

Constante dieléctrica, expansión térmica y difracción de neutrones en la transición F_{RL} - F_{RH} del $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$

B. NOHEDA, T. IGLESIAS, N. CERECEDA Y J. A. GONZALO

Departamento de Física de Materiales, C-IV. Universidad Autónoma, 28049 Madrid.

J. DE FRUTOS

E.T.S.I. Telecomunicación. Ciudad Universitaria s/n. 28040-Madrid.

D. E. COX Y G. SHIRANE

Department of Physics. Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973-5000, USA

Se han tomado datos de constante dieléctrica y expansión térmica y difractogramas en polvo de neutrones con el fin de caracterizar la transición F_{RL} - F_{RH} del PZT dopado con Nb de composición $Pb_{1-y/2}(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-y}Nb_yO_3$ ($x=0.035$, $y=0.039$). Se obtuvieron datos de neutrones para los primeros cinco picos de difracción en el rango de temperaturas $270 \leq T \leq 350$ K a intervalos de 10 K para hacer un estudio detallado de la transición, la cual tiene lugar para esta composición a $T_{LH} \approx 323$ K. La dependencia con la temperatura de los desplazamientos atómicos del Pb y del Zr/Ti, y la rotación y distorsión del octaedro de oxígenos a través de la transición ha sido calculada. Los resultados son comparados con otros publicados para PZT con $x=0.10$, e indican que (a) el cambio del desplazamiento del Zr/Ti a través de T_{LH} es más pronunciado, y (b) la rotación del octaedro de oxígenos por debajo de T_{LH} se hace más importante para $x=0.035$ que para $x=0.10$. Se ha deducido que el incremento en la variación de la polarización espontánea a través de T_{LH} al aumentar la proporción de Zr, es causado principalmente por el mayor desplazamiento del Zr/Ti(Nb) en la fase romboédrica de baja temperatura.

Palabras Clave: Cerámicas ferroeléctricas, transiciones de fase, difracción de neutrones.

Dielectric constant, thermal expansion and neutron powder diffraction of F_{RL} - F_{RH} transition of $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$

Dielectric constant, thermal expansion and neutron powder diffraction data have been collected in order to characterize the F_{RL} - F_{RH} transition of a Nb-doped PZT sample with the composition $Pb_{1-y/2}(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-y}Nb_yO_3$ ($x=0.035$, $y=0.039$). Neutron data for the first few diffraction peaks were obtained in the temperature range $270 \leq T \leq 350$ K at temperature intervals of 10 K in order to make a detailed study of the F_{RL} - F_{RH} transition, which takes place for this composition at $T_{LH} \approx 323$ K. The temperature dependence of the Pb and Zr/Ti atomic shifts, and the rotation and distortion of the oxygen octahedra through the transition was derived. The results are compared with published data for PZT with $x=0.10$, and indicate that (a) the change in Zr/Ti shift through T_{LH} becomes more pronounced, and (b) the tilt of the oxygen octahedra below T_{LH} becomes more important for $x=0.035$ than for $x=0.10$. It has been pointed out that the increment in the variation of the spontaneous polarization through T_{LH} with higher Zr amounts, is due mainly to the increase of the Zr/Ti(Nb) displacement in the low temperature rhombohedral phase.

Key words: Ferroelectric ceramics, phase transitions, neutron diffraction.

1. INTRODUCCION

Cerámicas ferroeléctricas de $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) con altas concentraciones de Zr muestran interesantes propiedades electromecánicas y piroeléctricas (1) que las hacen importantes en aplicaciones tecnológicas. Estas cerámicas se dopan frecuentemente con pequeñas cantidades de Nb para evitar los efectos del envejecimiento y para aumentar la resistividad y la constante dieléctrica (2,3). Un estudio estructural de muestras cerámicas dopadas con Nb puede, a primera vista, parecer una complicación inútil, pero habría que hacer hincapié en que la incorporación de Nb mejora la homogeneidad y las propiedades mecánicas del material cerámico y aumenta la resistividad eléctrica, facilitando las medidas dieléctricas a través de la transición llevadas a cabo paralelamente al trabajo estructural.

