

## TRANSICIONES DE FASE EN SISTEMAS PLZT x/80/20

O. García Zaldívar, A. Peláiz Barranco y F. Calderón Piñar  
Facultad de Física-IMRE, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba

### RESUMEN

Cerámicas ferroeléctricas del tipo PLZT x/80/20 ( $x = 6,8,10$  at %) fueron preparadas por el método cerámico tradicional, obteniéndose fases perovskitas puras. Las propiedades dieléctricas fueron analizadas en un amplio intervalo de temperaturas para varias frecuencias, especialmente alrededor de la temperatura de transición, teniendo en cuenta la incorporación del lantano a la estructura. Se obtuvo un comportamiento relajador con transición de fase difusa, abordado a partir del modelo de Smolenskii e Isupov.

### ABSTRACT

PLZT x/80/20 ( $x = 6,8,10$  at %) ferroelectric ceramics were prepared by conventional oxide mixture method. X-ray analysis showed pure perovskite phases. The dielectric properties were analyzed in a wide frequency and temperature ranges, specially around the transition temperature taking into account the incorporation of the lanthanum to the lattice. A relaxor behavior with diffuse phase transition is observed for all compositions. The Smolenskii and Isupov's model is applied.

### INTRODUCCION

La mayoría de los cristales pueden existir en varias fases cristalinas que por lo general son estables en determinados rangos de presión y temperatura. El paso de una fase cristalina a otra está determinado por una temperatura de transición (temperatura crítica), y viene acompañada de cambios en el volumen y la entropía del cristal. La forma en que se realiza la transición de fase caracteriza el tipo de transición que se realiza en el cristal.

Landau desarrolló una teoría fenomenológica sobre las transiciones de fase [Landau L. D. and Lifshitz, 1970], según la cual existen dos transiciones de fase:

- Transición de fase de 1<sup>er</sup> tipo:  
la primera derivada de la energía es discontinua.
- Transición de fase de 2<sup>do</sup> tipo:  
la segunda derivada de la energía es discontinua.

Existen sustancias en las cuales la temperatura de transición de una fase a otra no está bien determinada y depende de la frecuencia de la señal aplicada a la muestra. Esta transición se denomina **Transición de Fase Difusa (TFD)** [1-6].

En las cerámicas ferroeléctricas el estudio de las transiciones de fase de un estado ferroeléctrico a paraeléctrico es de gran importancia, teniéndose la presencia de TFD en un gran número de estos sistemas [1,3,7-11].

Entre los sistemas cerámicos de más amplia aplicación se encuentra el sistema PZT puro y además como sistema modificado debido a los valores elevados de permitividad dieléctrica y de los parámetros

electromecánicos que posee [11]. Esto hace posible su uso como acelerómetros, sensores de radiación infrarroja, nebulizadores, sensores de temperatura a distancia, sensores de vibración para el diagnóstico en equipos de alto costo, etc.

El objetivo de este trabajo es realizar un análisis térmico de las transiciones de fase difusas que tienen lugar en los sistemas PZT modificado con lantano (PLZT) con varias concentraciones de lantano.

### METODO DE PREPARACION DE MUESTRAS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

#### Método de preparación

Se prepararon tres muestras de diferentes concentraciones de lantano donde la composición nominal de la cerámica es  $Pb_{1-x}La_x(Zr_{0.80}Ti_{0.20})_{1-x/4}O_3$  considerando la creación de vacancias en los sitios B de la estructura perovskita. Por convenio, esta fórmula es simplificada por la expresión PLZT La/Zr/Ti, representando el porcentaje atómico de cada uno de los elementos. Las cerámicas fueron obtenidas adicionando  $x = 0.06, 0.08$  y  $0.10$  at % de lantano, cuya representación será PLZT x/80/20.

Las cerámicas fueron preparadas a partir de óxidos de alta pureza, PbO (98%), TiO<sub>2</sub> (99.9%), ZrO<sub>2</sub> (99 %) y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99 %), empleando el método cerámico tradicional.

