

Coexistencia de fases ferroeléctrica y antiferroeléctrica en cerámicas tipo PLZT

A. Peláiz Barranco^{a,†}, O. García Zaldívar^a, J. de los Santos Guerra^b, Ana Montalvo Bereau^a, F. Calderón Piñar^a, J. A. Eiras^c.

a) Facultad de Física-IMRE, Universidad de La Habana. San Lázaro y L, Vedado. La Habana 10400, Cuba; pelaiz@fisica.uh.cu

b) Departamento de Física e Química, Universidad Estadual Paulista. 15385-000, Ilha Solteira-SP, Brasil.

c) Departamento de Física, Universidad Federal de São Carlos, Rod. Wash. Luis, km. 235, 13.565-905-São Carlos-SP, Brasil.

†Autor para la correspondencia

Recibido el 1/06/2007. Aprobado en versión final el 1/10/07.

Sumario. Se presenta el estudio sobre el comportamiento dieléctrico, ferroeléctrico y estructural en el sistema cerámico circonato titanato de plomo modificado con lantano con razón $Zr/Ti=90/10$ y 2,3,5,6 at% de lantano (PLZT $x/90/10$ $x=2,3,5,6$ at%) y se discute su carácter ferroeléctrico y antiferroeléctrico, así como la dependencia de sus propiedades con la concentración del dopante. Se observa la coexistencia de dos fases a partir del análisis estructural realizado y el análisis de microscopía electrónica de barrido muestra que el tamaño de grano disminuye con la concentración del dopante. La permitividad dieléctrica con la temperatura presenta una asimetría alrededor de su valor máximo y las constantes de Curie a ambos lados de la temperatura de transición difieren en un orden de magnitud, características típicas del comportamiento antiferroeléctrico. Finalmente, la histéresis muestra un estrechamiento del lazo cuando se incrementa la concentración del dopante, característico del paso de un comportamiento ferroeléctrico a antiferroeléctrico.

Abstract. Study of dielectric, ferroelectric and structural behavior of the lanthanum modified PZT ceramic system is performed. The ferroelectric and antiferroelectric characteristics as well as the dependence of its properties with the lanthanum concentration are discussed. The structural analysis show two phases at room temperature. Asymmetrical curves are obtained in the temperature dependence of the dielectric permittivity around the transition temperature, which is characteristic of an antiferroelectric-paraelectric phase transition. On the other hand, the increment of the lanthanum concentration provides slim P-E loops.

Palabras clave. Antiferroelectric materials 77.84.-s, Hysteresis ferroelectricity 77.80.Dj, función dieléctrica 77.22.Ch.

1 Introducción

Los sistemas ferroeléctricos poseen gran importancia en el desarrollo de nuevas tecnologías debido al número de aplicaciones que poseen¹⁻². Entre los sistemas cerámicos ferroeléctricos de más amplia aplicación se encuentra el zirconato-titanato de plomo $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), tanto puro como modificado, debido a sus excelentes propiedades, que hace posible

su uso en acelerómetros, sensores de radiación infrarroja, nebulizadores, sensores de temperatura a distancia, sensores de vibración para el diagnóstico en equipos de alto costo, etc¹.

Estos sistemas, bajo determinadas condiciones (presión, temperatura), pueden encontrarse en estado antiferroeléctrico (AFE)^{1,3-6}. Este estado se caracteriza por tener filas de dipolos donde los momentos dipolares de las filas adyacentes son iguales pero antiparale-

los³⁻⁴. Esto puede ser interpretado como dos subredes polarizadas opuestamente, donde la polarización espontánea neta es nula. Estos sistemas exhiben un comportamiento lineal en presencia de campo eléctrico hasta un determinado valor por encima del cual cambian a la fase ferroeléctrica (FE), lo cual se manifiesta en un doble lazo de histéresis con una región central lineal entre ambos⁷⁻⁸. El estudio del estado antiferroeléctrico resulta importante, debido a las aplicaciones que se derivan para el almacenamiento de energía, en especial las cerámicas AFE suaves (que cambian a fase ferroeléctrica con un menor campo externo aplicado)⁷⁻⁸.

