

Estudio de Materiales “relaxores”: Influencia de los defectos en la estructura perovskita y el carácter “relaxor”

Autoría principal

Osmany García Zaldívar¹.

Otros autores

Aimé Peláiz Barranco², Francisco Calderón Piñar¹, Yoslín González Abreu², José de los Santos Guerra³, María Eugenia Mendoza⁴, David A. Hall⁵, Carmen Aragón⁶, Manuel I. Marqués⁶, Yilian Fernández Afonso².

Colaboradores

Dr. Rogelio Díaz Méndez⁷, M.Sc. René López Noda⁸, Dr. José Antonio Eiras⁹, Dr. Sergio Díaz Castañón¹, M.Sc. Jael Faloh Gandarilla², Dr. Abel Fundora Cruz¹¹, Dr. J. E. García¹⁰, Dr. D. A. Ochoa¹⁰, Dr. Rutilo Silva⁴, Dr. Miguel Gracia⁴.

Entidad ejecutora principal

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE).

Entidades participantes

²Facultad de Física, Universidad de La Habana.

³Instituto de Física, Universidad Federal de Uberlândia, Brasil.

⁴Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla, México.

⁵School of Materials, University of Manchester, UK.

⁶Universidad Autónoma de Madrid, España.

⁷Nanophysics Group, Department of Physics, Electric Engineering Faculty, CUJAE.

⁸Instituto de Cibernética, Matemática y Física.

⁹Universidad Federal de São Carlos, Brasil.

¹⁰Departamento de Física Aplicada, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España.

¹¹Universidad de la Habana.

Autor para correspondencia

Dr. Osmany García Zaldívar.

IMRE, Universidad de La Habana.

San Lázaro y L, Vedado. La Habana 10400. Teléfono: 8788950 ext 222.

Email: ogz@imre.uh.cu

Aporte científico de cada autor al resultado

- ✓ Dr. **Osmany García Zaldívar** (25%): Su aporte se basa en la preparación de las cerámicas, caracterización, interpretación de los resultados y escritura de artículos. Además, es autor y tutor de la tesis de doctorado y de la tesis de Ingeniería, respectivamente, que forman parte de esta propuesta.
- ✓ Dra. **Aimé Peláiz Barranco** (15%): Su aporte se basa en la caracterización de materiales, interpretación de los resultados y escritura de trabajos científicos. Se desempeñó como tutora de la tesis de doctorado que forma parte de la presente propuesta.
- ✓ Dr. **Francisco Calderón Piñar** (15%): Su aporte se basa en la preparación de las cerámicas, caracterización e interpretación de los resultados, así como la escritura de trabajos científicos. Se desempeñó como tutor de la tesis de doctorado que forma parte de la presente propuesta.

- ✓ Dr. **José de los Santos Guerra** (10%): Contribuyó a esta investigación con la realización de diversos experimentos, la interpretación y discusión de los resultados, y la escritura de trabajos científicos.
- ✓ Dra. **María Eugenia Mendoza** (10%): Su aporte se basa en la caracterización de las cerámicas, interpretación de los resultados y escritura de trabajos científicos.
- ✓ Dra. **Yuslín González Abreu** (5 %): Su aporte se basa en la caracterización de las cerámicas, interpretación de los resultados y escritura de trabajos científicos.
- ✓ Ing. **Yilian Fernández Afonso** (5%): Su aporte se basa en la caracterización de las cerámicas, interpretación de resultados y escritura de tesis.
- ✓ Dr. **David A. Hall** (5%): Su aporte se basa en la caracterización de las cerámicas e interpretación de los resultados y escritura de trabajos científicos.
- ✓ Dra. **Carmen Aragón** (5%): Su aporte se basa en la caracterización de las cerámicas e interpretación de los resultados, escritura de trabajos científicos.
- ✓ Dr. **Manuel I. Marqués** (5%): Su aporte se basa en la caracterización de las cerámicas e interpretación de los resultados, escritura de trabajos científicos.

