00362



FACULTAD DE CIENCIAS



Elaboración y caracterización dieléctrica de Ti_{1-X}Sb_XO₂ en solución sólida tipo rutilo

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

PRESENTA

JOSE ALVARO CHAVEZ CARVAYAR



MEXICO, D.F.

1991



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.

Contenido

Prólogo

1	Aspectos teóricos 1	
	1.1 Introducción	,
	1.2 Defectos estructurales y soluciones sólidas	,
	1.3 Preparación del compuesto	
	1.4 Técnicas de difracción 5	į.
	1.5 Propiedades estructurales	
	1.6 Propiedades eléctricas	ļ
	1.7 Mediciones de conductividad	
2	Desarrollo experimental 27	
	2.1 Elaboración de las cerámicas	,
	2.2 Determinación de las propiedades estructurales 30	ł
	2.3 Determinación de las propiedades eléctricas 30	1
3	Resultados 33	,
	3.1 Propiedades estructurales	,
	3.2 Propiedades eléctricas	
4	Conclusiones 49	•
	4.1 Propiedades estructurales	
	4.2 Propiedades eléctricas	
	Referencias 55	

Prólogo

La amplia gama de aplicaciones de diversos materiales dieléctricos, en la industria eléctrica y electrónica, ha conducido a un creciente interés tanto en la búsqueda de nuevos compuestos como en el estudio de sus propiedades básicas. Este interés, enfocado en las características eléctricas de materiales cerámicos y principalmente en sus interfases, se puede ilustar por el diseño de cerámicas electrónicas con frontera de grano controlada: varistores, capacitores GBBL, ferritas y otras cerámicas electrónicas como son los termistores NTC, PTC o bien capacitores de capas múltiples ¹⁻²².

En base a las cualidades que presenta el rutilo (TiO₂) así como algunos titanatos relacionados a éste, y como resultado de la gran variedad de trabajos sobre los efectos observados al envenenar el TiO₂^{11, 22-35}, se ha encontrado que los materiales cerámicos de titanio son apropiados para elaborar rectificadores, capacitores o dieléctricos de alta permitividad que pueden alcanzar valores en ϵ' hasta de 10⁵, ^{3, 35}.

Es importante la forma en que se prepara al sólido ya que ésta influye sobre la estructura del cerámico sinterizado y, por lo tanto, en las propiedades del material. Entre los métodos que existen para sintetizar compuestos, la fabricación de cerámicas por la técnica de polvos —tal vez la forma más común para elaborar sólidos policristalinos— es barata, el producto final es resistente a la temperatura, a la humedad y sus propiedades eléctricas son estables. Además, con este proceso, es posible preparar cerámicas en una composición amplia y, en solución sólida, obtener un intervalo de composición casi contínuo en estructuras y propiedades de las cuales se puede escoger la combinación composición-propiedades óptima para realizar una aplicación particular³⁷⁻³⁹.

Para llevar a cabo una descripción de los fenómenos de polarización que se realizan en un dieléctrico se utiliza el método a.c. en un amplio intervalo de frecuencias. Con ayuda de esta técnica es posible registrar una mejor imagen de las propiedades eléctricas del material policristalino ⁴⁰⁻⁴².

La conducta eléctrica del material puede ser representada por un circuito equivalente el cual consiste en la unión de elementos RC, ya sea por una combinación en serie o en paralelo de mallas RC en paralelo pues ambos modelos, de Voigt y de Maxwell, son matemáticamente equivalentes $^{42-44}$.

ii Prólogo

El propósito de este trabajo es caracterizar dieléctricamente los compuestos que se obtienen al envenenar TiO_2 con Sb_2O_3 en diferentes proporciones y, en base a estos resultados, determinar sus posibles aplicaciones. Esta tarea se desarrolla en cuatro capítulos.

El primer capítulo corresponde a la presentación de un panorama general de los materiales y de la formación del sólido. Se mencionan los métodos de análisis disponibles para determinar las estructuras de los compuestos obtenidos, las propiedades de los dieléctricos, los modelos desarrollados y se anota cómo efectuar su caracterización eléctrica por métodos a.c.

El segundo capítulo se dedica al procedimiento experimental, se describe la preparación de las cerámicas y cómo se obtuvo su información estructural mediante una combinación de técnicas de difracción de rayos-X y microscopía electrónica. La caracterización eléctrica del material se realiza a través del método a.c.; las mediciones se llevan a cabo en función de la concentración de antimonio, la frecuencia y la temperatura.

Los resultados experimentales se incluyen en el capítulo tres, entre ellos están los que corresponden a la estructura así como los datos analizados utilizando métodos de graficación de curvas de impedancia compleja. Se interpretan estas gráficas y se presenta el modelo propuesto que describe la conducción en las cerámicas. Se obtiene la constante dieléctrica de las muestras en función de la concentración de antimonio. También se elaboran las gráficas de Arrhenius y se determina la energía de activación para cada muestra. Finalmente, en el capítulo cuatro, se presentan las conclusiones de este trabajo.

Aspectos teóricos

Durante los últimos años, los materiales cerámicos han adquirido gran importancia como elementos indispensables para dispositivos electrónicos, ya que sus aplicaciones —basadas en propiedades dieléctricas, ferroeléctricas, piezoeléctricas y semiconductoras— son muy variadas. Pueden actuar como generadores de alto voltaje para focos de centelleo, capacitores cerámicos en miniatura para diversos dispositivos electrónicos, detectores de infrarrojo o bien como cerámicas ferroeléctricas transparentes para procesamiento de imágenes, en particular el rutilo (TiO₂) y algunos otros titanatos son apropiados para elaborar rectificadores, capacitores o dieléctricos de alta permitividad ¹⁻³⁶.

1.1 Introducción

Una manera clásica de ajustar o alterar las propiedades fisicas de un sólido es mediante la adición de impurezas; se han reportado diversos efectos sobre las propiedades dieléctricas al envenenar tanto al TiO₂ como al Sb₂O₃²²⁻³⁵, ahora se trata de determinar qué tipos de compuestos se obtienen al sintetizar estos dos óxidos.

1.2 Defectos estructurales y soluciones sólidas

Una área importante en el estudio de nuevos materiales —relacionada con las soluciones sólidas— corresponde a los defectos estructurales, pues al realizar modificaciones a ciertos compuestos sólidos, dentro de la misma estructura del cristal, es posible controlar o modificar en forma sistemática muchas de sus propiedades, eléctricas, mecánicas o aun químicas ^{3, 47, 45}.

Tipos de defectos. Un cristal perfecto es aquél cuyos átomos, además de encontrarse en reposo, se localizan en posiciones correctas de la red de la estructura cristalina. Un cristal así sólo puede obtenerse en forma hipotética en el cero absoluto; por encima de ésta a cualquier temperatura, los cristales son imperfectos pues además de que los átomos están vibrando, lo que puede ser considerado como un defecto, un buen número de ellos está inevitablemente fuera de su lugar.

A grandes rasgos, los defectos pueden ser divididos en dos grandes grupos, estequiométricos en los que la composición del cristal no cambia al introducir los defectos y no-estequiométricos que son una consecuencia de un cambio en la composición del cristal. De manera alternativa el tamaño y forma del defecto 4

también puede ser utilizado para su clasificación: defectos puntuales, lineales o planares.

Soluciones Sólidas. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable. Ya que ciertas propiedades de los materiales, como por ejemplo la conductividad y el ferromagnetismo, son modificadas por el cambio en la composición, pueden elaborarse soluciones sólidas para diseñar nuevos materiales con propiedades específicas bien determinadas. Las series simples de soluciones sólidas son de dos tipos, sustitucionales, donde aquel átomo o ion que está siendo introducido reemplaza directamente a un átomo o ion de la misma carga en la estructura original y, soluciones sólidas intersticiales, aquí las especies introducidas ocupan un sitio que está normalmente vacío en la estructura del cristal y no quedan fuera ni iones ni átomos. A partir de estos dos tipos básicos, se puede obtener una gran variedad de soluciones sólidas más complicadas, mediante una combinación de ellas y/o introduciendo iones de carga diferente a la estructura original.

Algunas condiciones para la formación de soluciones sólidas. A pesar de que para un sistema determinado generalmente no es posible predecir si se formará o no una solución sólida, y menos aún afirmar cuál será su intervalo composicional, hay ciertas condiciones mínimas que se deben cumplír. Por ejemplo, en soluciones sólidas sustitucionales los iones que están reemplazándose mutuamente deben tener la misma carga y ser de tamaño similar, de hecho esto se tiene que determinar experimentalmente, pues en ocasiones hay fuertes diferencias que pueden ser toleradas ⁴⁶.

1.3 Preparación del compuesto

Es bien conocido que la forma en que se prepara el sólido influye sobre la estructura y, por lo tanto, en sus propiedades. Existen diversos métodos para sintetizar compuestos, la técnica adoptada está en función de la forma deseada del sólido, monocristales, polvos y piezas sólidas, por ejemplo. Entre los métodos de elaboración es posible señalar reacciones de estado sólido, precipitación y métodos electroquímicos, de ellos el primero probablemente es el método que se utiliza con mayor frecuencia para la preparación de sólidos policristalinos ^{38, 40}.

1.3.1 Reacción de estado sólido

Principios generales. Ya que en general los sólidos no reaccionan a temperatura ambiente en tiempos razonablemente cortos, es necesario calentarlos a altas temperaturas, frecuentemente éstas van de 1000 a 1500°C con el fin de que la reacción ocurra en una forma apropiada. Consideremos la reacción específica

$$TiO_2 - Sb_2O_3$$

Si bien, de consideraciones termodinámicas, el rutilo (TiO₂) debería reaccionar con el Sb₂O₃ para formar Ti_{1-x}Sb_xO₂, en la realidad a temperaturas normales, la velocidad de reacción es extremadamente lenta, sólo se lleva a cabo por encima de 1000°C y, además, es necesario aumentar esta temperatura durante algunos días para que la reacción se realice en forma completa.

Consideraciones estructurales. Después de un tratamiento térmico apropiado los componentes han reaccionado en forma parcial formando un conglomerado de TiO₂, Ti_{1-x}Sb_xO₂:Sb₂O₃; iones tales como Ti³⁺ en TiO₂ y Sb⁵⁺ en Sb₂O₃ son atrapados normalmente en lugares apropiados de la red y es difícil para ellos saltar a lugares adyacentes vacíos. Sólo a muy altas temperaturas tales iones tienen suficiente energía térmica para que se difundan a través del cristal.

