

## ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS RELAJADORAS DE LOS SISTEMAS PMN-PT ESTEQUIOMÉTRICOS Y NO ESTEQUIOMÉTRICOS

A. Fundora<sup>1,2</sup> J. Portelles<sup>2</sup>, G. Hirata<sup>3</sup> y J. M. Siqueiros<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

<sup>2</sup>Facultad de Física-IMRE, Universidad de la Habana, Cuba.

<sup>3</sup>Centro de Ciencias de la Materia Condensada-UNAM, Ensenada, Baja California, México

En este trabajo se hace un estudio comparativo de las propiedades ferroeléctricas relajadoras de los sistemas  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  (PMN-PT) estequiométricos y no estequiométricos. Para ello se analizan las transiciones de fase difusa utilizando las teorías de Smolenskii-Isupov y la teoría superparaeléctrica Vidrio-Espin. Se reportan las curvas de permitividad dieléctrica en función de la temperatura y la frecuencia, así como la dependencia del inverso de la temperatura del máximo de permitividad dieléctrica en función del  $\ln(f)$ . Estos sistemas fueron sintetizados por el método cerámico convencional.

### Introducción

En la actualidad se conocen muchos materiales ferroeléctricos que por sus propiedades dieléctricas son conocidos como ferroeléctricos "relajadores" [1]. Dentro de estos, podemos encontrar un gran número de perovskitas complejas del tipo  $A(B_xB''_{1-x})O_3$  como son  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ , PMN,  $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$  (PST),  $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  (PSN), algunas soluciones sólidas como  $(Pb_{1-3x/2}La_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$  (PLZT) y  $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$  (PBZT) y un número de óxidos de estructura bronce-tungsteno como es el caso del  $Sr_{5-x}Ba_xNb_{10}O_{30}$  (SBN). Ellos están caracterizados por una curva ancha de respuesta de la parte real de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura, con una disminución y un corrimiento del pico de la permitividad dieléctrica con el incremento de la frecuencia de medición.

En el PMN la temperatura del máximo de permitividad dieléctrica se encuentra alrededor de 270 K. A temperaturas por encima de 600 K, la parte real de la permitividad dieléctrica tiene un comportamiento de Curie-Weiss [2] con una temperatura de Curie de 398 K. Burns [3] mostró que este fenómeno es consecuencia de la fluctuación de la polarización local por encima de 600 K.

En el comportamiento relajador, el desorden cristalino juega un papel muy importante [4]. Setter y Cross [5] demostraron que el PST con un alto grado de ordenamiento en los sitios B es un material ferroeléctrico normal, mientras que con desorden en los sitios B este material es un ferroeléctrico relajador. Estudios de microscopía electrónica de transmisión realizadas al PMN

[6,7] revelaron la existencia de una partición en regiones ordenadas y desordenadas a escalas nanométricas. Por otro lado, estudios de difracción de rayos X y de neutrones mostraron que a altas temperaturas el PMN es macroscópicamente cúbico, pero con desplazamientos atómicos significativos alrededor de la estructura perovskita [8]. Cuando ocurre un proceso de enfriamiento, se comienzan a formar cúmulos polares y se estima que el diámetro de estos nanodominios polares, a bajas temperaturas, es del orden de 10 nm a 5 K. Esto sugiere que el comportamiento anómalo y el corrimiento del máximo de la permitividad dieléctrica con la frecuencia son debidos a una caída suave de los momentos superparaeléctricos [1].

En este trabajo se hace un estudio comparativo de las propiedades ferroeléctricas relajadoras de las soluciones sólidas  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  estequiométricas y no estequiométricas. Para esto se realizaron mediciones de permitividad dieléctrica en función de la temperatura y la frecuencias.

### Procedimiento Experimental:

Las soluciones sólidas ferroeléctricas  $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$  estequiométrica y  $3(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$  no estequiométrica fueron elaboradas a través del método cerámico convencional utilizando un exceso del 5% de óxido de magnesio [9], para evitar la formación de fases de pirocloro [10] que afectan las propiedades dieléctricas de las cerámicas basadas en óxidos de plomo [11]. El  $MgO$  y el  $Nb_2O_5$  fueron calcinados a 1000°C durante 4h

con una rampa de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para formar la estructura colombita  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ . Después, estos polvos fueron triturados y mezclados convenientemente con el  $\text{PbO}$  y  $\text{TiO}_2$ . Luego fueron calcinados a  $800^{\circ}\text{C}$  durante 2h y, por último, fueron sinterizados a  $1200^{\circ}\text{C}$  durante 2h con una rampa de calentamiento de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La variación de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura y la frecuencia fueron medidas a través de un amplificador de amarre de fase (*Lock-in de Scitec Instruments*) en un intervalo de temperaturas de 25 a  $350^{\circ}\text{C}$  y una variación de frecuencia de 500 Hz hasta 100 kHz.

