# **ARTICULO DE REVISION**

# Materiales cerámicos ferroeléctricos relaxores basados en PbO

MARINA VILLEGAS

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)

**RESUMEN.** Materiales cerámicos ferroeléctricos relaxores basados en PbO.

En este artículo se revisan las características principales de nuevos materiales cerámicos ferroeléctricos de fórmula general  $Pb(B_1B_2)O_3$ , con propiedades de tipo relaxor, que incluyen la aparición de una distribución de máximos de constante dieléctrica («Región de Curie») en función de la temperatura y la frecuencia. Debido a que estos materiales pueden sinterizarse a bajas temperaturas, son candidatos muy prometedores para ser empleados como Condensadores Cerámicos Multicapa.

PALABRAS CLAVE. Ferroeléctricos Relaxores, Ordenamiento catiónico, Propiedades dieléctricas.

# ABSTRACT. Relaxor ferroelectric ceramics based on PbO.

In this paper, the main features of new ceramic ferroelectric materials based on the general formula  $Pb(B_1B_2)O_3$  were reviewed. These kind of materials present relaxor-type characteristics as a broad distribution of maxima dielectric constant values ("Curie Region") as a function of temperature and frequency. The low sintering temperature of these materials allows to use them as promising candidates in the fabrication of Multilayer Ceramic Capacitors.

KEY WORDS. Relaxor Ferroelectrics, Cationic ordering, Dielectric Properties.

## 1. INTRODUCCION

La función básica de un condensador es el almacenamiento de energía, pero sus aplicaciones van más allá, ya que también incluyen el bloqueo de la corriente continua o el acoplo de circuitos de corriente alterna y, en sus aplicaciones de derivación, el condensador separa las partes ac y dc de una señal mixta, además de separar corrientes alternas en función de su frecuencia.

Las propiedades de los condensadores dieléctricos que determinan en detalle la manera en que se lleva a cabo el almacenamiento de energía, son:

- Constante dieléctrica o permitividad, que da la medida de la respuesta de los mecanismos de polarización dieléctrica a un campo eléctrico dado.
- Factor de disipación o factor de pérdidas, que determina la validez de los procesos de polarización.
- Resistencia aislante, que mide el bloqueo dc.
- Dependencia con la temperatura, frecuencia y fuerza del campo eléctrico de los parámetros anteriores.

El desarrollo de los condensadores cerámicos se produjo debido a las fuertes demandas tecnológicas de la industria electrónica en expansión, donde la tecnología de los dieléctricos cerámicos está influida y, a su vez influye, en la minimización de los equipos que utilizan estos condensadores. Por ejemplo, el aumento de la constante dieléctrica ha variado desde un valor inferior a 10 para la porcelana hasta 100.000 en los condensadores de barrera de borde de grano, lo cual ha sido fundamental para la reducción del tamaño de los condensadores. De hecho, de cara a una miniaturización de los circuitos electrónicos y la gran tendencia actual hacia el montaje de componentes en superficie, los condensadores cerámicos mono y/o multicapa han experimentado un gran desarrollo en los últimos años.

Hoy en día, los materiales más utilizados en la fabricación de condensadores cerámicos están basados fundamentalmente en titanatos alcalino-térreos ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ). Sin embargo, estos materiales necesitan sinterizarse a temperaturas del orden de 1.300 °C o superiores, lo cual implica la utilización de contactos metálicos entre las diferentes capas del material dieléctrico (electrodos internos) a base de metales preciosos como el paladio.

Las investigaciones actuales están orientadas hacia la consecución de dos objetivos fundamentales: por un lado, la disminución del coste de los componentes, en lo que se refiere a los electrodos internos de los condensadores. Esto en principio puede conseguirse disminuyendo la temperatura de sinterización de los mismos, lo que permitiría el uso de aleaciones menos costosas, como la de Ag/Pd, con una elevada concentración de Ag, o el uso de metales comunes como el Cu. Por otro lado, el segundo objetivo es el de aumentar la capacidad volumétrica mediante el uso de materiales con constantes dieléctricas muy altas (K>15.000).

En este sentido, los materiales cerámicos con estructura de perovskita del tipo Pb(B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub>, parecen reunir los requisitos anteriormente mencionados, es decir, baja temperatura de sinterización (<1.000 °C) junto con una constante dieléctrica muy elevada (>15.000). Sin embargo, su estabilidad fásica en estado puro es difícil de mantener a las temperaturas de sinterización utilizadas, por lo que es necesario el uso de determinados aditivos que, teniendo también estructura de perovskita, forman con el compuesto base Pb(B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub> soluciones sólidas que lo estabilizan.

Recibido el 7-8-92 y aceptado el 17-10-92.

Los distintos tipos de condensadores y su datos comparativos se resumen en la tabla I.

#### Tabla I

DATOS COMPARATIVOS DE LAS CARACTERISTICAS DE DISTINTOS CONDENSADORES

Tipo	Ventajas	Desventajas			
CERAMICOS	— Utilización hasta muy alta frecuen- cia (GHz)	— Sensibles a la hu- medad.			
	— Coeficiente de tem- peratura ajustable.	— Inestabilidad de la capacidad con la temperatura			
	<ul> <li>Eventualmente fa- bricados en forma de circuitos integra- dos.</li> </ul>	tomporatura.			
PELICULAS PLAS- TICAS	— Tolerancias muy es- trictas sobre la ca- pacidad (±0.1 %)	<ul> <li>Problemas en su comportamiento con la temperatura.</li> </ul>			
	<ul> <li>Tensión de agrieta- miento muy elevada (Autocurables).</li> </ul>	<ul> <li>Realización en for- ma de circuitos inte- grados.</li> </ul>			
ELECTROLITICOS Al y Ta	— Capacidades muy altas.	— Funcionamiento a baja frecuencias.			
	<ul> <li>Características muy estables en condi- ciones ambientales severas.</li> </ul>				
	— Eventualmente en forma de circuitos integrados.				
Al/Ta	— Coste muy bajo	— Características in- feriores (pérdidas más elevadas).			

#### 2. MATERIALES CERAMICOS FERROELECTRICOS DEL TIPO Pb(B1B2)O3

Los compuestos ferroeléctricos del tipo  $Pb(B_1B_2)O_3$  con estructura de perovskita son de gran interés, ya que sus características dieléctricas y su baja temperatura de sinterización les hacen candidatos muy cualificados para su empleo en la industria de los condensadores cerámicos. Por ello describiremos las características principales del comportamiento relaxor que poseen estos materiales, su estructura y las características dieléctricas que de ella se derivan.

#### 2.1. Materiales ferroeléctricos relaxores

Los materiales ferroeléctricos relaxores cerámicos se caracterizan por elevadas constantes dieléctricas y una distribución de máximos de permitividad en función de la temperatura, incluso en ausencia de aditivos. Los primeros datos acerca de este grupo especial de materiales se deben a Smolenskii (1).

Los materiales ferroeléctricos relaxores pertenecen a tres categorías de estructuras cristalinas: soluciones sólidas con un componente no polar (BaTiO<sub>3</sub>-BaSnO<sub>3</sub>), soluciones sólidas con deficiencia atómica introducida mediante dopado [Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>(Zr, Ti)<sub>1-x/4</sub>V<sub>x/4</sub>]O<sub>3</sub> y perovskitas complejas con iones de diferente valencia [A<sup>2+</sup> (B<sup>2+</sup><sub>2</sub>B<sup>6+</sup><sub>2</sub>)O<sub>3</sub>, A<sup>2+</sup> (B<sup>3+</sup><sub>2</sub>B<sup>5+</sup><sub>2</sub>)O<sub>3</sub>].