Area de la superficie de los sólidos. Un factor importante en la reacción es el área de contacto entre los materiales reactantes, que depende del tamaño de las partículas del sólido, ya sea que se encuentre como polvo fino, polvo grueso o como un monocristal. Es posible aumentar el área de la superficie al reducir el tamaño de las partículas o bien al presionar el polvo para formar una pastilla, sin embargo aun a presiones relativamente altas (10 ton cm⁻²) las pastillas son porosas y por lo tanto los contactos en el cristal no se maximizan.

Al obtener un compuesto determinado, una combinación de técnicas de difracción (básicamente difracción de rayos-X), técnicas microscópicas (microscopía electrónica, por ejemplo) y, si es necesario, análisis químicos nos permiten caracterizar plenamente al sólido.

1.4 Técnicas de difracción

Las principales características y usos de algunas técnicas de difracción son:

1.4.1 Difracción de rayos-X

Cuando se reduce a los aspectos básicos, el experimento de difracción de rayos-X requiere:

- a) una fuente que proporcione un haz monocromático de rayos-X,
- b) la muestra que se va a investigar y,
- c) un detector que registre los rayos-X difractados.

a) Fuente

Generación de rayos-X. Los rayos-X son radiación electromagnética de longitud de onda ~ 1 Å, producidos al colisionar partículas cargadas de alta energía con materia (por ejemplo electrones sobre un blanco metálico de cobre), de manera que al ser decelerados parte de la energía perdida se convierte en radiación. Cuando este haz de electrones golpea el blanco, tiene suficiente energía para ionizar parte de los electrones 1s de la capa K, un electrón en una órbita más externa (2p o 3p) inmediatamente cae para ocupar la vacante en el nivel 1s y la energía liberada en la transición aparece como radiación-X. Las energías de transición tienen valores fijos, así resulta un espectro de rayos-X característico. Para el cobre, la transición $2p \rightarrow 1s$, llamada $K\alpha$ tiene una longitud de onda de 1.5418 À y la transición $3p \rightarrow 1s$, $K\beta$, 1.3922 Å. La primera transición, $K\alpha$, ocurre con mucha más frecuencia que la segunda, de esta manera es la que se usa en los experimentos de difracción; de hecho, la transición $K\alpha$ es un doblete, $K\alpha_1 = 1.54051$ Å y $K\alpha_2 = 1.54433$ Å.

b) Muestra

Por ahora consideremos que la muestra analizada es un polvo donde la composición es del tipo $Ti_{1-x}Sb_xO_2$.

c) Detector

Ya que la muestra pulverizada tiene, en principio, cristales orientados en forma aleatoria y planos de la red dispuestos en cualquier orientación posible, cuando el haz monocromático de rayos-X golpea a la muestra, la difracción ocurre para estos planos y cristales. Los rayos difractados pueden ser detectados ya sea rodeando la muestra con película fotográfica o bien con ayuda de un detector móvil, tal como un contador Geiger (difractómetro).

1.4.2 Difracción de electrones

Para los estudios de difracción de rayos-X de monocristales descritos anteriormente es necesario contar con cristales que tengan al menos 0.05 mm de diámetro, de otra manera las intensidades de los haces difractados serán tan débiles que no podrán ser detectados en forma clara; cuando no es posible preparar muestras de ese tamaño es útil la difracción de electrones. Con esta técnica los resultados toman la forma de patrones de puntos en películas fotográficas.

Una desventaja de este método es que con frecuencia ocurre difracción secundaria, indeseable por dos razones: a) pueden aparecer puntos adicionales en el patrón de difracción y, b) las intensidades de los haces difractados no son confiables para ser usados en la determinación de la estructura de cristal.

1.4.3 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica muy versatil, capaz de proporcionar información estructural sobre un amplio intervalo de aumentos. Los microscopios electrónicos pueden ser de transmisión o bien de reflexión; ya que las muestras, para el primer caso, deben ser más delgadas que ~ 200 Å esta técnica no es recomendable para analizar ceránicas policristalinas pues al ser bombardeadas se puede provocar un daño en la superficie de la muestra.

Con instrumentos de reflexión las muestras delgadas no presentan problema alguno y no se requiere una preparación especial de la muestra, sólo es necesaria una cubierta metálica para prevenir una acumulación de carga en la superficie de la muestra, en especial si ésta no es buena conductora. La microscopía electrónica de barrido (SEM), es útil para estudiar la topografía y tamaño de grano y se complementa con la microscopía óptica en el estudio de la textura, topografía y características superficiales de polvos o piezas sólidas; detalles de hasta decenas de micras pueden ser medidas lo que permite obtener imágenes con características tridimensionales ⁴⁶.

1.5 Propiedades estructurales

Difracción de rayos-X. De los métodos anteriores, la técnica de difracción de rayos-X es muy útil e importante en el análisis de las estructuras cristalinas así como también en la identificación de polvos.

Difractómetro. En experimentos de difracción, cada átomo en un material actúa como una fuente puntual secundaria de rayos-X; si el material no es cristalino, los haces dispersados por los átomos surgen en todas direcciones, mientras que en un material cristalino, para la mayoría de las direcciones, los haces dispersados interfieren destructivamente. Sólo en algunas direcciones la interferencia es constructiva o parcialmente destructiva y como resultado es posible detectar estos haces de rayos-X. La cantidad de interferencia, y como consecuencia la intensidad resultante, depende de las fases relativas de las líneas dispersadas por cada átomo y por lo tanto de las posiciones atómicas en la estructura cristalina. De esta manera, hay dos factores principales que determinan los patrones: a) el tamaño y forma de la celda unitaria, b) el número atómico y la posición de los diversos átomos en la celda.

Así, el punto de partida para la identificación y estudio de las características de los materiales es el patrón del polvo obtenido con ayuda de un difractómetro, que es el instrumento más comunmente utilizado para registrar los rayos-X dispersados. En uso normal el contador se coloca para barrer intervalos de 2 θ valores a una velocidad angular constante; generalmente, para el intervalo de 10 a 80°, 2 θ es suficiente para cubrir la mayor parte útil del patrón.

Patrón de rayos-X. Un patrón de polvo tiene dos características fundamentales, las posiciones de los picos (ángulo de Bragg o espaciamientos-d de las líneas) y sus intensidades.

- a) Las posiciones de los picos deben ser reproducibles en cada muestra a menos que estén presentes impurezas para formar una solución sólida, que el material esté bajo cierta tensión o bien bajo condiciones metaestables.
- b) Las intensidades de las reflexiones de rayos-X son importantes para caracterizar, y en especial, para identificar materiales desconocidos.

Algunas aplicaciones importantes de la difracción por rayos-X del polvo son:

Identificación de la fase. Mientras que la mayoría de los métodos químicos de análisis proporcionan información acerca de los *elementos* que están presentes en una muestra, la difracción del polvo nos señala qué componentes o fases 8

cristalinas se encuentran presentes sin dar información acerca de su constitución química. Ya que cada sustancia cristalina tiene su propio patrón de difracción de rayos-X éste puede ser utilizado no sólo para la identificación de sustancias individuales sino también de mezclas, así el uso más importante de este método consiste en la identificación de componentes o fases cristalinas presentes. Una fuente de referencia, para la identificación de materiales desconocidos, es el conjunto de archivos *Powder Diffraction File* (Joint Committee on Powder Diffraction Standars, archivo ASTM), que contiene los patrones de polvo de unos 35 000 materiales. De esta manera, las sustancias son clasificadas ya sea de acuerdo a sus líneas más intensas —índice Hanawalt— o bien a las posiciones de sus primeras ocho líneas en forma decreciente, índice Fink.

También es posible con este método comprobar el grado de pureza de una sustancia al señalar qué impurezas están presentes como una fase cristalina separada.

Análisis cuantitativo de fase. Una fase cristalina particular en una mezcla puede ser determinada cualitativamente al medir las distancias interplanares, d, del patrón; de esta forma se obtiene información sobre la composición de las soluciones sólidas. Para esto es necesario agregarle a la muestra una fase cristalina bien conocida y, además, en una cantidad bien controlada.

Parámetros de red de soluciones sólidas. Las series de parámetros de red de soluciones sólidas muestran frecuentemente una pequeña pero detectable variación con la composición lo que proporciona un medio útil para caracterizar soluciones sólidas y, en principio, los parámetros de la red pueden ser usados como un indicador de la composición.

Determinación de los parámetros de la celda unitaria. Las posiciones de las líneas en los patrones del polvo están gobernadas por los parámetros de la celda unitaria $(a, b, c, \alpha, \beta y \gamma)$, de manera que pueden ser obtenidos los parámetros de la celda más aproximada de los patrones del polvo. Así, aunque dos sustancias puedan tener los mismos parámetros de celda unitaria y por lo tanto el mismo espaciamiento-d, las intensidades en sus patrones deberán ser diferentes si están presentes elementos diferentes en cada una de ellas.

Determinación de la estructura del cristal. Al ser analizado con rayos-X un monocristal puede proporcionar unos 200 o 300 haces difractados y para determinar la estructura del cristal es necesario medir la intensidad de una cantidad importante de ellos, por esta razón los datos obtenidos de las intensidades son procesados con ayuda de una computadora.

Medición del tamaño de las partículas. El ancho de las líneas en un patrón de difracción de polvo aumenta al reducirse el tamaño de las partículas, así, a partir de mediciones de este desdoblamiento de líneas puede ser obtenido el tamaño promedio de las partículas, desde unos 2000 Å hasta alcanzar el límite cuando el diámetro de las partículas se encuentra entre unos 20 a 100 Å.

Defectos del cristal y desorden. Los métodos de difracción (de neutrones, rayos-X y electrones) tal y como se usan en el trabajo cristalográfico proporcionan estructuras promedio de los cristales, que son una buena aproximación cuando están relativamente libres de defectos. Con esta técnica ciertos tipos de defectos y desorden que ocurren en los sólidos cristalinos pueden ser detectados.

Otro aspecto importante en el estudio de nuevos materiales concierne a las propiedades eléctricas ya que éstas determinarán sus posibles aplicaciones.

1.6 Propiedades eléctricas

Materiales dieléctricos. Un dieléctrico es un material capaz de mantener separadas cargas de signos opuestos durante un tiempo mayor que el de observación. Sin embargo, debido al desplazamiento de portadores de carga dentro del material, estas cargas, que forman un campo eléctrico, tienden a neutralizarse, de manera que la distribución de cargas se aproxima al estado de equilibrio neutro con un tiempo de decaimiento r.