Resumen

En el trabajo se estudian sistemas ferroeléctricos de circonato titanato de plomo modificado con lantano (PLZT) que presentan un marcado carácter “relaxor”. Estos sistemas presentan características en la respuesta dieléctrica y ferroeléctrica que los diferencian de los ferroeléctricos clásicos. El tema es de gran actualidad ya que todavía no están claros los mecanismos que le confieren a estos sistemas sus inusuales propiedades. Los ferroeléctricos “relaxores”, como se les conoce, poseen propiedades inusuales cuyo origen es el establecimiento de interacciones de corto alcance provocadas por defectos en el cristal. Por primera vez se realiza un estudio detallado y sistemático sobre la influencia de las vacancias, en los sitios A y B de la estructura perovskita, en las propiedades estructurales y dieléctricas en sistemas PLZT. Los complejos comportamientos presentes en estos sistemas se simulan partiendo de un modelo fenomenológico simple bidimensional. Además, la respuesta dieléctrica de los sistemas es discutida a partir del empleo de un modelo de distribución de tiempos de relajación que mostró una buena concordancia entre teoría y experimento. Los resultados que se presentan tributan como nuevos conocimientos científicos, como aportes al conocimiento sobre el tema de los sistemas ferroeléctricos “relaxores”. La relevancia de esta investigación está avalada por 1 capítulo en un libro, 5 publicaciones en revistas internacionales especializadas en el tema, varias presentaciones en eventos científicos nacionales e internacionales y un Premio Universidad de la Habana en el año 2013. La investigación tributa, además, a una tesis de Doctorado en Ciencias Físicas y una tesis de Ingeniería en Física, ambas defendidas satisfactoriamente.

Comunicación Corta

Introducción

En los llamados ferroeléctricos normales o clásicos, la temperatura (T_m) en el máximo de la permitividad dieléctrica real (ϵ_m) se corresponde con la temperatura de transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica (T_c) [1]. En estos sistemas la temperatura a la cual las pérdidas dieléctricas ($\tan\delta$) alcanzan su máximo coincide con T_m y no exhiben ninguna dependencia con la frecuencia de medición. Existe una clase de materiales, llamados ferroeléctricos “relaxores”, que han recibido especial atención en los últimos

años por las inusuales y extraordinarias propiedades dieléctricas y electromecánicas que presentan [2, 3].

Estas propiedades los hacen ideales para aplicaciones industriales como sensores de nueva generación, transductores, sistemas micro-electromecánicos, memorias no volátiles de acceso aleatorio, capacitores de altas densidades de energía, entre otras [4].

En los ferroeléctricos “relaxores” la permitividad dieléctrica real y las pérdidas dieléctricas exhiben anchos picos en su dependencia con la temperatura y son fuertemente dependientes de la frecuencia de medición. Además, a diferencia de los ferroeléctricos normales, la temperatura en el máximo de permitividad dieléctrica real y la correspondiente al máximo de $\tan\delta$ no coinciden. Por otro lado, la temperatura T_m depende de la frecuencia de medición, por lo que no puede ser asociada con la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica [5,6,7].

El desorden catiónico, es decir, diferentes iones ocupando sitios cristalográficos equivalentes es la característica común de los ferroeléctricos “relaxores” [6, 8]. Esto es asociado, en general, con la perovskita compleja (ver Figura 1) del tipo $A(B'B'')O_3$, en la cual diferentes cationes ocupan el sitio B de la estructura. La estructura perovskita está formada por un arreglo compacto de octaedros de oxígeno interconectados entre sí [9]; en el interior de estos octaedros (sitios B de la estructura) se encuentran cationes tetravalentes o trivalentes de menor radio iónico que el oxígeno (ej. circonio (Zr^{4+}), titanio (Ti^{4+}), hierro (Fe^{3+})). Mientras, los espacios entre octaedros (sitios A de la estructura (ver Figura 1b) pueden ser ocupados por cationes divalentes o trivalentes con radios iónicos similares o superiores al del oxígeno (ej. plomo (Pb^{2+}), bismuto (Bi^{3+}), bario (Ba^{2+})).

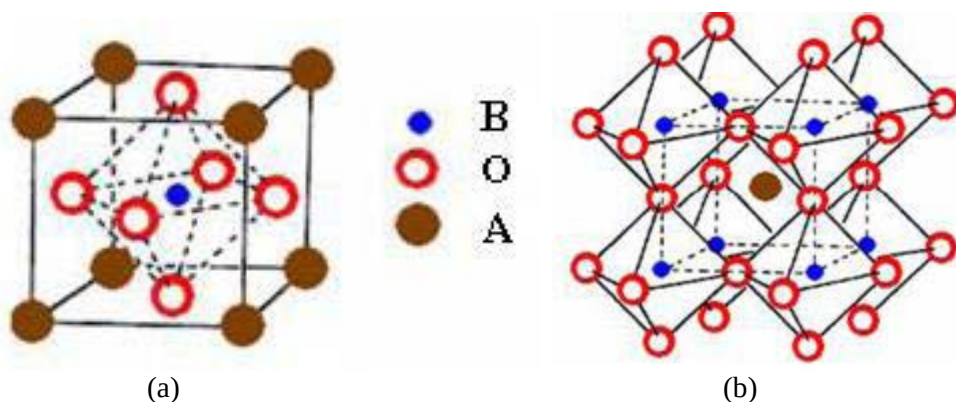


Figura 1 - Estructura tipo perovskita. Dos vistas diferentes de la celda.

