

00362
2ej.
}

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Ciencias

"COMPORTAMIENTO DE CURIE-WEISS EN TITANATO DE
BARIO POLICRISTALINO POR METODOS AC"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS
(FISICA)**

P R E S E N T A

RAMON FLORES RAMIREZ

México, D. F., Junio de 1989

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Introducción.

La miniaturización, que es la tendencia general en la electrónica desde hace varias décadas, ha sido el resultado de un aumento significativo en el orden de magnitud de las propiedades físicas de los materiales utilizados; así, en el caso de elementos capacitivos, los materiales ferroeléctricos presentan perspectivas muy prometedoras. La familia de los titanatos y en particular el titanato de bario (BaTiO_3) tiene propiedades muy interesantes tanto desde el punto de vista de sus aplicaciones tecnológicas, como de la investigación básica; debido a esto, el BaTiO_3 es uno de los ferroeléctricos más estudiados.

El comportamiento de la constante dieléctrica del BaTiO_3 en la fase paraeléctrica, lo describe la ley de Curie-Weiss. Este comportamiento ha sido estudiado por varios métodos (1,2), cubriendo diferentes intervalos de temperatura, pero aún así, existe un problema con dicho comportamiento. El problema consiste en que; cuando se hace una determinación "normal" de la constante dieléctrica en BaTiO_3 policristalino a partir de mediciones de capacidad a una frecuencia (de excitación) fija, generalmente 1kHz, introducen una serie de factores que hacen que la ley de Curie-Weiss no se cumpla. Precisamente los objetivos de este trabajo son, plantear y resolver este problema haciendo uso de la técnica de mediciones AC, en la que se utiliza la representación de la impedancia en el plano complejo. Al presente, este punto representa un problema de frontera en el campo de la ferroelectricidad, ya que en la revisión bibliográfica realizada se han encontrado, únicamente publicaciones concernientes al comportamiento de la constante dieléctrica del titanato de bario policristalino, en el intervalo de radio frecuencia y a frecuencia fija(3). Para algunas aplicaciones donde la frecuencia es fija o sus variaciones son pequeñas y en torno a ella, esto es suficiente para caracterizar el material; sin embargo, las variaciones de

frecuencia pueden conducir a cambios considerables (4) en las propiedades eléctricas, lo cual no está completamente explicado.

Las mediciones AC pueden proveer una imagen mas completa del fenómeno de polarización involucrado. En condiciones favorables de frecuencia, temperatura e intervalos de impedancia, las mediciones AC conducen a tres semicírculos en la representación del plano complejo de impedancias, que pueden ser atribuidos (4,5) al grano, frontera de grano y electrodos, a partir de la impedancia real mas baja a la mas alta respectivamente. En esta forma, las propiedades eléctricas del grano se pueden separar de las otras fuentes de impedancia; las debidas a la frontera de grano y a los electrodos en el caso mas simple, donde la resistencia electrónica está en paralelo con la capacitancia de la muestra. La capacitancia C del grano, puede ser deducida del punto máximo del semicírculo correspondiente, donde se cumple la condición $\omega RC = 1$, siendo ω la frecuencia angular y R la resistencia del grano.

Este estudio consta de cinco capítulos con el siguiente contenido. El capítulo uno se inicia con una breve reseña histórica sobre el descubrimiento de la ferroelectricidad, se plantea el concepto físico del fenómeno ferroeléctrico y con él, se describe el ciclo de histéresis ferroeléctrica. Se desarrolla un modelo derivado a partir del comportamiento físico de los materiales ferroeléctricos, para predecir la polarización espontánea y finalmente, se concluye formulando otro modelo que empleando los resultados del modelo anterior, establece la ley de Curie-Weiss para materiales ferroeléctricos.

En el capítulo dos, se formula el concepto de la técnica de mediciones AC, se explica el modelo teórico en el que se basa dicha técnica y se da un razonamiento, para mostrar el por qué se debe calcular la capacidad del grano, precisamente en el punto máximo del semicírculo que representa las propiedades eléctricas del grano.

En el capítulo tres, se da a conocer el desarrollo del experimento desde la preparación de muestras hasta la adquisición de datos, mencionando a su vez el instrumental involucrado en las mediciones.

El capítulo cuatro, llamado de resultados y discusión, constituye la parte fundamental de este trabajo porque se desarrollan y se logran los objetivos que motivaron este estudio.

Finalmente, el capítulo cinco está formado por las conclusiones que nacieron a raíz del planteamiento y realización de los objetivos del trabajo.

Los resultados de este trabajo han sido aceptados para su publicación en la revista "Ferroelectrics".

FERROELECTRICS

Editor, G. W. Taylor
Princeton Resources
P. O. Box 211
Princeton
New Jersey 08540
USA

April 9, 1989

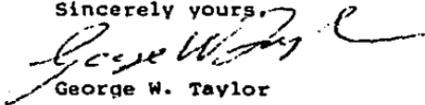
Dr. R. Valenzuela
Instituto de Investigaciones
en Materiales
National University of Mexico
Apartado Postal 70-360
Mexico DF 04150
MEXICO

Dear Dr. Valenzuela:

Thank you for the revised version of your manuscript 88P83 which I received on February 25, 1989. Your manuscript has now been approved for publication in FERROELECTRICS. You should receive page proofs from the Printer in about 10 weeks. I am sure that your paper will be of much interest to the international readership of the journal FERROELECTRICS.

Kind regards.

Sincerely yours,


George W. Taylor

GWT/cb

I N D I C E

	Página
Introducción	
Capítulo I	
I.1. Bosquejo histórico de la ferroelectricidad	1
I.2. La Ferroelectricidad	2
I.3. La Polarización Espontánea	4
I.4. La Ley de Curie-Weiss	12
Capítulo II	
II.1. La Técnica AC	17
II.2. El Modelo	17
II.3. Curvas de dispersión	22
II.4. Cálculo de la Capacidad	25
Capítulo III	
Técnica Experimental	31
Capítulo IV	
Resultados y Discusión	36
Capítulo V	
Conclusiones	49
Referencias	51

CAPITULO I

I.1. Bosquejo histórico de la ferroelectricidad.

Alrededor de 1655 Elie Seignette (6) en la ciudad de Rochelle Francia, sintetizó el primer material que posteriormente sería clasificado como ferroeléctrico; este material de estructura cristalina, sin color y transparente, conocido como sal de Rochelle, químicamente es un tartrato de potasio de sodio con cuatro moles de agua ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

En el año 1880, los hermanos Pierre y Jacques Curie (6) experimentando con cuarzo, turmalina, sal de Rochelle y otros cristales, descubrieron el fenómeno piezoeléctrico. Esencialmente consiste en la polarización de un cristal mediante la aplicación de una presión mecánica externa e inversamente, aplicando un campo eléctrico externo al cristal, le producirá una deformación. La investigación de este efecto no fue continuada sino hasta la primera guerra mundial, cuando a principios de 1916 hubo intentos por construir dispositivos piezoeléctricos (transductores electromecánicos) para producir señales bajo el agua y detección submarina y así, localizar armamentos grandes por sincronización de la llegada de vibraciones terrestres a varias estaciones.

Por último, aproximadamente en 1921 J. Valasek (6), descubrió y reconoció por vez primera la ferroelectricidad tal como se entiende hoy en día en la sal de Rochelle, midiendo los ciclos de histéresis que resultan al polarizar el material mediante un campo eléctrico alterno. Así mismo, fue el primero en llamar temperaturas de Curie, a las temperaturas límite para las cuales el material pasa de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica.

Con los trabajos de Valasek, se encontró la contraparte de

algunas de las características de la ley de Curie-Weiss del ferromagnetismo en la sal de Rochelle y por ende, mucha de la terminología usada en el campo de la ferroelectricidad, fue tomada por analogía con el caso del ferromagnetismo. Sin embargo, la semejanza no es tan grande en todos los aspectos, dado que el ferromagnetismo se debe a la interacción de dipolos magnéticos distintos, identificados con átomos individuales, mientras que la polaridad de los ferroeléctricos reside en la estructura del cristal como un todo.

A partir del año 1950 se han descubierto muchos cristales ferroeléctricos, tales como: niobato de litio (LiNbO_3), tantalato de litio (LiTaO_3), niobato de potasio (KNbO_3), dinitrito de sodio de plata (AgNaCNO_3), etc.

A continuación se muestra la Tabla I con algunos de los ferroeléctricos más conocidos e importantes, con su temperatura de Curie y su polarización P_s .

I.2. La Ferroelectricidad.

En la actualidad se reconoce como ferroelectricidad al hecho de que un cristal manifieste un momento dipolar eléctrico espontáneo, por esto un material ferroeléctrico es un sólido cristalino cuyo vector de polarización eléctrica tiene dos o más estados de orientación en ausencia de un campo eléctrico externo y puede ser cambiado de uno a otro de estos estados por un campo eléctrico externo. Cualquiera de estos estados de orientación son idénticos en la estructura del cristal y solamente difieren en la orientación del vector de polarización eléctrica a campo eléctrico nulo.

Tabla I. Cristales Ferroeléctricos.

	T _c en °K	P _s en esu/cm ²	a T °K
Tipo KDP			
KH ₂ PO ₄	123	16 000	96
KD ₂ PO ₄	213	13 500	--
RbH ₂ PO ₄	147	16 800	90
RbH ₂ AsO ₄	111	-	--
KH ₂ AsO ₄	96	15 000	80
GeTe	670	-	--
Tipo TGS			
Sulfato de triglicina	322	8 400	293
Selenato de triglicina	295	9 600	273
Perovskitas			
BaTiO ₃	393	78 000	296
SrTiO ₃	0	9 000	4
KNbO ₃	712	90 000	523
PbTiO ₃	763	150 000	300
LiTaO ₃	890	70 000	720
LiNbO ₃	1470	900 000	-

La perfección cristalina, la conductividad eléctrica, la temperatura y la presión, son factores que afectan la reversibilidad de la polarización, de ahí que el carácter ferroeléctrico no puede ser determinado solamente por un estudio cristalográfico. Sin embargo, una posibilidad de cambio ferroeléctrico frecuentemente implica una estructura polar caracterizada solamente por pequeñas distorsiones a partir de una fase no ferroeléctrica de mayor simetría.

La opción de cambiar la orientación del vector de polarización eléctrica mediante la influencia de un campo eléctrico externo, tiene una consecuencia muy importante, ya que se genera el ciclo de histéresis ferroeléctrica, Fig. 1.

Un cristal ferroeléctrico espontáneamente polarizado, minimizará su energía electrostática formando dominios. Los dominios son regiones de área grande comparada con una celda unitaria, donde los dipolos de cada uno están alineados paralelamente entre sí, de tal manera que en ausencia de un campo eléctrico externo, la polarización resultante de todo el cristal es cero.

Cuando se aplica un campo eléctrico a un material ferroeléctrico, los dominios cuyo vector de polarización está en la misma dirección del campo aplicado, crecen a expensas de los dominios antiparalelos y la polarización neta aumenta (segmento OA), Fig. 1. Si se continua aumentando el campo eléctrico, el proceso de polarización se incrementará hasta que todos los dominios queden alineados con el campo eléctrico aplicado y la polarización alcanzará la saturación, quedando el material como un dominio simple. La extrapolación de la parte lineal BC da la polarización espontánea P_s , cuyo valor es el mismo que ya existía dentro de cada uno de los dominios antes de aplicar el campo E . Al invertir el campo hasta un valor de $-E$, se genera la mitad del ciclo, quedando el cristal con una polarización remanente P_r , cuyo valor es el cruce de la curva con el eje P . Para obtener la otra mitad del ciclo de histéresis basta con cambiar de signo al campo y llevarlo de nuevo hasta un valor E . El campo eléctrico que se necesita para que la polarización sea cero, se llama campo coercitivo E_c .