A fin de ser útiles en aplicaciones prácticas, los materiales dieléctricos deben ser capaces de soportar altos voltajes sin sufrir degradación, deben tener baja pérdida dieléctrica por ejemplo, en un campo eléctrico alterno, la pérdida de energía eléctrica que aparece como calor deberá ser mínima. Consideremos primero la conducta de dieléctricos en un campo eléctrico alterno $^{47-49}$.

Capacitancia. Las propiedades dieléctricas pueden ser definidas por la conducta del material en un capacitor de placas paralelas. Este arreglo consiste de un par de placas conductoras, paralelas una a la otra y separadas por una distancia d. Con vacío entre las ellas, la capacitancia C_0 se define como

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d},\tag{1.1}$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, 8.854×10⁻¹⁴ Fcm⁻¹, y A es el área de las placas. Ya que ϵ_0 es constante, la capacitancia sólo depende de las dimensiones del capacitor.

Corriente. Al conectar el capacitor a una fuente de voltaje alterno

$$V = V_0 e^{j\omega t}, \tag{1.2}$$

donde la frecuencia angular es $\omega = 2\pi\nu$ y $j = \sqrt{-1}$, una cantidad de carga Q_0 es almacenada en ellas dada por

 $Q_0 = C_0 V.$

Constante dieléctrica. Si una sustancia dieléctrica se introduce entre las placas del condensador, Fig. 1.1, y se aplica la misma diferencia de potencial, la cantidad de carga almacenada será Q y la capacitancia por lo tanto aumentará a C, i.e.,

$$Q = C V, \tag{1.3}$$

y se tiene una corriente

$$I_e = \frac{dQ}{dt} = j\omega C V \tag{1.4}$$

que se encuentra adelantada al voltaje por una diferencia de fase de 90°.



FIGURA 1.1 Capacitor de placas paralelas con material dieléctrico entre ellas.

En el segundo caso la capacidad se multiplica por un factor $\kappa' > 1$ que es la constante dieléctrica relativa o permitividad relativa; este factor es independiente de la forma y tamaño del condensador

$$C = C_0 \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = C_0 \kappa', \qquad \kappa' = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}; \qquad (1.5)$$

 ϵ' representa la parte real de la permitividad o constante dieléctrica del material. De la expresión anterior observamos que la constante ϵ' del dieléctrico está relacionada a este aumento de la capacitancia por

$$\epsilon' = \epsilon_0 \frac{C}{C_0},\tag{1.6}$$

ahora es posible señalar que la permitividad compleja es

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''. \tag{1.7}$$

Simultáneamente, además de la corriente a través del capacitor, ec. (1.4), puede aparecer una corriente independiente de la frecuencia debido a la resistencia R del material

$$I_r = \frac{V}{R} \tag{1.8}$$

en fase con el voltaje; así la corriente total a través del condensador, con (1.4) y (1.8), es

$$I = I_c + I_r$$
$$= (j\omega C + \frac{1}{R})V$$
(1.9)

$$= (j\omega C_0 \frac{\epsilon}{\epsilon_0} + \frac{1}{R}) V, \qquad (1.10)$$

que está inclinada por un ángulo $\theta < 90^{\circ}$ contra el voltaje aplicado V es decir por un ángulo de pérdida δ contra el eje +j.

Se acostumbra reescribir la expresión anterior como

$$I = \left(j\omega C_0 \frac{\epsilon}{\epsilon_0} + \omega C_0 \frac{\epsilon' \epsilon''}{\epsilon_0 \epsilon'}\right) V; \qquad (1.11)$$

si se considera que

$$\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon} = \frac{1}{\omega RC} = \frac{\kappa''}{\kappa'}, \qquad (1.12)$$

de aquí

$$I = (j\omega\epsilon' + \omega\epsilon'')\frac{C_0}{\epsilon_0}V$$
(1.13)

nos conduce a la expresión

$$I = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} j \omega C_0 V \tag{1.14}$$

$$= j\omega\kappa^*C_0 V, \qquad (1.15)$$

con la permitividad relativa compleja

$$\kappa^* = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon' - j\epsilon''}{\epsilon_0} = \kappa' - j\kappa''. \tag{1.16}$$

De la ec. (1.1) tenemos

$$\frac{1}{d} = \frac{C_0}{A\epsilon_0},\tag{1.17}$$

12 Aspectos teóricos

y como

$$\frac{V}{d}=E,$$

entonces, de (1.13) con (1.17) y (1.18), resulta que

$$J = \frac{J}{A}$$

= $(j\omega\epsilon' + \omega\epsilon'')\frac{C_0}{A\epsilon_0}V$
= $(j\omega\epsilon' + \omega\epsilon'')E$, (1.19)

(1.18)

es decir

$$J = (\epsilon' - j\epsilon'')j\omega E = \epsilon^* j\omega E, \qquad (1.20)$$

por lo tanto, con (1.2)

$$J = \epsilon^* \frac{dE}{dt}.$$
 (1.21)

Según la ley de Ohm vemos que la frecuencia angular por el factor de pérdida es equivalente a la conductividad eléctrica $\sigma = \omega \epsilon''$, que puede ser la conductividad real causada por portadores de carga migratorios o se puede referir a otra fuente de fricción tal como la orientación de dipolos.

La conductividad específica σ está dada por

$$\sigma = \sum_{i} n_i e_i \mu_i, \qquad (1.22)$$

donde n_i es el número de portadores de carga, e_i es su carga y μ_i su movilidad, mientras que μ_i en función de la temperatura, es

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \qquad (1.23)$$

donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. En las regiones extrínsecas, la conductividad depende tanto de la concentración de portadores de carga como de la movilidad y se obtiene al combinar las ecuaciones (1.22) y (1.23)

$$\sigma = n c \mu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right). \tag{1.24}$$

En la región de conductividad intrínseca a altas temperaturas, la concentración de portadores de carga inducidos térmicamente es mayor que la concentración de portadores de carga asociados con el envenenante. El número de portadores de carga, n, es dependiente de la temperatura, dado por

$$n = N \times cte \times \exp\left(-\frac{E_f}{2kT}\right). \tag{1.25}$$

La conductividad de los portadores de carga en la región extrínseca es, entonces,

$$\sigma = N \times cte \times e \,\mu_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_f}{2kT}\right), \qquad (1.26)$$

así, las conductividades, generalmente dependientes de la temperatura, pueden expresarse por la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \qquad (1.27)$$

donde E es la energía de activación y A una constante de proporcionalidad.

Polarización. Aunque normalmente la materia es eléctricamente neutra y está constituida por cargas positivas y negativas en igual númiero, en los dieléctricos estas cargas no son libres de moverse bajo la influencia de un campo eléctrico externo, sin embargo las fuerzas producidas por campos externos producen pequeños desplazamientos de cargas llamadas polarización. Macroscópicamente, como resultado de estos desplazamientos, surge una carga neta en la superficie de la sustancia. Desde el punto de vista atómico, el desplazamiento relativo de los centros de carga produce otro efecto, una colección de dipolos eléctricos es decir un momento dipolar por unidad de volumen p, llamado vector de polarización.

La polarizabilidad a de un dieléctrico está definida como

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \tag{1.28}$$

donde p es el momento dipolar inducido por el campo eléctrico local E. La polarizabilidad, con cuatro posibles componentes, electrónica, iónica, dipolar y de carge localizada, está dada por

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s. \tag{1.29}$$

Es claro que no todos los materiales muestran estos cuatro tipos de polarización. Experimentalmente, las cuatro contribuciones de α sobre é pueden 14

ser separadas realizando mediciones apropiadas sobre un amplio intervalo de frecuencias, que van desde ~ 10^{-3} Hz hasta unos ~ 10^{12} Hz, por medio de un puente de combinaciones de impedancias y capacitancias y así obtener información detallada de los materiales dieléctricos.

Sin embargo, se debe tener presente que la respuesta eléctrica de sólidos policristalinos es alterada por la complicada microestructura del material como lo es la distribución del tamaño del grano y el grueso de la frontera de grano, ya que los portadores de carga pasan sucesivamente a través de ellos. En la frontera de grano —interfase entre dos granos en un material policristalino considerada como una red dislocada y cuya resistividad es generalmente mucho mayor que la del grano— actúa la mayoría del campo eléctrico aplicado, por lo que es ella la que controla las propiedades eléctricas de estos materiales. Esta diferencia de grano y del grano, de manera que ambos pueden observarse como materiales con resistividades y propiedades dieléctricas diferentes ⁴¹.

Otra propiedad eléctrica, que por su importancia se menciona a continuación, es la ferroelectricidad.

Ferroelectricidad. Ciertos tipos de sustancias dieléctricas están polarizadas espontáneamente en ausencia de campos exteriores. Esta autopolarización es debida a desplazamientos de iones en el cristal por la acción de campos eléctricos locales, esto da lugar a fuerzas sobre otros iones que, para pequeños desplazamientos, resultan mayores que las fuerzas elásticas restauradoras en el cristal. Como consecuencia, las posiciones de equilibrio de los iones son tales que el cristal presenta una polarización neta. A los materiales que presentan estas características se les denomina ferroeléctricos los cuales, además de tener grandes valores de susceptibildad, tienen la posibilidad de retener cierta polarización eléctrica residual después de que un voltaje aplicado ha sido desconectado. Estos materiales pierden su polarización espontánea por encima de una temperatura crítica, denominada temperatura de Curie (T_c) .

1.7 Mediciones de conductividad

1.7.1 Método d.c.

Las mediciones de la conductividad en materiales policristalinos, por métodos d.c. son frecuentemente difíciles e insuficientes para caracterizar el material. Una forma alternativa para obtener valores de la conductividad es mediante el uso de métodos a.c. sobre un amplio intervalo de frecuencias.

1.7.2 Métodos a.c.

Este método proporciona información sobre las propiedades eléctricas a través de la respuesta del material a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo, como un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable $E = E_0 \operatorname{sen} \omega t$, de manera que se pueda obtener la relación entre el voltaje aplicado y la corriente que pasa a través del sistema como una función del tiempo. A bajas frecuencias pueden ocurrir diversas polarizaciones en el material antes de que el campo eléctrico se invierta: estos procesos de polarización actúan para transmitir energía a través del dieléctrico y son equivalentes a una corriente alterna. A bajas frecuencias la corriente a.c. adelanta a la f.e.m. por exactamente 90°. En tal caso, la energía es transmitida a través de la muestra sin que ocurran pérdidas dieléctricas. Al aumentar la frecuencia se alcanza una etapa donde las polarizaciones no soportan más al voltaje aplicado. Consecuentemente, la corriente adelanta al voltaje por menos de 90°, p.e. un ángulo (90- δ). La corriente tiene una componente i sen é que está en fase con el voltaje, lo que provoca una disipación de energía como calor llamadas pérdidas dieléctricas. Así, si una muestra -cuyas propiedades eléctricas serán determinadas- se coloca en serie con una resistencia y esta combinación a la salida de un generador de ondas senoida), los parámetros que caracterizan al modelo pueden ser obtenidos de las variaciones de la impedancia y del ángulo de lase al modificar la frecuencia 2, 43-42

Las mediciones a.c. son normalmente hechas con puentes tipo Wheatstone; en un puente de *impedancias* R y C están en serie, mientras que, en un puente de *admitancias* R y C están conectedas en paralelo.