Las características básicas del diagrama de fases del PZT fueron establecidas por Shirane et al. (4-5). Barnett (6) puso de manifiesto algún tiempo después que la región romboédrica del diagrama de fases, con altas concentraciones de Zr, estaba formada, probablemente, por dos fases las cuales pueden ser nombradas como F_{RL} (romboédrica de baja temperatura) y F_{RH} (de alta temperatura). Michel et al. (7), subsecuentemente, hicieron un estudio de rayos-x y de difracción de neutrones en polvo, en el cual establecieron los grupos espaciales de las dos fases romboédricas del PZT como R3c para la fase F_{RL} con $x=0.1$ (que contiene dos fórmulas por celda unidad), y R3m para la fase F_{RH} con $x=0.42$ (que contiene una fórmula por celda unidad). Más tarde Glazer et al. (8) desarrollaron un trabajo estructural más completo en PZT ($x=0.10$) y caracterizaron la fase F_{RL} en términos de la rotación del octaedro

de oxígenos alrededor de la dirección [111] (descrito como aaa en la notación de Glazer (9) y la expansión/contracción de los triángulos de oxígenos O_3 perpendicularmente a dicha dirección.

En el presente trabajo hemos analizado datos de difracción de neutrones en muestras de polvo, a la vez que medidas dieléctricas y datos de expansión térmica en $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ con $x=0.035$, dopada con Nb. El propósito de este trabajo es hacer una caracterización más detallada de los desplazamientos y las posiciones atómicas a través de la transición y compararlas con los datos de Glazer et al.(8), para una muestra con $x=0.10$ sin dopar. Un informe preliminar de estos resultados se ofreció en la reciente conferencia *Electroceramics* celebrada en Aachen (10).

2. EXPERIMENTAL

El material era un cilindro sinterizado de PZT dopado con un 1.5% en peso de Nb_2O_5 de 1 cm. altura y 1 cm. de diámetro, con una composición nominal $Pb_{1-y/2}(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-y}Nb_yO_3$ con $x=0.035$ y $y=0.039$, preparada en el Instituto de Cerámica de Shanghai, de la Academia China de Ciencias. Los óxidos constituyentes fueron mezclados y comprimidos en pastillas y calentados a 1346 °C durante 2 horas. Las series de difracción de neutrones se llevaron a cabo en uno de los difractómetros de triple eje del Brookhaven National Laboratory, NY, con intervalos de 10 K en un rango de temperaturas de 270 a 350 K. Los datos fueron recogidos para los cuatro (F_{RH}) y cinco (F_{RL}) picos de menor ángulo a nueve temperaturas diferentes en esta región, la cual contiene la temperatura de la transición $F_{RL}-F_{RH}$ (T_{LH}). Debido al gran tamaño de la cerámica, y a que no hay razón para esperar orientaciones preferentes para este material cúbico/pseudocúbico, un pequeño número de reflexiones deberían, en principio, ser suficientes para determinar correctamente las variaciones en las posiciones atómicas, teniendo en cuenta que los datos de neutrones están relativamente libres de errores sistemáticos. La energía de los neutrones era de 14.7 meV, correspondiente a una longitud de onda de $\lambda=2.35$ Å. la temperatura de transición $T_{LH} \approx 322$ K fue previamente determinada por medidas de constante dieléctrica y de expansión térmica.

Antes de llevar a cabo las series de neutrones una plancha delgada de 1.2 mm. de espesor fue cortada del cilindro. Las medidas de constante dieléctrica y pérdidas dieléctricas se hicieron en esa plancha delgada por medio de un LCR Hewlett Packard Bridge (Model.4284A.) automático en un amplio intervalo de temperaturas desde 293 a 550 K, datos de expansión térmica ($\Delta l/l$) se recogieron en función de la temperatura por técnicas dilatométricas usuales. La T_{LH} encontrada fue de 323 K, de acuerdo con el valor previamente publicado.

3. RESULTADOS

La Figura 1 muestra gráficos de (a) la constante dieléctrica, (b) la expansión térmica, $\Delta l/l$, y (c) la intensidad de neutrones del pico pseudocúbico (100) como función de la temperatura a través de la transición $F_{RL}-F_{RH}$. Se observa que las temperaturas de transición encontradas en los tres tipos de medidas están en buen acuerdo.