Los polvos fueron mezclados y molidos durante dos horas en un mortero de ágata, y calcinados a 800 °C por una hora. Luego se mezclaron con alcohol polivinílico con aglutinante. Los polvos secos fueron prensados a 300 MPa en una prensa hidráulica y finalmente sinterizados durante una hora a 1250 °C.

## Montaje experimental

El análisis termoelectrico se llev6 a cabo empleando un puente RLC Quadtech 1750 automatizado a trav6s del LabVIEW. Se abarc6 un intervalo de temperatura desde ambiente hasta aproximadamente los 450 °C y se analizaron 5 frecuencias (0.5, 1, 5, 10, 25 kHz).

## RESULTADOS Y DISCUSION

La Figuras 1, 2 y 3 muestran las dependencias de la permitividad diel6ctrica ( $\epsilon$ ) y las p6rdidas diel6ctricas ( $\tan \delta$ ) con la temperatura para las tres composiciones estudiadas. En la Tabla I se recogen los valores del m6ximo de  $\epsilon$  y  $\tan \delta$ , as6 como las temperaturas a las cuales ocurren.

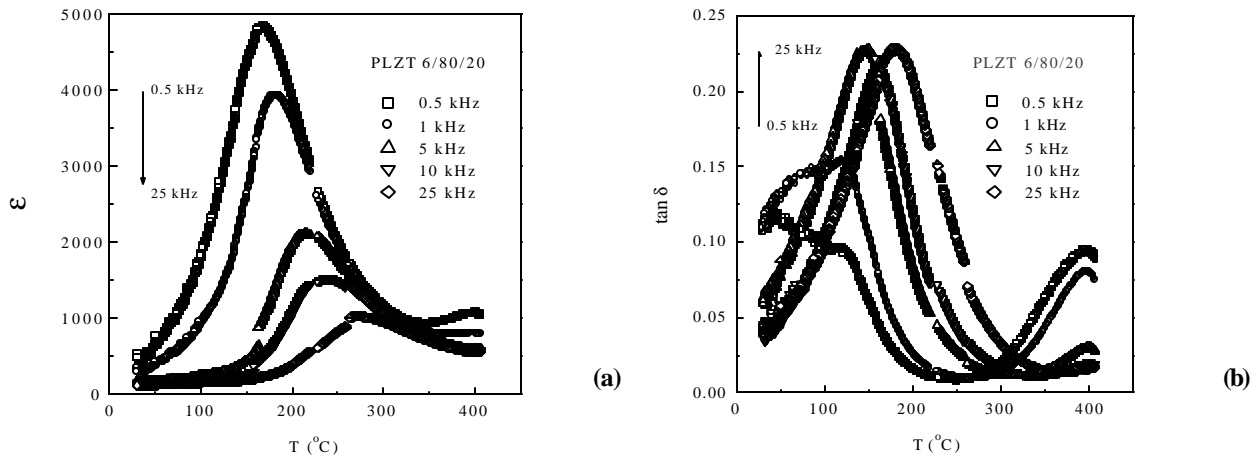


Figura 1. Dependencia de la permitividad y p6rdidas con la temperatura para la muestra PLZT 6/80/20.