En materiales policristalinos la resistencia de la muestra puede ser determinada como una combinación de la resistencia del volumen o resistencia del cristal, R_g , y la resistencia de las fronteras de grano R_{fg} . Las resistencias de las fronteras de grano tienen asociada una capacitancia, C_{fg} , en paralelo con R_{fg} . R_g y R_{fg} son muy dependientes de la temperatura mientras que las capacitancias cambian muy poco con ella. La resistencia del volumen del cristal, R_g , está en paralelo con una capacitancia asociada del volumen. Si las muestras tienen electrodos bloqueadores de oro, surgirá una resistencia R_{et} y la interfase contacto,'sólido puede ser representada como una capacitancia C_{el} . Si el material tiene conductividad electrónica así como conductividad iónica, esto estará representado por una resistencia separada R_e en paralelo con el resto del circuito; si la resistencia electrónica es pequeña puede cortocircuitar el resto del circuito.

Circuitos equivalentes. La conducta eléctrica del material dieléctrico puede ser representada por medio de un circuito equivalente en base a una combinación de elementos RC_i resistencias y capacitancias en serie y/o en paralelo. Frecuentemente la complejidad de la microestructura hace modelar al material policristalino por un circuito equivalente prácticamente imposible, por lo que es necesario efectuar una serie de simplificaciones para realizar la representación apropiada 4^{2-44} . 16 Aspectos teóricos

Modelo. En base a las consideraciones eléctricas de las fronteras de grano y los granos, puede considerarse que la muestra, de material policristalino, está formada por n barras pequeñas colocadas una a continuación de la otra. A su vez, cada barra puede ser aproximada por granos separados por capas de fronteras de grano perpendiculares al eje de la barrra que, al aplicarles un campo eléctrico en los extremos, funcionarán como una barrera para los portadores de carga provocando una acumulación de carga en la región cercana a ella. Cada una de estas fases estará representada por un circuito RC, mientras que cada una de estas barras pequeñas será simulada por una combinación de varios circuitos en serie, así, la respuesta eléctrica de la muestra podrá ser descrita por una combinación en paralelo de esta cadena de redes. El circuito equivalente de la muestra, en este caso, consiste de la unión de dos mallas RC en paralelo, conectadas en serie: $R_g C_g$ para los granos y $R_{fg} C_{fg}$ para las fronteras de grano donde la resistencia R_a describe el proceso de transferencia de carga, C_a la acumulación de carga cerca de las fronteras; R_{Ia} indica la resistencia a la transferencia de portadores entre granos vecinos y C_{Ia} la capacitancia producida por el almacenamiento de cargas en la periferia de los granos de manera que la frontera de grano será caracterizada por otra malla RC en paralelo 42. Para cada barrita la impedancia estará dada por

Al colocar electrodos metálicos, idealmente polarizables, aparece una resistencia caracterizada por R_{el} . Si cada interfase electrodo/sólido consiste de una superficie metálica cargada, adyacente a otra capa de carga igual pero de signo opuesto, localizada en la primera capa atómica del sólido, estas interfases se pueden modelar como un capacitor C_{el} y la impedancia de esta interfase quedará conectada en serie con la impedancia total de la muestra

$$Z_{total}^{\bullet} = Z_{grano}^{\bullet} + Z_{front. de grano}^{\bullet} + Z_{electrodos}^{\bullet}$$
(1.30)

Se debe tener presente que el modelo de "capas" es en realidad una simplificación de un complicado problema estructural en el que la variación contínua de la resistividad puede atribuirse a la inhomogeneidad microestructural de las cerámicas. El modelo para materiales policristalinos no homogéneos debe ser modificado pues es necesario tomar en cuenta los mecanismos de conducción de cada región del material. Si la conductividad y la constante dieléctrica de las fronteras de grano no son idénticas se requiere de un conjunto de resistores en serie (cada uno disparado por un capacitor diferente), el comportamiento eléctrico puede ser simulado por una conexión de una serie de capas delgadas, en este caso, la dispersión de la impedancia compleja se desvía de un semicírculo ideal convirtiéndose más bien en la superposición de varios arcos circulares. Fenomenológicamente las capas delgadas son cortocircuitadas consecutivamente conforme la frecuencia de operación del campo aplicado aumenta; a frecuencias suficientemente bajas, la impedancia de tal modelo modificado igualaría a la suma de las resistencias individuales de fronteras de grano más las del cristal como con el modelo simplificado ^{41, 50}. El sistema físico que será considerado en este trabajo consiste de un bloque o pastilla de material cerámico policristalino con electrodos de oro en sus extremos.

Formalismos para analizar los datos a.c. El comportamiento eléctrico del sistema puede ser descrito matemáticamente por alguno de los cuatro formalismos básicos a.c., éstos son

Impedancia compleja:

$$Z^* = R_* - \frac{j}{\omega C_*} \quad (s: \text{ serie}) \tag{1.31}$$

$$= Z' - jZ''. (1.32)$$

Admitancia compleja:

$$Y^* = (Z^*)^{-1} \tag{1.33}$$

$$= (R_p)^{-1} + j\omega C_p \quad (p: \text{ paralelo}) \tag{1.34}$$

$$=Y'+jY''$$
. (1.35)

Permitividad compleja:

$$\epsilon^* = \frac{Y^*}{j\omega C_0} \tag{1.36}$$

$$=\epsilon'-j\epsilon''.$$
 (1.37)

Módulo eléctrico complejo:

$$M^* = (\epsilon^*)^{-1} \tag{1.38}$$

$$= j\omega C_0 Z^* \tag{1.39}$$

$$=M'+jM''.$$
 (1.40)

18 Aspectos teóricos

A pesar de que los diferentes formalismos para cualquier circuito RC contienen fundamentalmente la misma información, éstos son capaces de ilustrar diferentes características del circuito, de manera que el uso de un formalismo en particular depende del tipo de datos que se desean obtener.

Impedancia compleja. Las expresiones (1.8) y (1.4) nos proporcionan la corriente a través de una resistencia y un capacitor, respectivamente

$$I_r = rac{V}{R}$$
 e $I_c = j\omega C V$,

que pueden ser reescritas de la forma

$$I = \frac{V}{Z},$$

(1.41)

donde ahora Z es la *impedancia*. Para un circuito que contiene una resistencia y una capacitancia en serie la impedancia total es

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} = R - \frac{j}{\omega C}, \qquad (1.42)$$

debido a que contiene términos real e imaginario es llamada impedancia compleja Z^o. Con (1.32) estos términos resultan ser

$$Z' = R$$
 y $Z'' = \frac{1}{\omega C}$. (1.43)

Para una resistencia y una capacitancia en paralelo la impedancia compleja está dada por

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - R \frac{j\omega RC}{1 + (\omega RC)^2},$$
 (1.44)

de manera que en este caso

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad y \quad Z'' = R \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}.$$
 (1.45)

Resolviendo para Z'', tenemos

$$(Z'')^2 + \left(|Z'| - \frac{R}{2}\right)^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$$
 (1.46)

ecuación que define un semicírculo en el plano Z^* , con centro en R/2 y sobre el eje Z'. Así, la combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo

Mélodo a.c. 19

eléctrico alterno producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas. Cada punto de la curva representa una impedancia instantánea a una frecuencia particular.

Las ecuaciones anteriores resultan más complicadas al aumentar el número de elementos en el circuito. Si se considera el caso electrodo/sólido/electrodo la impedancia total será

$$Z^* = \left(\frac{1}{R_g} + j\omega C_g\right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{fg}} + j\omega C_{fg}\right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{el}} + j\omega C_{el}\right)^{-1}.$$
 (1.47)

Cuando esta expresión se desarrolla para separarla en componentes real e imaginaria resulta un poco más extensa, con estos tres elementos tenemos

$$Z^{*} = \left[\frac{R_{g}}{1 + (\omega R_{g} C_{g})^{2}} + \frac{R_{Ig}}{1 + (\omega R_{fg} C_{Ig})^{2}} + \frac{R_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^{2}} \right] - j \left[\frac{\omega C_{g} R_{g}^{2}}{1 + (\omega R_{g} C_{g})^{2}} + \frac{\omega C_{Ig} R_{Ig}^{2}}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^{2}} + \frac{\omega C_{el} R_{el}^{2}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^{2}} \right]; \quad (1.48)$$

ecuación que proporciona una superposición de tres semicircunferencias asociadas al comportamiento de los granos, las fronteras de grano y los electrodos, y cuyas formas dependen de las resistencias involucradas. Para identificar qué elemento predomina en una malla RC determinada, es conveniente observar las capacitancias obtenidas a diferentes frecuencias.

Al realizar el análisis de datos a.c., al graficar por ejemplo Z'' vs. Z' en una escala lineal, éstos pueden tomar la forma de rectas o de semicírculos. El circuito en serie mostrado en la Fig. 1.2.a conduce a una vertical en el plano complejo Z[•], pues Z' tiene un valor fijo R y Z'' disminuye al aumentar ω (Fig. 1.3.a); las ecuaciones para el circuito RC en paralelo, Fig. 1.2.b, proporcionan un semicírculo en el plano Z[•] (Fig. 1.3.b). El valor de R puede ser determinado a partir de la intersección con el eje Z', ya sea de la recta o del semicírculo; en el segundo caso el máximo ocurre para 0.5 R y en la frecuencia tal que satisface



FIGURA 1.2 Combinaciones RC, a) en serie y b) en paralelo.

la relación $\omega RC = 1$, C se determina a partir del máximo de la curva y del valor de la frecuencia. Este proceso es semejante para los granos y las fronteras de grano.



FIGURA 1.3 a) Recta y b) semicírculo obtenidos por combinaciones RC, en serie y en paralelo respectivamente, en gráficas de impedancia.

