

¿TRANSICION DE FASE DEL FERROELECTRICO PbTiO_3 A BAJA TEMPERATURA? UN ESTUDIO EPR

D. Ramírez-Rosales y R. Zamorano-Ulloa

Depto. de Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, Zacatenco, México, D.F., México

O. Pérez-Martínez[†]

Facultad de Física, Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba

RESUMEN

Efectuamos experimentos de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) sobre iones paramagnéticos (Fe^{3+} , Mn^{2+} y Mn^{4+}) que son impurezas en el cerámico ferroeléctrico PbTiO_3 . Las diferentes absorciones EPR de Fe^{3+} , Mn^{2+} y Mn^{4+} dan una clara evidencia de una transición de fase local en la región de 130 K. Previas anomalías estructurales han sido reportadas en la región de 180 K. Varios autores apuntan que hay algunas dificultades para reproducir dichos resultados, pero aún así reportan una transición de fase inconmensurable. En un estudio previo sobre el efecto de los iones como impurezas en PbTiO_3 : Mn^{4+} identificamos la posición por sustitución que cada uno de estos ocupan en la red. La variación de parámetros EPR g e interacción hiperfina con la temperatura, indican que todos estos sitios de la red están experimentando cambios con la temperatura. Cambios precursores de la transición de fase local, empiezan a ser observados al menos desde 180 K pero son dramáticos a $T \approx 130$ K. Los experimentos son altamente dependientes de la rapidez con la que la temperatura cambia, encontrando que la razón de cambio debe ser de 1.0 °C/min o menor. Todos los cambios observados son irreversibles.

ABSTRACT

We carry out Electron Paramagnetic Resonance (EPR) experiments on paramagnetic ions (Fe^{3+} , Mn^{2+} y Mn^{4+}) that are impurities of the PbTiO_3 ferroelectric. The different EPR absorption of these ions give a clear evidence of a local phase transition in the 130 K region. Structural anomalies in the 180K region have been reported. Several authors have pointed out difficulties to reproduce such temperature changes and yet, they report an incommensurable phase transition. In a previous EPR work on the effect of Fe^{3+} , Mn^{4+} and Mn^{2+} as impurities in PbTiO_3 : Mn^{4+} we identified the locations that each one of these ions occupy into the lattice. The g -factor the hyperfine interaction parameter and crystal field splitting parameter give us that information. The temperature variation of these parameters in this work are indicating that these experience change with temperature. "Precursor changes" (lattice sites) to the local phase transition are observed at temperatures as high as 180K. But dramatic changes occur at $T \approx 130$ K. The results of these experiments are highly dependnt on the rate of change temperature. We found for this transition to be observed that the rate of should be 1.0 °C/min or slower. All the observed EPR changes are irreversible.

1. INTRODUCCION

El titanato de plomo (PbTiO_3) es una cerámica de la familia de las perovskitas, la cual ha sido considerada como un material ferroeléctrico del tipo desplazativo. A la temperatura de $T_c = 763$ K, PbTiO_3 sufre una transición de fase de primer orden, de la fase cúbica paraeléctrica a tetragonal ferroeléctrica. Ha sido demostrado [1] que tanto los átomos de Pb como de Ti son desplazados de sus correspondientes planos de oxígenos. Contrario al caso de BaTiO_3 , el octaedro de oxígeno no es distorsionado en el PbTiO_3 durante esta transición de fase.

Algunas evidencias a favor de la existencia de dos nuevas fases cerca de $T = 170$ K y $T = 120$ K, fueron reportadas por Kobayashi et al [2, 3] por primera vez en 1956. Mediciones muy precisas por rayos x, de la dependencia de la temperatura de las constantes de red [4] llevan a la conclusión de que hay una transición de fase estructural en el monocristal de PbTiO_3 a $T \approx 170$ -180 K. Las mediciones de birrefri-

gencia óptica apoyan también la posibilidad de una transición de fase a $T = 180$ K. Por otro lado, mediciones dieléctricas apoyan a la transición a $T = 120$ K. [3] Sin embargo, no se tiene ninguna conclusión definitiva hasta la fecha.

La enorme aplicación de las cerámicas de PbTiO_3 han inducido a una extensiva investigación en torno a ellas. Estudios de PbTiO_3 en monocristal, son menos numerosos por las dificultades que se tienen en su fabricación. Esto hace más difícil el responder a las preguntas concernientes a la estructura y propiedades del PbTiO_3 , incluyendo la fuerte influencia de las impurezas y los defectos en la red. Estas últimas razones, ponen de manifiesto la necesidad de buscar técnicas de caracterización alternativas para el estudio de estas importantes cerámicas.

Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) es una poderosa técnica espectroscópica capaz de determinar sin ambigüedad el estado de valencia de iones paramagnéticos sustituidos en la red, así

[†]In memoriam

como también, obtener información estructural local y simetría de las impurezas paramagnéticas incorporadas a ésta. [5, 6] Muchos estudios EPR han reportado información detallada de los parámetros, cuando se incorporan de manera intencional o no intencional a la red, impurezas paramagnéticas tales como Cr, Fe, Mn, Cu, Co, en sistemas SrTiO₃, BaTiO₃ y por supuesto PbTiO₃ [7-9]

En este estudio, usamos la técnica EPR para obtener información acerca de las posibles transiciones de fase local a baja temperatura ($T \approx 170$ K y $T \approx 130$ K) usando impurezas naturales tales como iones de Mn⁴⁺, Mn²⁺ y Fe³⁺ en el sitio del Ti (sitio B), usando éstos como marcadores magnéticos para seguir la evolución de la red en estas posibles transiciones de fase local a baja temperatura en PbTiO₃. Se debe establecer si la impureza, usada como marcador magnético sigue los desplazamientos de la red en la fase ferroeléctrica o no. Esa es otra razón por la cual es importante estudiar PbTiO₃ cerámico por la técnica EPR, la cual es muy sensible a pequeñas distorsiones en la simetría de la red y a los desplazamientos de los iones.

2. EXPERIMENTAL

La muestra de PbTiO₃ fue preparada por la ruta cerámica convencional, usando PbO (98 %), TiO₂ (99.9%), MnO₂ (99%) como reactivos. El Fe³⁺ viene como impureza en los reactivos anteriores. La mezcla estequiométrica de los óxidos fue calcinada a 900 °C por 2 h. El polvo calcinado fue compactado en forma de disco y luego sinterizado en aire a 1220 °C por 2 h en un crisol de platino y luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Las mediciones EPR de la cerámica en polvo se efectuaron en banda X en un espectrómetro JEOL JES-RES3X, operando a 100 KHz de campo de modulación y equipado con un accesorio de baja temperatura. Los espectros EPR fueron obtenidos variando la temperatura en un intervalo de 300 a 77 K. La razón de cambio de la temperatura con el tiempo debe ser a lo más 1 °C/min o menor. A una razón mayor que ésta, es imposible detectar cambios en los espectros, esto es, PbTiO₃ es altamente sensible a la rapidez con la cual baja la temperatura y los cambios son irreversibles. El campo magnético es barrido de cero a 800 Gauss. Los valores de g fueron calculados de mediciones exactas de campo magnético con resolución de ± 0.1 Gauss y los parámetros de la fuente de microondas, así como también usando un marcador estándar de Mn²⁺ (weak pitch).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Variando la temperatura de 300 a 77 K, podemos observar la serie de espectros EPR para PbTiO₃ que consisten de 4 diferentes grupos de líneas. Los espectros a 300 K y 77 K son mostrados en la Figura 1. El primer grupo de líneas (R1), es debido a centros paramagnéticos de Fe³⁺, los cuales están presentes en la muestra como inevitables impurezas. Este espectro, de simetría axial, es típico de iones 3d⁵ con espín $S = 5/2$ cuando el campo magnético externo es mucho más pequeño que el campo cristalino axial ($D \gg g\beta H$). Este espectro fue descrito anteriormente [10] y es una línea que se mantiene constante al bajar la temperatura.