Sin embargo, en la familia de cerámicas basadas en zirconato titanato de plomo (PZT), el desorden introducido por el reordenamiento de los cationes Zr^{4+} y Ti^{4+} , en los sitios B de la estructura, no conduce al comportamiento “relaxor” para ninguna relación Zr/Ti. La modificación con lantano (sustituyendo parcialmente al plomo Pb en los sitios A de la estructura) de este sistema, por encima de cierta concentración de La, promueve la aparición de características relajadoras [5, 6,7,10].

El desbalance eléctrico que causa la sustitución de los iones Pb^{2+} por los de La^{3+} , es compensado con la creación de vacancias. La electroneutralidad puede ser alcanzada,

estequiométricamente, considerando la formación de vacancias tanto en los sitios A (sitio del Pb^{2+}) de la estructura perovskita como en los sitios B (Zr^{4+} , Ti^{4+}) o en ambos. No existen, al menos en la extensa bibliografía a la que hemos tenido acceso, estudios sistemáticos sobre el efecto de estas vacancias en el carácter “relaxor” de los sistemas PZT modificados con La^{3+} .

Los sistemas PZT con relación $\text{Zr/Ti}=60/40$ modificados con 8 at % y 10 at % de lantano (PLZT $x/60/40$, donde la x representa el % atómico de lantano) presentan características “relaxoras” [5, 7]. En el presente trabajo se estudian estos sistemas teniendo en cuenta la formación de vacancias en los sitios A o en los sitios B de la estructura. Es por esa razón que se propone el siguiente objetivo general: Estudiar el carácter relaxor del sistema PLZT $x/60/40$ a través del análisis de sus propiedades dieléctricas, ferroeléctricas y estructurales.

Resultados

Aunque el efecto “relaxor”, descubierto en 1954 por el grupo de Smolensky en el Instituto Ioffe y se han desarrollado diferentes modelos, es un problema abierto actualmente. Los temas estudiados son de gran actualidad como se puede observar por los trabajos de revisión, que se han publicado en los años recientes por Kalinin y colaboradores [11], Kholkin y colaboradores [12] y Cowley y colaboradores [13]. Además existe un interés desde el punto de vista de las aplicaciones debido a los altos valores de las constantes piezoeléctricas ($d_{33}= 1000 \times 10^{-12}$) superiores al sistema PZT. Algunos resultados de otros autores, reportan que el efecto “relaxor” en sistemas del tipo PbTiO_3 o sus modificaciones se debe a los defectos en los *sitios B* de la estructura. En nuestro caso, los resultados reflejan de forma fehaciente que en el sistema $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ modificado con lantano, está relacionado con los defectos en *los sitios A* de la estructura perovskita. La argumentación *fundamental*, es básicamente la ruptura del efecto cooperativo a largas distancias, entre los octaedros de oxígeno, donde se concentra la polarización en la celda unitaria.

Para el desarrollo de la investigación se prepararon 4 composiciones con 2 diferentes concentraciones de lantano utilizando el método cerámico tradicional [7, 14, 15,16]. La composición nominal considerando la formación de vacancias en sitios **A** tiene la forma: $\text{Pb}_{1-3/2x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})\text{O}_3$. La composición nominal considerando la formación de vacancias en sitios **B** tiene la forma: $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.60}\text{Ti}_{0.40})_{(1-x/4)}\text{O}_3$. Estas cerámicas fueron obtenidas manteniendo la misma relación Zr/Ti para dos diferentes concentraciones de lantano ($x= 8$ y 10 at%).

Los patrones de difracción confirman la obtención de cerámicas libres de impurezas (lo que se confirma además con los resultados obtenidos por Espectroscopia de dispersión de rayos x (EDS, siglas en inglés)), en las que coexisten las fases romboédrica y tetragonal. No existe una influencia significativa (no existe una tendencia) del tipo de vacancias o la concentración de lantano en los parámetros de red calculados para cada una de las muestras [7, 14].