1.3. La Polarización Espontánea.

La polarización espontánea, característica fundamental de los ferroeléctricos, se puede predecir mediante un modelo derivado a

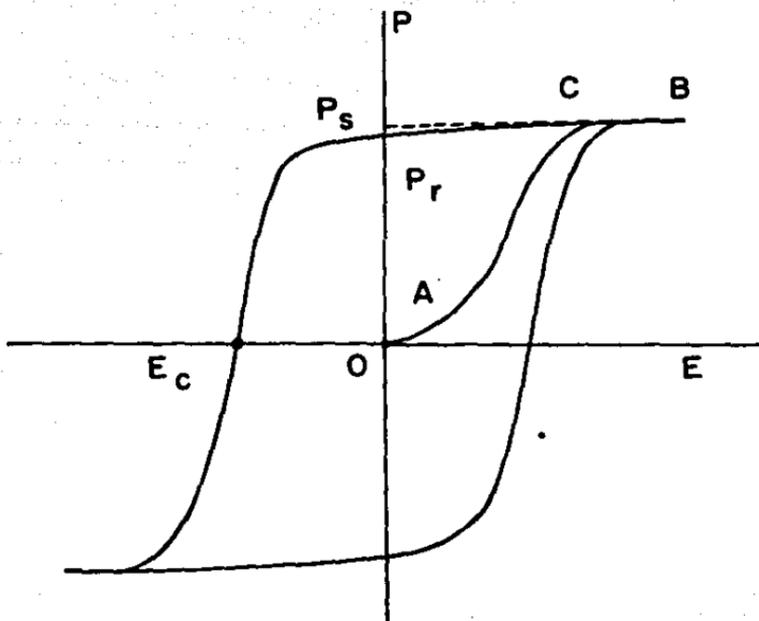


Fig.1 Ciclo de histéresis ferroeléctrica.

partir del comportamiento físico del material dieléctrico.

En un dieléctrico existen dos tipos diferentes de fuerzas de interacción debidas a enlaces químicos; fuerzas de atracción de Van der Waals y de repulsión atómica, ambas son esencialmente de corto alcance, siendo efectivas solamente entre primeros vecinos. Las fuerzas debidas a la interacción entre dipolos electrostáticos comparadas con las anteriores, son de largo alcance; debido a esto, un cálculo preciso de la interacción de un dipolo particular con todos los demás dipolos de la muestra sería muy complicado. Sin embargo, se puede hacer una buena aproximación considerando que mas allá de cierta distancia del dipolo dado, el material puede ser representado por un medio dieléctrico continuo, homogéneo, polarizado que tiene las propiedades eléctricas macroscópicas de la muestra. Este método fue adoptado por H. A. Lorentz (7,8,9) para calcular el campo eléctrico sobre una molécula particular, llamado campo molecular E_m , propuesto por Mosotti en 1850 (7).

El modelo lleva implícitas las siguientes hipótesis:

- a) Las moléculas se polarizan solamente por desplazamiento elástico, ya que se asume que este es un mecanismo por el cual, el momento dipolar es proporcional al campo eléctrico aplicado.
- b) Ausencia de interacciones de corto alcance (no dipolares).
- c) Isotropía de la polarizabilidad de la molécula.
- d) Isotropía del arreglo de las moléculas.

Considérese una molécula colocada al centro de una cavidad esférica en una muestra delgada de un dieléctrico polarizado, Fig. 2. El campo eléctrico en el centro de la cavidad puede expresarse por:

$$E_m = E + E_p + E' \quad (1-1)$$

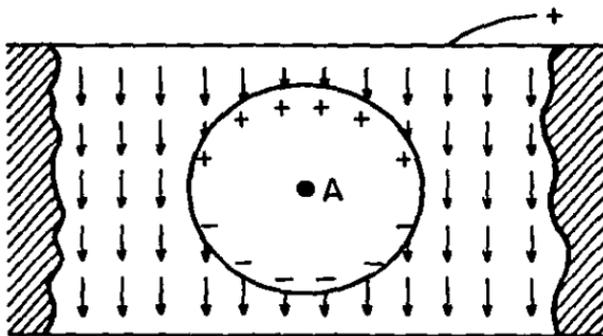


Fig. 2 Modelo para calcular el campo molecular.

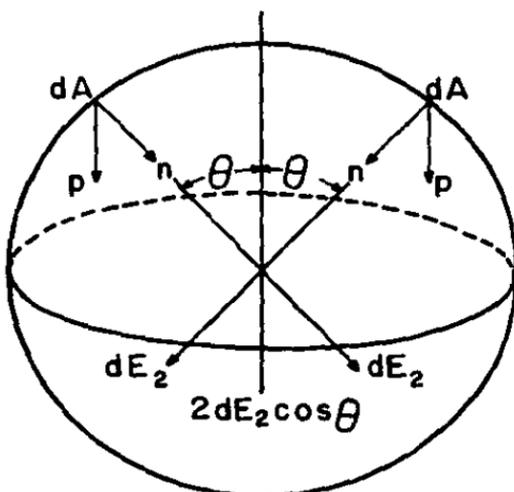


Fig. 3 Geometría para calcular el campo eléctrico debido a la superficie de la cavidad esférica.

donde E se debe a las placas paralelas cargadas; E_0 es el campo en la superficie de la cavidad y E' se debe a todas las moléculas del interior de la cavidad.

Para calcular E_0 , se considera que la densidad de carga polarizada situada sobre la superficie esférica, está determinada por la componente normal del vector de polarización P, como

$$P \cdot n dA = P \cos \theta dA .$$

En la Fig. 3, se observa que cada elemento de superficie dA de la esfera contribuye a E_0 , de acuerdo con la ley de Coulomb, con una intensidad de campo radial:

$$dE_0 = \frac{P \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 r^2} dA . \quad (1-2)$$

Por razones de simetría, las componentes horizontales de campo en el centro de la esfera se cancelan mutuamente, por lo tanto, sólo los componentes verticales $dE_0 \cos \theta$, contribuyen a la intensidad del campo eléctrico, de tal manera que (1-2) queda como:

$$E_0 = \int_0^\pi \frac{P \cos^2 \theta}{4\pi \epsilon_0 r^2} dA . \quad (1-3)$$

pero la diferencial de área es $dA = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$; substituyendo en (1-3), se tiene:

$$E_0 = \int_0^\pi \frac{P \cos^2 \theta 2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{4\pi \epsilon_0 r^2} .$$

integrando sobre θ , resulta:

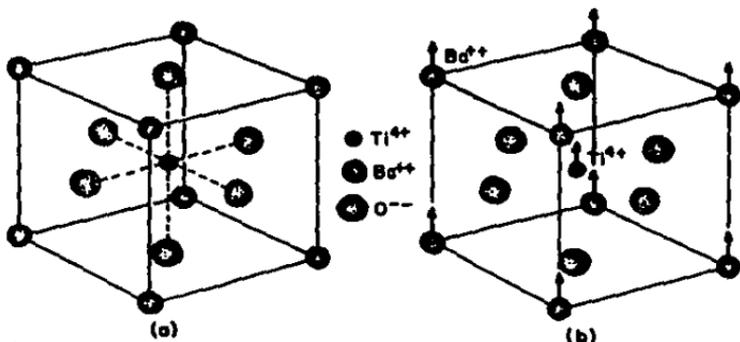
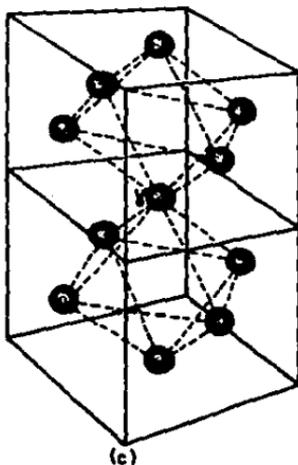


Fig. 4

(a) La estructura perovskita del cristal titanato de bario. La estructura es cúbica con los iones Ba^{2+} en las esquinas del cubo, los iones O^{2-} centrados en las caras, y un ión Ti^{4+} centrado en el cuerpo. (b) Abajo de la temperatura de Curie, la estructura está ligeramente deformada con los iones Ba^{2+} y Ti^{4+} ligeramente desplazados respecto a los iones O^{2-} , por lo que se genera un momento dipolar.



(c) Dos celdas cúbicas de titanato de bario mostrando solamente los iones O^{2-} . Estos iones forman un octaedro interconectado con iones Ti^{4+} al centro. La simetría local alrededor de cada ión oxígeno no es cúbica, de este modo los iones O^{2-} , Ti^{4+} , ó Ba^{2+} no son cúbicos respecto al ión marcado con γ .

$$E_a = \frac{1}{3\epsilon_0} P \quad (1-4)$$

Finalmente se postula, que los efectos individuales del campo eléctrico producidos por las moléculas del interior de la cavidad esférica, sobre la molécula situada al centro de dicha cavidad, se cancelan mutuamente; esto es, $E' = 0$. Esta hipótesis propuesta por primera vez por Mosotti en 1850, es una aproximación razonable cuando las partículas elementales son neutras y sin momento dipolar permanente, o cuando están acomodadas en completo desorden o en un arreglo cúbico o algo similar de alta simetría.

Utilizando el postulado anterior y substituyendo (1-4) en (1-1), resulta:

$$E_m = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P \quad (1-5)$$

pero, $P = \epsilon_0 E(\epsilon - 1)$, entonces:

$$E_m = \frac{E}{3} (\epsilon + 2) \quad (1-6)$$

llamado campo de Mosotti. Por otra parte,

$$P = N \alpha E_m \quad (1-7)$$

donde N es el número de moléculas por unidad de volumen y α es la polarizabilidad, luego para campo eléctrico externo $E = 0$ y combinando (1-5) con (1-7) se obtiene:

$$P = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} P \quad (1-8)$$

que se satisface cuando $P = 0$, ó bien cuando

$$\frac{Na}{3\epsilon_0} = 1 \quad (1-9)$$

Esta ecuación (1-9) es precisamente la condición para que un material dieléctrico manifieste una polarización permanente (o espontánea), en ausencia de un campo externo. Es un resultado muy importante, porque se obtienen de inmediato algunas de las principales propiedades que caracterizan a los ferroeléctricos; así por ejemplo de (1-5) y (1-7) se obtiene:

$$P = \frac{N \alpha E}{1 - \frac{N \alpha}{3\epsilon_0}} \quad (1-10)$$

Recordando que:

$$P = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E \quad \text{y} \quad X = \epsilon - 1,$$

donde ϵ y X son la constante y susceptibilidad dieléctricas respectivamente, resulta:

$$X = \epsilon - 1 = \frac{\frac{N \alpha}{\epsilon_0}}{1 - \frac{N \alpha}{3\epsilon_0}} \quad (1-11)$$

donde aplicando la condición de polarización espontánea, se observa que el lado derecho de (1-11) tiende a infinito conforme

$$\frac{N \alpha}{3\epsilon_0} \rightarrow 1 \quad (1-12)$$

implicando a su vez una ϵ y una X grandes. En particular $X \rightarrow \infty$, y como $X = P/E$, entonces este resultado se interpreta inmediatamente como una polarización finita a campo eléctrico nulo y ésta es precisamente la polarización espontánea del material.

1.4. La Ley de Curie-Weiss.

Los materiales con moléculas que tienen un momento dipolar permanente, se conocen como polares. Para este tipo de moléculas (polares) Debye estableció (7,8,9) un modelo teórico usando la teoría estadística de la orientación, desarrollada por Langevin para dipolos magnéticos, para explicar el hecho de que estos materiales tienen una constante dieléctrica grande (resultado del modelo anterior) y su relación con la temperatura.

La polarizabilidad de una molécula se puede escribir como:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d, \quad (1-13)$$

donde se tienen las polarizabilidades individuales llamadas; electrónica, atómica y de orientación respectivamente, siendo α_d la que se calcula en el modelo propuesto por Debye como sigue:

La energía potencial U de una molécula de momento dipolar permanente p en un campo eléctrico E , es:

$$U = -p \cdot E.$$

Pero la polarización P se calcula como

$$P = Np \langle \cos \theta \rangle, \quad (1-14)$$

donde $\langle \cos \theta \rangle$ es el promedio sobre una distribución en equilibrio térmico.

