

Anomalía en el espectro de fonones entre $A_1(3TO)$ y $E(3LO) + A_1(3LO)$ del Titanato de Plomo dopado con Lantano inducida por temperatura y presión.

M. R. Joya^{1*}, J. Barba-Ortega¹

Recibido:
Febrero 12 de 2011

Aceptado:
Mayo 28 de 2011

Resumen

Se estudia una anomalía que se observa entre los modos vibracionales ópticos $A_1(3TO)$ y $E(3LO) + A_1(3LO)$ en la cerámica ferroeléctrica, Titanato de Plomo dopado con Lantano (PLT). Este material normalmente presenta una transición de fase estructural por medio de concentración, temperatura y presión hidrostática aplicada. Esta anomalía, aparece en bajas temperaturas con el aumento de la concentración de Lantano (La) y altas presiones hidrostáticas para muestras del PLT. Con el estudio de los efectos de sustitución de cationes, presión y temperatura en el espectro de fonones en las muestras, a través de medidas de micro-Raman, fue posible observar un nuevo pico en el espectro Raman. Este pico, se puede estar generando por la disminución de las distancias interatómicas por efecto de las bajas temperaturas y altas presiones, siendo más evidente con la concentración de La.

Palabras Clave: Anomalía, Fonones, PLT, presión, Raman.

Abstract

In this paper we study an anomaly that is observed between $A_1(3TO)$ and $E(3LO) + A_1(3LO)$ optical vibrational modes in the ferroelectric ceramics, lead Titanate doped with lanthanum (PLT). Typically, this material has a structural phase transition for increasing La-concentration, temperature and hydrostatic pressure applied. This anomaly appears at low temperatures with increasing concentration of lanthanum (La) and high hydrostatic pressure for the PLT samples. By studying the effects of cation substitution, pressure and temperature in the phonon spectrum of different samples through micro-Raman measurements, it was possible to observe a new peak in the Raman spectrum. This peak can be generated by the reduction of interatomic distances the effect of low temperatures and high pressures, being more evident with increasing La-concentration.

Keywords: Anomaly, Phonons, PLT, pressure, Raman.

¹Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física Bogotá-Colombia. mrrinconj@unal.edu.co

Introducción

Es bien conocido que en los óxidos con estructura ABO_3 ($A(Ba,Pb,Sr)$), $B(Ti,Zr)$, como el $PbTiO_3$ (PT) se producen algunos defectos o anomalías cuando son sustituidos los iones A y B de la estructura cristalina, debido a la diferencia de valencia y tamaño, generando cierto grado de desorden composicional en las cerámicas [1,2]. Estos materiales también sufren pequeños cambios en sus dimensiones cuando se exponen a un campo eléctrico externo, o cuando son sometidos a altas presiones y/o variación de temperaturas. El $PbTiO_3$ presenta buenas propiedades electro-ópticas y es utilizado en aplicaciones como sensores, transductores de alta frecuencia entre otros [3].

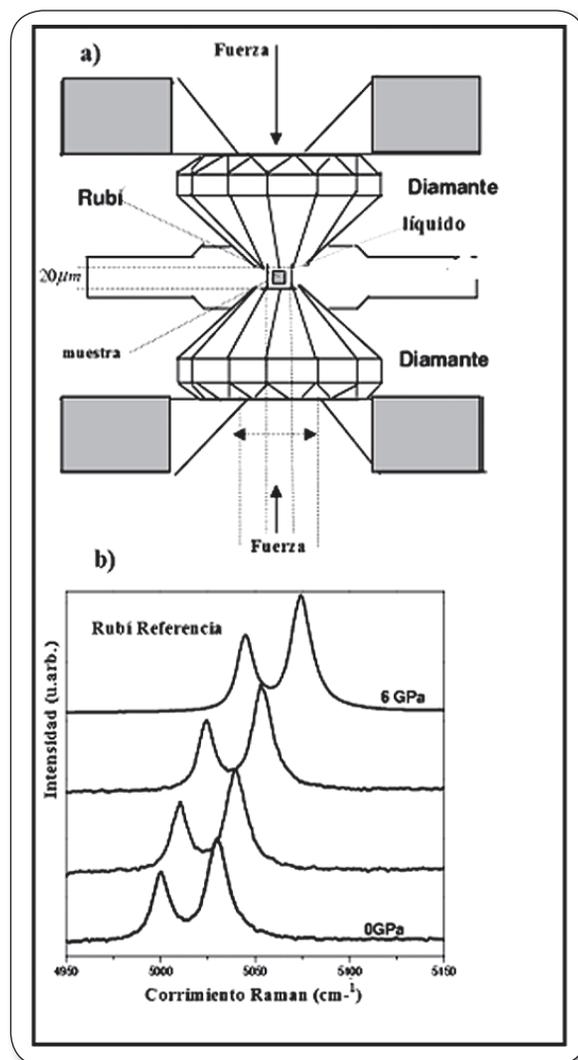
Estudios previos han mostrado que el PLT ($Pb_{1-x}La_xTiO_3$) tiene comportamiento *relaxor*, para $x > 25$ y sufre una transición de fase tetragonal - cúbica para $x > 30\%$ [2,3]. Se considera que el PLT se comporta como ferroeléctrico normal para $0 < x < 25\%$. En este trabajo estudiamos el ferroeléctrico PLT normal (0 - 20% de La). Para temperaturas menores que la de Curie (T_c), el PT presenta una estructura tetragonal, cuya fase pertenece al grupo espacial C_{4v}^1 con 12 modos normales Raman activos, no en tanto por encima de T_c su estructura es cúbica perteneciendo al grupo espacial O_h^1 sin ningún modo Raman activo [4,5]. Este material también presenta transición de fase estructural (tetragonal-cúbica) con la aplicación de presión en ~ 12 GPa y con la sustitución de Pb por La en $\sim 30\%$.

