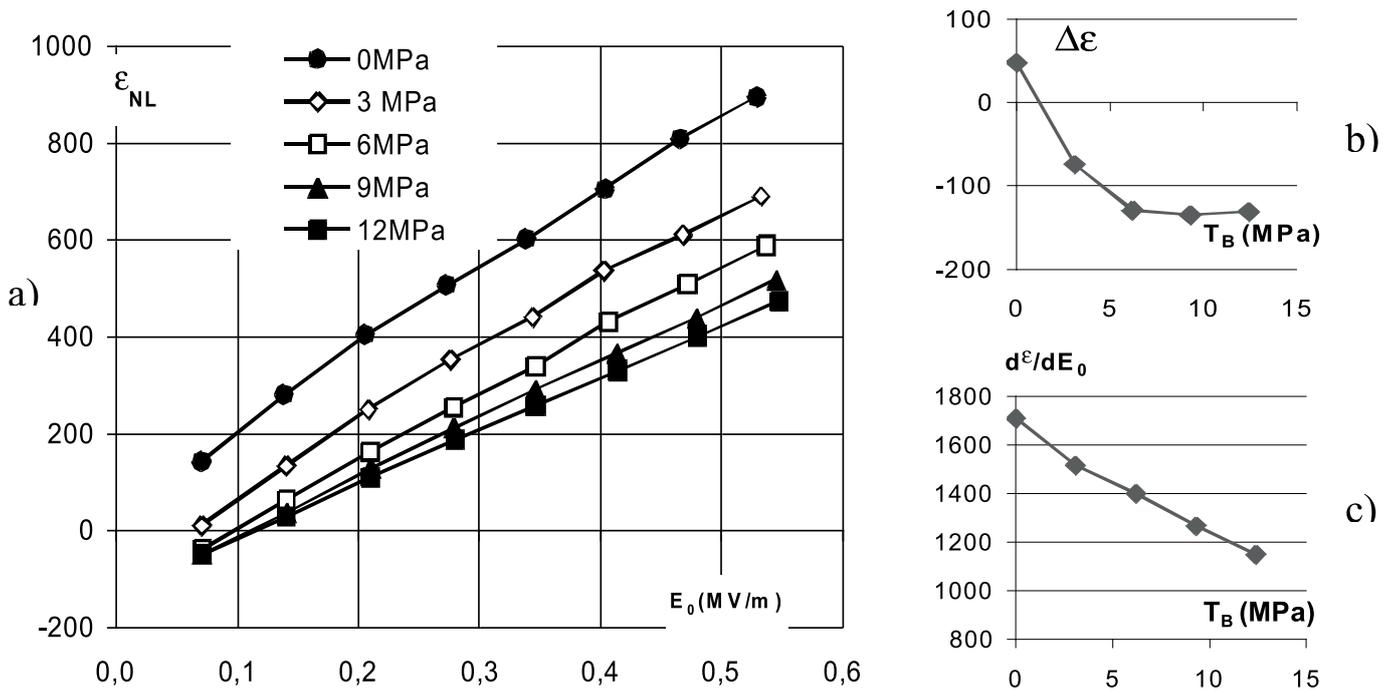


Fig. 6- a) Dependencia de la constante dieléctrica con la amplitud del campo  $E_0$  y con  $T_B$ . b) Dependencia de la constante dieléctrica lineal con  $T_B$ . c) Dependencia de la pendiente de  $\epsilon(E_0)$  con  $T_B$ .

lo que las medidas se realizan prácticamente a  $T_3$  constante (la muestra se expande casi libremente). Probablemente es más difícil que se expanda lateralmente, por lo que en este caso puede considerarse que  $S_1$  y  $S_2$  se mantienen constantes, lo que no ocurre en la medida de una muestra libre.