De acuerdo a la ley de distribución de Boltzmann, la probabilidad relativa de encontrar una molécula en un elemento de ángulo sólido $d\Omega$, es proporcional a $e^{-U/KT}$, donde T es la temperatura absoluta y k es la constante de Boltzmann; entonces,

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int e^{-\beta U} \cos \theta \, d\Omega}{\int e^{-\beta U} \, d\Omega} \quad \text{donde } \beta = \frac{1}{kT}$$

La integración se hace sobre todos los ángulos sólidos, así que

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta \cos \theta e^{-\beta p E \cos \theta} \, d\theta}{\int_0^\pi 2\pi \sin \theta e^{-\beta p E \cos \theta} \, d\theta}$$

Sea $\mu = \cos \theta$ y $x = \frac{pE}{kT}$ entonces

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_{-1}^1 e^{-x\mu} \mu \, d\mu}{\int_{-1}^1 e^{-x\mu} \, d\mu} = \frac{d}{dx} \log \int_{-1}^1 e^{-x\mu} \, d\mu = \frac{d}{dx} \log(e^x - e^{-x}) - \frac{d}{dx} \log x =$$

$$\operatorname{ctnh}(x) - \frac{1}{x}, \quad \text{por tanto:}$$

$$L(x) = \operatorname{ctnh}(x) - \frac{1}{x} \quad (1-15)$$

Esta es la función de Langevin que para valores pequeños de x , es lineal. Este resultado es muy importante, ya que el momento dipolar molecular p de la mayoría de los materiales polares es tal que $x \ll 1$ a temperaturas ordinarias, debido a esto, conviene desarrollar a $L(x)$ en una serie de potencias y considerarla en el límite $x \ll 1$, así resulta,

$$\operatorname{ctnh}(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad \text{de donde}$$

$L(x) \approx \frac{x}{3} = \frac{pE}{3kT}$, que al substituir en (1-14), se obtiene

$$P = \frac{Np^2 E}{3kT} \quad (1-16)$$

Pero la polarizabilidad orientacional por molécula es:

$$\alpha_d = \frac{P}{NE}, \text{ entonces } \alpha_d = \frac{p^2}{3kT} .$$

substituyendo en (1-13) se obtiene,

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_o + \frac{p^2}{3kT} . \quad (1-17)$$

multiplicando por $\frac{N}{3\epsilon_o}$ y considerando la condición (1-9) de polarización espontánea, se obtiene para la temperatura crítica

$$T_c = \frac{Np^2}{9k\epsilon_o} \frac{1}{1 - \frac{N(\alpha_a + \alpha_o)}{3\epsilon_o}} . \quad (1-18)$$

El efecto de la condición (1-9), ahora se manifiesta como una temperatura crítica T_c , misma que puede interpretarse mas fácilmente si se considera que α_a y α_o son pequeñas comparadas con α_d , esto es que

$$(\alpha_a + \alpha_o) \ll \frac{Np^2}{3kT} \text{ de tal manera que,}$$

$$\alpha = \frac{p^2}{3kT} , \quad (1-19)$$

multiplicando por $\frac{N}{3\epsilon_o}$ y aplicando de nuevo la condición de polarización espontánea, resulta

$$T_c = \frac{Np^2}{9\epsilon_0 k} \quad (1-20)$$

Substituyendo (1-19) en (1-11) se tiene

$$X = \frac{\frac{Np^2}{3\epsilon_0 kT}}{1 - \frac{Np^2}{9\epsilon_0 kT}} \quad (1-21)$$

multiplicando el numerador por 3/3 y substituyendo (1-20) se obtiene,

$$X = \frac{\frac{3Np^2}{9\epsilon_0 kT}}{\frac{T-T_c}{T}}, \text{ por tanto:}$$

$$X = \frac{3T_c}{T-T_c} \quad (1-22)$$

Este resultado es muy importante porque tiene la misma forma de la ley de Curie-Weiss para la susceptibilidad magnética, sólo que ahora se trata de la susceptibilidad dieléctrica. (1-22) es la ley de Curie-Weiss para ferroeléctricos y como este resultado es válido sólo para $T > T_c$ se concluye que T_c es precisamente la temperatura de Curie para la cual el material alcanza su máxima ϵ' , pasando de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica. Es conveniente recordar que uno de los objetivos de este trabajo, es estudiar dicha ley a frecuencia variable en titanato de bario. Este material ofrece grandes posibilidades ya que experimentalmente se encuentra que entre los ferroeléctricos cerámicos conocidos presenta una ϵ' de las más grandes.

El titanato de bario fue sintetizado en el Instituto Tecnológico de Massachusetts en 1943, es uno de los ferroeléctricos más estudiados e importantes, tiene tres fases ferroeléctricas con temperaturas de transición cercanas a -70°C , 5°C y 120°C . Pertenecen al grupo de ferroeléctricos consistente de cristales iónicos con estructura cristalina del tipo perovskita. La estructura perovskita es la estructura cristalina más simple que exhibe ferroelectricidad, Fig. 4.

CAPITULO II

II.1. La técnica AC

La técnica de mediciones AC (10), consiste en estudiar las propiedades eléctricas en sólidos monocristalinos o policristalinos, analizando su respuesta a un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable, $E = E_0 \text{ sen } \omega t$. De lo anterior se desprende que la respuesta eléctrica de todo el sistema, deberá revelar contribuciones debidas a procesos de polarización y migración de cargas, tanto en el sólido como en la interfase electrodo/dieléctrico, por tanto el análisis de datos deberá considerar la naturaleza física del proceso en cada una de las partes del sistema.

II.2. El Modelo.

La técnica AC se basa en el siguiente modelo. En general, se sabe que el comportamiento eléctrico de un material de una sola fase cristalina se puede describir matemáticamente por una función compleja (11), tal como la impedancia, Z , o la admitancia, Y . El proceso físico que resulta de aplicar un campo eléctrico al material, se puede representar por un circuito eléctrico equivalente. Bauerle (12) fue el primero en aplicar esta técnica al estudiar electrolitos sólidos.

Las fronteras de grano juegan un papel muy importante en el comportamiento eléctrico de un sólido cristalino, ya que con frecuencia responden de manera distinta que los granos, al aplicar un campo eléctrico. Esto representa una seria dificultad para elaborar modelos eléctricamente equivalentes, sin embargo, si la conductividad del grano es significativamente mayor que la de su frontera, se puede proponer el siguiente modelo (3). Considérese una muestra de material policristalino, Fig. 5 formada por n barras acomodadas compactamente, además, supóngase que el material es dieléctrico y que al aplicar un campo eléctrico en los extremos de una barra individual, Fig. 6a., se produce una corriente de

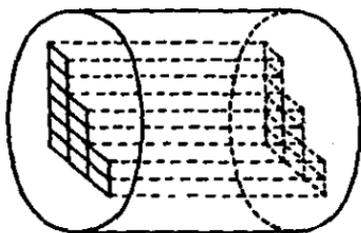


Fig. 5 Modelo de muestra policristalina formada por n barras arregladas compactamente.

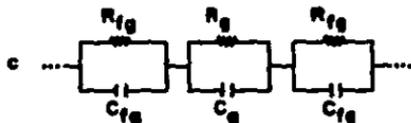


Fig. 6 (a) Uno de las n barras formada por granos cristalinos.
 (b) Barra simplificada después que se ha polarizado.
 (c) Circuito eléctrico equivalente para una barra.

cargas. Como se supuso que la conductividad de los granos es mayor que la de sus fronteras, estas funcionarán como barreras para las cargas. Entonces, el bloqueo mas efectivo al flujo de cargas será el de las fronteras perpendiculares al eje de la barra, por lo tanto, sólo la componente perpendicular al eje de la barra de cada frontera bloqueará parcialmente el paso de cargas entre grano y grano. Con esta simplificación, la barra queda formada por "capas" que representan a los granos, Fig. 6b. Este modelo se conoce como modelo de capas.

Al aplicar un campo eléctrico en los extremos de una barra, se genera una migración de cargas en el interior de cada grano, pero la frontera causará que se acumulen en su vecindad. De esta forma, tanto el grano como su frontera quedan polarizados, Fig. 6b, dando por resultado dos capacitores; uno formado por el grano y otro por su frontera con capacitancias C_g y C_f respectivamente. Además, durante el proceso de polarización, el grano opone una resistencia R_g al transporte de carga, al igual que su frontera que actúa con una resistencia R_f . Observando por separado al grano y su frontera, resulta que cada uno puede representarse eléctricamente por una malla RC en paralelo, esto es, una malla $R_g C_g$ en paralelo para el grano y otra malla $R_f C_f$ en paralelo para su frontera. Finalmente el conjunto grano más frontera están colocados en serie, por lo tanto las mallas $R_g C_g$ y $R_f C_f$ que los representan también están en serie y por ende, el circuito equivalente para toda la barra es como el de la Fig. 6c.

Observando una barra, se encuentra que las impedancias de sus granos y las de sus fronteras, están combinadas en serie, entonces, si Z_g y Z_f representan la suma de las impedancias de los granos y la de sus fronteras respectivamente, la impedancia de una barra, Z_b , se puede escribir como:

$$Z_b = Z_g + Z_f \quad (2-1)$$

Toda la muestra puede representarse por n barras

eléctricamente caracterizadas y unidas en paralelo, Fig. 7a, suponiendo que todas las barras tienen prácticamente la misma impedancia, es decir $Z_{b1} = Z_{b2} = \dots Z_{bn} = Z_b$, entonces la impedancia total de la muestra será:

$$\frac{1}{Z_m} = \frac{1}{Z_{b1}} + \frac{1}{Z_{b2}} + \dots + \frac{1}{Z_{bn}} = n\left(\frac{1}{Z_b}\right) ,$$

de donde,

$$Z_m = \frac{1}{n} Z_b . \quad (2-2)$$

ver Fig. 7b.

Para medir propiedades eléctricas en dieléctricos sólidos, es muy común colocar electrodos metálicos. Supóngase que éste es el caso y que no ocurre ninguna reacción en la interfase electrodo/dieléctrico. Así, para el caso de materiales que conduzcan por iones, sus electrodos se polarizarán idealmente, causando que la transferencia de carga entre electrodos y muestra sea sumamente difícil y que se pueda atribuir una resistencia, R_{ei} , a dicha interfase.

Por otra parte, la interfase electrodo/dieléctrico ya polarizada, se puede modelar por un capacitor C_{ei} , de placas paralelas virtualmente independiente del voltaje, por lo tanto, la impedancia Z_{ei} de la interfase, quedará conectada en serie con la impedancia Z_m de la muestra, de tal manera que la impedancia Z_e del sistema, muestra más electrodos, se puede expresar por

$$Z_e = Z_m + Z_{ei} ,$$

utilizando (2-1) y (2-2) resulta

$$Z_e = \frac{1}{n} Z_{gs} + \frac{1}{n} Z_{fs} + Z_{ei} . \quad (2-3)$$

Para el caso de materiales que conduzcan por electrones sus electrodos no se polarizan idealmente, pero aún así, la interfase

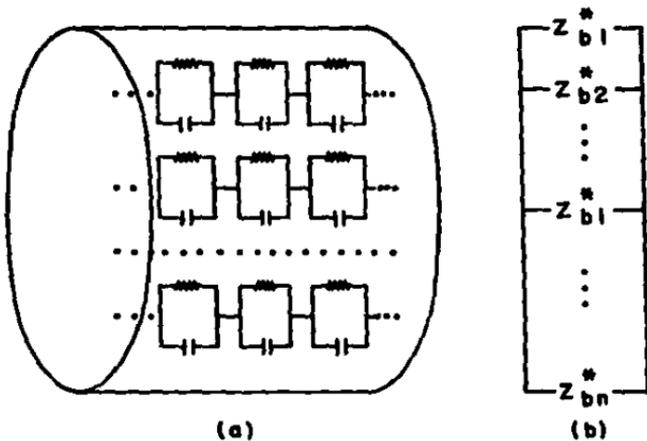


Fig. 7

(a) Muestra formada por n circuitos equivalentes, representativos de las n barras que integran la muestra.
 (b) Si Z_{bi} es la impedancia de la i-ésima barra, entonces las n impedancias están conectadas en paralelo.

electrodo/dieléctrico tiene una impedancia Z_1 y por consiguiente la impedancia del sistema queda descrita por (2-3).