### Resultados y Discusión:

#### PMN-PT no estequiométrico.

Choi et al [12] reportaron la existencia de una *frontera de fase morfotrópica* (FFM) aproximadamente a 35% PT que separa las fases pseudocúbica y tetragonal. La dependencia de la respuesta dieléctrica en función de la temperatura a diferentes frecuencias del sistema no estequiométrico  $3(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$  con  $x = 0.3, 0.4$  y  $0.5$  se muestran en las Figs. 1, 2 y 3. donde la permitividad dieléctrica decrece con el incremento de la frecuencia de medición y el máximo se va desplazando hacia las altas temperaturas.

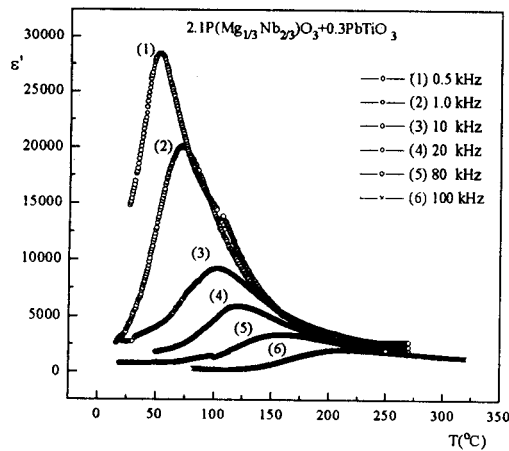


Fig. 1 Curva de  $\epsilon'$  vs T a diferentes frecuencias de la muestra 2.1PMN+0.3PT.

En la Fig. 4 se observa la no coincidencia de los máximos correspondientes a la permitividad y a

las pérdidas dieléctricas que es una manifestación de las transiciones de fase difusa.

En las Figs. 1, 2 y 3 se observa, además, que en la medida que se incrementa la concentración de titanato de plomo, el corrimiento de las temperaturas correspondientes a los máximos de la permitividad dieléctrica a diferentes frecuencias va disminuyendo, reflejando una disminución del carácter ferroeléctrico relajador del sistema [2,9].

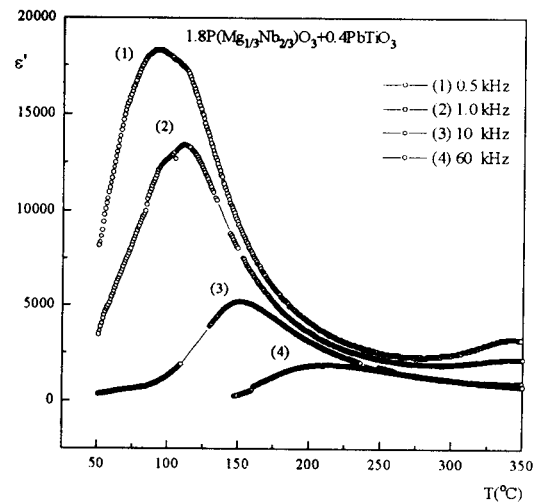


Fig. 2 Curva de  $\epsilon'$  vs T a diferentes frecuencias de la muestra 1.8PMN+0.4PT

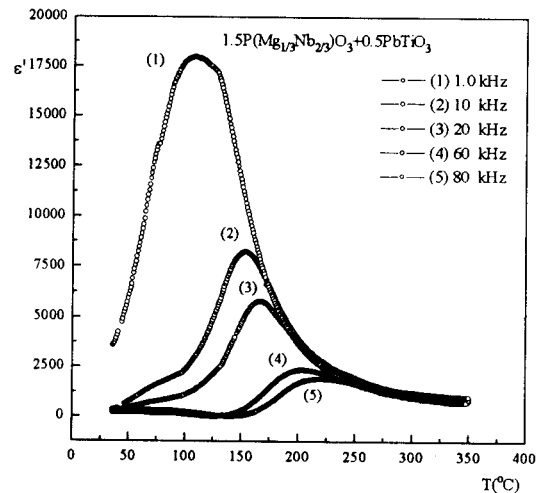


Fig. 3 Curva de  $\epsilon'$  vs T a diferentes frecuencias de la muestra 1.5PMN+0.5PT.