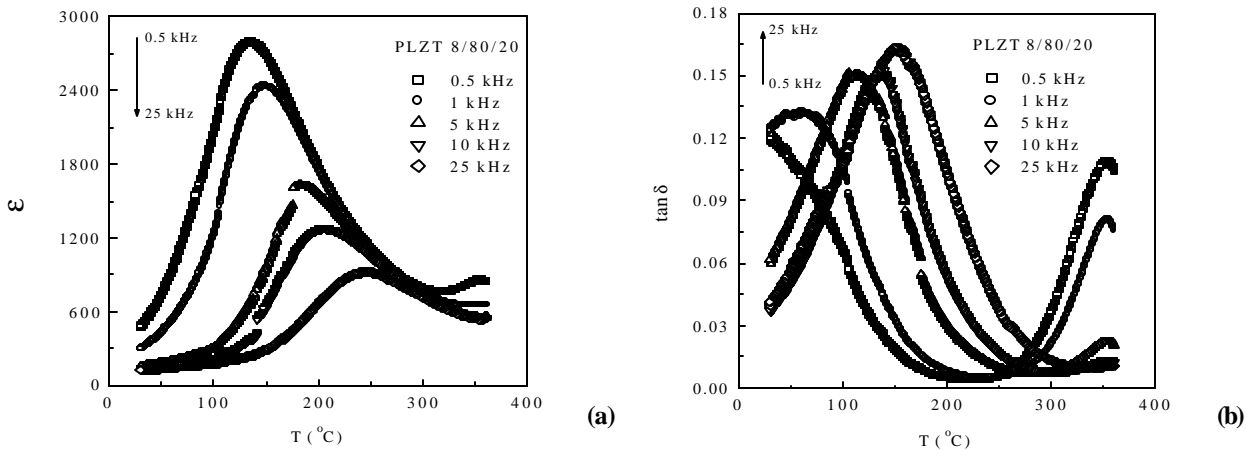


Figura 2. Dependencia de la permitividad y p6rdidas con la temperatura para la muestra PLZT 8/80/20.

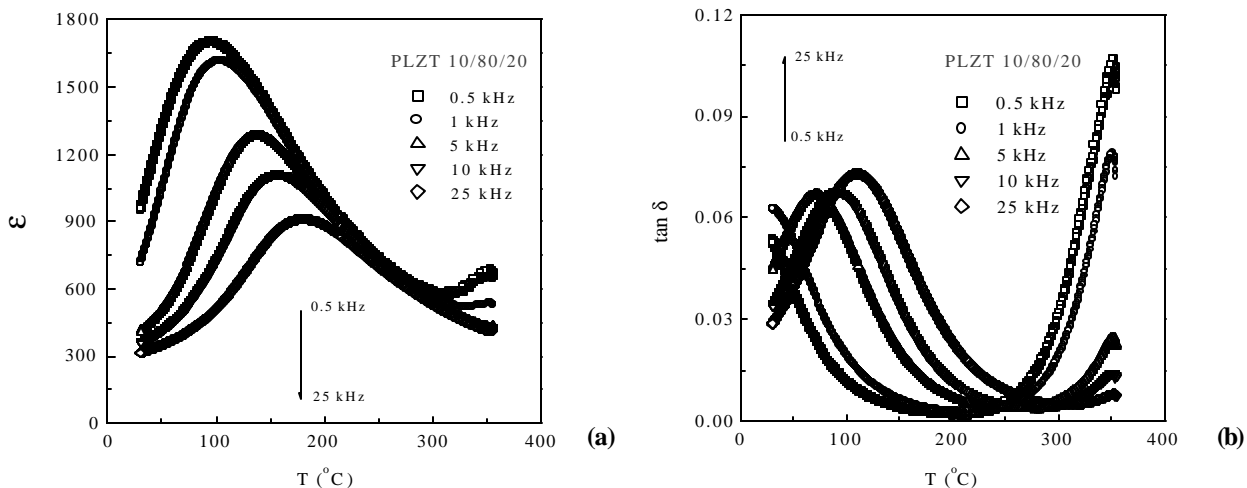


Figura 3. Dependencia de la permitividad y p6rdidas con la temperatura para la muestra PLZT 10/80/20.

Al aumentar la concentración de lantano se observa una disminución en los picos de permitividad. Esto se explica porque el lantano va hacia los sitios A de la estructura perovskita sustituyendo al plomo, el cual se desempeña como ión ferroactivo. La diferencia en la carga y el tamaño entre el  $Pb^{2+}$  y el  $La^{3+}$  afectan el momento dipolar del sistema y por tanto la polarización del sistema, con lo cual se afecta la permitividad del mismo. Para bajas concentraciones de lantano es posible que la variación del momento dipolar no sea apreciable macroscópicamente, pero a partir de una determinada concentración de lantano esto puede convertirse en un factor clave que produzca disminuciones en la permitividad dieléctrica. Otros factores a tener en cuenta para este análisis son los cambios en la porosidad y en la morfología granular del sistema [3].