Aunque Mcdonald⁵¹ ha propuesto un modelo de cinco capas (Fig. 1.4) —en el cual cada una de las secciones RC corresponde a uno de los siguientes procesos físicos: 1) separación de cargas en el volumen (SC), 2) reacción de transferencia de carga en el electrodo (TC), 3) reacción de absorción (A), 4) generación y recombinación (G) y 5) difusión (D)— y cuyo diagrama de impedancias conduciría a un conjunto de cinco arcos conectados uno a continuación del otro, en la práctica, en condiciones favorables de frecuencia, temperatura e impedancia, las mediciones a.c. pueden proporcionar hasta tres semicírculos



FIGURA 1.4 Circuito equivalente y gráfica de impedancia compleja para un sólido colocado entre dos electrodos planos y paralelos.

en la representación del plano de impedancia compleja que pueden ser atribuidos a los granos, fronteras de grano y electrodos, yendo de bajas frecuencias a altas frecuencias respectivamente. De esta manera, las propiedades eléctricas de los granos pueden ser separados de otras fuentes de impedancia, la frontera de grano y el electrodo, en el caso más sencillo, donde la resistencia electrónica está en paralelo con la capacitancia de la muestra. La capacitancia C_g del grano puede ser deducida del máximo correspondiente del semicírculo, el cual satisface la condición $2\pi f RC = 1$, donde f es la frecuencia y R está dada por la intercepción a baja frecuencia del semicírculo con el eje real Z'^{41-42} .

De las tres intercepciones posibles, dos de ellas R_1 y R_3 se obtienen al extrapolar las curvas Z'' - Z' hacia muy altas y bajas frecuencias respectivamente. La otra, R_2 es la extrapolación de frecuencias intermedias del primer arco. La primera intercepción R_1 , representa la resistencia de contactos óhmicos entre los electrodos y la muestra. La segunda intercepción, R_2 , representa la situación en la cual la resistencia de la frontera de grano es cortocircuitada; es común calcular la resistencia del grano R_2 usando la siguiente fórmula⁴²

$$R_2 = \frac{\left(r_2^2 + Z_2^{\prime\prime 2}\right)}{r_2},\tag{1.49}$$

donde r_2 es la segunda intercepción y Z''_2 es la reactancia correspondente a la gráfica Z'' - Z'. La tercera intercepción R_3 representa la suma de las resistencias del grano, frontera de grano y la resistencia de contacto. La desviación de semicírculos ideales en las curvas de impedancia compleja pueden deberse a la naturaleza de las fronteras de grano, la falta de homogeneidad causada tal vez por problemas de sinterizado. Ya que este formalismo resalta a los elementos más resistivos en un circuito equivalente, en un material policristalino donde las altas resistencias de las fronteras de grano dominan la respuesta a.c., el uso de impedancias complejas puede enmascarar completamente el efecto de las resistencias de las resistencias.

Admitancia compleja. Cuando un material dieléctrico es descrito por un circuito equivalente que consiste de una combinación en paralelo de una resistencia R y una capacitancia C, al graficar la reactancia Z'' contra la resistencia Z' se espera un semicírculo sobre un amplio rango de frecuencias. Como R y C se encuentran conectadas en paralelo, es posible escribir la admitancia compleja Y^* como el recíproco de la impedancia compleja

$$Y^{*} = \frac{1}{Z^{*}} = \frac{1}{R} + j\omega C, \qquad (1.50)$$

en este caso también la admitancia compleja se puede separar en componentes

22 Aspectos teóricos

real e imaginaria, con la ec. (1.35)

$$=\frac{1}{D}$$
 e

Ý.

En el plano de admitancias la curva de dispersión, dada por la ec. (1.47) es una recta que corta al eje Y' en R^{-1} .

Para una combinación RC en serie $Z^* = R - (j/\omega C)$ describe una recta que corta al eje Z' en R, pero

$$Y^{*} = \frac{1}{R} \left[\frac{1}{1 + (\omega RC)^{2}} \right] + \frac{j}{R} \left[\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^{2}} \right], \quad (1.52)$$

= inC

(1.51)

define un semicirculo centrado en (1/2)R sobre el eje Y'.

Así como en el plano de impedancias la combinación RC en paralelo queda descrita por un semicírculo también en el plano de admitancias la combinación RC en serie quedará descrita por un semicírculo.

En principio cualquier circuito equivalente puede ser representado ya sea por una combinación en serie de mallas RC en paralelo, modelo de Voigt, o por una combinación en paralelo de mallas RC en paralelo, modelo de Maxwell, ya que ambas son matemáticamente equivalentes pues con una elección apropiada de valores de los elementos RC se pueden tener los mismos valores de impedancias en todas las frecuencias, a pesar de que la transformación resulta difícil con más de dos elementos. Una gráfica de impedancias dará mayor información para un modelo de Voigt, mientras que un modelo de admitancias es preferible para un modelo de Maxwell⁴⁹.

Energía de activación. La curva de Arrhenius para las conductividades de la frontera de grano y del grano puede ser obtenida de los valores de la resistencia deducida de la intercepción correspondiente del semicirculo en el eje real Z'. De la pendiente de la curva se determina el valor de la energía de activación en el proceso de conducción. La observación de varios autores de que la curva de Arrhenius log σT vs 1000/T no es lineal se debe a que la resistencia del cristal tiene un coeficiente de temperatura que difiere considerablemente de aquél para las fronteras de grano⁴¹.

El análisis de los datos se puede complementar usando el módulo complejo $M^* = (\epsilon^*)^{-1} = M' + jM''$, y/o la permitividad compleja $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$.

Módulo complejo. El módulo eléctrico complejo M^* se define, según la ec. (1.38), como el reciproco de la permitividad compleja c^{*}.

$$\mathcal{M}^{\bullet} \equiv (\epsilon^{\bullet})^{-1} = (\epsilon^{\circ} - j\epsilon^{\circ})^{-1}$$
(1.53)
$$\epsilon^{\prime} = \epsilon^{\circ} = \epsilon^{$$

$$=\frac{1}{\epsilon'^2+\epsilon''^2}+j\frac{1}{\epsilon'^2+\epsilon''^2}$$
(1.54)

M' + jM'', (1.55)

donde

$$\epsilon' = \frac{C_p}{C_0} \quad \mathbf{y} \quad \epsilon'' = \frac{1}{\omega R_p C_0} = \frac{K}{\omega \epsilon_0 R_p}, \tag{1.56}$$

 R_p y C_p son las componentes equivalentes del circuito en paralelo y K es el factor geométrico (cm⁻¹), con (1.54) y (1.56) M^{*} puede ser expresada por

$$M^{*} = \frac{\frac{G_{r}}{G_{o}}}{\left(\frac{G_{r}}{G_{o}}\right)^{2} + \left(\frac{1}{\omega R_{r}G_{o}}\right)^{2}} + j\frac{\left(\frac{1}{\omega R_{r}G_{o}}\right)}{\left(\frac{G_{r}}{G_{o}}\right)^{2} + \left(\frac{1}{\omega R_{r}G_{o}}\right)^{2}}$$
$$= \frac{R_{p}(\omega^{2}R_{p}C_{0}C_{p} + j\omega C_{0})}{1 + \omega^{2}R_{p}^{2}C_{p}^{2}}.$$
(1.57)

Ya que para el mismo circuito, la impedancia compleja Zº está dada por

$$Z^* = \frac{R_p (1 - j\omega C_p R_p)}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2},$$
 (1.58)

de estas expresiones se puede observar que

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = \left(\frac{\epsilon_0}{K}\right) \omega Z^*, \qquad (1.59)$$

de manera que en el plano del módulo complejo aparecen semicírculos para cada elemento RC en paralelo que se encuentre en un arreglo en serie. Debido a que con este formalismo es posible resaltar los elementos que tienen una capacitancia pequeña, el módulo complejo es útil en el estudio de los efectos del grano de ciertos materiales policristalinos, así ambos formalismos, impedancia y módulo complejo, son complementarios ^{44, 52, 53}.

Permitividad compleja. Finalmente, los resultados son graficados como diagramas Cole-Cole de permitívidad compleja y/o como el factor de pérdida dieléctrica, tan δ . En estas gráficas ϵ'' , la parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja, se grafica contra la parte real ϵ' , y a cada punto le corresponde una

24 Aspectos teóricos

frecuencia; la curva característica es un semicírculo cuyo centro está en el eje real ϵ' y los valores ϵ'_0 y ϵ'_∞ que cortan a este eje, corresponden a los valores de la constante dieléctrica a baja y a alta frecuencia, respectivamente.

También es costumbre graficar ϵ' , ϵ'' o el factor de pérdida tan δ (dado por el cociente ϵ''/ϵ') contra la frecuencia. La variación de ϵ' y ϵ'' con la frecuencia se muestra en la Fig 1.5; ϵ'' pasa a través de un valor máximo en la frecuencia donde ϵ' alcanza su punto de inflexión. La forma de ϵ'' es llamada pico de Debye. Las partes real e imaginaria, ϵ' y ϵ'' , de la constante dieléctrica compleja como función de la frecuencia están dadas por ⁵⁴

$$\epsilon' - \epsilon_{\infty} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})[1 + (\omega r_0)^{1-\alpha} \sec \frac{\alpha \pi}{2}]}{1 + 2(\omega r_0)^{1-\alpha} \sec \frac{\alpha \pi}{2} + (\omega r_0)^{2(1-\alpha)}},$$
(1.60)

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(\omega \tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{\alpha \pi}{2}}{1 + 2(\omega \tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha \pi}{2} + (\omega \tau_0)^{2(1-\alpha)}},$$
(1.61)

donde r_0 es un tiempo de relajación y el término $\alpha \pi/2$ es un ángulo que describe la desviación de la condición de Debye.



FIGURA 1.5 Gráfica de ϵ y ϵ " en función de la frecuencia.

Fácilmente se observa que las ecuaciones anteriores se reducen a las expresiones de Debye para $\alpha = 0$

$$\epsilon' = \epsilon'_{\infty} + \frac{\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty}}{1 + \omega^2 r^2}, \qquad (1.62)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \qquad (1.63)$$

cuando se grafica ϵ'' contra log ωr , el máximo de este pico ocurre alrededor de log $\omega r = 0$, i.e. $\omega r = 1$, o bien $\omega = r^{-1}$, y está dado por $\epsilon''_{máx} = \frac{1}{2} (\epsilon'_0 - \epsilon_{\infty})$.

En la práctica, las curvas Cole-Cole con frecuencia no son exactamente semicírculos sino que están distorsionadas, así también, los picos en la pérdida dieléctrica ϵ ", no son picos de Debye sino que se ensanchan asimetricamente. El enfoque tradicional para describir estos picos distorsionados se reduce a la superposición de un número apropiado de picos de Debye, donde cada uno de ellos ocurre a diferente frecuencia lo cual introduce el concepto de una distribución de tiempos de relajación.