Este comportamiento se puede explicar a partir de que, si bien es cierto que el carácter relajador

no se pierde, es también cierto que, según la teoría de Smolesnkii-Isupov, a medida que se impurifica con  $Ti^{4+}$  este va ha ocupar el mismo sitio cristalográfico B de la estructura perovskita, provocando un aumento del desorden catiónico. Sin embargo, a medida que se incrementa el PT, se alcanzará un límite en el cual las fuerzas de origen electrostático y elástico actúan de forma tal que ordenan la estructura del material, perdiéndose este carácter relajador. Otra vía por la cual se puede explicar este fenómeno es a través del diagrama de fases, donde a medida que se incrementa el contenido de PT el material va perdiendo sus propiedades relajadoras y se convierte, por encima de la frontera de fase morfotrópica, en un ferroeléctrico normal.

En las curvas de  $\tan(\delta)$  vs  $T$  a diferentes frecuencias, Fig 4, se observan anomalías correspondientes a posibles fenómenos de conducción para  $T \gg T_c$ , tema que no es objeto de análisis en este trabajo.

En la Fig. 5 se muestran las curvas de  $1/\epsilon'$  vs  $(T - T_c)$  de las muestras PMN-PT no estequiométricas a 1kHz, observándose un no cumplimiento de la Ley de Curie-Weiss. Para los ferroeléctricos con transición de fase difusa, la Ley de Curie-Weiss  $1/\epsilon \sim C / (T - T_c)$  se transforma en la expresión:

$$\frac{1}{\epsilon'} = \frac{1}{\epsilon'_{max}} + \frac{(T - T_c)^2}{2\epsilon'_{max} \delta^2}$$

donde el parámetro  $\delta$ , puede ser utilizado como una medida del carácter difusor de la cerámica, asumiendo que la distribución de temperaturas de Curie es Gaussiana [12], donde  $T$  es la temperatura,  $T_c$  es la temperatura de Curie y  $\epsilon'_{max}$  es el máximo de la permitividad dieléctrica. En la Tabla 1 se muestra como el coeficiente de transición de fase difusa  $\delta$  va disminuyendo en la medida que se va incrementando el contenido de PT, destacándose el hecho de que a medida que aumenta la concentración de PT, existe un acercamiento a la región morfotrópica y el sistema comienza a presentar un carácter menos difuso. Esta característica se debe fundamentalmente (Shrout et al [11]) a que con el incremento del titanato de plomo la estructura se va ordenando y se incrementa el tamaño de los granos, lo cual quiere decir que las microrregiones polares van a ser menores y por lo tanto la fase normal va ha ser cada vez mayor.

**Tabla 1.** Se reportan los valores del coeficiente de transición de fase difusa determinado por la pendiente de la curva de  $1/\epsilon' - 1/\epsilon'_{max}$  vs  $(T - T_c)^2$  del sistema PMN-PT no estequiométrico.

%PT (x)	$\delta$
12 (0.3)	38.51
22 (0.4)	35.20
33 (0.5)	29.67

Por otro lado si se tiene en cuenta la teoría Superparaeléctrica del Vidrio-espín propuesta por L. E. Cross [1], la dispersión del máximo de la permitividad dieléctrica puede ser modelada por la relación de Volger-Fulcher [2]. En la Fig. 6 se muestra la dependencia del inverso de la temperatura del máximo de la permitividad dieléctrica con la frecuencia. En ella se observa el buen ajuste de los datos experimentales con los resultados de la expresión de Volger-Fulcher. Esto conduce afirmar que la naturaleza relajadora de este sistema es similar al sistema de Vidrio-espín con una fluctuación de la polarización a partir de la temperatura de congelamiento.

En la Fig. 7 se muestran las energías de activación ( $E_a$ ) de cada una de las composiciones estudiadas, observándose que  $E_a$  disminuye a medida que se incrementa el contenido de PT [2-9], coincidiendo con la teoría de Smolieskii-Isupov, donde se manifiesta que a medida que se incrementa el contenido de PT las propiedades relajadoras de estos sistemas se van perdiendo.