El presente trabajo tiene como objetivo observar las modificaciones (o alteraciones) en el espectro de fonones del PLT entre A1(3TO) y E(3LO)+A1(3LO) al someter el material a variaciones de presión o temperatura; este efecto no ha sido reportado en la literatura ya que la mayoría de las muestras son estudiadas a temperatura ambiente.

Materiales y métodos

Procedimiento experimental

Figura 1. a) Esquema de una celda de diamante para altas presiones hidrostáticas, b) Variación en el espectro del rubí causado por un aumento en la presión interior de la celda de diamante [2].

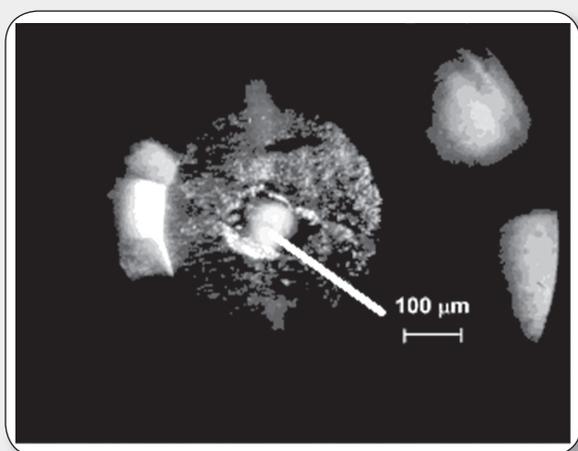


Las muestras fueron preparadas por sinterización de mezcla de óxidos de alta pureza (reacción de estado sólido) y sinterizadas por 3 horas a temperatura de 1200°C [2]. Estas muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos x para observar la evolución gradual de la simetría tetragonal a cúbica, de tal forma, que se mantuviera la fase tetragonal a temperatura ambiente para las concentraciones de Lantano usadas en este estudio ($\leq 20\%$

Anomalía en el espectro de fonones entre A1(3TO) y E(3LO)+A1(3LO) del Titanato de Plomo dopado con Lantano inducida por temperatura y presión

La) [2]. Como fuente de radiación se usó un láser INNOVA70C con una longitud de onda de 514,5 nm. Para el sistema dispersivo fue utilizado un espectrómetro Jobin-Yvon-T6400 y como sistema de detección una cámara CCD (*Charge Coupled Device*). Como parte de los accesorios para bajas temperaturas se usó un criostato especial para micro-Raman que abarca (o alcanza) temperaturas entre 8-320K y un micro horno con ventana de cuarzo que alcanza temperaturas del orden de 1500°C.

Figura 2. Vista interior de la celda de diamantes en operación, con una lámina metálica (*gasket*) de 100 μm de diámetro del hueco en el cual se encuentran las muestras en estudio.