El comportamiento de los desplazamientos atómicos en las fases romboédricas F_{RL} ($\alpha_{RL}=5.85$ Å, $\alpha_{RL}=59^\circ 42'$) y F_{RH} ($\alpha_{RH}=4.07$ Å, $\alpha_{RH}=89^\circ 39'$) para los primeros cuatro picos, (100), (110), (111) y (200), junto con el pico de superestructura (3/2, 1/2, 1/2) en $T < T_{LH}$ (notación pseudocúbica) fue determinado de la siguiente

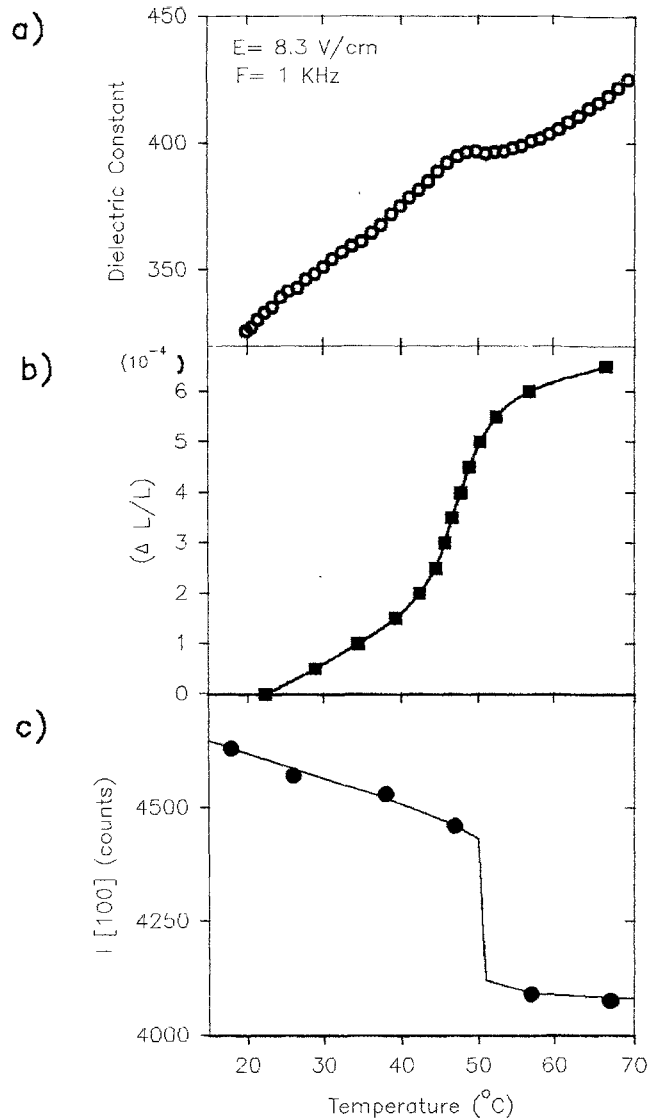


Fig.1 (a) Constante dieléctrica, (b) expansión térmica, y (c) intensidad de difracción de neutrones del pico pseudocúbico (100) como función de la temperatura a través de la transición $F_{RL}-F_{RH}$ para $Pb_{1-y/2}(Zr_{1-x}Ti_x)_{1-y}Nb_yO_3$ ($x=0.035$, $y=0.039$).

manera: Los vectores unitarios de la fase F_{RL} (R3c) $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, de longitudes $a_i = \sqrt{2} a$, donde a es el parámetro de la celda unidad pseudocúbica, y el ángulo romboédrico $\alpha_{RL} \approx 59^\circ 42'$, se usaron siempre. A los octaedros de oxígenos se les permitió rotar como un todo alrededor de la dirección (111) para $T < T_{LH}$, mientras que el ángulo de rotación se hizo cero para $T > T_{LH}$. Los valores publicados por Glazer et al. (8) se tomaron como valores iniciales para el desplazamiento del Pb, s , el del Zr/Ti (Nb), t , La rotación de los O_4 sobre (111), e , y la expansión/contracción de los O_3 en el plano perpendicular a (111), d . La fase F_{RH} contiene tres parámetros desconocidos (s, t, d) y disponemos de cuatro picos a cada temperatura. La fase F_{RL} tiene, por otra parte, cuatro parámetros desconocidos (s, t, e, d) y contamos con un quinto pico adicional, el pico de superestructura (3/2, 1/2, 1/2) que es esencialmente dependiente sólo de e , cuya dependencia con la temperatura puede ser determinada solamente a partir de este pico, que se anula para $T > T_{LH}$. Las posiciones atómicas a cada temperatura se refinaron minimizando el factor $R = \sum |I_{obs} - I_{cal}| / \sum I_{obs}$ via un procedimiento manual iterativo. Se comprobó que el resultado final de R fuese independiente de cambios en los valores iniciales de s, t, d, e , y del

orden de la secuencia utilizada para determinar los parámetros desconocidos.