El objetivo de nuestro trabajo es estudiar el comportamiento dieléctrico, ferroeléctrico y estructural de un sistema cerámico PZT modificado con lantano (PLZT $x/90/10$ $x=2,3,5,6at\%$ de lantano). Este sistema presenta estructura perovskita (ABO_3)¹, y las composiciones que se trabajan muestran características antiferroeléctricas y ferroeléctricas en función de la concentración del dopante.

2 Procedimiento Experimental

Se obtuvieron muestras con relación $Zr/Ti=90/10$ y $x=2,3,5,6at\%$ de lantano, donde la composición nominal está dada por la expresión $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_{0.90}Ti_{0.10})_{1-x/4}O_3$, considerando la creación de vacancias en los sitios B de la estructura perovskita. Las cerámicas fueron preparadas a partir de óxidos de alta pureza, empleando el método cerámico tradicional¹⁻². Los polvos fueron mezclados y molidos durante dos horas en un mortero de ágata, calentados hasta 800°C por 1 hora y nuevamente molidos, luego se mezclaron con alcohol polivinílico como aglutinante. Los polvos fueron prensados a 2ton/cm² en una prensa hidráulica y finalmente sinterizados a 1250°C durante una hora, encapsulados en crisoles de platino en atmósfera de aire. Los polvos fueron analizados a través de la difracción de rayos-x a temperatura ambiente, empleando un difractor Rigaku Rotaflex RU200B y radiación CuK_{α} . El análisis del tamaño de grano se llevó a cabo mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) empleando un microscopio Cambridge-Leica Stereoscan 440 sobre muestras fracturadas.

Para la caracterización de las cerámicas se depositaron contactos óhmicos de plata a través de un tratamiento térmico a 590°C. Para el análisis dieléctrico se empleó un analizador de impedancias Hewlett-Packard 4194A controlado por una computadora. Las mediciones fueron efectuadas desde una temperatura de 40°C hasta los 350°C, cubriendo un intervalo de frecuencias desde los 100Hz hasta los 10MHz y aplicando un voltaje de 1V a las muestras. A partir de los valores de admitancia real (Y') e imaginaria (Y'') obtenidos mediante este montaje experimental, se determinaron la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la

permitividad dieléctrica. Para la histéresis se empleó un montaje circuital basado en el circuito de Sawyer-Tower. Las mediciones se realizaron a diferentes temperaturas y frecuencia de 1Hz.

3 Resultados y Discusión

Los patrones de rayos-x a temperatura ambiente mostraron estructura perovskita para todas las composiciones (Figura 1), con la presencia de dos fases diferentes; romboédrica-ferroeléctrica y ortorrómbica-antiferroeléctrica. Esta evaluación está en concordancia con el diagrama de fases¹ del sistema; en el intervalo de concentraciones estudiado se pasa de una zona de fase FE (romboédrica) a una AFE (ortorrómbica)¹.

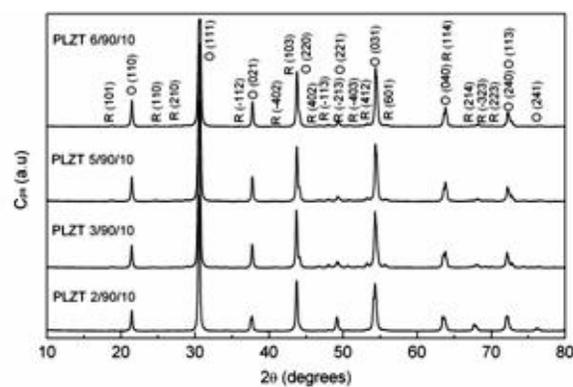


Figura 1. Patrón de difracción de rayos-x a temperatura ambiente para el sistema PLZT $x/90/10$. Se observa la presencia de dos fases: romboédrica-ferroeléctrica (R) y ortorrómbica-antiferroeléctrica (O).