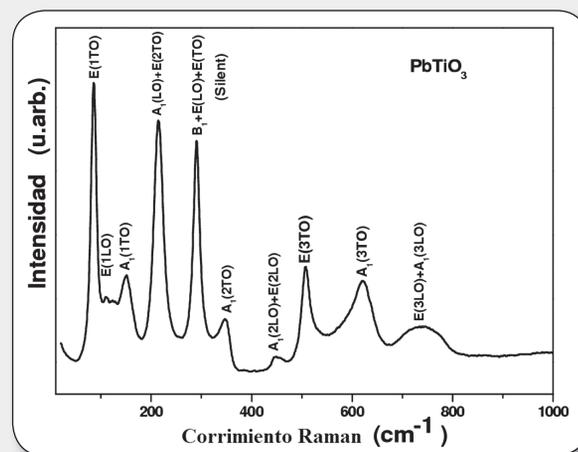
Para altas presiones se usó una celda de diamante (*Diamond Anvil Cell*). La figura 1 a), muestra un diagrama de la celda de diamante que posee un par de diamantes cónicos opuestos. Una lámina metálica perforada (*gasket*) es colocada entre ambos diamantes como se observa en la figura 2 (lámina utilizada en este estudio). La muestra de material pulverizado, se cargó en el orificio entre la lámina metálica y el diamante, añadiendo una mezcla de metanol-etanol y una partícula de rubí encargada de censar la presión ejercida en el material una vez iniciado el experimento, como se observa en la figura 1 b). La variación de la línea del rubí es utilizada para el cálculo de la presión dentro de la celda, esa presión obedece la relación empírica (1) [6,7].

$$P(GPa) = 380.8 \left[\left(\frac{R_0}{R} \right)^5 - 1 \right] \quad (1)$$

Resultados y discusión

En la figura 3 se presenta el espectro Raman del PT puro a temperatura ambiente, espectro que será utilizado como referencia en este estudio; con base en estudios previos, en este figura fueron asignados todos los modos Raman[5].

Figura 3. Modos vibracionales del Titanato de plomo (PT) puro en la fase tetragonal a temperatura ambiente (~300K), sinterizados a 1200°C.

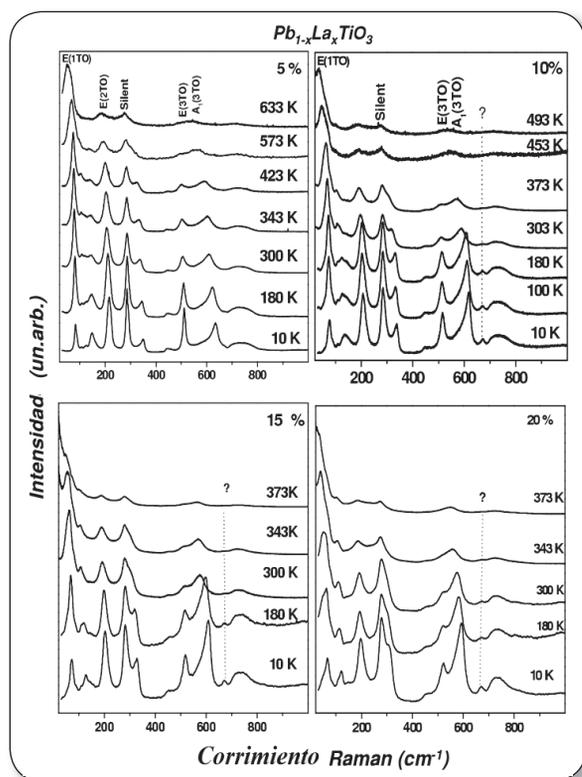


En la figura 4 se observan los espectros correspondientes a las muestras con concentraciones de La de 5%, 10%, 15% y 20%, realizados a diferentes temperaturas. Como se observa, los modos vibracionales son menos definidos a medida que aumentan tanto la concentración como la temperatura, esto se refleja en el ancho y corrimiento de los modos vibracionales para bajas frecuencias. Para valores bajos de temperatura se observó una anomalía para concentraciones de La mayores que 5% de La, no siendo observada para concentraciones menores [1]. En torno de 670 cm⁻¹ surgió un nuevo pico que desaparece para temperaturas mayores que la temperatura ambiente. Este pico que puede

Anomalía en el espectro de fonones entre A1(3TO) y E(3LO)+A1(3LO) del Titanato de Plomo dopado con Lantano inducida por temperatura y presión