Se han considerado factores de temperatura isotrópicos y se han asumido constantes en nuestro limitado rango de temperaturas en cada fase, permitiéndosele pequeñas variaciones entre la fase F_{RL} y la F_{RH} . Estos se obtuvieron del conjunto de cuatro y cinco intensidades a $T=350$ K y $T=270$ K, respectivamente, usando ligaduras entre s y t por encima y por debajo de T_{LH} , determinadas a partir de la razón entre polarizaciones espontáneas para $x=0.10$ y $x=0.035$ y tomando como referencia los valores de Glazer et al.⁸.

Las relaciones de ligadura entre s y t se han obtenido a partir de la razón $P_s(x_1)/P(x_2) = (s_1+2t_1)/(s_2+2t_2)$, donde $P_s(x_1)/P(x_2) = [(T_c(x_1)/T_c(x_2))^{1/2}]$, y de considerar $s_1/s_2 = t_1/t_2$. El dipolo de la celda unidad es $\mu(x) = A(2s+4t)$, siendo A una constante.

Las coordenadas de posición romboédricas fraccionales (11) usadas en la fase de grupo espacial $R3c$ (F_{RL}) aparecen descritas en la tabla I.

La Figura 2(a) muestra los desplazamientos fraccionales, s y t , para el Pb y el Zr/Ti (Nb) con respecto a la longitud $c_h \approx \sqrt{12}a$ de la diagonal de cuerpo romboédrica, la Fig.2(b) muestra la rotación $e = (\tan \omega)/4\sqrt{3}$, donde ω es el ángulo de rotación alrededor de $[111]$, y la distorsión de los triángulos O_3 ($2d = \pm \delta(O)/a_r$), para las nueve temperaturas, seis por debajo de T_{LH} y tres por encima de T_{LH} . Estos resultados muestran que los desplazamientos atómicos del Pb y del Zr/Ti (Nb) a lo largo de $[111]$ decrecen alrededor de un 14% y un 57%, respectivamente, por encima de la transición, lo cual implica un cambio sustancial en polarización espontánea, y un alto coeficiente piroeléctrico en la temperatura de transición. El ángulo de rotación del octaedro de oxígenos decrece bastante abruptamente desde 4.8° a cero a esa misma temperatura, como era de esperar.

La Tabla II resume estos resultados y compara los valores de s , t , d y e obtenidos en el presente trabajo con aquellos dados por Glazer et al.(8) para una muestra de PZT con mayor contenido de Ti ($x=0.10$).

4. CONCLUSIONES

Nuestro análisis de la dependencia con la temperatura de las intensidades de unos pocos picos de difracción de neutrones obtenidas con $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ policristalino dopado con Nb a nueve temperaturas diferentes -a través de la transición $F_{RL} \rightarrow F_{RH}$ - indica que los desplazamientos de los iones de Pb y Zr/Ti (Nb) y la rotación y distorsión del octaedro de oxígenos muestran pequeños pero significativos cambios con respecto a aquellos previamente publicados por Glazer et al.(8) para una muestra de PZT con mayor proporción de Ti ($x=0.10$). El desplazamiento del Pb (s) es algo mayor en nuestro caso en ambas fases debido a la mayor longitud de arista del octaedro, como pusieron de manifiesto Megaw et al.(11), dando, sin embargo, un cambio Δs en T_{LH} similar. La rotación del