Recientemente este enfoque ha sido cuestionado por Jonscher quien ha formulado una ley de respuesta dieléctrica universal, y ha determinado un conjunto de ecuaciones empíricas una de las cuales —que se aplica a pérdidas dieléctricas en materiales también conductores— es

$$\epsilon'' \propto \frac{\sigma}{\omega e_0}$$
 (1.64)

$$\propto \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n_1-1} + \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n_2-1}.$$
 (1.65)

donde ω_p es la frecuencia de salto de los portadores, n_1 y n_2 son constantes.

Métodos de relajación. La teoría de procesos de relajación en sólidos cristalinos están representados por las ecuaciones de Debye (1.62) y (1.63)

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2},$$
$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

por lo que

 $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega r}{\epsilon_0 + \epsilon_\infty \omega^2 r^2}.$ (1.66)

En el caso de relajación dieléctrica δ es conocido como el "ángulo de pérdida". En la práctica es conveniente estudiar el pico de Debye no al cambiar ω sino al cambiar r modificando la temperatura. Esto es posible pues τ^{-1} generalmente obedece a una ecuación de Arrhenius dada por

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right), \qquad (1.67)$$

donde ΔE es una energía de activación ^{49,53}.

26 Aspectos teóricos

Es común definir la constante de tiempo de Maxwell para el circuito como $RC = 1/\omega_{m\delta x} = \tau$, el cual mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor C a través de la resistencia R y describe básicamente un tiempo de ralajación del sistema RC.

Se debe tener presente que algunos autores afirman que el aspecto teórico de los procesos analizados es un tanto superficial y, frecuentemente, está confinado a modelos puramente especulativos o bien se basan en formalismos matemáticos alejados de la realidad física¹, de manera que el comportamiento real de los materiales no debe realizarse en términos de un solo mecanismo ya que la mayoría de los materiales muestran 2 o 3 mecanismos generales traslapados en el intervalo de frecuencias en el que se estudian. Por lo tanto, la habilidad para analizar el comportamiento aparentemente complejo de los dieléctricos representa un paso decisivo hacia el completo entendimiento de su respuesta dieléctrica.

Desarrollo experimental

Un aspecto importante en este trabajo se refiere a los métodos de elaboración y caracterización de las soluciones sólidas y compuestos obtenidos; en este capítulo se presenta la descripción de cada uno de los procesos realizados.

2.1 Elaboración de las cerámicas

Para sintetizar los sólidos se emplearon técnicas normales de estado sólido; la preparación de polvos se efectuó por reacción directa de una mezcla de óxidos de la siguiente manera:

Reactivos. Para la síntesis del $Ti_{1-x}Sb_xO_2$ los materiales iniciales fueron TiO_2 (Baker 99.2%) y Sb_2O_3 (Baker 99.7%). Las cinco diferentes muestras fueron obtenidas utilizando cantidades apropiadas de cada uno de estos componentes.

Mezclado. La mezcla inicial se realizó en seco, en un mortero de ágata, procurando que fuera lo más fina y homogénea posible.

Crisol. El polvo procesado fue compactado para formar pequeñas pastillas prensadas. Para que se llevaran a cabo las reacciones a altas temperaturas se colocaron las muestras en un crisol de platino y este conjunto dentro de un horno Sola-Basic, Lindberg, listas para el proceso térmico.

Tratamiento térmico. Este tratamiento se efectuó bajo condiciones normales de laboratorio, en aire y a presión atmosférica; inicialmente la temperatura del horno fue de 600°C, la cual se mantuvo constante por 3 h, después se aumentó a 750°C por 8 h y a 900°C por 24 h y, finalmente, a 1 200°C por 72 h para permitir que la reacción química fuera completamente terminada. Más tarde se redujo la temperatura y se dejó enfriar el horno en forma natural.

Formación de las pastillas. Después de cada horneado, las muestras fueron molidas, nuevamente en un mortero de ágata, al grado de polvo fino. El polvo procesado fue compactado para formar pastillas —pequeños discos de 0.6 cm de diámetro y entre 0.2 y 0.4 cm de grueso, aplicándoles una presión de 5 ton cm⁻² por 10 minutos— y así minimizar las fluctuaciones en la composición debidas a la reacción de los compuestos a altas temperaturas. Estas pastillas fueron sinterizadas a 1000°C por 8 h, en aire.

30 Desarrollo experimental

Análisis. La estructura cristalina de los compuestos resultantes se obtuvo por difracción de rayos-X, posteriormente, se efectuaron estudios sobre las propiedades eléctricas de las pastillas.

2.2 Determinación de las propiedades estructurales

La difracción del polvo por rayos-X es una técnica muy útil para analizar el producto ya que, en base al patrón característico de cada material, además de lograr su identificación, nos indica cuándo la reacción se ha completado y qué fases cristalinas están presentes.

2.2.1 Difractómetro de rayos-X

Los discos sinterizados fueron hechos polvo y analizados por difracción de rayos-X con ayuda de una cámara Hägg-Guinier XDC 700 Junger Instrument y radiación CuK α_1 ; así, se examinó la estructura de cada uno de los compuestos.

2.2.2 Microscopía electrónica

La concentración de antimonio fue determinada por análisis de microsonda a través de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Esta técnica también permite encontrar el tamaño de grano y si depende o no de la concentración de antimonio en cada una de las cerámicas obtenidas.

2.3 Determinación de las propiedades eléctricas

Después de haber realizado el sinterizado se les colocaron electrodos a las pastillas, por medio de pasta de platino y dos láminas de oro. Este arreglo fue introducido en un pequeño horno Thermolyne 1500, Sybron Co., a 750 °C, temperatura a la que permaneció por más de una hora para eliminar el solvente orgánico de la pasta.

Para llevar a cabo el estudio de las propiedades eléctricas de las pastillas en función de la temperatura se utilizaron hornos verticales de temperatura controlable. Uno de ellos se ilustra en forma esquemática en la Fig. 2.1, donde se puede observar que la pastilla se encuentra sujeta, mediante alambres de platino, al extremo inferior de un tubo de alúmina de alta temperatura y junto a ella un termopar que nos permite registrar la temperatura del sistema. El controlador de temperatura, preciso y de respuesta rápida, fue construido en el laboratorio de electrónica del IIM ⁵⁵.

El intervalo de trabajo en cuanto a temperaturas, para todas las muestras, fue desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una diferencia de unos 20 °C, aproximadamente, entre dos mediciones consecutivas. Para la adquisición de datos, una vez determinada la temperatura y para garantizar el equilibrio térmico de las muestras, las mediciones se hacían a intervalos de 2 o 3 horas. En las temperaturas reportadas se puede asegurar un error no mayor de ± 3 °C.



FIGURA 2.1 Esquema de un horno vertical

2.2.1 Equipo de adquisición de datos

Equipo. Para caracterizar las muestras por métodos a.c. las pastillas se conectaron, a través de los alambres de platino del horno, a un analizador de impedancias HP 4192 A controlado por una microcomputadora HP 85, con el cual es posible obtener en forma simultánea los valores de diversas variables importantes como son impedancia, capacitancia, inductancia, ángulo de fase, factor de disipación y otras más. Las mediciones se realizaron, isotérmicamente, para frecuencias que van desde 5 hasta 13×10^6 Hz. El voltaje de prueba aplicado, también para todas las muestras, fue de 1 V.

Programa. El programa utilizado permite la obtención de una serie de 94 datos (cada uno como resultado de un promedio de 10 mediciones) de capacitancias, inductancias, e impedancias (reales e imaginarias) para frecuencias previamente establecidas dentro del intervalo antes señalado.

Así, después de analizar la gran cantidad de datos obtenidos, en el siguiente capítulo se presentan los resultados de este trabajo.

Resultados

Un reto importante surge al clasificar y caracterizar los materiales obtenidos a partir de los datos experimentales; a continuación se presentan estos resultados.

3.1 Propiedades estructurales

La caracterización de las cerámicas se realizó gracias a una combinación de técnicas de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1.1 Difracción por rayos-X

La identificación de la estructura, parámetros de la red y fases cristalinas presentes en las soluciones sólidas fueron determinadas por medio del análisis de difracción de rayos-X.

Identificación de la fase y estructuctura. Con ayuda de los patrones de difracción, fueron analizadas las estructuras cristalinas de cada uno de los sólidos. Los patrones de difracción de rayos-X se muestran en la Fig. 3.1, donde se observa que los picos de estos patrones corresponden a una estructura tipo rutilo para las muestras M_1 , M_2 , M_3 y M_4 , mientras que en M_5 se observan picos extras que corresponden al Sb₂O₃ indicando que M_5 es una cerámica compleja (composite) y no una solución sólida. Los patrones correspondientes a TiO₂ y Sb₂O₃ se indican en la parte inferior de esta figura.

Determinación de los parámetros de red de las soluciones sólidas. En este caso se utilizó polvo de KCl como patrón interno. En la Tabla I se indican los valores de los parámetros de red determinados al obtener los patrones de difracción correspondientes a los picos (2, 2, 0) y (0, 0, 2) respecto al pico (4, 0, 0)del patrón interno, Fig. 3.2. Es claro que la red del compuesto $Ti_{1-z}Sb_zO_2$ es mayor que la que corresponde al rutilo (x = 0), lo cual era de esperarse debido a que el radio iónico del antimonio es mayor que el del titanio, sin embargo, el cambio en c y a es menor al que se esperaría de un átomo tan grande como es el antimonio respecto al titanio. Por otro lado, el rutilo en forma de pastilla —horneada bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo que las muestras analizadas— indica una red mayor que la del rutilo reportado por el Data indez, SO-640. Esto se explica en la literatura como debido a que la estequjometría del rutilo cambia con el horneado ya que se







generan iones Ti⁺³, cuyo radio iónico es mayor que el de Ti⁺⁴, ^{22,31}, lo cual ocasiona que la red cristalográfica sea mayor, como ocurre en nuestro caso.

FIGURA 3.2 Patrones de difracción de los picos (2,2,0) y (0,0,2) respecto al pico (4,0,0) del patrón interno.