No obstante, los resultados del experimento de Aniquilación Positrónica (PALS, siglas en inglés) confirman que se favoreció la formación de vacancias en los sitios deseados. A diferencia de lo obtenido por difracción de rayos x, las micrografías obtenidas por SEM revelan que la morfología de granos está fuertemente afectada por el tipo de vacancias presentes en el sistema. Las muestras con vacancias en sitios **A** son

porosas y están formadas por granos redondeados, mientras que las muestras con vacancias en sitios **B** son poco porosas y están formadas por granos poliédricos con fronteras entre granos bien definidas (Ver Fig. 1.2 como ejemplo)

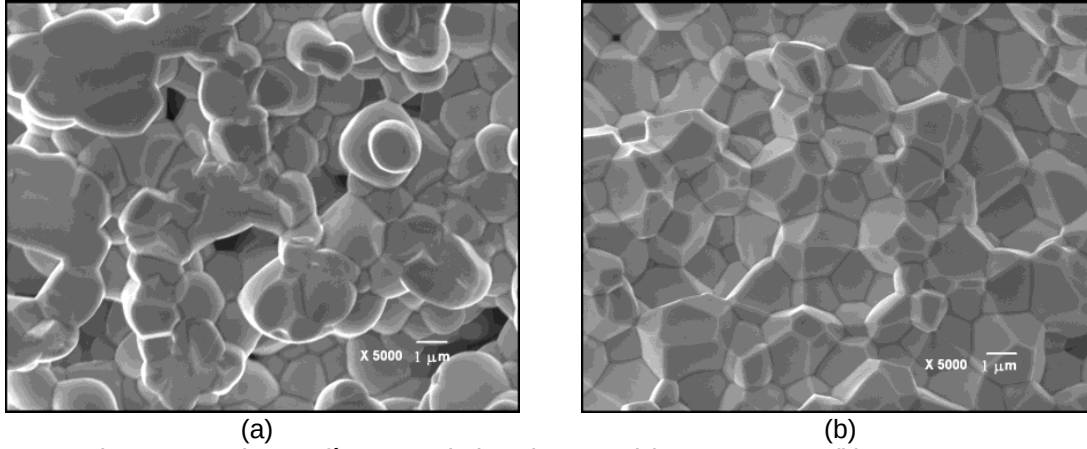


Figura 1.2- Micrografías SEM de los sistemas (a) PLZT 10-VA, (b) PLZT 10-VB

Fue estudiada la dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica real y las pérdidas dieléctricas para los sistemas PLZT 8-VA, PLZT 8-VB, PLZT 10-VA y LZT 10-VB, para varias frecuencias estudiadas. Se observan altos valores de permitividad dieléctrica real y relativamente bajos valores de pérdidas dieléctricas para todos los sistemas estudiados, observándose en todos los casos características propias de los sistemas “relaxores”[5, 7, 14, 15].

Se comprobó que el carácter “relaxor” es afectado tanto por el tipo de vacancias presentes en el sistema como por la concentración del dopante. El carácter “relaxor” se incrementa con el aumento de la concentración de lantano y es más notable en los sistemas preparados con vacancias en los sitios **A** de la estructura. Esto fue asociado al debilitamiento de las interacciones Pb-O-Ti (que establecen el orden ferroeléctrico de largo alcance) y a la dinámica de las regiones polares nanométricas (RPNs).

La respuesta dieléctrica de los sistemas fue discutida a partir del empleo de un modelo de distribución de tiempos de relajación que mostró una buena concordancia entre teoría y experimento. Se analizó la contribución de las RPNs a la respuesta dieléctrica por debajo y por encima de la temperatura de congelamiento T_f para explicar la dependencia con la temperatura del tiempo medio de relajación τ_0 obtenido por el modelo. Fue asociada la temperatura del máximo de τ_0 con la temperatura de congelamiento T_f [5, 14, 15], lo cual no había sido reportado con anterioridad.