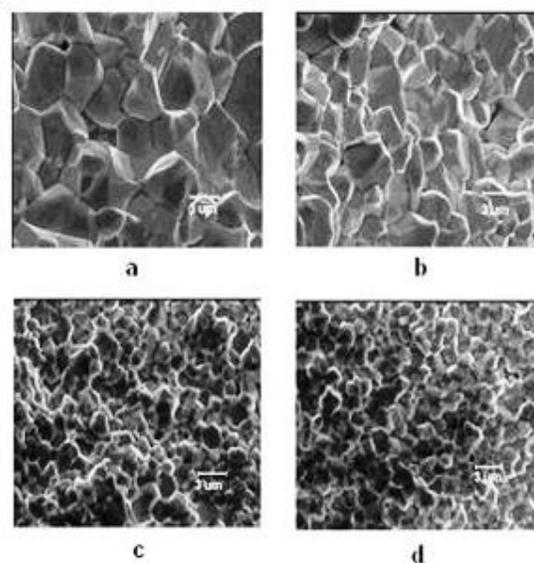


Figura 2. Microscopia Electrónica de Barrido a temperatura ambiente sobre muestras fracturadas: a-PLZT 2/90/10; b-PLZT 3/90/10; c-PLZT 5/90/10; d-PLZT 6/90/10.

La Figura 2 muestra los resultados de SEM a tem-

peratura ambiente. Se observa la disminución del tamaño de grano con la concentración de lantano, resultado característico para este dopante¹. La Figura 3 muestra la dependencia de la permitividad dieléctrica real (ϵ') e imaginaria (ϵ'' , factor de pérdidas) con la temperatura y la concentración de lantano para 1kHz, como ejemplo del comportamiento general observado para todo el intervalo de frecuencias analizado.

Los parámetros dieléctricos no mostraron dependencia con la frecuencia, y los valores de la temperatura del máximo de permitividad ($T_{\epsilon'}$) y de pérdidas ($T_{\epsilon''}$) muestran concordancia entre sí para todas las frecuencias, característico de transiciones de fase normales. También es notable una asimetría alrededor del máximo de permitividad dieléctrica real, característica típica de la transición antiferroeléctrica (AFE)-paraeléctrica (PE)^{3,9}. A partir de los patrones de difracción de rayos-x a temperatura ambiente se discutió la presencia de dos fases, una ferroeléctrica y otra antiferroeléctrica. El análisis dieléctrico sugiere entonces una transición AFE-PE, por lo que consideramos que a temperaturas inferiores a esta transición podría producirse una transición ferroeléctrica (FE)-antiferroeléctrica (AFE).

PLZT x/90/10	$T_{\epsilon'}$ (°C)	ϵ'_m	$T_{\epsilon''}$ (°C)
2/90/10	201	19389	201
3/90/10	192	9483	192
5/90/10	189	2319	186
6/90/10	181	1858	179

Por otro lado, con el aumento del lantano, se observa una tendencia a la disminución de $T_{\epsilon'}$ y de $T_{\epsilon''}$, como se muestra en la Tabla I. Esto se debe a que con la incorporación del lantano a la estructura, se afecta el momento dipolar de la celda, siendo menor la energía térmica que hay que entregarle a este para llevarlo a la fase paraeléctrica, lo que se refleja en la disminución de la temperatura a la cual ocurren estos máximos. Se observa además que disminuye el máximo de permitividad dieléctrica real (ϵ'_m), asociado a la afectación del momento dipolar del sistema (y por tanto de su polarización) causado por la diferencia en la carga y el tamaño entre el Pb^{2+} y el La^{3+} , lo que influye en la permitividad dieléctrica real del mismo. Debemos notar además la presencia de cierta anomalía adicional (inflexión alrededor de 100°C) en el comportamiento de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica con la temperatura para la muestra de mayor concentración de lantano, asociado a contribuciones de la conductividad eléctrica a la respuesta dieléctrica, lo cual será objeto de estudio en un futuro trabajo.

En la Figura 3 se observa también que a medida que aumenta la concentración de lantano la temperatura a la cual ocurre el máximo de permitividad di-

eléctrica real o temperatura de transición está menos definida, producto del ensanchamiento de las curvas. Esto puede asociarse a la coexistencia de las fases romboédrica (FE) y ortorrómbica (AFE) y a la variación de la contribución de cada una de ellas en las propiedades del sistema con el incremento de la concentración de lantano.