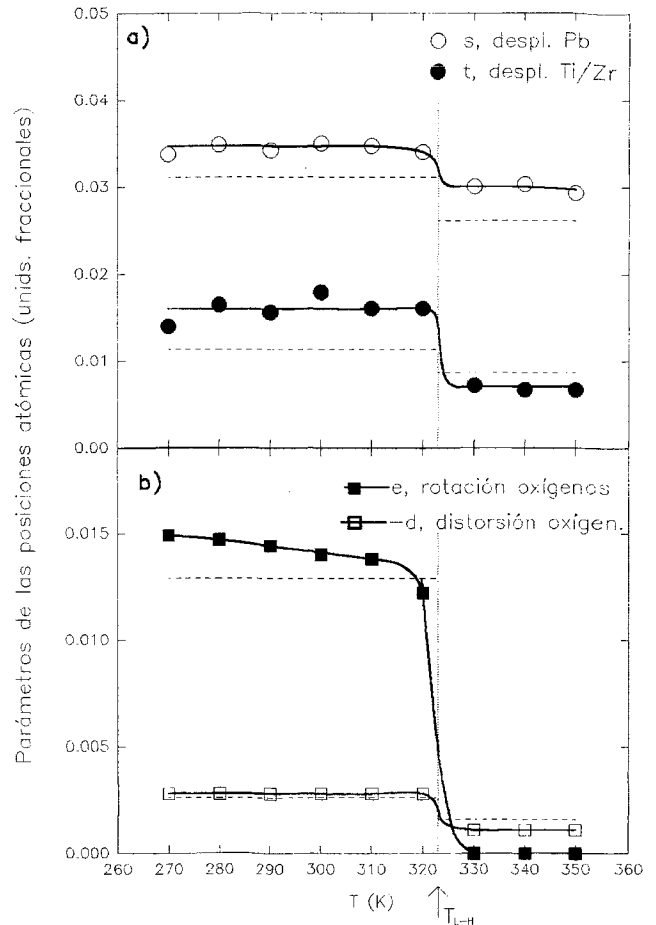


Fig.2 (a) Desplazamientos fraccionales, s y t , para Pb and Zr/Ti (Nb), con respecto a la dirección $[111]$, y (b) rotación del octaedro de oxígenos, $e = \tan \omega / 4\sqrt{3}$, y distorsión, d , como función de la temperatura a través de la transición $F_{RL} \rightarrow F_{RH}$ para $Pb_{1-y/2}(Zr_{1-x}Ti_{x-y/2})Nb_yO_3$ ($x=0.035$, $y=0.039$). Las líneas discontinuas son los datos de Glazer et al.⁸ para PZT, con $x=0.10$, para la cual la transición está a $T_{LH} 353$ K. La línea punteada marca la temperatura de transición.

octaedro de oxígenos (e) y el cambio en las distorsiones de O_3 (d) son apreciablemente mayores en nuestro caso. Pero el desplazamiento del Zr/Ti (Nb) (t) es sustancialmente mayor en la fase F_{RL} lo cual no está de acuerdo con consideraciones estrictas de empaquetamiento previstas para un catión B de mayor radio medio (11).

Una estimación del salto en polarización espontánea a la temperatura de transición ($T_{LH} \approx 323$ K) puede hacerse de la expresión:

$$\Delta P_s = \frac{1}{v_c} \sum_i q_i \Delta \delta x_i = (e\sqrt{6}a/a^3) [2\Delta s + 4\Delta t] = A(2\Delta s + 4\Delta t)$$

donde $A = (e\sqrt{6}/a^2) = 228.7 \mu C/cm^2$ para $a = 4.14 \text{ \AA}$.

TABLA I: COORDENADAS DE POSICIÓN FRACCIONALES EN LA FASE F_{RL}

Pb	s	s	s
Zr / Ti (Nb)	$1/4 + t$	$1/4 + t$	$1/4 + t$
O_1	$-1/2 + 4d$	$-2d - 2e$	$-2d + 2e$
O_2	$-2d + 2e$	$-1/2 + 4d$	$-2d - 2e$
O_3	$-2d - 2e$	$-2d + 2e$	$-1/2 + 4d$

TABLA II: PARAMETROS DE POSICIONES ATOMICAS ENTRE 270 Y 350 K PARA $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ ($x=0.035$) DOPADO CON 1.5% EN PESO DE NbO_5 .