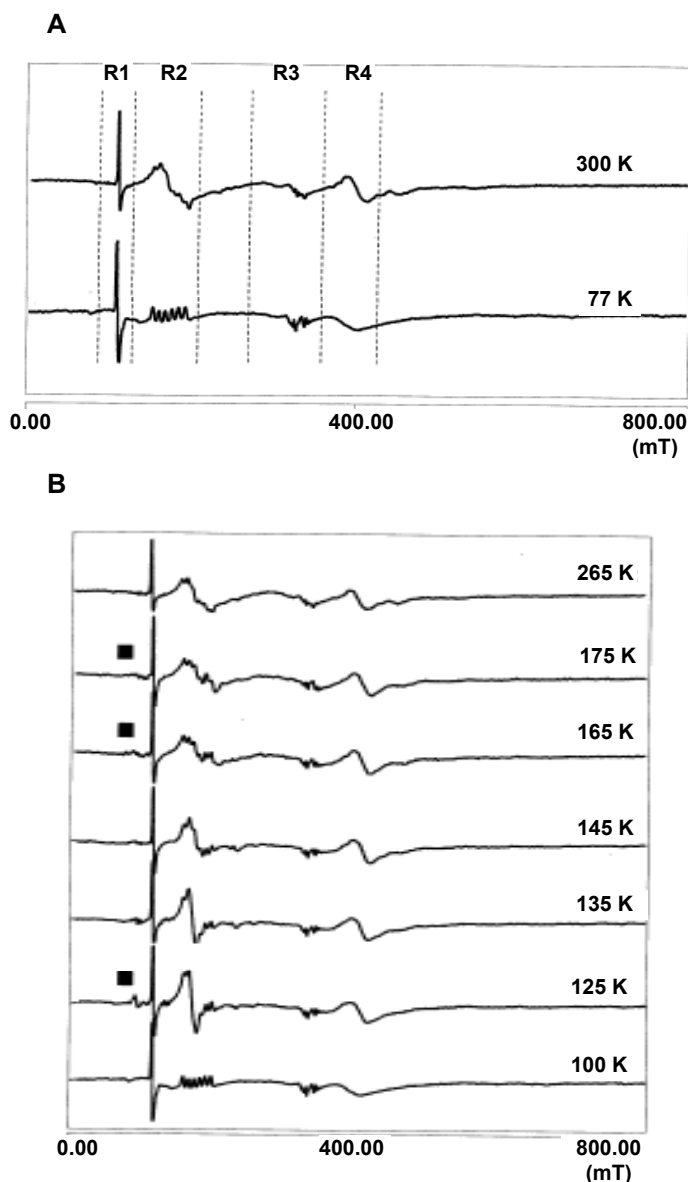


Figura 1. Espectro EPR para el PbTiO₃ a diferentes temperaturas.

Así, nuestra atención se centra principalmente en las líneas EPR del segundo grupo (R2), las cuales son debidas a Mn^{4+} ($S = 3/2$), el cual sustituye al Ti^{4+} [7, 10, 11]. La evolución de las líneas de Mn^{4+} al bajar la temperatura se muestra en la figura 2. El grupo de líneas R2 consiste de tres señales superpuestas alrededor de $g = 4$; una de ellas es ancha ($\Gamma = 39.50$ mT) teniendo sobre ella una segunda señal con el típico desdoblamiento hiperfino (6 líneas más pequeñas) debido a la interacción de los electrones del Mn^{4+} con su núcleo ($I = 5/2$). Superpuesta a éstas, una tercer señal EPR relativamente más delgada ($\Gamma = 11$ mT) y que se encuentra casi sobre la tercer línea hiperfina (contando de izquierda a derecha), crece conforme la temperatura disminuye.

Es precisamente esta tercera línea la que a $T \approx 130$ K sufre un cambio abrupto, indicando sin lugar a dudas, un cambio fuerte en el ambiente magnético de los iones Mn^{4+} y en consecuencia un cambio en la red. Estos iones de Mn^{4+} fueron previamente identificados [10] como iones localizados en la estructura, ocupando sitios B ligeramente distintos; B y B'; esto es, sitios B "geográficamente" diferentes. Probablemente los sitios de Mn^{4+} que generan las señales B corresponden a regiones magnéticamente concentradas, quizás cerca o en las fronteras de grano y paredes de dominios. Mientras que los centros de Mn^{4+} , que generan las señales B' están más diluidos magnéticamente indicando que son centros que se encuentran más internos en el volumen de los granos.

El cambio de las señales EPR en la región R2 es dramático, pero no implica necesariamente un cambio drástico en la estructura. Basta un cambio pequeño en la configuración de la red, sin ser necesariamente una transición de fase, para que el campo cristalino se modifique, creciendo o decreciendo. [12]

La determinación de la posición de los iones paramagnéticos (Fe^{3+} , Mn^{2+} y Mn^{4+}) en la red es uno de los problemas más importantes que requieren de la técnica EPR para investigar transiciones de fase en sólidos. De hecho, sólo iones metálicos que sustituyen átomos de la red y que sigan los cambios de ésta, son capaces de "sentir" las variaciones de la estructura de la red. Se ha mostrado en $PbTiO_3$ que el ión Mn^{4+} sigue el desplazamiento del ión Ti^{4+} , mientras que las impurezas de Fe^{3+} se mantienen fijas en el sitio B a temperaturas por arriba de helio líquido [13].

El pequeño cambio en las dimensiones de la red observados en [4] a $T \approx 180$ K y en [3] $T \approx 120$ K no pueden cambiar el valor del parámetro axial D de campo cristalino significativamente. Por tanto llegamos a la conclusión de que la única razón del

cambio abrupto de D, es el desplazamiento del ión Mn^{4+} a lo largo del eje c, desde el centro del octaedro de oxígeno, el cual empieza a ocurrir a $T \approx 160$ K. Otra explicación posible, puede incluir el desplazamiento de los iones de oxígeno a lo largo del eje c.