Las principales características de los materiales ferroeléctricos relaxores son la existencia de una distribución ancha de la dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura, por lo que no hay una temperatura de Curie determinada sino, más bien, una «región de Curie», y la existencia de la relajación dieléctrica, es decir, dependencia de la constante dieléctrica con la frecuencia. Además, la polarización espontánea de los ferroeléctricos relaxores permanece más allá del máximo de la constante dieléctrica, aunque por encima de éste la fase es paraeléctrica (no polar). En el estudio de los materiales relaxores en campos alternos se ve claramente que son materiales ferroeléctricos con una curva de histéresis bien desarrollada, que degenera lentamente hacia la linearidad al aumentar la temperatura, es dedir, la polarización espontánea no se pierde bruscamente en el punto de Curie, sino que decae gradualmente a cero (fig. 1). Otra característica de estos materiales es que la



Fig. 1. (a) Dispersión dieléctrica en el Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> en función de la temperatura. (b) Histéresis dieléctrica en el Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> en función de la temperatura.

dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura no obedece la ley de Curie-Weiss  $[1/\epsilon = (T-T_o)/C]$ , sino una ley cuadrática especial

$$\frac{1}{\varepsilon} \propto (T - T_0)^2$$
 [1]

o más rigurosamente a

$$\frac{1}{\varepsilon} \propto (T - T_o)^{\gamma}$$
 [2]

donde  $\gamma$  oscila entre 1,5 y 2.

Smolenskii (2) dio la primera explicación del comportamiento ferroeléctrico relaxor, que fue apoyada posteriormente por Cross (3), Uchino (4), Thomas (5) y Newnham (6). Esta explicación supone que en un material ferroeléctrico relaxor, como por ejemplo el  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN), los iones  $Mg^{2+}$  y  $Nb^{5+}$  ocupan al azar las posiciones B de la estructura de perovskita, es decir, adoptan una estructura desordenada, de manera que a través de cualquier región del cristal hay fluctuaciones en la concentración Mg:Nb. Estas fluctuaciones estadísticas de composición conducen a grandes fluctuaciones en la temperatura de Curie, por lo que en un amplio rango de temperatura hay una mezcla de regiones ferroeléctricas y paraeléctricas, con el balance entre ellas haciéndose lentamente más polar a medida que la temperatura disminuye. De esta manera la temperatura de Curie local O debería cambiar proporcionalmente a dicha fluctuación,

es decir,

$$\Delta \mathbf{x} = (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{av})$$
[3]

$$r = \frac{(\theta - \theta_{av})}{(x - x_{av})}$$
[4]

donde  $\Theta_{av}$  es la temperatura de Curie media y r es una constante. Entonces, la distribución de la temperatura de Curie local viene dada por

$$f(\theta) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2}\right) \exp\left[\frac{-(\theta - \theta_{av})^2}{2\sigma^2}\right]$$
[5]

donde  $\sigma$  es la desviación típica (standard).

Basándose en esta distribución estadística del punto de Curie y en la fenomenología ferroeléctrica pueden estimarse teóricamente las propiedades físicas. Si la fluctuación de la composición local, no la heterogeneidad macroscópica, es lo suficientemente grande como para dar  $\sigma$ » 10 °C, la ley de Curie-Weiss normal

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{(T - T_o)}{C}$$

se transforma en

$$\frac{1}{\varepsilon} = \left(\frac{1}{\varepsilon_{m}}\right) \exp\left[\frac{-(T - \theta_{av})^{2}}{2\sigma^{2}}\right] = \left(\frac{1}{\varepsilon_{m}}\right) \left[1 + \frac{(T - \theta_{av})^{2}}{2\sigma^{2}} + \frac{(T - \theta_{av})^{4}}{8\sigma^{4}} + \dots\right]$$
[6]

donde  $\in_{m}$  es el máximo de la constante dieléctrica a T =  $\Theta_{av}$ . La Eq. [6] se corresponde razonablemente con el resultado experimental de la transición de fase difusa (Eq. [1]).

Por el contrario, aquellas perovskitas complejas que muestran ordenamiento iónico, como por ejemplo el  $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$  (PMW) o el  $Ba(Mg_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  (BMT), muestran un comportamiento ferroeléctrico normal.

El ordenamiento de la disposición iónica influye significativamente en la ferroelectricidad, así:

- Las perovskitas simples muestran tanto ferroelectricidad (BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>) como antiferroelectricidad (PbZrO<sub>3</sub>, PbHfO<sub>3</sub>).
- Las perovskitas complejas con ordenamiento 1:1 tienden a ser antiferroeléctricas [Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>, Pb(Co<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>].
- Las perovskitas complejas desordenadas tienden a ser ferroeléctricas [Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>, Pb(Fe<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>].

La relación íntima entre las propiedades cristalográficas y dieléctricas tienen un claro ejemplo en el  $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  (PST) [7, 8] (fig. 2). El grado de ordenamiento de esta perovskita se puede cambiar fácilmente mediante un templado térmico sin cambiar la composición. Así, la muestra desordenada muestra una transición de fase difusa desde la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica. Por el contrario, al aumentar el ordenamiento iónico, la transición se hace más aguda y se produce a mayor temperatura. Las diferentes propiedades de ambas disposiciones, ordenadas y desordenadas, se resumen en la tabla II, indicando claramente que la fluctuación composicional de los iones en posición B es responsable de la naturaleza difusa de la transición de fase en los materiales ferroeléctricos relaxores, confirmando el modelo propuesto por Smolenskii.

El origen de la elevada permitividad de los materiales ferroeléctricos relaxores puede explicarse mediante un modelo cristalino simple, propuesto por Uchino (9). En el caso de una estructura desordenada, y asumiendo un modelo de ión rígido, es de esperar un espacio de vibración más amplio CONCLUSIONES DE LOS EXPERIMENTOS ACERCA DEL ORDENAMIENTO CATIONICO EN EL PST [3]

Estado catiónico ordenado. No hay fluctuaciones de composición.	Estado catiónico desordenado. Fluctuaciones estadísticas de la distribución de los iones Sc:Ta en la posición B
Prop. ferroeléctricas normales	Prop. ferroeléctricas relaxoras
- Cambio agudo de primer orden en la temperatura de Curíe.	— Transición de fase difusa.
— Polarización remanente estable.	— Remanencia no estable.
- No aparece dependencia del es- tado ferroeléctrico con la fre- cuencia.	- Fuerte dependencia del estado ferroeléctrico con la frecuencia.
— Birrefringencia estable.	— Birrefringencia no estable.
— Simetría romboédrica.	— Simetría macroscópica cúbica.
<ul> <li>Estructura de dominios bien de- finida por debajo de la tempera- tura de Curie.</li> </ul>	— No se observa estructura de do- minios salvo al enfriar, bajo la aplicación de un campo de pola- rización, a temperaturas muy por debajo del rango de Curie.

para los iones B más pequeños, ya que los iones B más grandes distorsionan (abren) la estructura. Sin embargo, el espacio de vibración será mucho más pequeño en la estructura ordenada, en la que los átomos están densamente empaquetados.

Cuando se aplica un campo eléctrico a una perovskita desordenada, los iones en posición B, que tienen un espacio de vibración amplio, pueden moverse fácilmente sin distorsionar la red de oxígenos, por ello, es de esperar una mayor polarización por unidad de magnitud de campo eléctrico, es



Fig. 2. Variación de la constante dieléctrica y del factor de disipación para un monocristal de  $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  ordenado y desordenado.

decir, mayores constantes dieléctricas que en el caso de las perovskitas ordenadas, ya que el pequeño espacio de vibración de los iones en posición B hace que éstos no puedan moverse fácilmente sin distorsionar el octaedro de oxígenos por lo que la polarización será menor y con ello también lo serán las constantes dieléctricas.