Este comportamiento se explica teniendo en cuenta que la  $E_a$  se puede expresar como:

$$E_a = E_{ani} \cdot V_c$$

siendo  $E_{ani}$ : la energía de anisotropía propia de un material ferroeléctrico y  $V_c$  el volumen de los cúmulos.

Con el aumento del contenido de PT la celda unitaria tiende a ser más tetragonal, influyendo en la contribución de los cúmulos a la relajación dieléctrica. Es decir, en una estructura pseudo-cúbica, se tiene que los cúmulos dentro de un grano están orientados aleatoriamente, mientras que en el caso tetragonal es poco probable la existencia de esta aleatoriedad, debido al aumento de la anisotropía del sistema. Se obtuvo un factor pre-exponencial para todas las composiciones de  $f_0 = 10^{11}$  Hz.

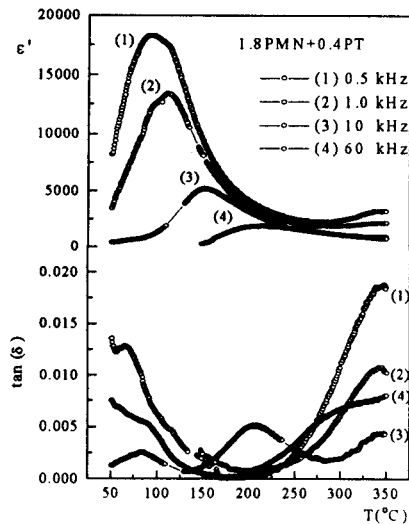


Fig. 4 Dependencia  $\epsilon$  y  $\tan \delta$  en función de la temperatura y la frecuencia del sistema 1.8PMN+0.4PT.

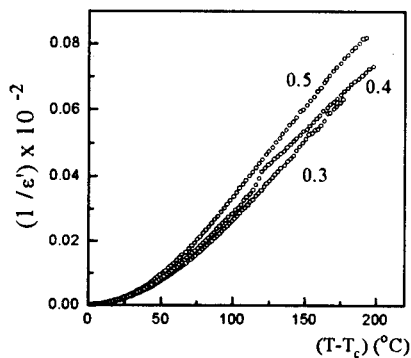


Fig. 5 Se ilustra la dependencia  $1/\epsilon'$  vs  $T-T_c$ , observándose el no cumplimiento de la ley de Curie-Weiss.

De los resultados experimentales y la aplicación de las dos teorías tratadas, podemos afirmar que se ha obtenido un sistema ferroeléctrico PMN-PT no estequiométrico relajador con transiciones de fase difusa, donde se manifiesta que, a medida que se incrementa el contenido de PT, las propiedades relajadoras de estos sistemas se van perdiendo obteniéndose el coeficiente de transición de fase difusa a partir de los resultados de la teoría de Smolenskii-Isupov, así como las energía de activación de cada una de las composiciones a partir de la teoría Superparaeléctrica de Vidrio-espín de L. E. Cross.

### PMN-PT estequiométrico.

Este sistema se preparó con el objetivo de hacer un estudio comparativo con el PMN-PT no estequiométrico y estudiar la influencia del contenido de PT cercano a la frontera de fase morfológica a partir de las teorías más avanzadas de las transiciones de fase difusa, así como sus características relajadoras.

En la Fig. 8 se muestra la dependencia de la permitividad dieléctrica con la temperatura a diferentes composiciones, medidas a 1kHz. En donde se puede observar que el máximo de la permitividad dieléctrica se incrementa con  $x$  hasta  $x \sim 0.3$ . Sin embargo, en la región  $x > 0.35$ , la  $\epsilon'$  decrece con  $x$ . Se conoce que la composición óptima y con mejores propiedades, fue encontrada en la frontera de fase morfológica [12].

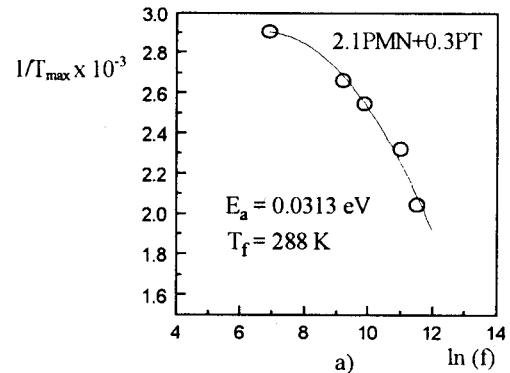


Fig. 6 Inverso de la temperatura correspondiente al máximo de la  $\epsilon$  como función de la frecuencia de medición.