Las simulaciones de Monte Carlo realizadas, partiendo de un modelo fenomenológico en que se considera las interacciones de un sistema formado por un arreglo bidimensional de RPNs, lograron describir cualitativamente el comportamiento relajador [14, 17]. Para el desarrollo del mismo, se propone el siguiente Hamiltoniano que describe la energía de interacción del sistema:

$$H = g \sum_{(ij)} \frac{P_i P_j}{r_{ij}^3} - \eta \sum_i A(p_i - k_i) - E \sum_i p_i \quad \text{Ecuación 1}$$

El primer término en la Hamiltoniano representa la energía dipolar que resulta de las interacciones entre los momentos de cada RPN con las restantes y se caracteriza por una fortaleza efectiva $\mathbf{g}$. El segundo término en la expresión representa la energía entregada por una anisotropía de anclaje distribuida aleatoriamente de fuerza η en cada sitio i , que favorece el establecimiento de valores de polarización a nivel local. La

función $A(\mathbf{p}_i - \mathbf{k}_i) = |\text{erf}(b(\mathbf{p}_i - \mathbf{k}_i))|$ fue construida explícitamente para obtener un potencial atractivo de ancho $1/b \cong 0.2$.

Esta cantidad define una vecindad de valores de $\mathbf{p}_i$ alrededor de $\mathbf{k}_i$ en la que el efecto de la anisotropía de anclaje del sitio i es más fuerte. Finalmente, la energía dada por la interacción del sistema con un campo eléctrico externo $\mathbf{E}$ se representa en la forma usual por el último término del Hamiltoniano.

De los resultados de la simulación se concluye que el incremento de la fuerza dipolar promueve la nucleación de dominios antiparalelos que eventualmente llevan al sistema a una configuración de macrodominos, que provoca una continua pérdida de las principales características relajadoras del sistema [14, 17].

La investigación incluye la aplicación de un método numérico, desarrollado por dos de los autores del trabajo (M.I. Marquez y C. Aragón, Europhys. Lett. 71, 124 (2005)), para la evaluación del efecto de los diferentes campos de polarización en las propiedades dieléctricas [18]. En el trabajo se concluye que la disminución el carácter relaxor con el aumento del campo de polarización se debe a la redistribución del campo aleatorio (random fields) que se considera en el modelo.

Finalmente se realizó un estudio de la interrelación entre las características de la respuesta dieléctrica alrededor de T_m y la respuesta piezoeléctrica del sistema [19]. En términos de la ley de Rayleigh, se ha demostrado que el comportamiento de la respuesta dieléctrica de los sistemas estudiados se debe principalmente al movimiento irreversible las paredes de dominio. Además, el estudio sugiere una relación entre el comportamiento de la respuesta dieléctrica y los coeficientes piezolétricos obtenidos [19].

Conclusiones

Se sintetizaron y estudiaron materiales del tipo PZT modificado con Lantano, considerando la creación de vacancias en sitios A o B de la estructura. Los aportes más significativos son: i) Se realiza un amplio estudio teórico y experimental sobre los sistemas ferroeléctricos “relaxores”; ii) Por primera vez se realiza un estudio sobre la influencia de las vacancias, en los sitios A y B de la estructura perovskita, en las propiedades estructurales y dieléctricas en sistemas de zirconato titanato de plomo modificados con lantano (PLZT); iii) La respuesta dieléctrica de los sistemas fue discutida a partir del empleo de un modelo de distribución de tiempos de relajación que mostró una buena concordancia entre teoría y experimento. Los resultados obtenidos permiten determinar la temperatura de congelamiento T_f de las regiones polares nanométricas. Por primera vez se sugiere un vínculo entre T_f y la temperatura alrededor de la cual ocurren los máximos de pérdidas dieléctricas; iv) Se simulan los complejos comportamientos presentes en estos sistemas, partiendo de un modelo fenomenológico simple bidimensional, obteniéndose buenos resultados.