Otra característica significativa de los materiales ferroeléctricos relaxores es la relajación dieléctrica. Al aumentar la frecuencia, la constante dieléctrica en la fase de baja temperatura (ferroeléctrica) disminuye y el pico de permitividad frente a la temperatura se mueve hacia temperaturas mayores; por el contrario, en los ferroeléctricos normales, el pico de la constante dieléctrica difícilmente cambia con la frecuencia.

La relajación dieléctrica similar en origen a las de los materiales ferroeléctricos relaxores puede observarse tam-



Fig. 3. (a) Curvas de permitividad del monocristal  $(K_{3/4}Bi_{1/4})(Zn_{1/6}Nb_{5/6})O_3$ . (b)Diagrama de Cole-Cole.

bién en perovskitas no polares desordenadas (10) (fig. 3). En este caso el pico de permitividad no se asocia con una transición de fase y la estructura cristalina cúbica se mantiene en todo el rango de temperatura. Cuando se traza un diagrama de Cole-Cole de las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica puede observarse dispersión, especialmente en el rango de baja temperatura. La causa es, probablemente, la presencia de pozos de potencial poco profundos en una celdilla tipo perovskita localmente desordenada (relajación dieléctrica tipo Skanavi (11)). El compuesto ferroeléctrico relaxor puede incluir un fenómeno acoplado de una relajación tipo Skanavi y una transición de fase ferroeléctrica (fig. 4).





b) Terroeléctrico Relaxor

Fig. 4. Modelo de pozos multipotenciales (a) tipo Skanavi y (b) ferroeléctrico relaxor.

Una característica importante de los materiales ferroeléctricos relaxores es que algunos de estos materiales cerámicos pueden obtenerse a temperaturas de sinterización lo suficientemente bajas para su aplicación con electrodos de plata-paladio en condensadores multicapa.

### 2.2. Estructura de los compuestos Pb(B1B2)O3

Los compuestos de este tipo tienen estructura de perovskita compleja, similar a la del compuesto PbTiO<sub>3</sub>, en la que los iones Pb<sup>+2</sup> y Ti<sup>4+</sup> tienen coordinación 12 y 6, respectivamente (fig. 5). La subred catiónica de los compuestos Pb(B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub> está constituida por varios cationes en los que los estados de oxidación pueden ser diferentes y, según la densidad de ocupación de las posiciones por cada uno de ellos, pueden dar lugar a la formación de diferentes grupos de compuestos, todos ellos con estructura de perovskita compleja.

#### 2.2.1. COMPUESTOS DEL TIPO Pb(B1/2B'1/2)O3

En estos compuestos los iones B y B' están repartidos, de manera ordenada o no, en proporción idéntica y ocupan



Fig. 5. Estructura tipo perovskita del compuesto PbTiO3.

TIPO DE COMPUESTO	Dc <sup>+</sup>	Dr++	Disposición	Estructura	T <sub>c</sub> (°C)	K <sub>max</sub> (1 kHz)
Pb(B <sub>1/2</sub> B' <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>						
$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	4	0.04	Ordenada	Ortorrómbica	39	_
Pb (Fe <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	2	0.05	Desordenada	Romboédrica	112	20.000
Pb(Sc <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	2	0.042	Ordenada	Romboédrica	-30	2.400
Pb(Sc <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> )O <sub>3</sub>	2	0.052	Ordenada o desordenada	Romboédrica	26	1.400
Pb(B <sub>1/3</sub> B' <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>						
Pb(W <sub>1/3</sub> Fe <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3	0.02	Desordenada	Cúbica	-80	10.000
Pb(W <sub>1/3</sub> Sc <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3	0.012	Ordenada		( <u> </u>	-
Pb(Co <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3	0.03	Desordenada .	Cúbica	-60	6.000
Pb(Co <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3	0.04	Desordenada	Cúbica	-100	4.000
Pb(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3	0.03	Desordenada	Cúbica	-12	13.000
Pb(Mg <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3	0.02	Desordenada	Cúbica	-90	6.800
Pb(Ni <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3	0	Desordenada	Cúbica	-120	3.000
Pb(Ni <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3	0.01	Desordenada	Cúbica	-160	2.300
Pb(Zn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	3	0.05	Desordenada	Romboédrica	140	22.000

TABLA III CARACTERISTICAS MICROESTRUCTURALES Y ELECTRICAS DE COMPUESTOS Pb(BB')O3

+ Diferencia de carga entre los cationes B y B'.

++ Diferencia de radios iónicos entre los cationes B y B'.

las posiciones del ión  $Ti^{4+}$  en el PbTiO<sub>3</sub>. De acuerdo con Galasso (12), la estructura es ordenada cuando la diferencia de carga y de radio iónico entre los cationes B y B' es



Fig. 6. Estructura de los compuestos Pb  $(B_{1/2}^{3+} B_{1/2}^{6+})O_3 y Pb (B_{1/2}^{3+} B_{1/2}^{5+})O_3$ .

considerable (tabla III). Pertenecen a este grupo los compuestos del tipo  $Pb(B_{1/2}^{2+}B_{1/2}^{6+})O_3 y Pb(B_{1/2}^{3+}B_{1/2}^{5+})O_3$ , cuya estructura se muestra en la fig. 6.

### 2.2.2. COMPUESTOS DEL TIPO Pb(B1/3B'2/3)O3

Dentro de este grupo se distinguen a su vez dos tipos de compuestos:

1. Los compuestos Pb( $B_{1/3}^{3+}B_{1/3}^{6+}$ )O<sub>3</sub>, cuya estructura puede deducirse de la anterior, Pb( $B_{1/2}B_{1/2}$ )O<sub>3</sub> escribiéndola como Pb[( $B_{1/3}^{3+}B_{1/6}^{6+}$ )B\_{1/2}^{6+}]O<sub>3</sub>, de manera que 3/4 de los iones B<sup>6+</sup> ocupan las posiciones B (B<sub>1</sub>) de la estructura Pb( $B_{1/2}B_{1/2}^{*}$ ), mientras que 1/4 de los iones B<sup>6+</sup> se reparten al azar con los iones B<sup>3+</sup> en las posiciones B'(B<sub>2</sub>) de esta misma estructura.

2. Los compuestos  $Pb(B_{7_3}^{2+}B_{7_3}^{5+})O_3$ , que presentan una estructura análoga a la del compuesto ordenado Ba(Sr<sub>1/2</sub>Ta<sub>2/3</sub>) (fig. 7). Un estudio de este tipo de compuesto muestra que el carácter ordenado de la subred catiónica disminuye cuando la diferencia de los radios iónicos de los cationes B<sup>2+</sup> y B<sup>5+</sup> es muy pequeña (13).

## 2.3. Estructura cristalina del Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>

La estructura cristalina del Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PMN) es una perovskita con simetría cúbica a temperatura ambiente con un parámetro de red a<sub>c</sub>~4.04 Å (14). Los estudios de Bonneau de la estructura del PMN mediante el refinamiento estructural de los difractogramas de Rayos X, revelan posiciones atómicas desordenadas en la fase de simetría cúbica





Fig. 7. (a) Estructura del compuesto  $Ba(Sr_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  y (b) plano (110) en el  $Ba(Sr_{1/3}Ta_{1/3})O_3$ .

del PMN a temperatura ambiente, en la que los átomos de Pb se desplazan ~0.29 Å a lo largo de las direcciones {110}, dando lugar a 12 posiciones localmente desordenadas alrededor de su posición cristalográfica de equilibrio, mientras que los átomos de Nb se desplazan ~0.18 Å a lo largo de las direcciones {110} o {111}, dando lugar a 12 u 8 posiciones localmente desordenadas. Los estudios de Bonneau mediante difracción de neutrones indican que el desplazamiento de los átomos de oxígeno es ~0.16 Å, distribuidos uniformemente en anillos en las caras de la red cúbica. La fig. 8 representa un modelo de la estructura desordenada del PMN a temperatura ambiente en el que se representan los desplazamientos atómicos (15).