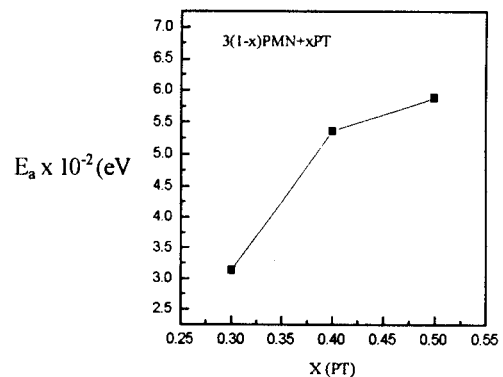


Fig. 7 Se muestra como varía la  $E_a$  del sistema PMN-PT no estequiométrico con el incremento de la composición ( $x$ ) de PT.

El comportamiento térmico de la transición de fase difusa tiene que estar en concordancia con el equilibrio térmico de las fases romboédrica y

tetragonal. Este resultado es análogo a lo reportado por Choi et al [12].

En las Figs 9 y 10 se muestra la dependencia de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura a diferentes frecuencias del sistema (1-x) PMN-xPT, para las composiciones  $x = 0.1$ , 0.3 y 0.4.

De [12] podemos notar que las composiciones  $x = 0.1$  y  $x = 0.3$  se encuentran en la zona donde estos materiales deben poseer un comportamiento ferroeléctrico relajador. La Fig. 9 da validez a este resultado ya que se observa claramente el comportamiento de ferroeléctrico relajador. La característica de una transición de fase ferroeléctrica no relajadora se puede ver en la Fig. 10, donde no se encontró una dispersión significativa de la permitividad dieléctrica con la frecuencia, debido a que en esta cerámica el contenido de PT corresponde a  $x = 0.4$  encontrándose por encima de la zona morfotrópica, donde se evidencia este tipo de transición de fase.

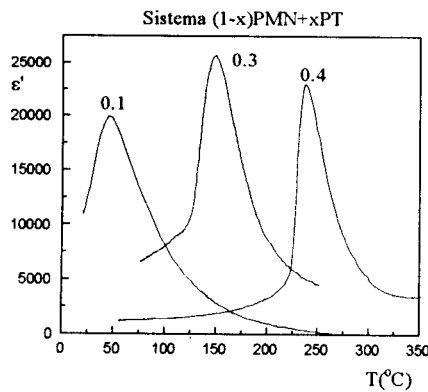


Fig. 8 Curva  $\epsilon'$  vs  $T$  de diferentes composiciones medida a 1 kHz.

En la Fig. 11 se muestran las curvas de permitividad y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y la frecuencia para la composición  $x = 0.4$ , observándose la no coincidencia de las temperaturas correspondientes a los máximos de  $\epsilon'$  y  $\tan \delta$ .

En el caso de la Fig. 11 se observa, para la composición  $x = 0.4$ , una transición de fase difusa por el hecho de la no coincidencia de la temperatura correspondiente a los máximos de la permitividad y pérdidas dieléctricas y la ausencia de un carácter relajador, (corrimiento de la temperatura del máximo con la frecuencia).

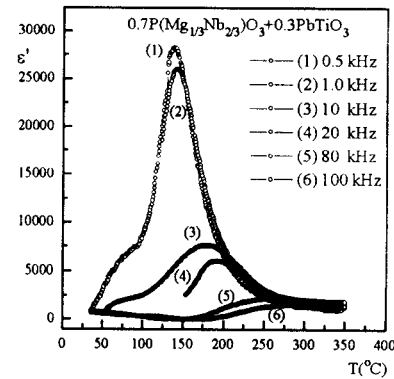
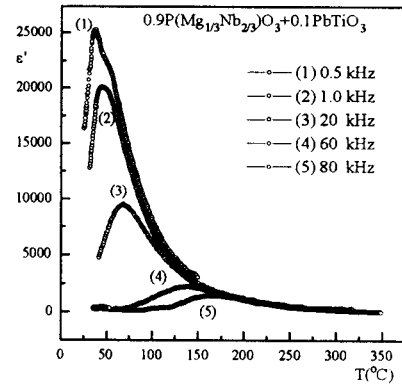


Fig. 9 Curvas de  $\epsilon'$  vs  $T$  a diferentes frecuencias de los sistemas 0.9PMN+0.1PT y 0.7PMN+0.3PT.