En rutilo monocristalino envenenado con una cantidad del uno por ciento de iones de tierras raras como Eu⁺³, Gd⁺³ y Tb⁺³ con valencia +3 y radio iónico ~ 1.34 Å $\gg 0.73$ Å del titanio, se ha observado que este tipo de iones sustituye al Ti⁺⁴, y la distorción y crecimiento de la red cristalográfica es mucho menor que el esperado. Asimismo, como es un monocristal, los iones +3 no pueden ubicarse en fronteras de grano que no existen, por lo cual, se dice que el rutilo es un material con "gran tolerancia" a diferentes e inusuales estados de valencia y "acomodamiento iónico" de su red cristalográfica. Considerando lo anterior, las soluciones sólidas de Ti₁₋₂Sb₂O₂, se comportan de manera similar a las tierras raras, ocasionando que la red cristalográfica no sea tan grande como se esperaría.

	Tabla I	
Parámetros	de red de la fami	lia $Ti_{1-x}Sb_xO_2$.

x (!	Sb %)	a(Å)	c(Å)
÷.	0	4.5933	2.9592
<u>்</u> -	0	4.5937	2.9604
	1.2	4.5945	2.9616
	3.1	4.5956	2.9618
	5.2	4.5962	2.9622
1	2.5	4.5965	2.9634
≥	20	4.5939	2.9610

* Rutilo horneado.

3.1.2 Microscopía electrónica

Andiisis cuantitativo de antimonio. La microscopía electrónica de barrido (SEM) complementa los resultados estructurales que se lograron con difracción de rayos-X. Este método permite una evaluación de la concentración de antimonio en las muestras cuya composición se indicó en la Tabla I. La cantidad de antimonio se determinó por medio de espectroscopía SEM a través de una microsonda EGSG Ortec 5 000-S0 ke V acoplada al microscopio; en la Fig. 3.3 se muestra un espectro típico de composición (~ 13 %) obtenido por este sistema.



FIGURA 3.3 Composición obtenida por microsonda SEM.

ESTA TESIS NO CEBE Salir de la biblioteca

Para obtener la composición, después de fracturar cada una de las muestras, se efectuaron mediciones a lo largo de las pastillas analizando sus volúmenes y no las superficies, ya que en éstas el oro y la pasta de platino enmascaraban la información acerca de la concentración del antimonio y del titanio.

Medición del tamaño de grano en las pastillas. El tamaño de grano se determinó por microfotografía SEM del volumen de la pastilla. Este tamaño resultó ser de unas $60 \pm 15 \,\mu$ m sin dependencia de la concentración de antimonio, pues parece que un aumento en la cantidad de envenenante no provoca una modificación en el tamaño de grano de las muestras sinterizadas, Fig. 3.4.



FIGURA 3.4 Tamaño de grano de las muestras.

En base a los resultados obtenidos, es posible indicar que:

- a) el grado de solubilidad del Sb³⁺ en la red del TiO₂ cambia para cada una de las muestras; si 0 < x < 0.20 las cerámicas son soluciones sólidas tipo rutilo, mientras que la muestra con x = 0.20 es un material compuesto (composite) debido a que se ha alcanzado el límite de solubilidad.
- b) las muestras con 0 < x < 0.20 de antimonio son homogéneas. Las cantidades de antimonio reportadas son en realidad valores promedios de 10 mediciones correspondientes a 10 zonas diferentes en cada muestra. La cerámica con $x \ge 0.20$ es inhomogénea pues la concentración de antimonio depende de la zona analizada; esto corrobora los resultados obtenidos por rayos-X que muestran a un material compuesto y no a una solución sólida.

Propiedades estructurales 39

ESTA TESIS NO DEBE Salir de la bibliuteca

Para obtener la composición, después de fracturar cada una de las muestras, se efectuaron mediciones a lo largo de las pastillas analizando sus volúmenes y no las superficies, ya que en éstas el oro y la pasta de platino enmascaraban la información acerca de la concentración del antimonio y del titanio.

Medición del tamaño de grano en las pastillas. El tamaño de grano se determinó por microfotografía SEM del volumen de la pastilla. Este tamaño resultó ser de unas $60 \pm 15 \mu m$ sin dependencia de la concentración de antimonio, pues parece que un aumento en la cantidad de envenenante no provoca una modificación en el tamaño de grano de las muestras sinterizadas, Fig. 3.4.



FIGURA 3.4 Tamaño de grano de las muestras.

En base a los resultados obtenidos, es posible indicar que:

- a) el grado de solubilidad del Sb³⁺ en la red del TiO₂ cambia para cada una de las muestras; si 0 < x < 0.20 las cerámicas son soluciones sólidas tipo rutilo, mientras que la muestra con x = 0.20 es un material compuesto (composite) debido a que se ha alcanzado el límite de solubilidad.
- b) las muestras con 0 < x < 0.20 de antimonio son homogéneas. Las cantidades de antimonio reportadas son en realidad valores promedios de 10 mediciones correspondientes a 10 zonas diferentes en cada muestra. La cerámica con $x \ge 0.20$ es inhomogénea pues la concentración de antimonio depende de la zona analizada; esto corrobora los resultados obtenidos por rayos-X que muestran a un material compuesto y no a una solución sólida.

Resultados

En la Tabla II se presentan las concentraciones, de antimonio y de titanio, y el tipo de las muestras analizadas. Las densidades de las pastillas se incluyen en la Tabla III.

Tabla II

Concentración de Sb y Ti en las muestras de la familia Ti1-zSbzO2.

Nombre de la muestra	Concentraciones de antimonio y titanio	Valores promedio	Tipo de la muestra
M_1	~ 1.0 % Sb + 99 % Ti	1.2	homogénea
M_2	~ 3.0 % Sb + 97 % Ti	3.1	homogénea
M_3	~ 5.0 % Sb + 95 % Ti	5.2	homogénea
M_4	~ 13 % Sb + 88 % Ti	12.5	homogénca
M_5	~ 20% Sb + 80% Ti	≥ 20	inhomogénea

Tabla	I	1	1
-------	---	---	---

Densidad de las pastillas de la familia Ti1-zSbzO2.

Muestra	x (Sb %)	Masa(g)	Volumen (cm ⁻³)	ρ(g/cm ³)
M_1	1.2	0.1588	0.0339	4.68
M_2	3.1	0.1743	0.0360	4.84
M_3	5.2	0.3910	0.0788	4,96
M	12.5	0.2449	0.0450	5.43
M_5	≥ 20	0.1372	0.0257	5.33

Al considerar las siguientes densidades

 $\rho < TiO_2 > = 4.26$ $\rho < \text{Ti}_{2}O_{2} > = 4.60$ $\rho < Sb_2O_3 > = 5.67$ $\rho < Sb_2O_5 > = 3.80$

se observa que los valores de las densidades para las muestras son mayores que las del TiO₂, pero menores que las del Sb₂O₃. Para M_5 con $x \ge 20\%$ e inhomogénea, probablemente el Sb se encuentra en forma de (Sb₂O₅+ Sb₂O₃) ya que $\rho_{20} < \rho_{12.5}$.

3.2 Propiedades eléctricas

El comportamiento dieléctrico de cerámicas de Ti1-xSbxO2 se ha estudiado por medio de la técnica de impedancia compleja. Cada una de las gráficas Z" vs. Z',

40

Propiedades eléctricas 41

en función de la temperatura, es el resultado de una serie de valores en los que a cada punto le corresponde una frecuencia diferente dentro del intervalo de 5 a 13×10^6 Hz. No obstante que las mediciones se iniciaron desde temperatura ambiente —unos 25°C en el laboratorio— la información representativa surgió por encima de los 200°C; en todos los casos la temperatura máxima alcanzada fue de 800°C. Para observar la reversibilidad del sistema respecto a su historia térmica, este proceso se repitió efectuando mediciones semejantes sólo que ahora la temperatura iba en descenso, desde 800°C hasta unos 50°C.



FIGURA 3.5 Curvas de impedancia compleja para la muestra M_1 , a diferentes temperaturas, 435 y 572 °C.

42 Resultados

En las gráficas de impedancia compleja para la muestra M_1 , Fig. 3.5, para diferentes temperaturas, se observan dos arcos semicirculares; el primer arco, a bajas frecuencias, se debe a la respuesta de la frontera de grano mientras que el segundo, a altas frecuencias, pertenece a la respuesta eléctrica del grano; así, la curva de impedancia compleja, desglosa el efecto tanto de las barreras intercristalinas como de los granos. Las intersecciones con Z proporcionan los valores de las resistencias del grano, R_0 , y de las barreras, R_{Ia} .



FIGURA 3.6 Curvas de impedancia compleja para la muestra M_2 , a diferentes temperaturas, 573 y 655 °C.

En la muestra M_2 las gráficas resultantes presentan sólo un semicírculo que comienza a completarse por encima de 480°C, en este caso el circuito equivalente asociado corresponde a una malla RC en paralelo; dos gráficas de impedancia compleja para esta cerámica están en la Fig. 3.6. Al no observar efectos de polarización en la interfase eletrodo/sólido a bajas frecuencias puede afirmarse que se realiza una conducción de electrones a través de la muestra.

Para las muestras M_3 y M_4 ocurren situaciones semejantes a la muestra M_2 , es decir sólo aparece un semicírculo; en las Figs. 3.7 y 3.8 se presentan las gráficas de impedancia compleja correspondientes.

Con la muestra M_5 , aquella en la que se ha alcanzado el límite de solubilidad del antimonio, hay una marcada distribución de arcos superpuestos así que ahora se deben tomar en cuenta los mecanismos de cada región del material. Para el circuito equivalente se requiere de un conjunto de resistores en serie controlados por capacitores diferentes, es decir ahora se tiene una serie de capas delgadas conectadas de manera que al aumentar la frecuencia de operación del campo aplicado se cortocircuitan en forma consecutiva. La Fig. 3.0 ilustra este tipo de curvas.

De cada uno de los máximos en las curvas de impedancia se obtiene la frecuencia f_{max} , característica de cada temperatura y la intercepción (o en su caso la extrapolación) de la curva con el eje correspondiente a la parte real Z', R, con los cuales se calcula la constante dieléctrica del volumen ϵ'_v . Con las capacitancias instantáneas correspondientes a frecuencias fijas, como son 0.1, 1. 10, 100, 1000 y 10000 kHz, se graficó la constante dieléctrica ϵ'_i en función



FIGURA 3.7 Curva típica de impedancia compleja para la muestra M_3 .



FIGURA 3.8 Curva típica de impedancia compleja para la muestra M4.

de la temperatura, una curva característica se muestra en la Fig. 3.10; de aquí es posible señalar que no se observaron transiciones ferroeléctricas. En la Tabla IV se indican los valores de ϵ' (volumen) para las diferentes composiciones, es evidente que al incrementar el contenido de antimonio en la muestra, el valor





de ϵ' tiende al valor nominal del rutilo (~ 80) indicando que las soluciones sólidas (tipo titanato de antimonio) únicamente existen para concentraciones del orden de 1 al 4 por ciento de antimonio.