#### 2.3.1. EVOLUCION DE LA ESTRUCTURA A ALTA TEMPERATURA

El estudio mediante difracción de Rayos X de la estructura del PMN entre 297 y 1023 K permite determinar la evolución del parámetro de red de la celda unidad de simetría cúbica del PMN, que aumenta exponencialmente desde  $a_c \sim 4.04$  Å a 297 K hasta  $a_c \sim 4.07$  Å a alta temperatura (900 K). Además, los cálculos de refinamiento estructural muestran que los desplazamientos atómicos disminuyen al aumentar la temperatura, así, por encima de 600 K, los átomos de Nb están situados en su posición cristalográfica de equilibrio y no sufren ningún desplazamiento, mientras que los átomos de Pb se sitúan en su posición de equilibrio por encima de 900 K.

#### 2.3.2. EVOLUCION DE LA ESTRUCTURA A BAJA TEMPERATURA

Cuando la temperatura disminuye desde temperatura ambiente hasta 5 K no se observa un desdoblamiento de las líenas de difracción de Rayos X (15), lo que implicaría una



Fig. 8. Estructura desordenada del Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> en la fase de simetría cúbica a temperatura ambiente.

deformación de la estructura perovskita hacia una simetría inferior, sino que la estructura neta parece tener simetría cúbica. De hecho, la variación del parámetro de red en este intervalo de temperatura es muy pequeña, pero las propiedades ferroeléctricas del PMN indican que la estructura no puede tener simetría cúbica por debajo de la temperatura de Curie (~260 K), ya que esto implicaría la presencia de una fase paraeléctrica. Los estudios de Shevanov (16) indican que la simetría de la red de baja temperatura del PMN es pseudocúbica, ya que la distribución estadística de los iones  $(Mg^{2+}:Nb^{5+} = 1:2)$  en la subred B de la perovskita produce una disminución de simetría, de manera que al disminuir la temperatura se produce la nucleación de una fase de simetría romboédrica (ferroeléctrica), que no se detecta claramente hasta T<200 K, con un parámetro de red ar muy similar al parámetro de red cúbico y  $\alpha = 89^{\circ}56'$  (16).

#### 2.4. Ordenamiento y propiedades dieléctricas de los compuestos Pb(B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub>

Las características eléctricas de los compuestos  $Pb(B_1B_2)O_3$  están estrechamente ligadas a sus características estructurales, es decir, a su estructura cristalina a temperatura ambiente, temperatura de Curie, carácter ordenado o desordenado de la subred catiónica  $(B_1B_2)$ , etcétera.

Los primeros estudios sobre perovskitas complejas a base de óxido de plomo se llevaron a cabo en Rusia en los años cincuenta y se deben a Smolenskii (1) y Bokov (17), quienes prepararon monocristales de fórmula  $Pb(B_1B_2)O_3$  y estudiaron sus características eléctricas, fundamentalmente la constante dieléctrica y la tangente de pérdidas. En la fig. 9 se presentan las variaciones de la constante dieléctrica y la



Fig. 9. Variación de la constante dieléctrica y del ángulo de pérdidas en compuestos de tipo Pb(B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub>.

tangente de pérdidas en función de la temperatura para determinados compuestos del tipo  $Pb(B_1B_2)O_3$ .

El estudio de las características eléctricas en función de la temperatura puso de manifiesto el carácter relaxor de estos compuestos ferroeléctricos, ya que presetan un máximo distributivo de la constante dieléctrica en función de la temperatura, debido a una transición de fase ferroeléctricaparaeléctrica difusa y una dispersión de este máximo con la frecuencia, ya que dicho máximo se desplaza hacia temperaturas mayores al aumentar la frecuencia de medida. Además, el valor máximo de la tangente de pérdidas se alcanza a una temperatura inferior a la que corresponde al máximo de la constante dieléctrica. Bokov y Mylnikova (17) fueron los primeros en correlacionar este salto de temperatura con el carácter más o menos ordenado de la subred  $(B_1B_2)$  y, después de los estudios efectuados sobre varios compuestos del tipo  $Pb(B_1B_2)O_3$  y, más concretamente, sobre el  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (8, 18-22), precisaron que el carácter de la transición ferro-paraeléctrica era más o menos difusa según el grado de ordenamiento de la subred catiónica.

En efecto, la existencia de un cierto desorden en dicha subred se traduce en una fluctuación local de la composición que da lugar a la existencia de temperaturas de transición diferentes de unas regiones a otras y, por tanto, como fenómeno global aparece una transición difusa en el material. Este fenómeno quedó ilustrado en la fig. 2, a partir de un estudio sobre el compuesto Pb(Sc<sub>1/2</sub> Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>, en el que el grado de orden varía según el tratamiento térmico al que se le someta. Sin embargo, el carácter odenado o desordenado en la mayor parte de los materiales ferroeléctricos del tipo Pb(B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)O<sub>3</sub>, depende de la composición (23), de manera que se pueden obtener diferentes niveles de ordenamiento en la subred catiónica combinando compuestos con estructura ordenada con otros de estructura desordenada, como por ejemplo, Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Pb(Mg<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> (24) o Pb (Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (25).

#### 2.4.1. ORDENAMIENTO CATIONICO EN EL Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>

Aunque los estudios de difracción de Rayos X de los materiales basados en PMN (26) no revelan ninguna evidencia de un ordenamiento a larga distancia de los cationes  $Mg^{2+}$  y  $Nb^{5+}$  en las posiciones octaédricas B de la estructura tipo perovskita del PMN, estudios realizados mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (27-31) descubren un ordenamiento de dichos cationes a corta distancia, en forma de regiones ordenadas de 2 a 5 nm de tamaño, de manera que en ellas los iones  $Mg^{2+}$  y  $Nb^{5+}$  no están dispuestos al alzar en la subred (B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>), sino que se produce un ordenamiento  $Mg^{2+}:Nb^{5+}$  de tipo 1:1.

Sin embargo, debido a la estequiometría del PMN el ordenamiento debería ser de tipo 1:2 a larga distancia, como muestran el Ba $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  o el Sr $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , pero parecer ser que el ordenamiento 1:1 del PMN, y de todos los sistemas basados en plomo, se debe a la elevada polarizabilidad del ión Pb<sup>2+</sup>. De hecho, en ninguno de estos materiales se observa un ordenamiento 1:2 a larga distancia.

Además, el tamaño relativo de los iones  $B_1$  y  $B_2$  también juega un papel importante, de manera que una gran diferencia de tamaño entre estos iones favorece el ordenamiento 1:1, así, el Pb(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> muestra un ordenamiento 1:1 mucho más débil que el observado en el PMN ( $R_{Nb5+} \ll R_{Ni2+} \ll R_{Mg2+}$ ) (32). Esta dependencia con la relación de tamaño  $B_1/B_2$  se debe a consideraciones de energía elástica, ya que si existe una gran diferencia de tamaño entre ambos iones la deformación de la red es menor en el ordenamiento 1:1 que en el estado desordenado o en el ordenamiento 1:2. De todas maneras, el ordenamiento a corto alcance depende también de la energía electrostática entre las regiones ordenadas y desordenadas, de manera que la disminución del balance de carga tenderá a aumentar el ordenamiento 1:1 (13, 33).