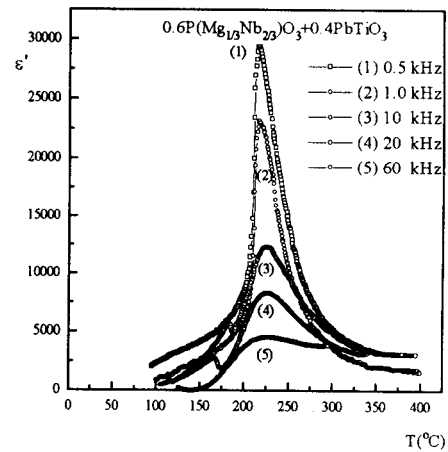


Fig. 10 Curva de  $\epsilon'$  vs  $T$  en función de la frecuencia del sistema 0.6PMN+0.4PT.

Es de señalar que, de acuerdo al diagrama de fases reportado por Shrout, nos encontramos en el límite entre las fases tetragonal y cúbica, lo que nos hace suponer que existe una fase minoritaria cúbica o posiblemente cúbica

deformada que explica el carácter difuso que se observa experimentalmente en esta composición. Por otra parte, un análisis de los valores de la  $\epsilon'_{\max}$  y su correspondiente  $T_{\max}$ , evidencian que estamos en la composición deseada ( $x = 0.4$ ) de acuerdo a lo reportado [12]. Para explicar este resultado novedoso de la Fig. 11 se hace necesario un estudio detallado por DRX de la estructura cristalina para fundamentar nuestras suposiciones.

En la Fig. 12 se muestra la dependencia de  $1/\epsilon' - 1/\epsilon'_{\max}$  vs  $(T-T_c)^2$  para el sistema PMN-PT estequiométrico, donde se observó un buen ajuste con los resultados de la teoría de Smolenskii e Isupov [13]. En la Tabla 2 se reportan los valores del coeficiente de transición de fase difusa, donde se puede observar como, a medida que se incrementa el contenido de PT, la difusividad en estos materiales va disminuyendo. Por otra parte, para la determinación de la energía de activación se procedió igual que el sistema PMN-PT no estequiométrico, utilizando la teoría superparaeléctrica del vidrio-spin donde, a partir de las curvas  $1/T_{\max}$  vs  $\ln(f)$ , se determinó la  $E_a$ , observándose como se incrementa la energía de activación con el contenido de PT (Fig. 13).

En el caso de la cerámica PMN-PT con  $x = 0.4$  no se puede aplicar la relación de Volger-Fulcher, por lo que podemos afirmar que dicha composición no tiene una relajación dieléctrica del tipo al vidrio-espín. Los mecanismos que influyen en las transiciones de fase en este sistema serán objeto de estudio en próximos trabajos.

**Tabla 2** Se reportan los valores del coeficiente de transición de fase difusa determinado por la pendiente de la curva de  $1/\epsilon' - 1/\epsilon'_{\max}$  vs  $(T-T_c)^2$  del sistema PMN-PT estequiométrico.

%PT	$\delta$
10	42.53
30	27.75
40	21.95

#### Conclusiones:

Estos estudios de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura y la frecuencia han revelado que el sistema  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  no estequiométrico manifiesta un comportamiento ferroeléctrico relajador en el

intervalo de composición estudiada, semejante al sistema  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$  estequiométrico.

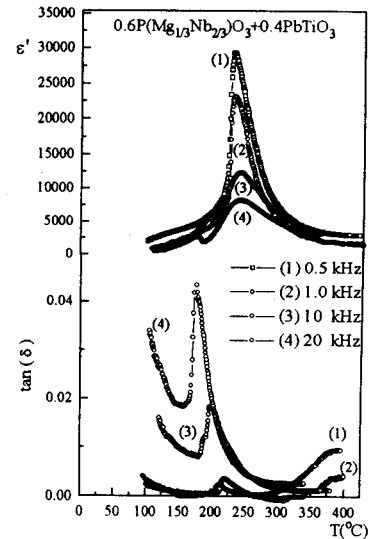


Fig. 11 Dependencia de la permitividad y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y la frecuencia del sistema PMN-PT estequiométrico de la muestra 0.6PMN+0.4PT