**4. COMPARACION ENTRE CERAMICAS PZT BLANDAS Y DURAS**

Se ha realizado una comparación entre materiales comerciales. Por un lado dos materiales duros: PZT4 (Vernitron)

TABLA I.

| material | Frec. (Hz) | $d'$ pC/N | $d''$ pC/N | Pendiente $d(T_0)$ (pC/N)/MPa | Pendiente $d''(T_0)$ (pC/N)/MPa | $\gamma$ (pC/N)/MPa |
|----------|------------|-----------|------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| PZ26     | 5          | 267       | 2,2        | 6,3                           | 0,213                           | -2,7                |
|          | 1          | 266       | 2,7        | 5,4                           | 0,235                           | -2,7                |
| PZT4     | 5          | 254       | 1,0        | 6,6                           | 0,232                           | -2,5                |
|          | 1          | 254       | 1,8        | 5,8                           | 0,193                           | -2,8                |
| PZ27     | 5          | 357       | 6,9        | 16,8                          | 0,375                           | -5,9                |
|          | 1          | 359       | 6,5        | 17,1                          | 0,375                           | -6,5                |

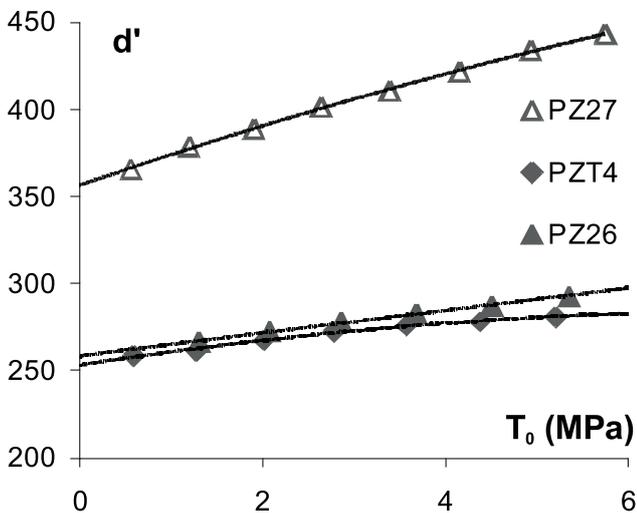


Fig. 7- Dependencia de  $d_{33}$  con la amplitud para distintos materiales.

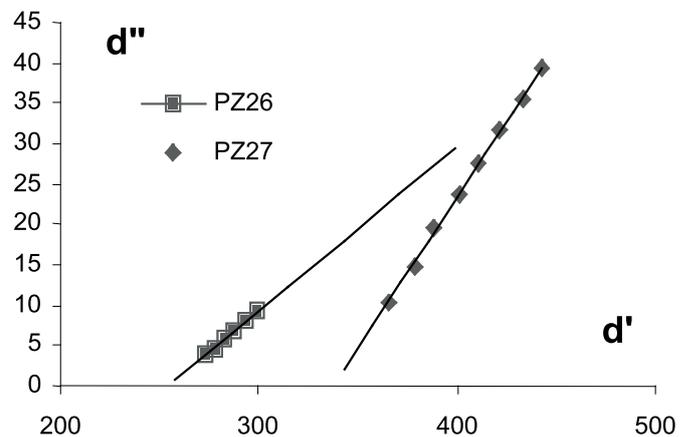


Fig. 8- Relación entre las partes imaginarias y reales de  $d$

y PZ26 (Ferroperm) y por otro un material blando: PZ27 (Ferroperm). Se ha mantenido el valor de  $T_b$  igual a 10 MPa.

La variación del coeficiente piezoeléctrico  $d_{33}$  en función de la amplitud  $T_0$  muestra un comportamiento casi lineal, que contrasta con el comportamiento dieléctrico, que sólo es lineal en los materiales blandos, pero es prácticamente cuadrático en los duros. Si bien el valor de  $d_{33}$  es algo superior en los blandos que en los duros (40%), las diferencias en el incremento no lineal de  $d_{33}$  son mucho más acusadas, siendo tres veces mayor en los blandos que en los duros (ver la figura 7 y la tabla I).

A pesar de que la pendiente inicial de  $d_{33}(T_0)$  es similar entre los dos materiales duros, la dependencia es mucho más lineal en PZ26 que en PZT4, debido probablemente al tipo de iones usados para el dopaje.

Al comparar la parte imaginaria de  $d_{33}$  con su parte real, se observa que la relación es notablemente lineal en todos los casos (figura 8). El valor de la pendiente, que debería ser igual a 0,42 si se siguiera el modelo de Rayleigh, alcanza el valor 0,375 para el material blando mientras que se mantiene alrededor de 0,2 para los materiales duros. Se supone que dicho índice es característico de la estructura del material así como del tipo de dopantes.