11.3. Curvas de dispersión.

Una combinación de elementos RC en paralelo sujetos a un campo eléctrico alterno, tiene una impedancia Z , tal que

$$Z = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad (2-4)$$

donde $Z_r = \frac{R}{1+(\omega RC)^2}$, $Z_i = \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2}$ y $j = \sqrt{-1}$.

Multiplicando Z por su complejo conjugado, Z^* , y haciendo las operaciones adecuadas, se tiene:

$$Z_i^2 + Z_r^2 - Z_r R = 0$$

sumando en ambos lados de la ecuación $(\frac{R}{2})^2$, resulta

$$Z_i^2 + (Z_r - \frac{1}{2}R)^2 = (\frac{1}{2}R)^2 \quad (2-5)$$

ecuación que define un semicírculo de radio $\frac{1}{2}R$, en el plano complejo Z , Fig. 8a. Esta es una de las llamadas curvas de dispersión, donde cada punto representa la impedancia correspondiente a una frecuencia particular.

En el plano de admitancias la curva de dispersión correspondiente está descrita por

$$Y = \frac{1}{R} + j\omega C$$

que representa una recta, cortando el eje Y_r en R^{-1} , Fig. 8a.

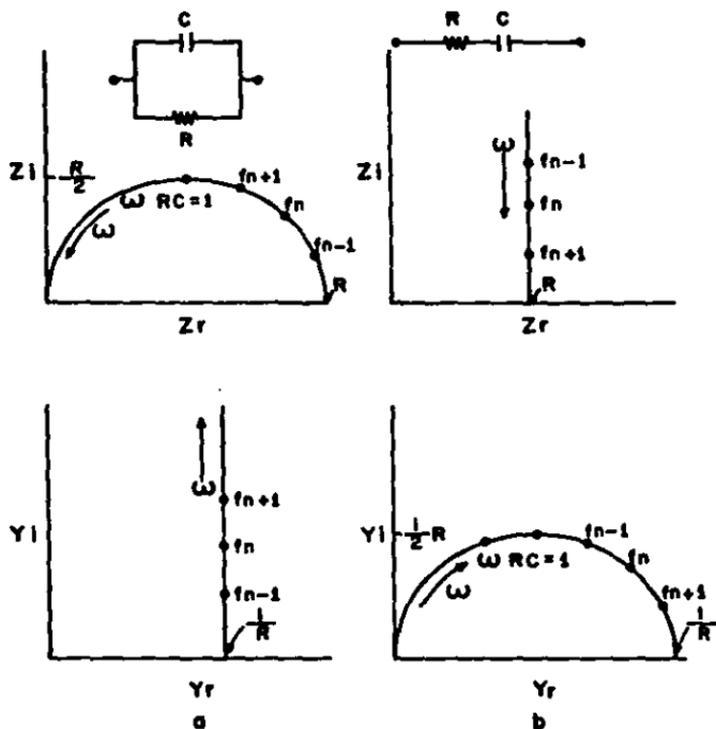


Fig. 8

Curvas de dispersión en los planos complejos de impedancia Z y admitancia Y . (a) Arreglo RC en paralelo. (b) Representa una malla RC en serie.

Por otra parte, la impedancia Z de una combinación RC en serie es

$$Z = R - \frac{j}{\omega C} .$$

que describe una recta que corta el eje Z_r en R , Fig. 8b. En cambio la admitancia correspondiente, se calcula como:

$$Y = \frac{1}{R} \left[\frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right] + \frac{j}{R} \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] .$$

define un semicírculo centrado en $\frac{1}{2R}^{-1}$ sobre el eje Y_r , Fig. 8b.

Para el caso del arreglo electrodo/dieléctrico/electrodo, la impedancia total es

$$Z = \left(\frac{1}{R_g} + j\omega C_g \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_f} + j\omega C_f \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{el}} + j\omega C_{el} \right)^{-1} .$$

donde el tercer término toma en cuenta los dos electrodos del sistema.

La ecuación anterior, se puede reescribir como

$$Z = \left[\frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_f}{1 + (\omega R_f C_f)^2} + \frac{R_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \right] - j \left[\frac{\omega R_g^2 C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega R_f^2 C_f}{1 + (\omega R_f C_f)^2} + \frac{\omega R_{el}^2 C_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \right] .$$

que representa la superposición de tres semicírculos, cuyos radios dependerán básicamente de los valores de las resistencias involucradas. Sin embargo, debido a que los puntos de las gráficas son función de la frecuencia, los valores de las capacitancias pueden volverse significativos dependiendo de los valores de la frecuencia. Esto puede ayudar a identificar los elementos predominantes en una malla RC a diferentes frecuencias. Por

ejemplo, a bajas frecuencias la impedancia de un capacitor es muy elevada, entonces la resistencia será despreciable.

Experimentalmente se pueden obtener los valores de las variables importantes, utilizando un analizador de impedancias, con el que es posible medir simultáneamente impedancia, capacitancia e inductancia, todas en función de la frecuencia, de ahí que cada punto de la curva de dispersión correspondiente, sea a una frecuencia específica.

11.4. Cálculo de la Capacidad.

Para los fines de este trabajo, se requiere calcular la capacitancia del grano C, porque con ella se harán algunas gráficas que ayudarán a interpretar los resultados. Ahora bien, de todos los puntos que forman el semicírculo correspondiente al grano, cuál de ellos debe usarse para dicho cálculo? El grano, tal como se ha venido considerando en este modelo, sólo tiene un valor de capacitancia C, que a una temperatura dada es constante e independiente de la frecuencia, por lo que en principio, se puede tomar cualquier punto que pertenezca al semicírculo, pero obsérvese lo que dice el experimento, Fig. 9 y Tabla II. Resulta que la capacidad C no es constante como se esperaba ya que los puntos comprendidos entre el 55 y el 67, que son los más representativos del semicírculo, tienen diferente valor de C y aún cuando la diferencia entre los valores extremos es pequeña, $\Delta C = 27.9\text{pf}$ equivalente al 11%, el hecho es que no se debe tomar cualquier punto para calcular C, debido a los resultados experimentales. Aquí aparece la necesidad de establecer un criterio confiable para el cálculo de C. La capacidad no es constante en todo el semicírculo debido a la influencia del segundo semicírculo (el semicírculo del lado derecho que se asocia a las propiedades eléctricas de la frontera de grano) Fig. 10, que se manifiesta del lado derecho del primer semicírculo, como un "jalón" hacia arriba, evitando que corte el eje Zr como debiera

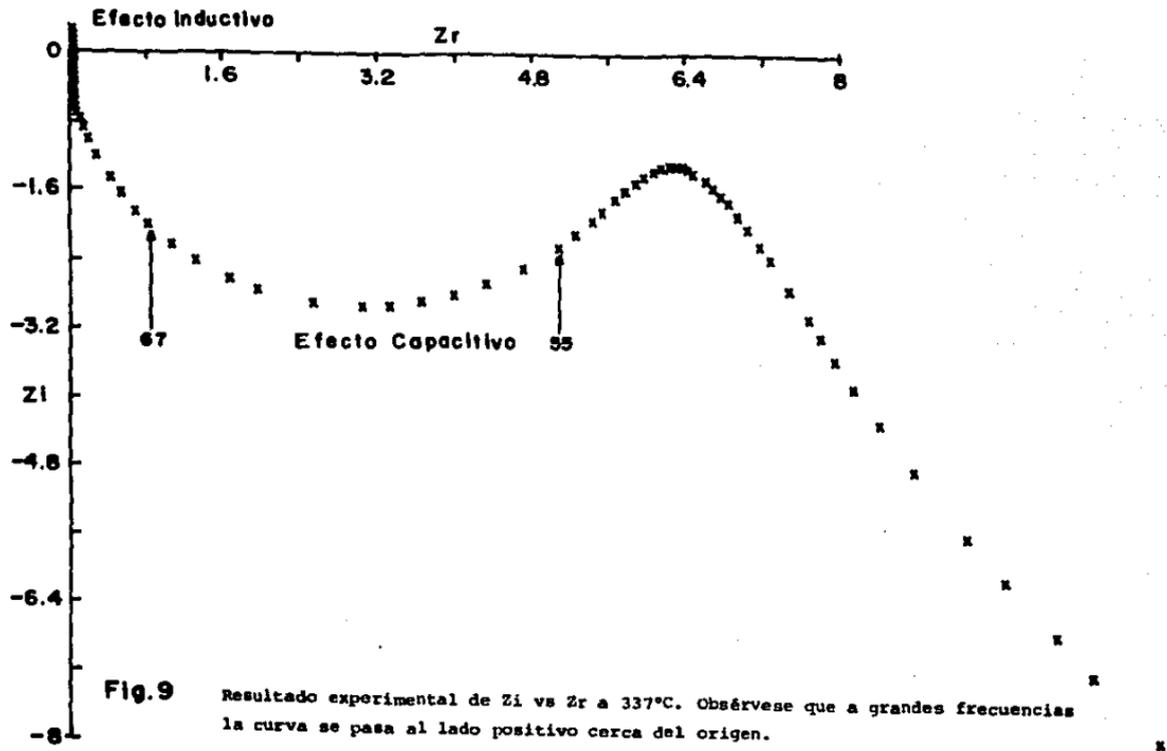
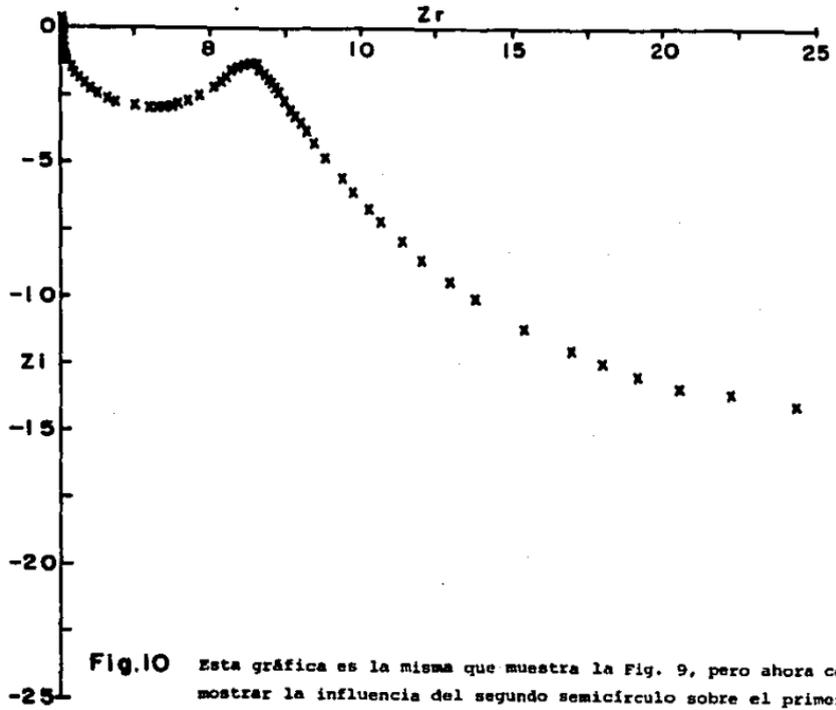


Fig. 9 Resultado experimental de Z_i vs Z_r a 337°C . Obsérvese que a grandes frecuencias la curva se pasa al lado positivo cerca del origen.