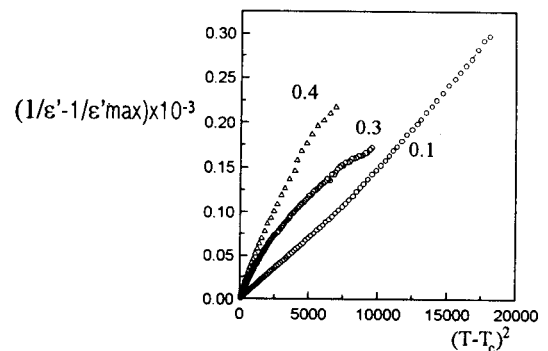


Fig. 12. Dependencia del inverso de la permitividad dieléctrica en  $(T-T_c)^2$ , observándose que no existe un cumplimiento de la Ley de Curie-Weiss.

Según los resultados obtenidos, vemos que el coeficiente de transición de fase difusa disminuye más rápidamente en el sistema estequiométrico, es decir la TFD decrece más rápidamente hacia altos contenidos de PT en el sistema estequiométrico respecto al no estequiométrico. Por otro lado la energía de activación es más grande en el sistema estequiométrico, lo cual implica que la propiedad ferroeléctrica relajadora se va

perdiendo más rápidamente en este sistema que en el no estequiométrico.

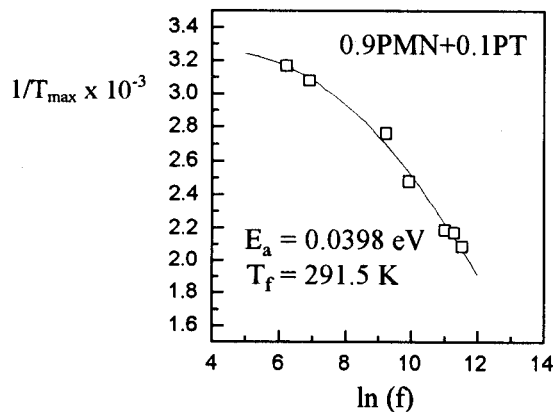


Fig. 13 Inverso de la temperatura correspondiente al máximo de la permitividad dieléctrica como función del logaritmo frecuencia de medición.

#### Agradecimientos:

Este trabajo ha sido parcialmente apoyado por CoNaCyT, proyecto No. 1887P-E9507 y por DGAPA-UNAM, proyecto No. IN108995. Se agradece el apoyo técnico del Ing. Israel Gradilla.

#### Bibliografía.

- [1]. Cross L. E. "Relaxor Ferroelectrics", *Ferroelectrics*, **76**, 241 (1987).
- [2]. Viehland D., Li J. F., Jang S. J. and Cross L. E., "Dipolar - glass model for Lead Magnesium Niobate", *Phys. Rev. B.*, **43**, 8316 (1991).
- [3]. Burns G. and Dacol F. H., *Solid State Communication*, **48**, 853 (1983).
- [4]. Smolenskii, G. A., *J. Phys. Soc. Japan.*, **28**, 26 (1970).
- [5]. Setter N., and L. E. Cross, "The role of B-site cation disorder in diffuse phase transition behavior of perovskite ferroelectrics", *J. Appl. Phys.*, **51**, (8), 4356 (1980).
- [6]. J. Chen, H. M. Chan, and M. P. Harmer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 593 (1989).
- [7]. Randall C. A., and Bhalla A. S., *J. Matter. Sci.*, **29**, 5, (1990).
- [8]. Mathan N., Husson E., Calvarin G., Gavarrí J R., Hewat A. W., and Morell A., *J. Phys.:Condens. Matter*, **3**, 8159 (1991).
- [9]. Fundora A., "Transiciones de Fase en cerámicas basadas en PMN," Tesis de Diploma, La Habana, Abril (1995).
- [10]. Landolt-Börnstein, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Ferroelectric and Related Substances, Subcolume a: Oxides, Springer-Verlag.Heidelberg. New York (1981).
- [11]. ShROUT T. R. and Halliyal A., "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxor for Capacitor", *Ceramic Bolletin*, **66**, 704 (1987).
- [12]. Choi S. W., ShROUT T. R., Jang S. J. and Bhalla A., "Dielectric and Pyroelectric properties in the  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  system", *Ferroelectrics*, **100**, 29 (1989).
- [13]. Kirillov V. V. and Isupov V. A., "Relaxation polarization of  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) a ferroelectric with a diffused phase transition", *Ferroelectrics*, **5**, 3 (1973).