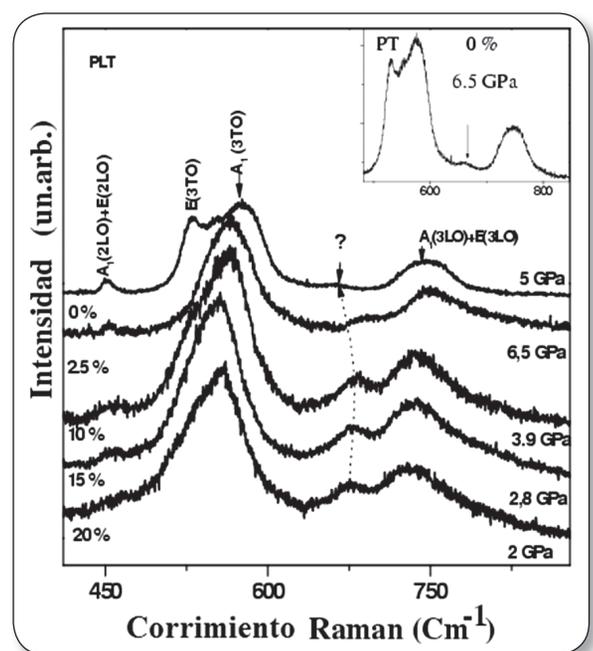
estar relacionado con: i) un fonón de segundo orden, activado por defectos generados por la variación de las distancias interatómicas cuando el lantano es incorporado [2], ii) otra posibilidad puede ser una mezcla de fases observada solamente a bajas temperaturas y el PLT. La mayoría de los estudios efectuados en el PLT y reportados en literatura son realizados a temperatura ambiente [5,7,8], no siendo reportada en ninguno de ellos la presencia de esta anomalía, que aumenta al aumentar la concentración de La y desaparece a partir de T ambiente.

Figura 4. Comportamiento para los modos vibracionales Raman en diferentes temperaturas para el PLT, 5, 10, 15 y 20% de La.



la presión hidrostática. En este caso la parte curiosa es que, también aparece para bajas concentraciones de La e inclusive para el PT puro (0% La), como se observa en la inserción del grafico de la figura 5, a diferencia de las bajas temperaturas que aparece solamente para altas concentraciones de La. En esta inserción en la figura, es clara el surgimiento del nuevo pico en torno de los de 670 cm^{-1} en $\sim 6.5 GPa$ (0% La). Al aumentar la concentración es necesaria menos presión para observar la anomalía. Esto nos lleva a pensar, que posiblemente este nuevo pico esté relacionado a fonones de segundo orden surgidos por defectos de la disminución de las distancias interatómicas, ya sea por; altas presiones o bajas temperaturas aplicadas en las muestras.

Figura 5. Espectro de fonones con presión hidrostática para el PLT a temperatura ambiente, en la región de la anomalía para bajas temperaturas. En la inserción una ampliación para el PT puro.



En la figura 5 se observa el espectro de fonones del PLT, obtenido a temperatura ambiente aplicando alta presión hidrostática. En esta figura se presenta solo la parte del espectro donde aparece la anomalía con la temperatura.

Dicha anomalía también aparece a temperatura ambiente y con el aumento de

Conclusiones

Por medio de la concentración de La al PT y aplicación de bajas temperaturas y/o aplicando altas presiones hidrostáticas, fue posible observar el surgimiento de un nuevo pico en

el espectro de fonones para dicho material. El surgimiento de este nuevo pico, lo atribuimos posiblemente a un fonón de segundo orden ya que, al disminuir la temperatura o aumentar la presión disminuye la distancia interatómica. Esto nos indica que las altas presiones y las bajas temperaturas son herramientas que nos permiten un estudio más detallado del comportamiento de los diferentes materiales.

Agradecimientos

Al profesor Paulo Sergio Pizani de la universidad Federal de Sao Carlos, Sao Paulo, Brasil por su laboratorio.

Referencias

Bibliográficas

- [1] M. R. Joya, P. S. Pizani, Appl. Phys. Lett., 97, 031903 (2010).
- [2] Tesis de Doctorado; M.R. Joya, "Efeitos anarmônicos e transições de fase em $Pb_{1-x}La_xTiO_3$: estudo por espalhamento Raman dos efeitos de substituição catiônica, temperatura e pressão hidrostática", UFSCAR, (2008).
- [3] HU,Y.M. et al. , Appl. Phys. Lett. 88, 2203436,(2006).
- [4] GARCÍA, A.; VANDERBILT, D, Phys. Rev. B. 54, 3817-3824, (1996).
- [5] Tesis de Doctorado, FREIRE, J. de D, "Estudos da dinamica de redes de cristais com a estrutura do $PbTiO_3$, UNICAMP, (1980).
- [6] DECKER, D. L., J. Appl. Phys.,42, 3239, (1971).
- [7] WU, Z. G.; COHEN, Phys. Rev. Lett. 95, 037601, (2005).
- [8] AHART, M. et al. Nature Letters, 451, 545-548,(2008).