T A B L A I I

Resultados Experimentales medidos a 337°C. Obsérvese que la capacidad siempre tiene diferentes valores, además a grandes frecuencias predomina la parte inductiva.

<u>Dato</u>	<u>C(pF)</u>	<u>L(microh)</u>	<u>Zr(kohms)</u>	<u>Zi(kohms)</u>	<u>f(kHz)</u>
55	289.3	-54720	5.0843	-2.2477	40
56	278.8	-36340	4.7162	-2.4961	50
57	272.3	-25840	4.3482	-2.6824	60
58	268	-19294	3.9913	-2.8114	70
59	264.8	-14950	3.6548	-2.8926	80
60	262.4	-11918	3.3404	-2.9356	90
61	260.5	-9724	3.0529	-2.9481	100
62	257.8	-6824	2.5509	-2.9077	120
63	255.3	-4409	1.9661	-2.7543	150
64	254.2	-3448	1.6674	-2.6264	170
65	253	-2503	1.3222	-2.4261	200
66	252.1	-1899.2	1.0675	-2.2351	230
67	251.4	-1382.2	.82339	-2.0066	270
68	251	-1121.2	.68922	-1.8572	300
69	250.7	- 824.9	.52679	-1.6447	350
70	250.6	- 631.7	.4145	-1.4707	400
71	250.9	- 403.8	.2749	-1.2061	500
72	251.6	- 279.6	.19382	-1.017	600
73	259.6	- 199.08	.14434	- .87568	700
74	259.5	- 152.49	.11182	- .7664	800
75	260.2	- 120.19	.089001	- .679	900
76	261.4	- 96.92	.072593	- .6079	1000
77	265.1	- 66.35	.05098	- .5021	1200
78	273.6	- 41.15	.033253	- .38788	1500
79	281	- 31.19	.026213	- .33307	1700
80	295.4	- 21.44	.019351	- .26931	2000
81	314.3	- 15.233	.014966	- .22009	2300
82	349.6	- 9.939	.011318	- .16862	2700
83	386.4	- 7.283	.0095985	- .13726	3000
84	482.8	- 4.283	.0077259	- .09417	3500
85	676.8	- 2.339	.0064897	- .058783	4000
86	15912.	- .06383	.0050159	- .002000	5000
87	- 608.8	1.1555	.0039804	.043569	6000
88	- 276.5	1.87	.0029296	.082248	7000
89	- 171.17	2.312	.00038543	.11623	8000
90	- 116.13	2.693	- .0048869	.15212	9000
91	- 86.13	2.941	- .00025803	.1848	10000
92	- 68.99	3.035	- .0016844	.20979	11000
93	- 56.42	3.118	- .0048005	.23505	12000
94	- 47.31	3.168	- .0090841	.25884	13000



28

Fig.10 Esta gráfica es la misma que muestra la Fig. 9, pero ahora con todos los puntos para mostrar la influencia del segundo semicírculo sobre el primero.

ser y de esta manera el primer semicírculo queda inconcluso. El lado izquierdo del primer semicírculo también es perturbado, pero ahora por la parte inductiva que inevitablemente se arrastra en las mediciones. Aun cuando el arreglo geométrico del sistema sea tal que resulte una inductancia pequeña, precisamente para que no influya apreciablemente en las mediciones de C, a grandes frecuencias empieza a predominar la parte inductiva, ya que mientras $Z_c \propto (1/C\omega)$, $Z_L \propto L\omega$, hecho que se puede observar en la Fig. 9, al encontrar que el semicírculo no corta en el origen al eje Z_r y además se cruza al lado positivo. La Tabla II muestra el cambio de signo en C a grandes frecuencias. Por lo anterior, se puede concluir que el punto menos influenciado es precisamente el punto máximo del semicírculo, por lo que a continuación se procederá a determinar dicho punto y con él, una condición para el cálculo de C.

Para determinar el máximo del semicírculo, basta con recordar que al representar la impedancia mediante una función compleja, su parte imaginaria se asocia con la reactancia (capacitiva en este caso), entonces de la ecuación (2-4) se debe obtener la condición para el punto máximo, derivando su parte imaginaria Z_i , de esta manera, si

$$Z_i = -j \frac{\omega R C}{1 + (\omega R C)^2} .$$

derivando respecto a ω , resulta

$$\frac{dZ_i}{d\omega} = \frac{-R^2 C}{1 + (\omega R C)^2} + \frac{2\omega^2 R^4 C^3}{[1 + (\omega R C)^2]^2} .$$

igualando a cero y haciendo operaciones, se obtiene finalmente la condición deseada

$$\omega R C = 1 \quad . \quad (2-6)$$

Esta ecuación es la condición que cumple el punto máximo del semicírculo, donde R es la resistencia del grano y ω es la frecuencia en dicho punto.

CAPITULO III

Técnica Experimental.

La muestra utilizada fue titanato de bario (BaTiO_3) en polvo (ICN Pharmaceuticals Inc.). Se prensaron pastillas a 3 ton. cm^{-2} , mismas que fueron sinterizadas a 1300°C durante dos horas en aire. Los capacitores adecuados para realizar el estudio se obtuvieron pintando las caras circulares de las pastillas con pintura de oro y pegándoles a su vez con pasta de oro, pequeñas laminillas de oro, Fig. 11. En estas condiciones, las pastillas fueron secadas en una mufla, primero a 200°C y de ahí se elevó la temperatura a 600°C dejándose por una hora. La muestra así preparada se conectó en alambre de platino y junto con un termopar, se insertaron en espagueti cerámico para luego ser instalado en un horno vertical, Fig. 12. El termopar quedó casi tocando la pastilla para que midiera su temperatura.

La medición de propiedades eléctricas se realizó a partir de temperatura ambiente (20°C) hasta 400°C , pero los semicírculos característicos del plano complejo de impedancias, se empiezan a observar a partir de 180°C para este ferroeléctrico. Por este motivo, los resultados que se reportan, obtenidos mediante el método AC, corresponden al intervalo de temperatura $180\text{-}400^\circ\text{C}$. Para las lecturas a bajas temperaturas se esperó a que el horno estabilizara durante 3 horas, no así para altas temperaturas, $200\text{-}400^\circ\text{C}$, ya que una hora fue suficiente para que el sistema alcanzara el equilibrio. A las temperaturas reportadas se les estimó una precisión de $\pm 4^\circ\text{C}$. El voltaje aplicado a la muestra fue de 1V, porque fue el que dió la más baja dispersión.

La instrumentación empleada en el experimento fue: un analizador de impedancias Hewlett-Packard HP 4192A, controlado por una microcomputadora HP-85 con todos sus periféricos y un



Fig. 11 Pastilla de titanato de bario con electrodos de oro (capacitor).

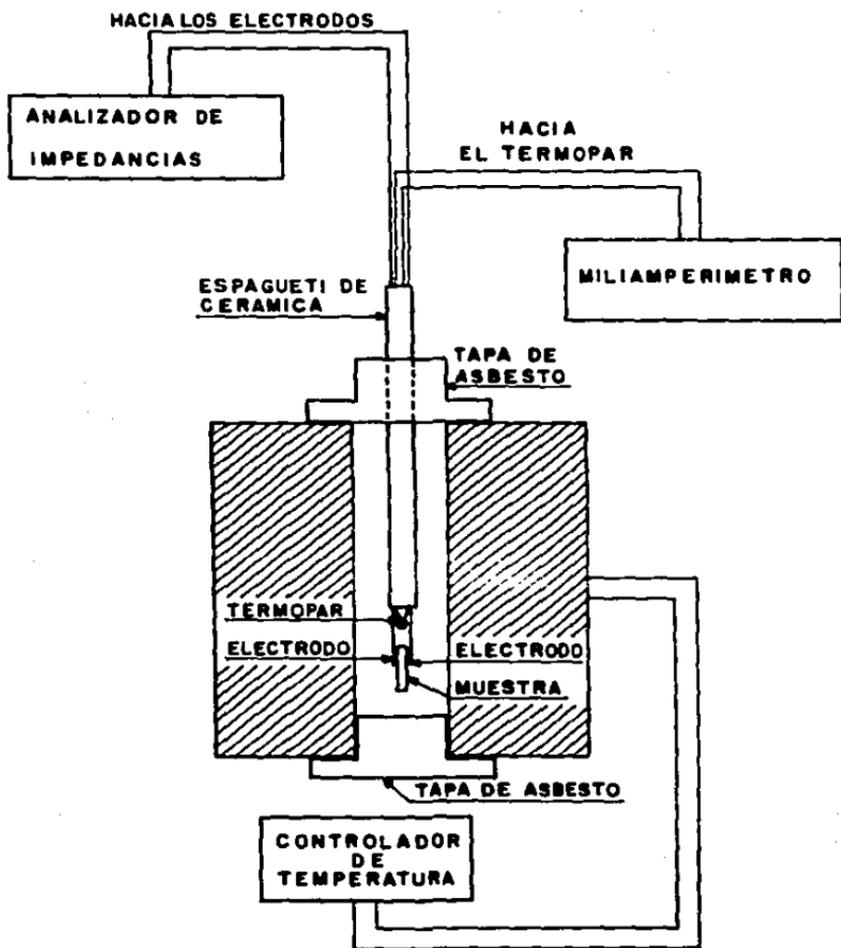


Fig.12 Horno vertical con la muestra instalada y todas las conexiones que llevan la información al resto del equipo.

regulador de temperatura para controlar el horno. Este controlador es una versión ligeramente modificada del reportado en la referencia (14), es mas rápido en su respuesta y tiene mayor precisión en el control de temperatura; fue construido en el laboratorio de electrónica del Instituto de Investigaciones en Materiales.

Las mediciones se hicieron de la forma siguiente: con la muestra ya colocada en el horno y todo el equipo conectado debidamente, se fija la temperatura a la que se desea trabajar con el controlador de temperatura. Cuando se observa que la temperatura seleccionada se ha estabilizado se activa la microcomputadora, misma que mediante un programa que también se generó en el Instituto, controla al analizador de impedancias para que tome 94 medidas en un intervalo de frecuencia previamente seleccionado. En este trabajo se tomaron las medidas entre 5Hz y 13 MHz. Al concluir la adquisición de datos, se procede al análisis de éstos, a través de las gráficas que hace la microcomputadora, puesto que todo ha quedado previamente en archivo. La disposición del equipo fue como se muestra en la Fig. 13.

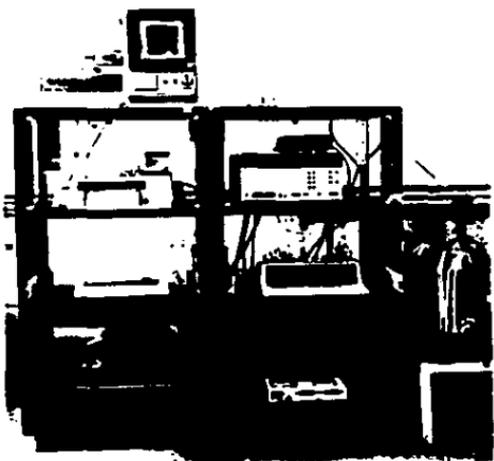


Fig. 13 Equipo para la adquisición de datos.

CAPITULO IV

Resultados y Discusión

Como punto de partida y también de comparación de los resultados obtenidos, se grafica la constante dieléctrica ϵ' , en función de la temperatura a una frecuencia constante de 1KHz, Fig. 14. Esta grafica es muy importante fundamentalmente por dos razones: primera, permite ver con claridad la transición ferroeléctrica del titanato de bario, es decir, la temperatura de Curie, $T_c = 115^\circ\text{C}$. para la cual este ferroeléctrico pasa de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica, mostrando a su vez la constante dieléctrica máxima que tiene el material a T_c . Segunda, a $T > T_c$, debería obtenerse el comportamiento Curie-Weiss, tal como lo indica la ecuación (1-22), pero lejos de que se cumpla dicho comportamiento, se observa que la constante dieléctrica se incrementa conforme aumenta la temperatura, dando origen a que la gráfica tenga una "cola" en la región de mayor temperatura.