El ordenamiento 1:1 en el PMN implica la existencia de microdominios con ordenamiento catiónico  $Mg^{2+}-Nb^{5+}$ .  $Mg^{2+}-Nb^{5+}$ , ricos en Mg y microdominios desordenados ricos en Nb. Por tanto, el comportamiento relaxor del PMN se debe a fluctuaciones locales de composición entre las regiones ordenadas y desordenadas. Además, es muy probable que este ordenamiento a corta distancia esté relacionado con la inestabilidad de la estructura perovskita que se observa en los materiales con relación catiónica 1:2 y ordenamiento 1:1, como el PMN, Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PZN) y Pb(Cd<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (PCN), ya que la matriz desordenada resultante, rica en Nb, tenderá a formar una estructura tipo pirocloro en el sistema binario PbO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Los microdominios ordenados del PMN se producen por una distribución de composición entre regiones ordenadas (1:1) y desordenadas, y los dominios ordenados no cambian

de tamaño mediante un tratamiento de recocido, debido probablemente a la difusión extremadamente lenta que se produce entre las posiciones octaédricas de la perovskita, de manera que si el ordenamiento da lugar a regiones ordenadas y desordenadas de diferente composición, el proceso de difusión que requiere el crecimiento de los dominios será extremadamente lento y no se producirá mediante recocido. Otra evidencia de la separación composicional entre regiones ordenadas y desordenadas se obtiene cuando se reemplaza parte del  $Pb^{2+}$  por  $La^{3+}$  en el PMN, con el correspon-diente ajuste en la relación  $Mg^{2+}:Nb^{5+}$  para mantener la electroneutralidad, ya que se observa experimentalmente que al aumentar el contenido de La<sup>3+</sup>, con lo que la relación Mg<sup>2+</sup>:Nb<sup>5+</sup> tiende a la unidad, el tamaño de los dominios ordenados crece rápidamente (31). Por el contrario, si parte del Pb<sup>2+</sup> se reemplaza por Na<sup>+</sup>, la relación Mg<sup>2+</sup>:Nb<sup>5+</sup> aumenta a 1:>2 y el ordenamiento disminuye (31).

En el ordenamiento 1:1 de PMN la nucleación y crecimiento de los dominios ordenados implica la difusión de iones B (en exceso) hacia las zonas que los rodean, que se enriquecen en este elemento (Nb en el PMN). Así, en ausencia de efectos de compensación de carga se generarán grandes campos eléctricos en la red entre las regiones ordenadas y desordenadas (con carga positiva y negativa, respectivamente). Estos efectos de carga se harán más severos a medida que el tamaño de las regiones ordenadas aumente, por lo que se alcanzará un tamaño crítico de dominio cuando las fuerzas motrices que controlan el ordenamiento de los iones B (electrostáticas y elásticas) se compensen con las fuerzas que tienden a desordenarlos (interacciones entre cargas espaciales locales generadas por la expansión de las regiones ordenadas no estequiométricas).

El ordenamiento de un material puede cambiar la amplitud de la fluctuación de composición y el tamaño de las regiones químicamente distintas con las que se asocia la transición de fase difusa y el comportamiento dispersivo en función de la frecuencia de los materiales ferroeléctricos relaxores. Sin embargo, parece que el proceso de ordenamiento estructural sólo tiene una influencia indirecta sobre la naturaleza difusa de la transición ferroeléctrica- paraeléctrica (34). Estudios sobre materiales relaxores con relación catiónica 1:1 muestran que al aumentar el grado de ordenamiento estructural se produce una transición menos difusa y una reducción de la dispersión con la frecuencia. Por el contrario, la transición de fase en los materiales con relación catiónica 1:2, como el PMN, se hace menos difusa y menos dependiente de la frecuencia, es decir, tiende a un comportamiento ferroeléctrico más normal, cuando ocurre lo contrario, es decir, cuando se reduce el tamaño de los dominios estructuralmente ordenados. Esta aparente contradicción se debe a que un aumento en el ordenamiento de tipo 1:1 en los materiales con estequiometría 1:1 reduce las fluctuaciones de composición en la subred  $(B_1B_2)$  de la perovskita compleja, lo que favorece el comportamiento ferroeléctrico normal, sin embargo, el aumento del ordenamiento tipo 1:1 en los materiales con estequiometría 1:2 da lugar a un aumento de las fluctuaciones de composición, lo que se refleja externamente como un aumento de las características relaxoras. En este último caso puede existir una cierta interrelación entre los dipolos formados en la fase ferroeléctrica y cualquier fluctuación de carga no compensada. Además, la compensación total o parcial de las fluctuaciones de carga produciría una alteración importante de la química local de defectos, lo que implicaría que, aunque sólo se pueden formar dominios ordenados muy pequeños en los

relaxores como el PMN, éstos tendrán un efecto más importante sobre la constante dieléctrica que un ordenamiento similar en un relaxor con estequiometría 1:1, el cual no sufrirá ninguna variación en su distribución de defectos. De todas maneras, es importante señalar que ambos sistemas siguen una tendencia similar en el sentido de que se favorece un comportamiento ferroeléctrico normal a medida que se reducen las fluctuaciones de carga como resultado de una reducción en las fluctuaciones locales de composición en la posición B de la perovskita y en la estequiometría general.

El grado de ordenamiento también influye sobre las características de degradación dieléctrica bajo tensiones de voltaje-temperatura en el PMN, degradación que viene determinada por la concentración de vacantes de oxígeno presente en el material. En los relaxores con relación catiónica 1:1 (PST), el desarrollo del ordenamiento 1:1 no tiene un efecto directo sobre el contenido de vacantes de oxígeno. Sin embargo, cuando el ordenamiento 1:1 se produce en materiales donde la relación catiónica octaédrica no es la unidad y el catión más cargado está presente en mayor cantidad, como en el caso del PMN, la formación de dominios ordenados, que estarán dopados con aceptores (Mg<sup>2+</sup>) situados en una matriz desordenada dopada con donadores (Nb<sup>5+</sup>), reducirá la concentración de vacantes de oxígeno en la matriz y, como ésta es la fase continua y la que determina las características de degradación dieléctrica, el PMN y los materiales relaxores similares a él serán resistentes a la degradación dieléctrica bajo tensiones de voltaje-temperatura.

Una de las composiciones relaxoras más importantes de los materiales basados en PMN es la solución sólida Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT), ya que la formación de esta solución sólida aumenta la estabilidad de la estructura tipo perovskita y reduce el ordenamiento 1:1, con lo que disminuye el comportamiento relaxor (35). A partir de consideraciones de radio iónico se acepta que los iones Ti<sup>4+</sup> ocupan posiciones octaédricas B de la estructura perovskita. A pesar de ello, los iones Ti<sup>4+</sup> no están directamente implicados en el ordenamiento, ya que un posible orden 1:1 de iones Mg<sup>2+</sup> y Ti<sup>4+</sup> daría una valencia media en la subred  $(B_1B_2)$  de (+3), por lo que sería menos favorable que el ordenamiento 1:1 de los iones Mg<sup>2+</sup>:Nb<sup>5+</sup> (mayor diferencia de valencia, mayor tendencia al ordenamiento (1:1), y un orden 1:1 Ti<sup>4+</sup>:Nb<sup>5+</sup> es todavía menos probable por la misma razón. Además, si los iones Ti4+ participaran directamente en el ordenamiento, éste aumentaría al aumentar la concentración de PbTiO<sub>3</sub>, sin embargo, experimentalmente se observa que ocurre lo contrario, es decir, se observa un progresivo descenso en el grado de ordenamiento en la subred catiónica al aumentar la concentración de PbTiO3 en la solución sólida. La razón de la disminución de la tendencia al orden 1:1 se debe a que los iones Ti<sup>4+</sup> disminuyen las interacciones electrostáticas y elásticas que existen entre los iones Mg<sup>2+</sup> y Nb<sup>5+</sup>, reduciéndose así su tendencia a ordenarse. Además, la disminución del ordenamiento favorece la cristalización de la estructura tipo perovskita, ya que hay menos regiones ricas en Nb<sup>5+</sup>, con lo que disminuye la tendencia a la cristalización de estructuras tipo pirocloro del sistema PbO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### 2.4.2. ENVEJECIMIENTO DE LOS MATERIALES BASADOS EN Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>

Las composiciones estequiométricas  $Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$  (PMN), Pb ( $Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$  - PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT),

Pb  $(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ - PbTiO<sub>3</sub>- BaTiO<sub>3</sub> (PMN-PT-BT) o Pb  $(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -PbTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> (PMN-PT-ST), no muestran envejecimiento dieléctrico. Sin embargo, si estas composiciones contienen exceso de PbO o se dopan, por ejemplo con Mn, sí lo presentan.