Referencias

- [1] Strukov B A and Levanyuk A P, "Ferroelectric Phenomena in Crystals", Berlin: Springer (1998)
- [2] Juras Banys, Robertas Grigalaitis, Andrejus Mikonis, Jan Macutkevicius, and Povilas Keburis, "Distribution of relaxation times of relaxors: comparison with dipolar glasses" *Phys. Status Solidi C* 6 (12), 2725–2730 (2009)
- [3] Michael B. Rauls, Wen Dong, John E. Huber, Christopher S. Lynch, "The effect of temperature on the large field electromechanical response of relaxor ferroelectric 8/65/35 PLZT" *Acta Materialia* 59, 2713–2722 (2011)
- [4] Hamel N. Taylor, Alexei A. Bokov, Zuo-Guang Ye, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 58 (9), 1920-1927 (2011)
- [5] O. García-Zaldívar, A. Peláiz-Barranco, F. Calderón-Piñar, A. Fundora-Cruz, J. D. S. Guerra, D. A. Hall, M. E. Mendoza, "Modeling the dielectric response of lanthanum modified lead zirconate titanate ferroelectric ceramics—an approach to the phase transitions in relaxor ferroelectrics" *J. Phys.:Condens. Matter* 20, 445230 (2008)
- [6] A.A. Bokov, Z.-G. Ye, "Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure" *J. Mater. Sci.* 41, 31-52 (2006)
- [7] O. García-Zaldívar, A. Peláiz-Barranco, J. D. S. Guerra, M. E. Mendoza, F. Calderón-Piñar, D. A. Hall, "Influence of the A and B vacancies on the dielectric and structural properties of the PLZT 8/60/40 ferroelectric ceramic system" *Physica B* 406, 1622-1626 (2011)
- [8] V.A. Isupov, "Nature of Physical Phenomena in Ferroelectric Relaxors" *Phys. Solid State* 45 (6), 1107-1111 (2003)
- [9] J. B. Goodenough, "Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites" *Rep. Prog. Phys.* 67, 1915-1993 (2004)
- [10] X. Dai, Z. Xu, J.F. Li, D. Viehland, "Effects of lanthanum modification on rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ ceramics: Part I. Relaxor behavior versus enhanced antiferroelectric stability" *J. Mater. Res.* 11, 626-638 (1996)
- [11] S. V. Kalinin, B. J. Rodríguez, J. D. Budai, S. Jesse, A. N. Morozovska, A. A. Bokov, Z.-G. Ye, "Direct evidence of mesoscopic dynamic heterogeneities at the surfaces of ergodic ferroelectric relaxors" *Phys Rev. B* 81, 064107 (2010)
- [12] Andrei Kholkin, Anna Morozovska, Dmitry Kiselev, Igor Bdikin, Brian Rodriguez, Pingping Wu, Alexei Bokov, Zuo-Guang Ye, Brahim Dkhil, Long-Qing Chen, Marija Kosec, and Sergei V. Kalinin, "Surface domain structures and mesoscopic phase transition in relaxor ferroelectrics" *Adv. Funct. Mater.* 21, 1977-1987 (2011)
- [13] R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G. M. Rotaru, "Relaxing with relaxors: a review of relaxor ferroelectrics" *Advances in Physics* 60 (2), 229-327, 2011

- [14] Tesis de Doctorado en Ciencias Físicas “Estudio de las propiedades Relajadoras de Sistemas PLZT”, MSc. Osmany García Zaldívar (Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba, 2012). Tutores Dra. Aimé Peláiz Barranco y Dr. Francisco Calderón Piñar
- [15] Capítulo de Libro, Capítulo 5: "Relaxor behaviour in Ferroelectric Ceramics", A. Peláiz-Barranco, F. Calderón-Piñar, O. García-Zaldívar, Y. González-Abreu, Libro publicado "Advances in Ferroelectrics" (INTECH, ISBN 980-953-307-657-293, 2013).
- [16] Tesis de Ingeniería Física “Influencia del Tipo de Vacancias en Propiedades Dieléctricas, Ferroeléctricas y Piezoeléctricas del Sistema Titanato Zirconato de Plomo Modificado con Lantano” Yilian Fernández Afonso Tutores: Dr.Francisco Calderón Piñar y Dr. Osmany García Zaldivar
- [17] “Loss of relaxor properties due to dipolar interactions in ferroelectrics: A 2D Monte Carlo study” O. García-Zaldívar, R.Díaz-Méndez, F. Calderón-Piñar, A. Peláiz-Barranco, Phys. Status Solidi B 249, No. 11, 2287–2292 (2012)
- [18] “Redistribution of random nanoregions in polarized relaxor ferroelectrics”, M. I. Marqués, C. Aragón, A. Peláiz-Barranco, O. García-Zaldívar, F. Calderón-Piñar, R. López-Noda. Ferroelectrics 369 (2008) 179-184.
- [19] “Interrelationship between phase transition characteristics and piezoelectric response in lead lanthanum zirconate titanate relaxor ceramics” J. D. S. Guerra, J. E. García, D. A. Ochoa, A. Peláiz-Barranco, O. García-Zaldívar, F. Calderón-Piñar, Journal Materials Science 47, (2012) 5715–5720.