**Tabla I.** Resultados del análisis termoelectrico para el sistema PLZT x/80/20.

	f (kHz)	$\epsilon_{max}$	$T(\epsilon_{max})$ (°C)	$(\tan \delta)_{max}$	T [(tan $\delta)_{max}]$ (°C)
<b>PLZT 6/80/20</b>					
	0,5	4855	167	<b>INFLEXION NO DEFINIDA</b>	
	1	3949	183	0,154	120
	5	2227	215	0,228	149
	10	1520	240	0,216	161
	25	1027	273	0,229	179
<b>PLZT 8/80/20</b>					
	0,5	2796	134	<b>INFLEXION &lt; 30 °C</b>	
	1	2442	149	0,133	62
	5	1629	181	0,150	113
	10	1276	204	0,151	135
	25	921	246	0,164	151
<b>PLZT 10/80/20</b>					
	0,5	1707	93	<b>INFLEXION &lt; 30 °C</b>	
	1	1618	103	0,0628	31
	5	1283	138	0,0670	73
	10	1111	156	0,0678	91
	25	910	180	0,0731	111

Otro cambio en las propiedades termoelectricas es la disminución de la temperatura a la cual ocurren los máximos de permitividad y el de pérdidas con el aumento del lantano. A causa del aumento en la concentración de átomos de lantano, se incrementa la concentración de vacancias de plomo (Pb), afectándose así las propiedades ferroelectricas del sistema. Por este motivo, al aumentar dicha concentración es menor la energía térmica que hay que entregarle al sistema para llevarlo de la fase ferroelectrica a la fase paraelectric, disminuyendo así la temperatura a la cual ocurren estos máximos.

El análisis térmico realizado a las diferentes cerámicas muestra anchos picos en la permitividad y una significativa dependencia de la misma con la frecuencia alrededor de la temperatura de Curie (comportamiento relajador). Este es un comportamiento típico de una transición de fase difusa [1, 3-6,12]. La temperatura a la cual ocurren los máximos de las pérdidas es menor que la temperatura para la cual ocurre el pico de la permitividad. Otro rasgo característico es que el valor máximo de la permitividad disminuye considerablemente con el aumento de la frecuencia, además el valor máximo de las pérdidas aumenta y se desplazan a mayores temperaturas.

Este comportamiento es diferente a los exhibidos en los materiales con transición de fase normal, donde la permitividad máxima dieléctrica y el pico de pérdidas ocurren a la misma temperatura y no dependen de la frecuencia [3,11].

En este tipo de transición (TFD) no se cumple la Ley de Curie-Weiss [13]. En todo el comportamiento de la permitividad por encima de  $T_m$  [ $T_m=T(\epsilon_{max})$ ] se describe por la ley cuadrática:  $\epsilon^{-1} = A+B(T-T_m)^2$  con diferentes valores de A y B, típicos de las transiciones de fase difusa. Del modelo de Smolenskii e Isupov [6,14] se derivan dos expresiones para A y B:

$$A = (\epsilon_{max})^{-1} \quad (1)$$

$$B = (2\epsilon_{max}\delta^2)^{-1} \quad (2)$$

siendo  $\delta$  el coeficiente de transición de fase difusa, que determina la intensidad de dicha transición, y que no es más que la desviación estándar de una distribución gaussiana alrededor de la temperatura de transición ( $T_m$ ). A partir de los valores de A y B, obtenidos de las dependencias  $\epsilon^{-1}$  vs  $(T-T_m)^2$ , se calcula el coeficiente  $\delta$  (Tabla II). Se observa un incremento del coeficiente de transición de fase difusa con el aumento del contenido del dopante. Este modelo parte de que existen microrregiones polares nanométricas con diferentes temperaturas de Curie ( $T_c$ ) producto de variaciones composicionales en el sistema cerámico, dando lugar a una distribución de temperaturas de Curie en el material. Según esto las fluctuaciones de los valores locales de  $T_c$  son mayores según se incrementa la concentración de lantano y por tanto es mayor la desviación estándar ( $\delta$ ) de una distribución gaussiana alrededor de  $T_c$ .