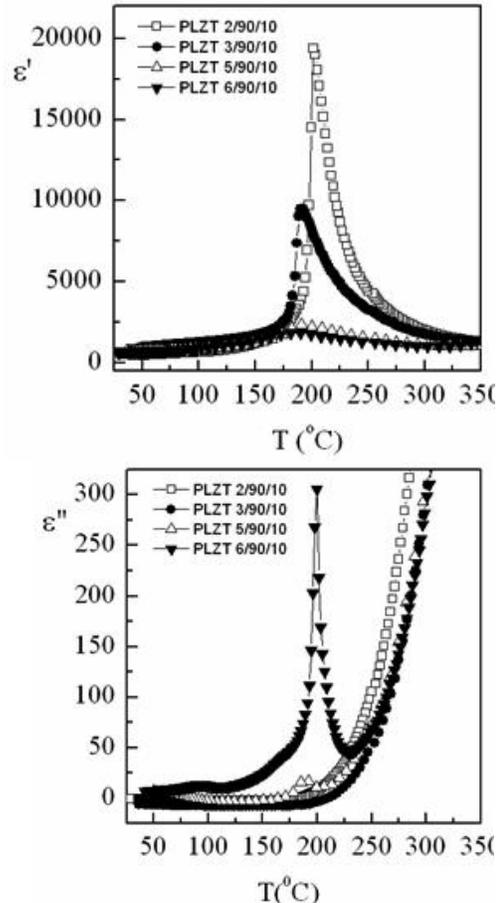


Figura 3.- Dependencia de la permitividad dieléctrica real (ϵ') e imaginaria (ϵ'' , factor de pérdidas) con la temperatura y la concentración de lantano para el sistema PLZT x/90/10 a 1kHz.

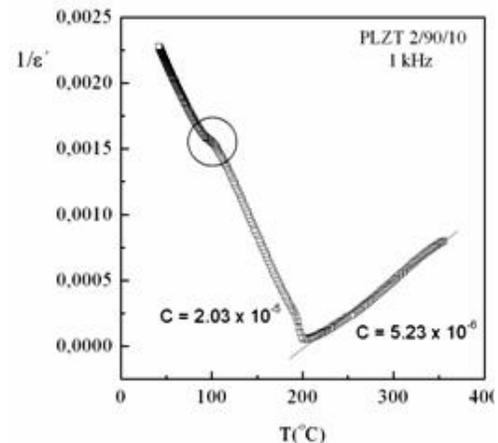


Figura 4. - Cumplimiento de la Ley de Curie-Weiss para el sistema cerámico PLZT 2/90/10 a 1 kHz.

En la Figura 4 se muestra la dependencia $1/\epsilon'$ vs T para la muestra PLZT 2/90/10 para una frecuencia fija de 1kHz, como muestra del comportamiento general observado en todas las composiciones. Se aprecia que el sistema cerámico cumple con la Ley de Curie Weiss. En esta figura se observa como varía la pendiente, que se corresponde con la constante de Curie, a un lado y al otro de la temperatura de transición, lo que es característico de los sistemas en estado AFE^{3,9}. Nótese además una pequeña inflexión alrededor de los 100°C. Esta podría ser el indicio de la presencia de una transición FE-AFE, como discutimos previamente.

Los lazos de histéresis a temperatura ambiente se muestran en la Figura 5a para cada una de las composiciones. Aquí se observa como al aumentar la concentración de lantano el lazo se va estrechando, disminuyendo su polarización remanente. La presencia de lazos estrechos es característica de sistemas en estado AFE⁷⁻⁸. Para mayores campos eléctricos podría promoverse la rotación de los dipolos antiparalelos, pasando el sistema a fase FE, lo que llevaría a la aparición de un doble lazo a ambos lados de la región central⁷⁻⁸.

Con vistas a profundizar en este tipo de comportamiento se realizó el análisis de los lazos de histéresis a diferentes temperaturas. La muestra PLZT 2/90/10 mostró lazos cuadrados en todo el intervalo de temperatura analizado, mostrando un predominio de la contribución FE a la respuesta del sistema ante un campo eléctrico aplicado.

La Figura 5b muestra los lazos de histéresis para el PLZT 3/90/10 para diferentes temperaturas. Se evidencia la aparición de un doble lazo con el incremento de la temperatura, corroborándose la existencia de fase FE y AFE en este sistema. Para concentraciones de lantano superiores los lazos se mantuvieron muy estrechos para todas las temperaturas, propio del comportamiento AFE.