Que el comportamiento Curie-Weiss no se cumple, se puede mostrar con mas claridad considerando la forma analítica de la ecuación (1-22) y haciendo una gráfica del inverso de la constante dieléctrica en función de la temperatura, Fig. 15. Esta gráfica muestra que solamente un pequeño grupo de resultados se aproxima a una relación lineal mientras que un gran número de puntos experimentales quedan completamente desviados de dicha relación.

El problema descrito anteriormente (la "cola"), es nuevo en el sentido de que a la fecha no ha sido planteado ni reportado como tal (15, 16, 3), por esta razón, su planteamiento y solución constituyen uno de los temas centrales de este trabajo.

El problema de la "cola", quedó planteado anteriormente a través de la Fig. 14. para resolverlo se utilizan los resultados obtenidos mediante la técnica de mediciones AC. La Fig. 16,

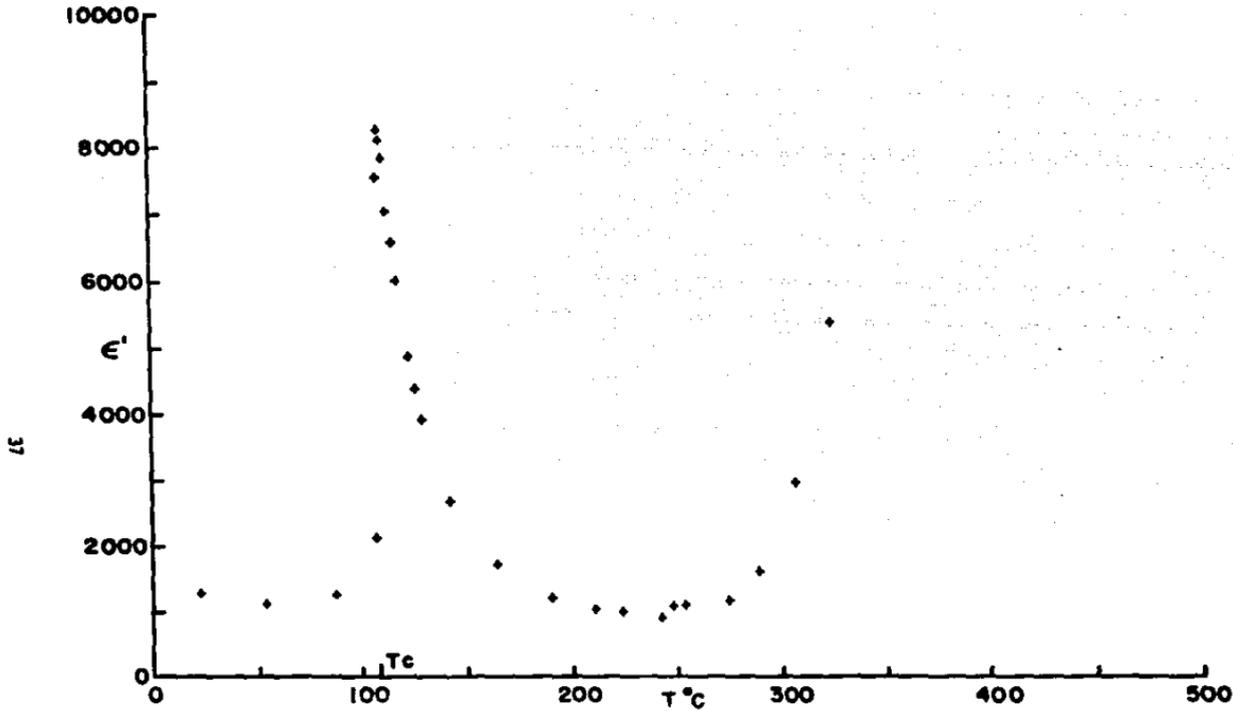
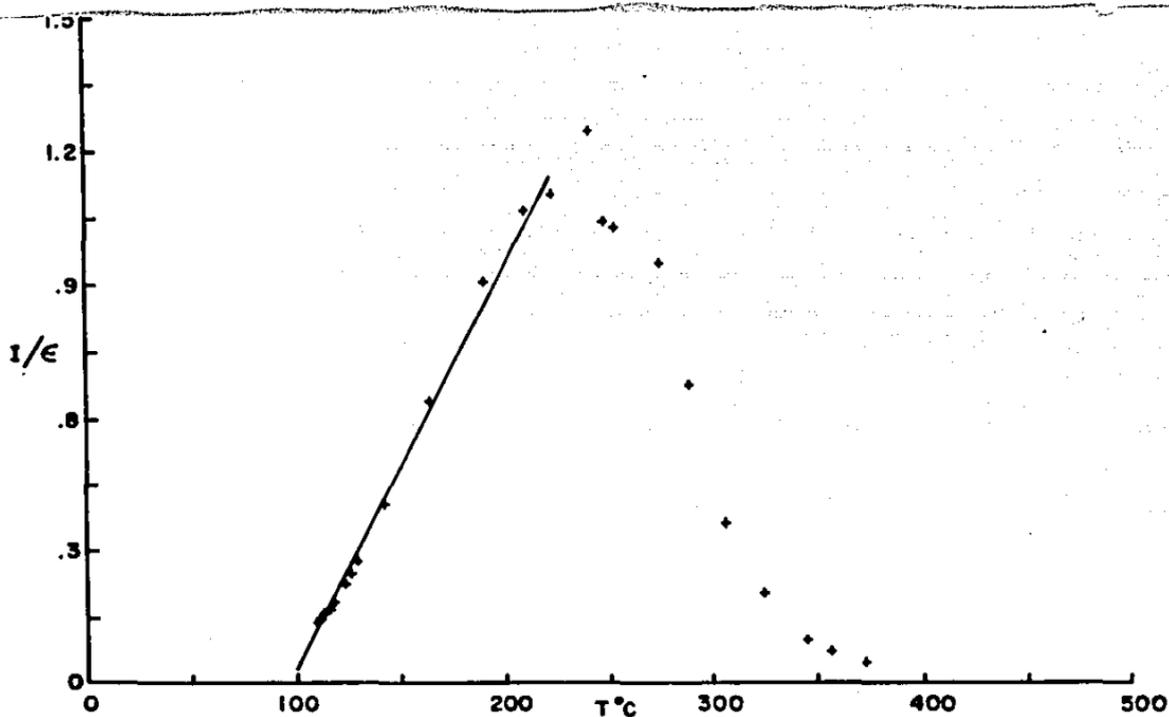


Fig.14

Constante dieléctrica de la muestra de titanato de bario en función de la temperatura, a 1KHz. El valor de la temperatura de Curie se obtiene a partir del máximo de ϵ' . $T_c = 116^\circ\text{C}$.

**Fig. 15**

El inverso de la constante dieléctrica en función de la temperatura. La sección lineal de la gráfica (entre 100 y 200°C), es la única que muestra el comportamiento de Curie-Weiss.

muestra dos gráficas en el plano complejo de impedancias para dos temperaturas, 202 y 337°C. En esta representación se grafica la parte imaginaria Z_i de la impedancia en función de la parte real Z_r , puramente resistiva de la impedancia y cada punto se obtuvo a frecuencia diferente. En este experimento se obtuvieron solamente dos semicírculos en el intervalo de temperatura 180-400°C y a bajas temperaturas, únicamente se pudo obtener una fracción del primer semicírculo. Como se dijo anteriormente, el primer semicírculo puede ser atribuido a las propiedades eléctricas de los granos, mientras que el segundo representa las fronteras de grano. Estas gráficas pueden ser representadas por un circuito equivalente, donde la resistencia electrónica está en paralelo con la capacitancia, de donde para este caso, el circuito equivalente que represente los resultados obtenidos en el plano complejo de impedancias, es simplemente, un arreglo en serie de dos circuitos RC paralelos.

En la Fig. 16, se indican con pequeños círculos dos puntos; uno en el lado izquierdo del semicírculo que representa las propiedades eléctricas del grano, en la gráfica obtenida a 202°C y otro también en el lado izquierdo, pero ahora en el semicírculo correspondiente a las propiedades eléctricas de la frontera de grano, en la gráfica que resultó a 337°C. Ambos puntos corresponden a la misma frecuencia, 1KHz, pero aun así obsérvese que tienen una impedancia diferente y además no se encuentran en el mismo semicírculo. Este resultado, demuestra que la posición de un punto a frecuencia constante va cambiando, moviéndose de izquierda a derecha y a lo largo del primer y segundo semicírculos, quedando su posición final determinada por la temperatura a la que se haga la última medición, por ejemplo, aquí la posición final fue a 337°C.

De la discusión anterior se desprenden dos resultados muy importantes: uno, las mediciones a frecuencia constante no distinguen entre las propiedades eléctricas del grano y las

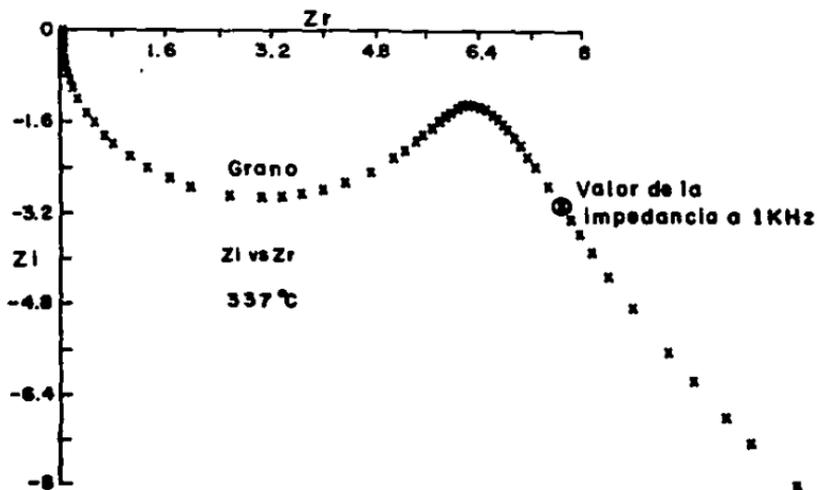
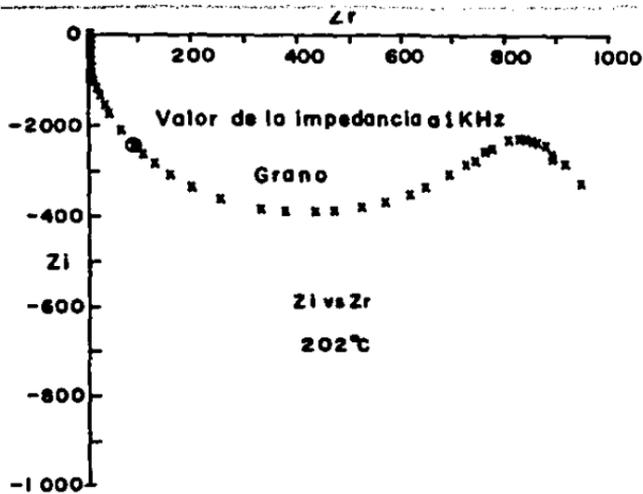


Fig.16 Representación en el plano complejo de impedancias para dos temperaturas. Los puntos marcados con pequeños círculos corresponden a la frecuencia de 1KHz.

debidas a otras fuentes de impedancia, ya que a bajas temperaturas se miden las propiedades eléctricas del grano, mientras que a mayores temperaturas, se empiezan a medir las propiedades eléctricas de la frontera de grano. Dos, las mediciones AC hacen una discriminación total entre el comportamiento eléctrico de cada fuente de impedancia involucrada en el material, ya que cada semicirculo que se obtenga en la medición, representará exclusivamente las propiedades eléctricas correspondientes a una fuente de impedancia particular.