Los sistemas ferroeléctricos relaxores que sufren envejecimiento dieléctrico muestran todos las mismas características: formación de un punto silla en la representación de la variación de la constante dieléctrica con la temperatura, es decir, la creación efectiva de dos máximos de constante dieléctrica y la aparición de un máximo de pérdidas dieléctricas a la temperatura de envejecimiento, además de variaciones en el comportamiento de la dispersión en función de la frecuencia (36), ya que, mientras que el máximo de la constante dieléctrica de baja temperatura retiene su carácter relaxor, el máximo de alta temperatura lo pierde.

La aparición de los dos máximos de constante dieléctrica, es decir, envejecimiento, se elimina cuando el material se calienta por encima de la temperatura de Curie, de manera, que la curva de la muestra envejecida, que contenía los dos máximos, se obtiene durante el calentamiento, mientras que durante el enfriamiento se obtiene una curva con un único máximo. Además, al aumentar el tiempo de envejecimiento se produce una disminución de la constante dieléctrica en la región cercana a la temperatura de envejecimiento.

El envejecimiento, que en el caso de estas composiciones puede producirse a temperatura ambiente en muy poco tiempo (una semana), parece depender del tamaño de grano, ya que sólo aparece en materiales con tamaño de grano grande, de manera que todos aquellos factores que reduzcan el crecimiento de grano, disminuirán los efectos de envejecimiento.

Una causa esencial del proceso de envejecimiento de los materiales ferroeléctricos normales y relaxores es la presencia de un defecto de red que posee carácter polar (37), ya que se supone que este defecto polar se acopla con el vector  $P_s$  (polarización espontánea) de los dominios o microdominios polares y reajusta lentamente su orientación de manera que la energía del sistema se minimiza. Si la ordenación de este defecto está térmicamente activado, el envejecimiento se producirá más lentamente a baja temperatura.

En el caso de los materiales estequiométricos basados en PMN, la concentración de defectos es muy pequeña, por lo que no se producirá envejecimiento. Sin embargo, si se introducen defectos en esta composición, por ejemplo, mediante dopado con Mn, estos defectos se compensarán creando vacantes de oxígeno y dando lugar a pares dipolares térmicamente activados, los cuales son esenciales en el proceso de envejecimiento.

#### 3. CONCLUSIONES

En conclusión, podemos decir que la existencia de una estructura desordenada en los materiales  $Pb(B_1B_2)O_3$  se traduce en la presencia de un fenómeno de relajación en la zona de transición, que se corresponde con una disminución de la constante dieléctrica máxima y en un aumento de la T<sub>c</sub> conforme aumenta la frecuencia (7, 38). Por todo ello, un material ferroeléctrico relaxor se caracteriza por:

- Una fuerte dependencia de las características dieléctricas con la frecuencia.
- Fuertes pérdidas dieléctricas por debajo de la temperatura de Curie.

 Una transición ferroeléctrica-paraeléctrica más o menos difusa según el grado de ordenamiento de la subred catiónica.

Debido a estas carácterísticas y a que los compuestos  $Pb(B_1B_2)O_3$  presentan constantes dieléctricas muy elevadas ( $\geq 20.000$ ) y son factibles de sinterizar a temperaturas tan bajas como 1000 °C, son materiales de gran futuro para la fabricación de condensadores cerámicos.

La preparación y estudio de materiales cerámicos policristalinos basados en compuestos del tipo  $Pb(B_1B_2)O_3$  es relativamente reciente, ya que es a partir del año 1975 cuando en USA y Japón la industria de los condensadores se conciencia seriamente sobre su elevado coste. Sin embargo, no es hasta el año 1980 cuando las composiciones preparadas a partir de compuestos de este tipo son llevadas al banco de pruebas para utilizarlas en la fabricación de condensadores.

Los sistemas de óxidos estudiados más recientemente se recopilan en la tabla IV (39), junto con las patentes realizadas que pueden ser utilizadas en la preparación de condensadores multicapa. Todos ellos están constituidos por soluciones sólidas formadas a partir de compuestos conocidos con estructura de perovskita, tales como PMN, PFN, PFW, PNN con PT y/o PZ.

#### TABLA IV

#### COMPOSICIONES DIELECTRICAS PATENTADAS (39)

Composiciones	Fabricante
PFW-PZ	TDK, Ltd.
PMN-PT + PbO	TA, Ceramics Inc.
PFW-PFN	NEC
PFW-PFN-PZN	Nippon Electric Co.
PFN-Ba,Ca(CuW)-PFW	Toshiba Co.
PZN-BT-ST	Marcon Electronic Co.
PMN-PFN-PT	Standard Telephone Lab.
PMN-PFW-PT	Matsushita Co.
PMW-PT-ST	E.I. DuPont de Nemours
PMN-PFN-PGe	Union Carbide Co.

La formación de estas soluciones sólidas permite desplazar la temperatura de transición del sistema hacia la temperatura ambiente, lo cual puede maximizar la constante dieléctrica, a la vez que pueden conseguirse pérdidas dieléctricas aceptables. De esta manera, las composiciones estudiadas pueden integrarse en los grupos de condensadores X7R ó Z5U, cumpliendo con una serie de características bien definidas por la normativa internacional.

Todos los sistemas de la tabla IV presentan elevadas constantes dieléctricas y, mediante la adición de pequeñas cantidades de óxidos como  $MnO_2$ ,  $SiO_2$  ó Li<sub>2</sub>O, pueden ajustarse con bastante precisión sus características eléctricas, es decir, aumentar su resistividad, disminuir su coeficiente de temperatura y sus pérdidas dieléctricas (40, 41) y, por otro lado, disminuir su temperatura de sinterización (42, 43).

#### TABLA V

CARACTERISTICAS ELECTRICAS DE CONDENSADORES MULTICAPA BASADOS EN Pb(B1B2)O3
---

Sistemas	Año	Espesor de capa (µm)	N.º de ca- pas⁺	$T_{s}^{++}$ (°C)	Propiedades eléctricas			
					C(µF)	Tan δ (%)	RC (MΩ.μF)	Tipo
xPFN-yPFN-zPZN [44]	1983	34	13	840	0.12	1	4500	Y5V
xPMN-yPMW-zPT [45]	1985	30	15	1050	0.25	0.5	5400	Z5U
xPMN-yPZN-zPFW [46]	1985	28	20	900	0.025	0.4	1000	Z5U
xXPMW-yPT-zPZ [47	1987	18	20	980	0.1	0.9	1000	X7R

+ Número de capas activas.

++ Temperatura de sinterización.

La tabla V presenta algunas características eléctricas de condensadores multicapa preparados a partir de perovskitas basadas en óxido de plomo. Todos ellos presentan numerosas ventajas, pero especialmente:

- Una elevada constante dieléctrica, que implica también una fuerte capacidad volumétrica, lo cual puede dar lugar a la miniaturización de los componentes manteniendo las características de funcionamiento.
- Una temperatura de sinterización baja, lo que puede permitir el uso de electrodos internos de bajo coste, como, por ejemplo, aleaciones de Ag-Pd con alto contenido en Ag.