Por último, el análisis complementario de la dependencia entre  $D$  y  $T$  nos permite estimar los coeficientes  $\beta$  y  $\gamma$ . En contra de lo que ocurre en el caso dieléctrico, donde la fracción  $\beta$  es la más importante en los materiales duros, en el caso piezoeléctrico directo su valor es casi despreciable en todos los casos, y en todo caso es ligeramente negativo (la curva  $d_{NL}(T_0)$  es convexa). A causa del elevado nivel de ruido no ha sido posible realizar ningún análisis cuantitativo. En cuanto al coeficiente  $\gamma$ , su signo es siempre contrario a  $d_{33}$ , y su valor guarda una cierta correlación con él. Se han obtenido valores del orden de 2,5 a 6 (pC/N)/MPa para los materiales duros y blandos respectivamente.

## 5. CONCLUSIONES

Durante la puesta en marcha del sistema experimental se han podido definir las condiciones en las que se deben efectuar las medidas. Ya que la aplicación de un pre-esfuerzo es inevitable, ha sido necesario fijar un valor único para todas las medidas y se ha visto la necesidad de esperar, después de su aplicación, un tiempo del orden de una hora antes de realizar las medidas.

Se ha constatado que la aplicación del pre-esfuerzo produce una disminución de los coeficientes dieléctrico y piezoeléctrico, tanto de los valores lineales como de sus partes no lineales. Ello contrasta con el hecho de que un aumento de la amplitud de la acción aplicada (ya sea esfuerzo o campo eléctrico) supone siempre un aumento de los coeficientes. Aunque pueda parecer paradójico, se observa que el esfuerzo continuo produce un efecto contrario al esfuerzo continuo.

La dependencia del coeficiente directo  $d_{33}$  con la amplitud del esfuerzo es casi lineal en todos los casos, lo que contrasta con su comportamiento dieléctrico, por lo que no aparecen diferencias cualitativas importantes entre los materiales blandos y duros.

El modelo de Rayleigh se cumple en los materiales blandos, si bien la pendiente de  $d''(d')$  es 0,375, algo inferior a la esperada, y baja a 0,20 en los materiales duros.

Por último, es notable la desaparición de la fracción  $\beta$ , en contra del comportamiento dieléctrico propio del PZT duro.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al proyecto MAT2004-01341 y a la red europea POLECER (G5RT.CT-2001-05024). Queremos expresar nuestro reconocimiento a Dragan Damjanovic por la ayuda que nos ha prestado, gracias a la cual ha sido posible el diseño del sistema experimental.

## BIBLIOGRAFIA

1. D.Damjanovic. "Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics" *J.Appl.Phys.* 82 1788 (1997)
2. D.A.Hall, P.J.Stevenson. "High field dielectric behavior of ferroelectric ceramics" *ferroelectrics* 228, 139 (1999)
3. J.E.Garcia, R.Pérez, A.Albareda "High electric field measurement of dielectric constant and losses of ferroelectric ceramics" *J.Phys.D: Appl. Phys.* 34 3279 (2001)
4. D. Guyomar, D. Audigier, L Eyraud. "Characterisation of piezoceramic under uniaxial stress" *Proc. ISAF-98* 307 (1998)
5. O. Steiner, A.K.Tagantsev, E.L.Colla, N.Setter. "Uniaxial Stress Dependence of the permittivity of electroceramics" *J.Eur. Ceram. Soc.* 19 1243 (1999)
6. P.M.Chaplya, G.P.Carman. "Dielectric and piezoelectric response of lead zirconate-lead titanate at high electric and mechanical loads in terms on non-180° domain wall motion" *J.Appl.Phys.* 90 5278 (2001)
7. A. Albareda, R. Pérez, E. Minguella, J.L. Villar, J.A. Gorri. "Caracterización de materiales cerámicos de potencia". *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 37, 179-183 (1998)
8. P. Gonnard, L. Petit. "Non linear effects in piezoelectric materials". *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 41, 107 (2002)
9. D.A.Hall. "Nonlinearity in piezoelectric ceramics" *J. of Mater. Sci.* 36 4575 (2001)
10. G.Robert, D.Damjanovic, N.Setter. "Piezoelectric hysteresis analysis and loss separation" *J.Appl.Phys.* 90 4668 (2001)
11. S.C.Hwang, G.Arlt "Switching in ferroelectric polycrystals" *J.Appl.Phys.* 87 869 (2000)
12. M.Davis, D. Damjanovic, N. Setter. "Direct piezoelectric effect in relaxor-ferroelectric single crystals". *J. Appl. Phys.* 95 5679 (2004)

Recibido: 15.07.05

Aceptado: 21.01.06