Considerando los resultados anteriores, se puede plantear la siguiente hipótesis: el problema de la "cola" se debe a que los experimentos se han hecho a frecuencia constante, por lo tanto, su explicación (la solución al problema) se puede obtener a través de resultados obtenidos mediante la técnica de mediciones AC.

Con el propósito de verificar la hipótesis anterior, se calcula el valor de C a diferentes temperaturas, a partir de la relación $2\pi fRC = 1$ ecuación (2-6), donde f es la frecuencia evaluada en el máximo y R es la intersección del semicirculo correspondiente al grano con el eje real Z_r . Con estos valores, se obtienen los correspondientes a la constante dieléctrica ϵ' misma que se grafica en función de la temperatura, para poder comparar con la gráfica de la Fig. 14, que fue precisamente la que originó el problema de la "cola". Ambos resultados se muestran en la Fig. 17, en la que se observa con toda claridad el comportamiento Curie-Weiss sólo a altas temperaturas (curva x), por lo tanto, la "cola" desaparece.

En la ley Curie-Weiss se tiene $\epsilon' = C/T - T_0$, donde T_0 es la temperatura crítica y no necesariamente es igual a la temperatura de Curie T_c , ya que T_0 se calcula a frecuencia constante y por ello no es completamente válida porque precisamente depende de la frecuencia (16), por lo tanto, para calcular T_0 es conveniente hacer la gráfica de $1/\epsilon'$ vs T , que se muestra en la Fig. 18. A

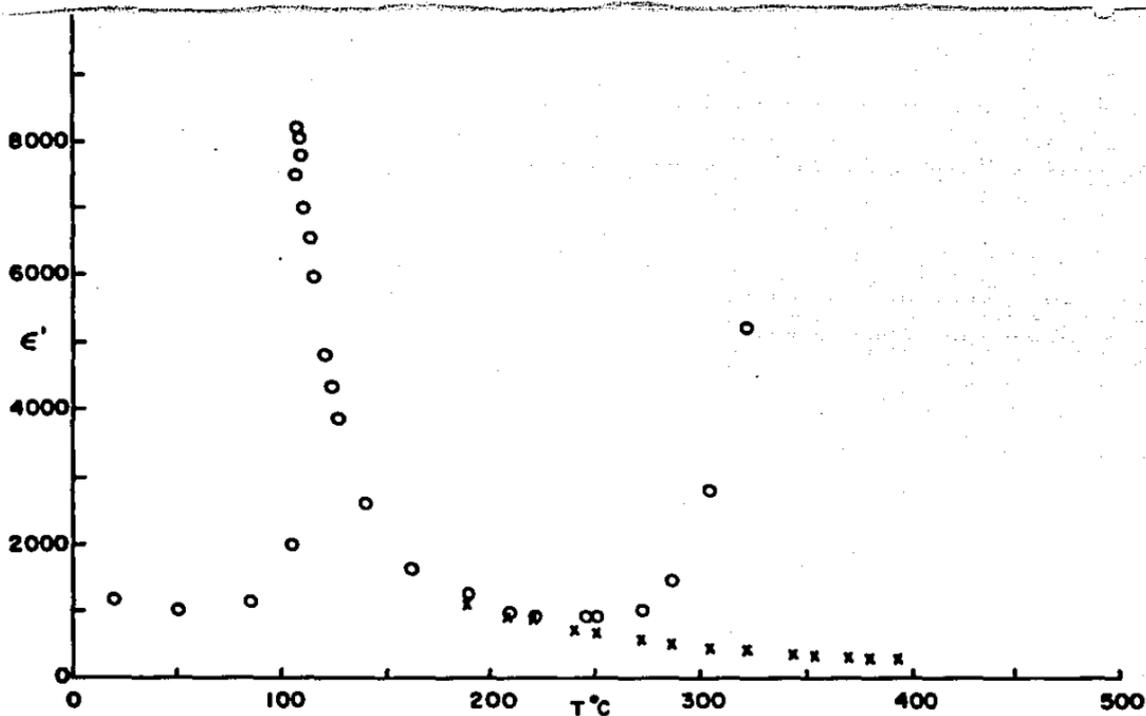


Fig. 17

Comparación de los resultados obtenidos a frecuencia fija de 1KHz (o), con los deducidos a partir de la representación del plano complejo de impedancia (x). La cola en altas temperaturas desaparece para los últimos.

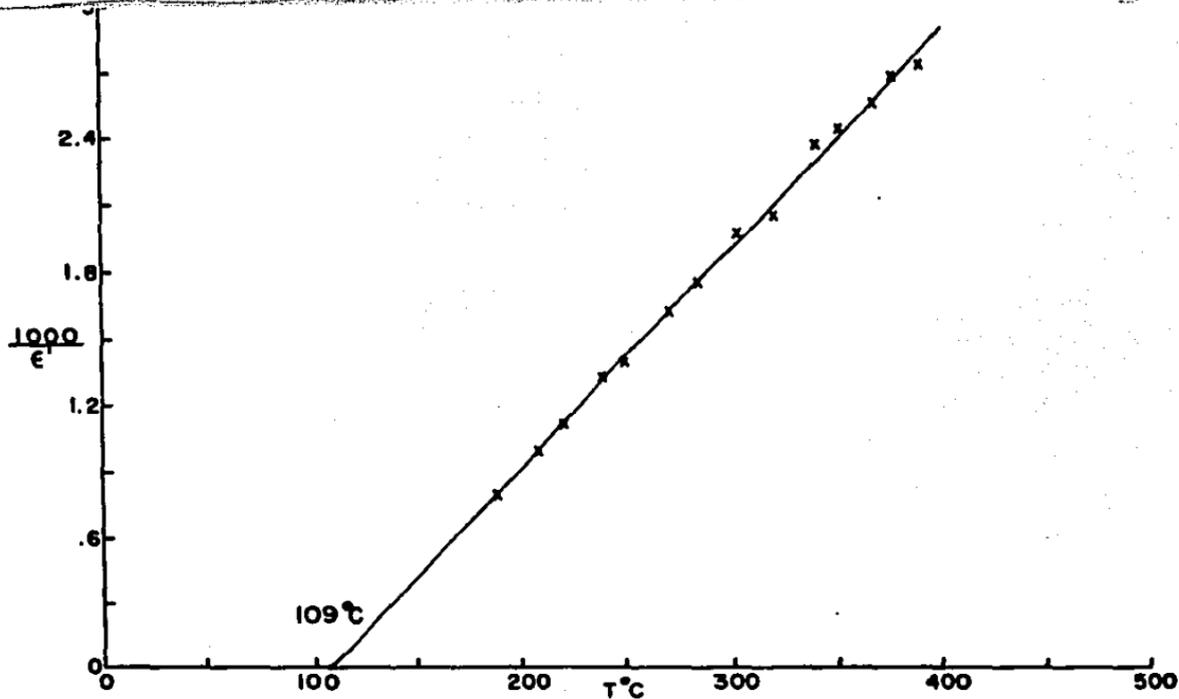


Fig.18

Gráfica construida por puntos calculados a partir de gráficas en el plano complejo de impedancias. Se observa el comportamiento Curie-Weiss con una temperatura crítica $T_0 = 109^\circ\text{C}$.

partir de esta gráfica se calcula T_0 , en la intersección de la recta con el eje de temperatura y resulta $T_0 = 109^\circ\text{C}$, menor que $T_c = 116^\circ$. Con el valor de T_0 , que ya no depende de la frecuencia, se hace la gráfica de Curie-Weiss, ϵ' vs $1/T - T_0$, Fig. 19. En esta gráfica se puede ver que ya no existen puntos desviados del comportamiento Curie-Weiss, cosa que sí ocurre con los resultados obtenidos a frecuencia constante, Fig. 15. Por lo tanto, con los resultados que se muestran en las figuras 17, 18 y 19, se demuestra definitivamente que el comportamiento de Curie-Weiss, continúa siendo válido a altas temperaturas y por ende, el problema planteado en este trabajo (la "cola") queda resuelto. Como un punto de referencia, se calcula el valor de la constante de Curie C_0 en la Fig. 19, y se obtiene $C_0 = 10.48 \times 10^4$, resultado que se compara bien con el valor $C = 12 \times 10^4$, reportado en la referencia (1).

Es conveniente verificar el grado de pureza del titanato de bario que se usó en el experimento. Para tal efecto, se considera la ecuación de Arrhenius que relaciona la conductividad eléctrica, σ , con la temperatura, usualmente dada por (17);

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) ,$$

donde E es la energía de activación, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y el factor preexponencial A , contiene varias constantes, incluyendo la frecuencia de vibración de las cargas potencialmente móviles. Para hacer la gráfica de Arrhenius, se aprovechan los resultados obtenidos mediante la técnica de mediciones AC, para calcular la resistencia del grano a cada temperatura y con estos valores, se obtienen los correspondientes a la conductividad eléctrica del grano. Estos resultados se muestran en la gráfica de Arrhenius, Fig. 20, en la que se observa una relación lineal. El hecho de que no existan cambios de pendiente en la Fig. 20, significa que sólo hay un tipo de conductividad y por lo tanto, no existen defectos ni impurezas

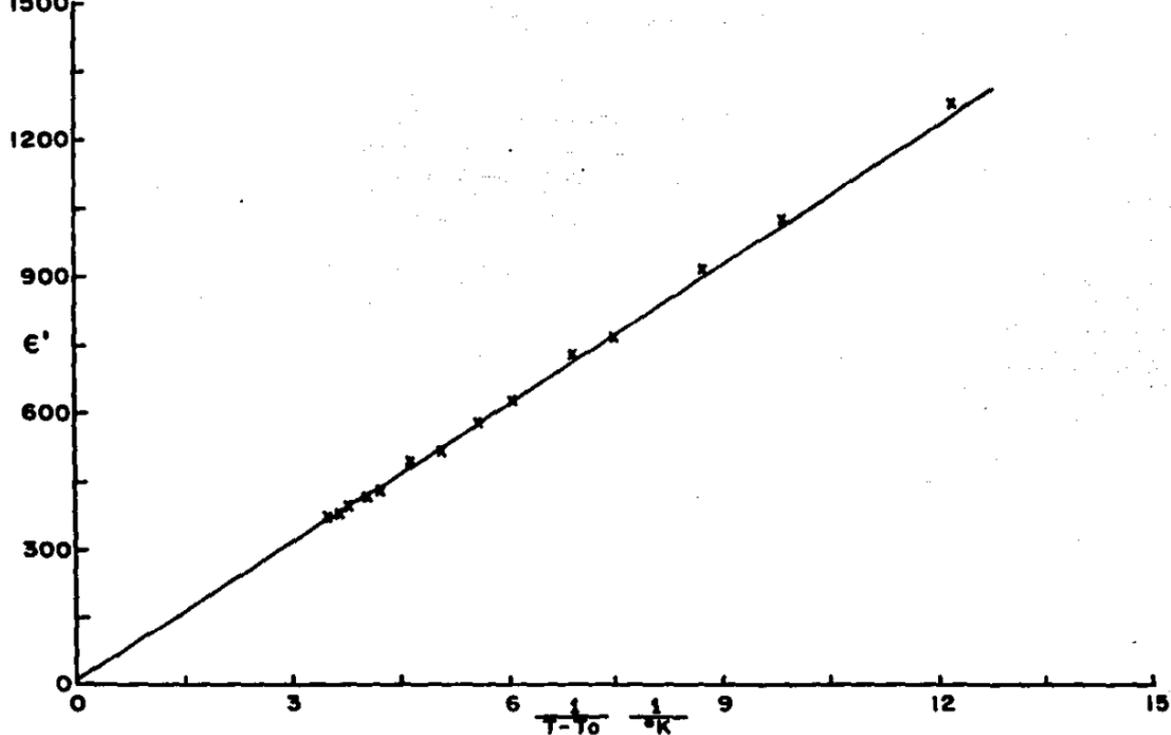


Fig. 19 Con el valor de la temperatura crítica $T_0 = 109^\circ\text{C}$, se obtiene esta gráfica que muestra con claridad el comportamiento Curie-Weiss, cuya constante es $C_0 = 10.46 \times 10^4$.