El desplazamiento espontáneo de los iones (Ti^{4+} , Mn^{4+} , Cr^{3+} , etc.) a alguna temperatura T_0 , es usualmente llamado transición de fase local o inestabilidad de la configuración local. Un mecanismo para la transición de fase local fue propuesto en [14, 15]. Este mecanismo propone que los iones y/o impurezas se mueven del centro del octaedro de oxígeno a $T < T_0$, con la transformación de sus potenciales de un sólo pozo a múltiples pozos.

Es imposible decidir entre estas dos posibilidades, sobre la base de los datos EPR. Sin embargo, el desplazamiento de los iones de oxígeno parece ser menos probable, porque esto ocasionaría perturbaciones sustanciales en la red, lo cual estaría en completo desacuerdo con los experimentos de propiedades dieléctricas reportado por Kobayashi. [3, 16].

Keeble *et al.* [17] usando la técnica EPR, reportó una transición de fase local alrededor de $T \approx 180 - 170$ K en $PbTiO_3$ monocristal usando Cr^{3+} y Mn^{4+} como impurezas sustituyendo al Ti. Nosotros para el $PbTiO_3$ cerámico en ese intervalo, sólo apreciamos señales incipientes de cambios en el espectro EPR; por consiguiente en el campo cristalino D y en consecuencia posibles cambios en la estructura. La transición de fase local que nosotros reportamos es alrededor de $T = 130$ K, de la cual poco se sabe y fue reportada por primera vez por Kobayashi. [16]

Desde este punto de vista, nosotros enfatizamos que principalmente a través del ión Mn^{4+} , observamos una transición de fase local, en la fase ferroeléctrica tetragonal del $PbTiO_3$, con dos posibles orientaciones de la polarización espontánea a lo largo de $\pm c$. En esta fase ferroeléctrica, se sabe que el ión de Ti^{4+} tiene un desplazamiento relativo del centro del octaedro de oxígenos de 0.3 \AA [11]. Por otro lado, el ión Mn^{4+} sustituye al ión Ti^{4+} manteniendo su posición centrada en el sitio B, por lo menos para altas temperaturas.

Conforme la temperatura decrece, el desplazamiento del Mn^{4+} de su posición central para $T < 130$ K puede ser resultado de la interacción del ión con los fonones de la red, es decir, la formación de la inestabilidad configuracional local, puede ser relacionada con la inestabilidad de los fonones de la red. Se sigue de lo anterior que puede existir una inestabilidad configuracional de la coincidencia de T_0 con las pequeñas anomalías a baja temperatura en los experimentos de birrefringencia [18], constantes

de red [4] y mediciones dieléctricas [3]. Ligeros cambios de la estructura del cristal a $T \approx 130$ K pueden llevar a incrementar la sensibilidad de la red a cualquier perturbación de ella. Esto es, puede resultar en una deformación del potencial local para el ión Mn^{4+} , y así, en una transición de fase local.

El tercer grupo de señales EPR (R3), consta de una señal muy ancha ($\Gamma \approx 120$ mT). Esta señal es debida a iones de Mn^{2+} teniendo una fuerte interacción dipolar magnética y de ahí un ancho (Γ) grande. Esta señal disminuye en intensidad y prácticamente desaparece en $T \approx 77$ K, a la vez que sufre un ligero corrimiento a campos altos, indicando que su ambiente magnético cambia, conforme la temperatura disminuye. Lo anterior implica que el parámetro D también cambia, incrementándose ligeramente. Las señales adicionales superpuestas sobre esta, son debidas a impurezas de Cu y no contribuyen a esclarecer la transición buscada.

Por último, el cuarto grupo (R4), sólo consta de una señal en $g \approx 1.558$ a $T \geq 130$ K, la cual se satura conforme desciende la temperatura. Para $T < 130$ K, la señal sufre un corrimiento hacia campos bajos, teniendo una $g \approx 1.6052$, la cual permanece al menos hasta 77 K. Este corrimiento implica una disminución del parámetro D de ese sitio magnético, donde el comportamiento de esta señal es contrario al de la señal R3.