4 Conclusiones

Las cerámicas PLZT x/90/10 x=2,3,5,6at% mostraron estructura perovskita y coexistencia de fases ferroeléctrica-romboédrica y antiferroeléctrica-ortorrómbica. El tamaño de grano promedio disminuyó con el incremento de la concentración de lantano. El análisis dieléctrico mostró la influencia del lantano sobre el comportamiento del sistema. La asimetría de las curvas correspondientes a la permitividad dieléctrica real y los diferentes valores de la constante de Curie a ambos lados de la temperatura de transición sugirieron la presencia de una transición antiferroeléctrica-paraeléctrica y la existencia de una transición ferroeléctrica-antiferroeléctrica a temperaturas inferiores al máximo de permitividad dieléctrica real observado. El estrechamiento de los lazos de histéresis

con el incremento de la concentración del dopante mostró el comportamiento característico del paso de un comportamiento ferroeléctrico a antiferroeléctrico.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS) por el financiamiento para los proyectos RG/PHYS/LA No. 99-050, 02-225 y 05-043, y al ICTP por el apoyo a la Red Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos (NET-43).

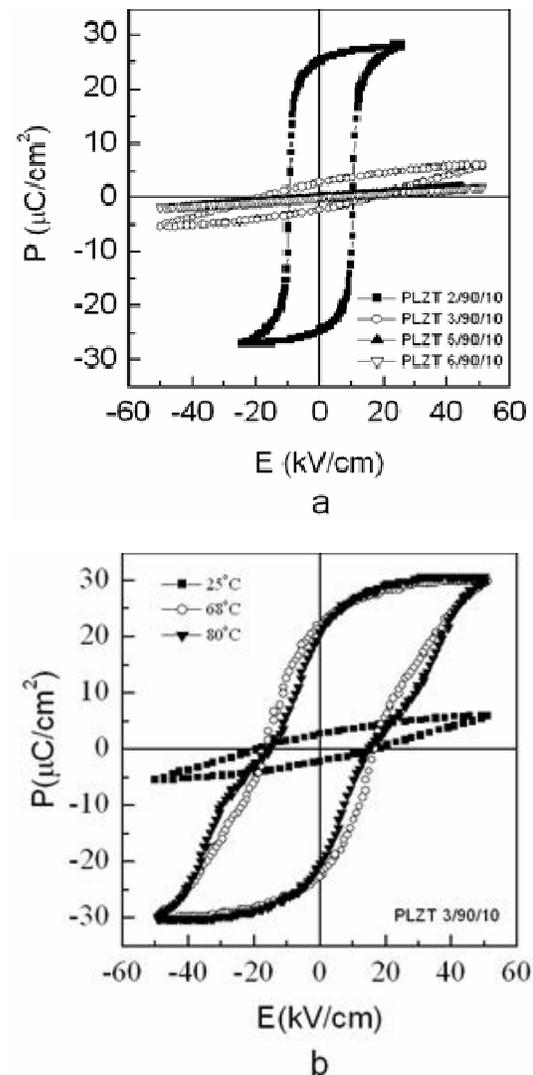


Figura 5. a-Lazos de Histéresis para el sistema PLZT x/90/10 a temperatura ambiente; b- PLZT 3/90/10 a 25°C, 68°C y 80°C.

Referencias

1. Y. Xu, en *Ferroelectric Materials and Their Applications* (Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands, 1991).
2. A. Peláiz Barranco, *Propiedades Ferroeléctricas y Mecanismos de Conducción en el sistema PZT Modificado*, Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas, Facultad de Física,

Universidad de La Habana, Cuba (2001) y referencias incluidas.

3. F. Jona, F. Shirane, en *Ferroelectric crystals* (Dover Publications, INC, New York, 1993).

4. R. Blinc, B. Zeks, en *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1974).

5. D. A. Hall, J. D. S. Evans, E. C. Olivers, P. J. Withers, T. Mori, *Phil. Mag. Lett.* 87, No. 1, 41 (2007).

6. V. M. Ishchuk, V. N. Baumer, V. L. Sobolev, *J. Phys. Cond. Matt.* 17, No. 9, L177 (2005).

7. I. W. Kim, D. S. Lee, S. H. Kang, Ch. W. Ahn, *Thin Solid Films* 441, 115 (2003).

8. Y. Feng, Z. Xu, H. Li, X. Yao, *Cer. Inter.* 30, 1393 (2004).

9. R. Ranjan, D. Pandey, *J. Phys. Cond. Matt.* 13, 4239 (2001).