**Tabla II.** Resultados del coeficiente de transición de fase difusa para el sistema PLZT x/80/20.

f(kHz)	$\delta$ (°C) PLZT 6/80/20	$\delta$ (°C) PLZT 8/80/20	$\delta$ (°C) PLZT 10/80/20
0,5	50	68	94
1	51	69	95
5	61	77	96
10	85	80	100
25	71	81	104

En el sistema PZT, los iones oxígenos se encuentran desplazados de su plano básico respecto al plomo, lo cual produce la aparición de un momento dipolar neto y con ello una polarización macroscópica. Los iones plomo se ubican periódicamente en los sitios A de la estructura perovskita, por lo que la distancia entre estos y los iones oxígeno será la misma siempre, lo cual conduce a que todas las celdas alcancen su estado paraeléctrico a igual temperatura y se produzca una transición de tipo normal. Ahora, cuando se sustituye el plomo por el lantano (sistema PLZT), se tendrá una ubicación

aleatoria de estos iones en los sitios A y con ello la distancia a los iones oxígenos será diferente de unas celdas a otras (el plomo y el lantano tienen diferentes radios iónicos y diferentes valencias). Luego, no existirá una única temperatura para alcanzar el estado centrosimétrico en cada celda. A medida que se incrementa el contenido del dopante, es decir, que crezca la relación entre las concentraciones [La]/[Pb], la fluctuación en la composición de una celda a otra será mayor y con ello la definición de una única temperatura de transición será menos probable, dando lugar a una distribución de temperaturas de transición y con ello a una transición de fase difusa.

## CONCLUSIONES

En este trabajo hemos realizado un análisis de las transiciones de fase en las cerámicas del tipo PLZT x/80/20 (x = 6, 8, 10), las cuales presentan transición de fase difusa con carácter relajador. A este resultado se llega mediante el estudio de las propiedades termoeléctricas de las mismas, mostrándose la influencia de la incorporación del lantano a la estructura en este tipo de comportamiento.

## REFERENCIAS

- PEREZ MARTINEZ, O (2001): "Una interpretación a la Alta Anisotropía Electromecánica en el Titanato de Plomo modificado con tierras raras", Tesis de Doctorado, Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de La Habana.
- ELISALDE, C. and J. RAVEZ (2001): **J. Mat. Chem.**, 11, 1957.
- PELAIZ BARRANCO, A. (2001): "Propiedades Ferroeléctricas y Mecanismos de Conductividad en el sistema PZT modificado", Tesis de Doctorado, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.
- CROSS, L.E. (1987): **Ferroelectrics**, 76, 241.
- FUNDORA CRUZ, A. (1995): "Transiciones de fase en cerámicas basadas en PMN", Tesis de Licenciatura, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.
- SMOLENSKII, G.A. (1970): **J. Phys. Soc. of Japan**, 28, Suplemento, 26.
- DAI, X.; Z. XU; J. F. LI and D. VIEHLAND (1996): **J. Mat. Res.**, 11(3), 618.
- \_\_\_\_\_ (1996): **J. Mat. Res.**, 11(3), 626.
- DAI, X.; Z. XU and D. VIEHLAND (1996): **J. Appl. Phys.**, 79, 1021.
- PELAIZ BARRANCO, A.; F. CALDERON PIÑAR and O. PEREZ MARTINEZ (2000): **Phys. Stat. Sol. (b)** 220(1), 591.
- XU, Y. (1991): "Ferroelectric Materials and Their Applications", editado por Y. Xu (Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands).
- LU, Z.G. and G. GALVARIN (1995): **Phys. Rev. B** 51(5), 2694.
- VIEHLAND, D.; S. J. JANG and L. E. CROSS (1992): **Phys. Rev. B** 46(13), 8003.
- KIRILLOV, V.V. and V. A. ISUPOV (1973): **Ferroelectrics** 5(3).