T(K)	F_{RL} (R3c)						F_{RH} (R3m)			Glazer ⁸
	270	280	290	300	310	320	330	340	350	F_{RL} $x=0.1$
s	0.0338	0.0349	0.0342	0.0350	0.0347	0.0340	0.0300	0.0303	0.0293	0.0316
t	0.0140	0.0164	0.0156	0.0179	0.0160	0.0160	0.0072	0.0067	0.0067	0.0114
d	-0.0028	-0.0028	-0.0028	-0.0028	-0.0028	-0.0028	-0.0011	-0.0011	-0.0011	-0.0029
e	0.0149	0.0147	0.0144	0.0140	0.0138	0.0122	—	—	—	0.0137

El factor de fiabilidad estimado, $R = \sum |I_{obs} - I_{cal}| / \sum I_{obs}$ para el ajuste es menor de un

1.1%.

Con $(\Delta s)_{LH} = 0.0047$ y $(\Delta t)_{LH} = 0.0091$ de nuestros datos, obtenemos un salto en polarización:

$$\Delta P_s \approx 10.5 \mu C/cm^2$$

a lo largo de [111] para un cristal monodominio, frente a los $4.7 \mu C/cm^2$ que obtendríamos a partir de los datos de Glazer et al. Esta estimación arroja un cambio en polarización espontánea a través de la transición $F_{RL} - F_{RH}$ dos veces mayor para nuestra composición que para la de $x=0.10$ no dopada, como era de esperar en base al mayor t encontrado a partir de nuestro datos de difracción de neutrones.

Medidas de polarización llevadas a cabo por Bernard et al.(2) permiten hacer una estimación (ver Fig.7) de la relación entre los saltos en polarización para ambas composiciones, siendo ésta $(\Delta P_s)_{0.035} / (\Delta P_s)_{0.1} \approx 2$ de acuerdo con los valores de P_s dados más arriba.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la ayuda económica parcial de IBERDROLA (INDES/94) y la CICyT por medio de la ayuda PB93-1253. El trabajo en Brookhaven fué financiado por el US Dept. of Energy, Division of Materials Sciences, bajo el contrato DE-AC02-76CH00016. ♦

6. BIBLIOGRAFIA

1. M. Bernard, R. Briot, G. Grange. «Étude expérimentale et théorique de la polarisation des PZT durs dopés au niobium». J. Solid State Chem. **31**, 369 (1960).
2. R. Gerson, H. Jaffe. «Electrical conductivity in Lead Titanate Zirconate ceramics». J. Phys. Chem. Solidis, **24**, 979 (1963).
3. R. Gerson. «Variation in ferroelectric characteristics of lead zirconate titanate ceramics due to minor chemical modifications». J. Appl. Phys., **31**, 188 (1960).
4. G. Shirane, K. Suzuki, A. Takeda. «Phase transition in solid solution of $PbZrO_3$ and $PbTiO_3$ (II). X-ray study». J. Phys. Soc. Jpn., **8**, 615 (1952).
5. G. Shirane, A. Takeda. «Phase transition in solid solution of $PbTiO_3$ and $PbZrO_3$ (I)-Small concentrations of $PbTiO_3$ ». J. Phys. Soc. Jpn., **1**, 5 (1952).
6. H. M. Barnett. «Evidence of a new phase boundary in the ferroelectric lead zirconate-lead titanate system». J. Appl. Phys., **33**, 1606 (1962).
7. C. Michel, J.M. Moreau, G.D. Achenbach, R. Gerson, W.J. James. «Atomic structure of two rhombohedral ferroelectric phases in the $Pb(Zr,Ti)_3$ solid solution series». Solid State Comm., **7**, 865 (1969).
8. A. M. Glazer, S.A. Mabud, R. Clarke. «Powder profile refinement of lead zirconate titanate at several temperatures». Acta Cryst. **B34**, 1060 (1978).
9. A. M. Glazer. «The classification of tilted octahedra perovskites». Acta Cryst. **B28**, 3384 (1972).
10. B. Noheda, T. Iglesias, G. Lifante, J. A. Gonzalo, J. de Frutos, H. T. Chen, Y. L. Wang, G. Shirane. «Fr1-Frh transition in Nb-doped $Pb(Zr_{0.965}Ti_{0.035})O_3$ ceramics». Libro de proceedings del Electroceramics IV (Aachen, 1994).
11. H. Megaw, C.N.W. Darlington. «Geometrical and structural relations in the rhombohedral Perovskites». Acta Cryst., **A31**, 161 (1975).