Este cambio abrupto en g , coincide también con $T \approx 130$ K, siendo otra clara prueba de que la red está sufriendo algún cambio estructural. Esta última señal, podría corresponder a $Mn^{4+}-V_O$ donde el ión Mn^{4+} es penta-coordinado con oxígenos, esto es, en sitios donde existe una vacancia de oxígeno V_O . [7,10]

4. CONCLUSIONES

La sustitución de iones paramagnéticos de Fe^{3+} , Mn^{2+} y Mn^{4+} por Ti en el cerámico $PbTiO_3$ fue hecha, para "seguir" la evolución de la red al bajar la temperatura. Los diferentes ambientes magnéticos y eléctricos de cada uno de estos iones dan evidencia

de una transición de fase local a $T \approx 130$ K. Los cambios abruptos de algunas señales de los espectros EPR indican claramente esta transición.

A una temperatura de $T \approx 180$ K, ha sido reportada otra transición de fase local. Nosotros sólo vemos ligeros cambios en los espectros EPR, esto es, señales incipientes de una remota transición de fase local a esta temperatura.

Sin embargo, a $T \approx 130$ K, las señales de la región R2 cambian abruptamente, así como también la señal de R4. Esto implica sin lugar a dudas un cambio en la simetría de la red y en los parámetros axiales de campo cristalino D. Estos cambios son asociados principalmente a un desplazamiento de los iones Mn^{4+} , Mn^{2+} del centro del octaedro de oxígenos en la dirección de $\pm c$.

Lo anterior ha sido interpretado como la transformación del pozo de potencial de los iones por un potencial mucho más complicado, un potencial de pozos múltiples. Dicho de otro modo, este cambio en la red o en los potenciales, es el resultado de la interacción de los iones con los fonones de la red. Ligeros cambios de la estructura de la red a $T \approx 130$ K, pueden llevar a incrementar la sensibilidad de la red a cualquier perturbación de ella. Esto es, puede resultar en una deformación del potencial local para el ión Mn^{4+} , y así, en una transición de fase local.

La transición de fase local o inestabilidad de la configuración local, es altamente dependiente de la temperatura. Es posible obtenerla a la razón de cambio de $1^\circ C/min$ o menor. Todos los cambios en los espectros y en consecuencia en la estructura, son irreversibles.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (Twas) y a la ICTP, Trieste-Italia, por el apoyo económico a la Red Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos.

REFERENCIAS

- [1] SHIRANE, G.; R. PEPINSKY and B.C. FRASER: (1956): **Acta Crystallogr.** 9, 131.
- [2] KOBAYASHI, J and R. UEDA (1955): **Phys. Rev.** 99, 1900.
- [3] KOBAYASHI, J.; S. OKAMOTO and R. UEDA (1956): **Phys. Rev.** 103, 830.
- [4] KOBAYASHI, J.; Y. UESU; Y. SAKEMI and T. HOSOKAWA (1981): **Ferroelectrics** 10, 571.
- [5] PILBROW, J.R. (1990): "Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance" (Clarendon Press. Oxford).
- [6] KEEBLE, D.J.; E.H. POINDEXTER and G.J. GERARDI (1997): **Appl. Spectroscopy** 51, 117.

- [7] MÜLLER, K.A.; W. BERLINGER; K.W. BLAZEY and J. ALBERS (1987): **Solid State Communications** 61, 21.
- [8] IZAKI, T. **et al.** (1993): **Search** 53, 29.
- [9] IZAKI, T. and A. WATANABE (1995): **Fourth Euro Ceramics** 5, 33.
- [10] RAMIREZ-ROSALES, D.; R. ZAMORANO-ULLOA and O. PEREZ MARTINEZ (2201): **Solid State Communications** 118, 371.
- [11] LAGUTA, V.V. **et al.** (1997): **J. Phys. Condens Matter** 9, 10041.
- [12] JIMENEZ–SANDOVAL, O. **et al.** (1998): **Dalton Transactions** 1551.
- [13] LAGUTA, V.V. **et al.** (1996): **Phys. Rev. B** 54, 12353.
- [14] KRISTOFEL, N.N. (1979): **Fiz. Tverd. Tela** 21, 895.
- [15] BADALYAN, A.G.; P.G. BARANOV and V.S. VIKHNIN (1985): **Zh. Eksp. Teor. Fiz.** 88, 1359.
- [16] KOBAYASHI, J.; Y. UESU and Y. SAKEMI (1993): **Phys. Rev. B** 28, 3866.
- [17] KEBLEE, D.J.; A.O. TOOKE; M. LOYO-MENOYO and E.H. POINDEXTER (1998): **J. Korean Phys. Soc.** 32, S675 (1998).
- [18] KOBAYASHI, J.; Y. UESU and T. HOSOKAWA (1980): **Phys. Status Solidi (a)** 59, K143.