Sin embargo, todavía existen graves inconvenientes que han de superarse para una realización plena de condensadores tipo disco o multicapa con estos materiales. Los más importantes son los siguientes:

- Fuerte dependencia de las propiedades dieléctricas con la frecuencia.
- Pérdidas dieléctricas importantes por debajo de la temperatura de Curie, sobre todo a frecuencias altas.
- Toxicidad del Pb y PbO, principales componentes de estos materiales, y su volatilidad.
- Dificultad en la reproducibilidad de las composiciones.

Con respecto a este último inconveniente, la mayor parte de los compuestos tipo  $Pb(B_1B_2)O_3$  son extremadamente difíciles de preparar sin la aparición de una fase parásita, con estructura tipo pirocloro, que coexiste con la fase tipo perovskita y es muy difícil de eliminar. Su aparición perjudica las propiedades dieléctricas del material y, fundamentalmente, el comportamiento de envejecimiento. Por ello, todos los estudios están dirigidos hacia la consecución de una buena reproducibilidad en la preparación de los materiales del tipo  $Pb(B_1B_2)O_3$ , con estructura tipo perovskita pura.

## 4. **BIBLIOGRAFIA**

- 1. SMOLENSKII, G. A. y AGRANOVSKAYA, A. J.: «Dielectric Polarization of a number of Complex Compounds». *Sov. Phys. Solid State* (1959) 1, 1429-1437.
- 2. SMOLENSKII, G. A.: «Ferroelectrics with Diffuse Phase Transition». Ferroelectrics (1984) 53, 129.135.
- CROSS, L. E.: «Relaxor Ferroelectrics». Ferroelectrics (1987) 76, 241-267.
- UCHINO, K.: «Relaxor Ferroelectrics». J. Jpn. Ceram. Soc. (1991) 99 [10], 829-835.

- THOMAS, N. W.: «A New Framework for Understanding Relaxor Ferroelectrics». J. Phys. Chem. Solids (1990) 52[12], 1419-1421.
- 6. NEWNHAM, R. E.: «Structure-Property Relations in Ceramic Capacitors». J. Mat. Education (1983) 5, 947-982.
- SETTER, N. y CROSS, L. E.: «The Role of B-site Cation Disorder in Diffuse Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics». J. Appl. Phys. (1980) 51[8], 4356-4360.
- STENGER, C. G. F.; SCHOLTEN, F. L. y BURG-GRAAF, A. J.: «Ordering and Diffuse Phase Transitions in Pb(Sc<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics». *Solid State Comm.* (1980), 32[11], 989-992.
- 9. UCHINO, K., CROSS, L. E.; NEWNHAM, R. E. y NOMU-RA, S.: J. Phase Transitions (1980) 1, 333.
- NOMURA, S. y KOJIMA, F.: «Dielectric Relaxation and Thermal Stimulated Current in (K<sub>3/4</sub>Bi<sub>1/4</sub>)(Zn<sub>1/6</sub>Nb<sub>5/6</sub>)O<sub>3</sub> and its Solid Solutions». *Jpn. J. Appl. Phys.* (1973) 12[2], 205-214.
- 11. SKANAVI, G. I.; KSENDZOV, I. M.; TRIGUBENKO, V. A. y PROKHVATILOV, V. G.: *Sov. Phys. JEPT* (1958), 6, 250.
- GALASSO, F.; KATZ, L. y WARD, R.: «Substitution in the Octahedrally Coordinated Cation Positions in Compounds of the Perovskite Type». J. Am. Chem. Soc. (1959) 81[4], 820.823.
- 13. GALASSO, F. y PYLE, J.: «Ordering in Compounds of the A  $(B'_{0.33}Ta_{0.67})O_3$  Type». *Inorg. Chem.* (1963) 2[3], 482-84.
- BONNEAU, P.; HUSSON, E. y MORREL, A.: «Structural Study of PMN Ceramics by X-Ray Diffraction between 297 and 1023 K». *Mat. Res. Bull.* (1989), 24, 201-206.
- 15. BONNEAU, P.; HUSSON, E. y MORELL, A.: «Structural Studies of PMN Ceramics». *Euro-Ceramics* (1989) 2, 345-49.
- SHEVANOV, L. A.; KASPATINS, P. P. y ZVIRGADS, J. A.: «The Structure Change of PMN in the Diffuse Phase Transition Range». *Ferroelectrics* (1984) 56, 53-56.
- 17. BOKOV, V. A. y MYLNIKOVA, I. E.: «Ferroelectric Properties of Monocrystals of New Perovskite Compounds». *Sov. Phys. Solid State* (1961) 2, 2428-2432.
- 18. SETTER, N. y CROSS, L. E.: Ferroelectrics (1981) 37, 551-554.

- 19. SETTER, N. y CROSS, L. E.: *Phys. State Sol.* (1980) 61, 371.
- 20. NOMURA, S.; JANG, S. J. y CROSS, L. E.: *Phys. State Sol.* (1980) 57, 317.
- JANG, S. J.; CROSS, L. E.; UCHINO, K. y NOMURA, S.: «Dielectric and Electrostrictive Properties of Ferroelectric Relaxors in the System Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>-Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>». J. Am. Ceram. Soc. (1981) 64[4], 209-13.
- 22. BOKOV, V. A. y MYLNIKOVA, I. E.: Sov. Phys. Solid State (1961) 3, 313.
- 23. SETTER, N. y CROSS, L. E.: «The Contribution of Structural Disorder to Diffuse Phase Transitions in Ferroelectrics». J. Mat. Sci. (1980), 15, 2478-2482.
- 24. AMIN, A.; NEWNHAM, R. E.; CROSS, L. E.; NOMU-RA, S. y COX, N. E.: J. Solid State Chem. (1980) 35, 267-271.
- 25. KUWATA, J.; UCHINO, K. y NOMURA, S.: «Phase Transitions in the Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> System». *Ferroelectrics* (1981) 37, 579-582.
- BOKOV, V. A. y MYLNIKOVA, I. E.: «Electrical and Optical Properties of Single Phase Crystals of Ferroelectrics with a Diffuse Phase Transtion». *Sov. Phys. Solid State* (1961) 3[3], 613-23.
- 27. KRAUSE, H. B.; COWLEY, J. M. y WHEATLEY, J.: «Short Range Ordering in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>» Acta Cristallog. (1979) 35, Sect A, 1015-1017.
- CHAN, H. M.; HARMER, M. P.; BHALLA, A. y CROSS, L. E.: «Transmission Electron Microscopy of Undoped and Mn-Doped Lead Magnesium Niobate: Lead Titanate [Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>:PnTiO<sub>3</sub>] Relaxor Ferroelectrics». Proceedings of the 88<sup>th</sup> Annual Meeting of The Am. Ceram. Soc., Chicago, IL (1986).
- 29. CHAN, H. M.; HARMER, M. P.: «Microstructures of High Dielectric Constant Materials», Ceramic Microstructures'86. Ed. J. A. Pask y A. G. Evans. Plenum Publishing Corp., Nueva York (1988).
- HUSSON, E.; CHUBB, M. y MORELL, A.: «Superstructure in Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics Revealed by High Resolution Electron Microscopy». *Mat. Res. Bull.* (1988) 23, 357-361.
- CHEN, J.; CHAN, H. M. y HARMER, M. P.: «Ordering Structure and Dielectric Properties of Undoped and La/Na-Doped Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>». J. Am. Ceram. Soc. (1989) 72[4], 593-598.
- SHANNON, R. D. y PREWITT, C. T.: «Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides». Acta Crystallog. (1969) 25, Sect. B, 925-945.