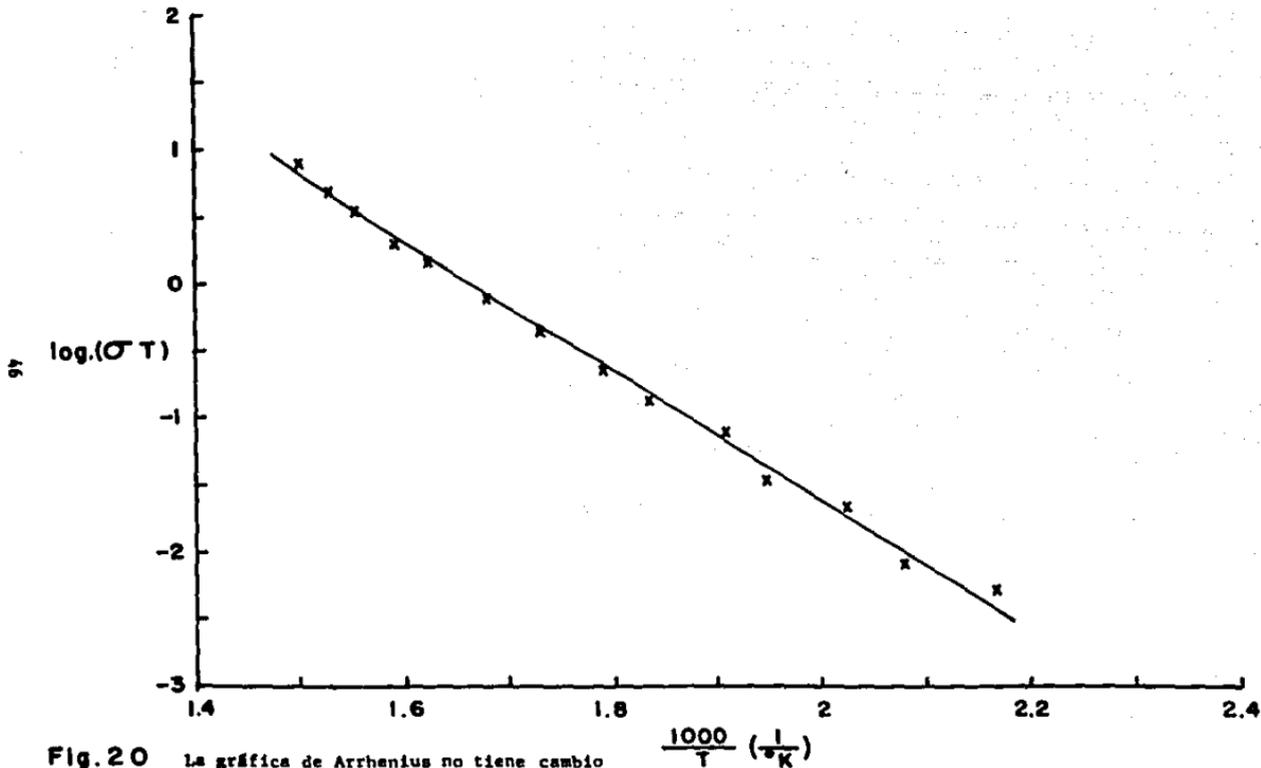


Fig. 20 La gráfica de Arrhenius no tiene cambio de pendiente.

en la estructura del material, además, a partir de la pendiente de la recta, se puede calcular la energía de activación, y resulta $E=0.94\text{ev}$, esto significa que los portadores de carga involucrados en la conductividad eléctrica, son electrones. Por lo anterior y para los fines de este trabajo, se considera que el material ferroeléctrico utilizado en el experimento, es puro.

El estudio de las incertidumbres es de gran importancia en toda investigación experimental. En nuestro caso, más que considerar un estudio estadístico fino de las variaciones experimentales fundamentalmente cuantitativo, nos encontramos en un nivel cualitativo; es decir, los resultados indican claramente si se cumple o no la ley de Curie-Weiss. Este es el caso de los resultados más importantes, Fig. 15 y 19, en los que es obvio que las mediciones a frecuencia constante se alejan por completo de una recta, mientras que las obtenidas a partir del plano complejo de impedancias, se ajustan claramente a una recta.

La extracción de los valores de los componentes del circuito equivalente a partir de las gráficas del plano complejo es otro problema significativo. En nuestro caso, se definen con claridad dos semicírculos, que como se ha explicado, corresponden a dos circuitos RC paralelos, en serie. Nuestro mayor interés está en el semicírculo de altas frecuencias y bajos valores de impedancia real, que corresponde a las propiedades del grano. Es obvio que tratándose de un semicírculo, sería fácil hacer un estudio estadístico puramente matemático para obtener el radio promedio de dicho semicírculo. Sin embargo, pensamos que es mejor utilizar un criterio basado en la física del fenómeno. Por ello utilizamos los valores del máximo del semicírculo, ya que cerca del origen, existe una contribución inductiva debida a los cables de la celda, que falsearía el cálculo. Esta contribución es más importante a altas frecuencias, ya que la impedancia inductiva tiene la forma $Z_L = \omega L$, y precisamente es a las mayores frecuencias que el semicírculo se acerca al origen. En el otro extremo, tenemos

cierta dispersión debida a la presencia del segundo semicirculo que corresponde a las fronteras de grano. En consecuencia, podemos esperar que nuestro error es minimo alrededor del máximo, alejado de las dos fuentes de dispersión que hemos mencionado. Sin embargo, a pesar de que la exactitud en las medidas no es determinante para lograr los objetivos de este trabajo, a continuación se dan las incertidumbres más importantes.

El puente de impedancia utilizado tiene 0.15% de precisión al medir la capacidad y $0.8 \times 10^{-5}\%$ al medir la resistencia, además, a este instrumento se le puede programar para que mida diez veces cada variable y en la pantalla aparezca la lectura promedio. Por supuesto que nosotros siempre le pedimos la lectura promedio de cada variable.

Finalmente, el ajuste de curvas se hizo por mínimos cuadrados y los resultados fueron los siguientes: La gráfica de la Fig. 18 tiene un coeficiente de correlación de 0.998 y una desviación estándar $\sigma=0.0407$. A la recta de la Fig. 19, se le pudo determinar un coeficiente de correlación C.C.=0.999 y una $\sigma=11.97$. Por último, el ajuste de la recta de la Fig. 20 resultó con un coeficiente de correlación C.C.=0.997 y una desviación estándar $\sigma=7.74$. Estos coeficientes de correlación son suficientemente altos para poder afirmar que existe una relación lineal.

CAPITULO V

Conclusiones

1. La técnica de mediciones AC es, a la fecha, una herramienta muy poderosa para investigar propiedades eléctricas en sólidos cristalinos ya que se puede trabajar en un intervalo de frecuencias amplio (de 5Hz a 13 MHz en este estudio), un intervalo de temperatura considerablemente grande, y de esta forma se investigan las propiedades eléctricas con mayor rapidez y sencillez que los métodos de frecuencia constante y técnica de microondas (1).

2. La representación de impedancias en el plano complejo, permite discriminar las propiedades eléctricas del grano de las causadas por otras fuentes de impedancia, como la de frontera de grano y la de los electrodos por ejemplo.

3. Las mediciones a una sola frecuencia son claramente insuficientes para caracterizar un material, ya que, dependiendo de la frecuencia seleccionada y la temperatura, no es posible saber si la respuesta observada corresponde al grano, la frontera o los electrodos. en este trabajo se ha demostrado que el comportamiento de Curie-Weiss se obtiene solamente al seleccionar la respuesta que corresponde a los granos.

4. La curva de Arrhenius (Fig. 20) muestra una relación lineal aceptable (coeficiente de correlación 0.9972), indicando que el material utilizado en el experimento (BaTiO_3) no tiene defectos ni impurezas y presenta la conductividad electrónica típica de un aislante.

5. El valor obtenido para la constante de Curie, $C = 10.48 \times 10^4$ en BaTiO_3 , se considera bueno respecto a $C = 12 \times 10^4$, obtenido mediante técnica de microondas (1), para el mismo ferroeléctrico.

**'ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

6. Los resultados experimentales de la Fig. 17, muestran que el comportamiento paraeléctrico del BaTiO₃ sigue la ley de Curie-Weiss aún a altas temperaturas.

Recomendaciones.

La técnica de mediciones AC es un método experimental que permite obtener una gran cantidad de información de materiales en forma rápida y simple, en particular en muestras policristalinas. Las recomendaciones para continuar la investigación en titanato de bario podrían incluir los siguientes temas:

a) Efecto de otros parámetros: sería de gran interés investigar el efecto de parámetros como el tamaño granular, la densidad, etc.

b) Impurezas: sería de gran interés estudiar el efecto de impurezas, tanto solubles como insolubles. En el primer caso, se observarían cambios en la conductividad y su comportamiento con la temperatura, que en ciertos casos pueden tener aplicaciones tecnológicas directas; en el segundo, es decir, en el caso de impurezas no solubles que se localizan en las fronteras de grano, el método permite un estudio detallado de su efecto sobre la conductividad.

Desde un punto de vista más general, este método podría llegar a constituir una técnica de caracterización general para materiales; resultados recientes (18,19), indican que puede también utilizarse eficazmente para el estudio de materiales magnéticos, colocando un embobinado alrededor de la muestra, en lugar de electrodos. En este caso, se obtiene una impedancia inductiva, y hacer uso de todos los formalismos complejos: impedancia, admitancia, permeabilidad y módulo. Este programa se lleva a cabo actualmente en el IIM-UNAM.

Referencias.

1. G. Rupprecht and R. O. Bell, Phys. Rev. 135 A 748 (1964).
2. R. A. Cowley, Phys. Rev. Lett. 9 38 (1962).
3. Bi-Shiou Chiou, Chao-Ming Koh and Jeng-Gong Duh. J. Mat. Sci 22 3893 (1987).
4. A. Huanosta and A. R. West, J. Appl. Phys. 61 5391 (1987).
5. R. D. Armstrong and K. Taylor. J. Electroanal Chem. 63 9 (1975).
6. Tesis Profesional de Físico, L. G. Murillo R. Predicción de Histéresis en Materiales Ferroeléctricos, México, D. F., febrero 1988.
7. J. C. Anderson. Ph. D. Dielectrics. Chapman S. Hall (1964).
8. Charles Kittel. Introduction to Solid State Physics, John Wiley (1967).
9. John R. Reitz and Frederick J. Milford. Fundamentos de Teoría Electromagnética (1967)
10. A. Huanosta, Rev. Mex. de Fis. 34 279 2(1988).
11. A. R. Von Hippel Dielectric Materials and Application. Wiley, New York (1976).
12. J. E. Bauerle. J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 2651.
13. Hsiu-Fung Cheng. J. Appl. Phys. 56(6) (1984) 1831.

14. E. Cabrera, R. Espejel y R. Toca. Rev. Mex. de Fis. 26 413 (1980).
15. Shigeru Waku, Rev. of the Electrical Comunication Laboratory Vol. 12 No. 1 (1964).
16. H. C. Graham, N. M. Tallan and K. S. Mazdiyani, Journal of the American Ceramic Society 54 NO. 11 (1971).
17. Anthony R. West, Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons.
18. JTS Irvine, A. Huanosta, R. Valenzuela and A.R. West. Phys. Rev. B (A publicarse).
19. JTS Irvine, A. Huanosta, R. Valenzuela and A.R. West. Proceedings of the 5th. International Conference on Ferrites, India, 1989 (En prensa).