- 33. PATERSON, F. K.; MUELLER, C. W. y WARD, R.: «Magnetic Oxides of Molybdenum(V) and Tungsten(V) with the Ordered Perovskite Structure». *Inorg. Chem.* (1963) 2[1], 196-198.
- HILTON, A. D.; BARBER, D. J. y RANDALL, C. A.: «On Short Range Ordering in the Perovskite Lead Magnesium Niobate». J. Mat. Sci. (1990) 25, 3461-3466.
- SWARTZ, S. L.; SHROUT, T. R.; SCHULZE, W. A. y CROSS, L. E.: «Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics». J. Am. Ceram. Soc. (1984) 67[5], 311-315.
- SUTHERLAND, A. E.; PILGRIM, S. M.; BAILEY, A. S. Y WINZER, S. R.: «Dielectric Aging of Doped PMN-PT Ceramics» Ceramic Transactions. Materials and Processes for Microelectronic Systems. pp. 105-127. Ed. K.M. Nair, R. Pohanca y R.C. Buchanan. The Am. Ceram. Soc. (1990).
- CARL, K. y HÄRDTL, H.: «Electrical After Effects in Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics». *Ferroelectrics* (1978) 17, 473-86.
- GALASSO, F.: «Structure, Properties and Preparations of Perovskite-type Compunds». Pergammon Press (1969).
- SHROUT, T. R. y HALLIYAL, A.: «Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors». Am. Ceram. Soc. (1987) 66[4], 704-711.
- KASSARJIAN, M. P.; NEWNHAM, R. E. y BIGGERS, J. V.: «Reduction of Losses in Lead Iron Niobate Dielectric Ceramics». Am. Ceram. Soc. Bull. (1985) 64[9], 1245-1248.
- 41. FAVART, C.: Thèse 3éme Cycle Orsay Diciembre 1981.
- WALKER, B. E.; RICE, R. W.; POHANCA, R. C. y SPANN, J. R.: «Densification and Strength of BaTiO<sub>3</sub> with LiF and MgO Additives». Am. Ceram Soc. Bull. (1976) 55[3], 274-285.
- 43. LEJEUNE, M.: Thèse Docteur-Ingénieur-Limoges 1982.
- 44. YONESAWA, M.: «Low Firing Multilayer Capacitor Materials». Am. Ceram. Soc. Bull. (1983) 62[12], 1375-1383.
- KATO, J.; YOKOTANI, Y.; NISHIDA, M.; KAWASHIMA, S. y OUCHI, H.: «Dielectric Properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ti(Ni<sub>1/2</sub>W<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics». Jpn. J. Appl. Phys (1985) 24 (Suppl. 24-3), 90-92.
- YOKOTANI, Y.; KATO, J.; NISHIDA, M.; KAWASHIMA, S. A. y OUCHI, H.: «Dielectric Properties of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)(Fe<sub>1/3</sub>W<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics». Jpn. J. Appl. Phys. (1985) 24 (Suppl. 24), 93-95.
- 47. YONESSAWA, M.; MIYAUCHI, M.; UTSUNI, K. y SAITO, S.: Jpn. J. Appl. Phys. (1985) 24 (Suppl. 24-3), 97-100.

# PUBLICACIONES DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

	PRECIO (sin IVA)	
	Socios	No socios
I Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1961)	2.000	2.500
III Semana de estudos carámicos (Matrid, 1903)	2.000	2.300
IN Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1703)	2.000	2.300
VI Congresso Interpreteined de Confinice (Madrid, 1907)	2.000	2.300
Ai Congreso international de Ceranica (Waditu, 22-26 septientore 1966)	2.500	7.000
terminología de los defectos del vidrio (Madrid, 1975).	2.500	3.000
monto electrico de alco (i recumon Monografica de la Sección de Reflactarios, Malbena, 26-30		
inayo 1973). Additado	2 000	2 500
El caolin en España (Madilu, 1974). El Galan Fuertos y J. Espiñosa de los Monteros	2.000	2.300
Refractarios en conada continua (Madulu, 1974).		
Refractatios en la musicia perioquímica (fil Reunion Monografica de la Sección de Refractatios,	2 000	2 500
Potential reading and a semantic (Madrid, 1976) ACOTADO	2.000	2.500
Refractarios para la industria del centrito (Madrid, 1970). Adoriado incluvendo sistemes de ciarse de	—	
cucharas (XX Coloquio Internacional sobre Refractarios, Aachen, 13-14 octubre 1977) (Edit.		
E. Criado)	6.500	7.500
Primeras Jornadas Científicas. El color en la cerámica y el vidrio (Sevilla, 1978)	2.000	2.500
Pastas Cerámicas (Madrid, 1979). E. Gippini. AGOTADO	—	-
Segundas Jornadas Científicas. Reactividad de sólidos en cerámica y vidrio (Valencia, 1979)	2.500	3.000
Terceras Jornadas Científicas (Barcelona, 1980)	3.000	4.000
Cuartas Jornadas Científicas (Oviedo, 1981)	3.000	4.000
Separación de fases en vidrios. El sistema Na <sub>2</sub> 0.B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> (Madrid, 1982). J. Ma. Rincón y		
A. Durán	2.500	3.000
I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios (dos volúmenes) (Torremolinos, 7-11		
junio 1982) (Madrid, 1983)	4.500	6.000
Quintas Jornadas Científicas (Santiago de Compostela, 1984)	2.500	3.000
Tablas Cerámicas (Instituto de Química Técnica, Universidad de Valencia). AGOTADO	_	—
Vocabulario para la industria de los materiales refractarios (español-francés-inglés-ruso). UNE 61-000		
(Madrid, 1985) (Edit. E. Criado)	4.500	6.000
Jornadas sobre materiales refractarios y siderurgia (Arganda del Rey, 4-5 mayor 1984) (Madrid,		
1985) (Edit. E. Criado	4.500	6.000
Diccionario cerámico científico-práctico (español-inglés-alemán-francés). C. Guillem Monzonis y		
M. <sup>a</sup> C. Guillem Villar (Valencia, 1987)	5.000	6.000
Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio (Edit. J. M.ª González Peña, M. A. Delgado		
Méndez y J. J. García Rodríguez) (Madrid, 1987)	5.800	6.500
Processing of Advanced Ceramics (Edit. J. S. Moya y S. de Aza) (Madrid, 1987)	6.000	7.000
Los materiales cerámicos y vítreos en Extremadura (Edit. J. Ma. Rincón) (Mérida, 1988)	2.000	3.000
Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Management (Edit. J. Ma. Rincón) (2.ª Edición) (también en microficha)	4 000	5 000
(tamble) of restorations an sideruraia Revisión hibliográfica 1980-1987 — Refractory Materials in	4.000	5.000
Iron & Steelmaking a Riblingraphic Review (Edit F Criado A Pastor v R Sancho)	6,000	7 000 1
Giancia y Teomología de los Materiales Carter (Latte L. Chando, R. Tastor y R. Saturdo), M. Saturdo, J. Saturdo, J	0.000	7.000
(Eaenza Editrice v SECV) (Castellón 1990)	5 000	5 800
Cerémice v Vidrio'91 (Edit I Ma Rincón F Capel v A Caballero) (Palma 1001)	2 000	3,000
Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y nigmentos cerámicos (Edit I Ma Rincón I Carda y	2.000	5.000
I Alarcán) (1991) (Faenza Editrice v SECV)	4 000	5 000
		5.000

Los pedidos pueden dirigirse a: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

# Ctra. de Valencia, km 24,300

# ARGANDA DEL REY (Madrid)

Los envíos se realizarán por transporte urgente a PORTES DEBIDOS

# SERVICIOS DE DOCUMENTACION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio ofrece a sus socios los siguientes servicios de documentación:

- Fotocopias de artículos
- Traducciones de artículos
- Perfiles bibliográficos
- Revisiones monográficas