FIGURA 3.10 Constante dieléctrica en función de la temperatura para la muestra M_3 , a diferentes frecuencias.

En la Fig. 3.11 se presenta una gráfica típica de ϵ'_v (del volumen) en función de la temperatura.



FIGURA 3.11 Gráfica típica de la constante dieléctrica del volumen en función de la temperatura, aquí se ilustra para M_3 .

Cot

istante diel	léctrica de la	familia Ti	1-zSbzO2.
	x (Sb %)	6,	
	0	~ 80	
	1.2	3375	
	3.1 5.2	213	
	12.5	148	

 $\geq 20 \qquad 115$ En la Fig. 3.12 se ilustra el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura; para todas las muestras se observa que las distribuciones de los datos caen sobre líneas rectas. Las curvas de Arrhenius muestran un mecanismo de conductividad (activado) en el que la energía de activación varía con la composición de antimonio en el intervalo 0.73 y 1.56 eV, como se indica

en la Fig. 3.13.



FIGURA 3.12 Conductividad en función de la temperatura.

De la Fig. 3.12 se puede apreciar que el valor de la conductividad es pequeño para todas las muestras, del orden de ~ $10^{-12} \, \Omega cm^{-1}$. Esto implica que esta familia de titanatos Ti₁₋₂Sb₂O₂ podría clasificarse como buenos materiales dieléctricos.





En la Tabla V se presentan los valores experimentales para la energía de activación y la constante A. A partir de los valores del factor A es posible afirmar que el antimonio no entra en la estructura cristalina sólo como envenenante sino que es un material cerámico diferente ya que los valores de A se modifican para cada muestra.

Тп	bla	v
----	-----	---

Energía de activación y constante A para la familia Ti1-zSbzO2.

Composición x	Energía de activación	Constante A
(Sb %)	(e V)	$(K/\Omega cm)$
1.2	1.12	1.21×10^4
3.1	1.50	5.88×10^{5}
5.2	1.55	1.61×10^{7}
12.5	1.31	3.41×10^{6}
> 20	0.75	3.27×10^6

4

nin generalitie in generalitie en en de service de la construction de la construction de la construction de la Calendaria de la construction de la Calendaria de la construction de la

Conclusiones

En este trabajo fueron investigadas las propiedades estructurales y dieléctricas de una nueva familia de soluciones sólidas $Ti_{1-x}Sb_xO_2$; se reporta el proceso de elaboración de estas cerámicas y su caracterización dieléctrica por medio de impedancia compleja.

4.1 Propiedades estructurales

4.1.1 Determinación de la fase cristalina

La estructura cristalina se analizó a través de los patrones de difracción de rayos-X (radiación de $\operatorname{Cu} K\alpha_1$), con polvo de KCl como patrón interno. De estos patrones se encontró que la estructura de las muestras corresponde a soluciones sólidas de tipo rutilo, con una concentración de x = 0.012, 0.031, 0.052 y 0.125, y donde el grado de solubilidad del Sb³⁺ en la red del TiO₂ cambia en cada una de ellas; para x = 0.20 el patrón obtenido, con exceso de antimonio, indica que se ha alcanzado el límite de solubilidad en este caso el sólido es un material compuesto (composite) tipo rutilo.

4.1.2 Concentración de antimonio y tamaño de grano

La concentración de antimonio y el tamaño de grano fueron determinados por métodos SEM con ayuda de una microsonda EGSG Ortee 5000-30 keV acoplada al sistema. Los resultados indican que las muestras con 0 < x < 0.20de antimonio son homogéneas, mientras que la cerámica con $x \ge 0.20$ es inhomogénea debido a que el valor de antimonio depende de la zona analizada, lo que confirma que es un material compuesto y no una solución sólida.

El tamaño promedio del grano de cada muestra es de unos $60 \pm 15 \,\mu$ m, y se observó que un aumento en la cantidad de antimonio no modifica el tamaño de grano de las muestras.

4.2 Propiedades eléctricas

Las caracterizaciones eléctricas se realizaron gracias al método a.c., ya que ha mostrado ser una técnica poderosa que proporciona un mejor y más completo entendimiento de las propiedades eléctricas de materiales policristalinos. En este trabajo el comportamiento dieléctrico de la familia $Ti_{1-x}Sb_xO_2$ se estudió por medio de la técnica de impedancia compleja; las mediciones se efectuaron

52 Conclusiones

en función de la frecuencia (5 Hz-13 MHz), temperatura (~ 200-800 °C) y concentración de antimonio (0 < $x \le 0.20$).

Las gráficas Z'' vs. Z', en el intervalo de 250 a 800°C, presentaron uno o dos semicírculos; afortunadamente con esta técnica es posible desglosar la impedancia de las barreras intercristalinas y de los granos. El modelo puede ser representado mediante un circuito equivalente que consiste de un arreglo de mallas RC en paralelo conectadas en serie. De estas curvas se obtuvieron los valores de R y C con los cuales se determinó el comportamiento de la conductividad de los granos y de la frontera de grano como función de la temperatura. Debido a que a bajas frecuencias no se observan efectos de polarización en la interfase eletrodo/sólido se considera que el proceso físico asociado es conducción de electrones a través de la muestra.

A partir del máximo del semicírculo correspondiente a los granos, se obtuvo el valor de la constante dieléctrica; al incrementar el contenido de antimonio en la muestra el valor de ϵ' tiende al valor nominal del rutilo (~ 80) indicando que las soluciones sólidas (tipo titanato de antimonio) únicamente existen para concentraciones del orden de 1 al 4 por ciento de antimonio. Por otro lado, ya que las curvas ϵ' vs. T son monótonas crecientes, se puede indicar que no hay transiciones ferroelectricas.

Así también se construyó la curva de Arrhenius para la conductividad del grano, en la que se observa una relación lineal con un coeficiente de correlación muy cercano a 1. Las curvas de Arrhenius muestran un mecanismo de conductividad activado, cuya energía de activación varía con la composición de antimonio. De los valores del factor A se puede inferir que el antimonio no entra en la estructura cristalina únicamente como envenenante, sino que es un material cerámico diferente, ya que si fuera el mismo material con diferentes dosis de envenenante de antimonio, todos los valores de A deberían ser iguales, lo que claramente no ocurre.

Del análisis de estas curvas se puede afirmar que la conductividad de la familia $Ti_{1-z}Sb_zO_2$ es pequeña, aun a temperaturas elevadas, de manera que podrían clasificarse a estos materiales como buenos aislantes.

Los resultados sugieren una impedancia controlada por la frontera de grano con una energía de activación en el intervalo 0.73 - 1.56 eV y una constante dieléctrica c' en el intervalo $1.2 \times 10^2 - 3.4 \times 10^3$ dependiendo ambas de la concentración de la muestra analizada.

Una posible aplicación, basada en los resultados, sería el utilizar a estas cerámicas como filtros pasa altos-pasa bajos (bypass) para $\epsilon' \ge 10^3$ y como capacitores tradicionales para $\epsilon' < 10^3$.

Finalmente es conveniente indicar que la investigacion y desarrollo de nuevas cerámicas policristalinas permite no tan sólo reducir los costos y mejorar los procesos de elaboración, sino además la posibilidad de efectuar combina-

Conclusiones 53

ciones no usuales de sólidos con propiedades y características muy diferentes de manera que, algún día, sea factible diseñar nuevos materiales con propiedades y estructuras previamente determinadas.

Referencias

- [1] A.K. Jonscher, Journal of Materials Science 16 (1981), 2037-2060.
- [2] A. Lagrange, Materials Science and Engineering A 109 (1989), 113-119.
- [3] G.J. Hill, Brit. J. Appl. Phys. 1 (1968), 1151-1161.
- [4] A. Miralles, A. Cornet, A. Herms and J.R. Morante, Materials Science and Engineering A 109 (1989), 201-205.
- [5] E. Andrich, Philips Tech. Rev. 30 (1969), 170.
- [0] K.H. Hardtl, Ferroelectrics 12 (1976), 9.
- [7] M. Loudjani, A.M. Huntz and G. Petot-ervas, J. Phys. Colloque C1, Suppl. No. 2 47 (1986), C1-323.
- [8] A. Huanosta, O. Alvarez Fregoso, M.E. Mendoza Alvarez, C. Tabares M. y J.G. Mendoza Alvarez, Propiedades eléctricas de capas cristalinas del ferroeléctrico Bi₄Ti₅O₁₂, Memorias VIII Congreso Nacional, Ciencia de Superficies y Vacío A.C. (1988), 154.
- [9] A. Huanosta, Rev. Mex. Fis. 34 (1988), 279-295.
- [10] A. Huanosta, M.A. Castellanos, M. Chávez y A.R. West, Rev. Mez. Fís. 36 (1990), 258-265.
- [11] Bi-Shiou Chiou, Chao-Ming Koh and Jenq-Gong Duh, J. Mat. Sci. 22 (1987), 3893-3900.
- [12] G. de Portu, A. Fiegna and B. Fabbri, Journal de Physique 47 (1986), C1:777-781.
- [13] D. Kim, K.M. Choi, K.H. Kim and J.S. Choi, J. Phys. Chem. Solids 50 (1989), 821-828.
- [14] M.H. Islam and C.A. Hogarth, J. Mat. Sci. 24 (1989), 4392-4398.
- [15] P. Lightfoot and P.D. Battle, Mat. Res. Bull. 25 (1990), 89-93.
- [16] J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids 30 (1969), 2657-2670.

- [17] B.M. Kulwicki, Adv. in Ceramics, Vol. I, Am. Ceram. Soc. (1981), 138-154.
- [18] G. Goodman, Adv. in Ceramics, Vol. I, Am. Ceram. Soc. (1981), 215-231.
- [19] M. Matsuoka, Adv. in Ceramics, Vol. I, Am. Ceram. Soc. (1981), 290-308.
- [20] B.B. Ghate, Adv. in Ceramics, Vol. I, Am. Ceram. Soc. (1981), 477-493.
- [21] M. Kitabakate, T. Mitsuyu and K. Wasa, J. Appl. Phys. 56 (1984), 1780-1784.
- [22] F. Weill, J.L. Rehspringer and J.C. Bernier, Mat. Sci. and Eng. A 109 (1989), 193-199.
- [23] A. Von Hippel, J. Kalnajs and W. Westphal, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962), 779.
- [24] R.A. Parker and J.H. Wasilik, Phys. Rev. 120 (1960), 1631.
- [25] L.E. Hollander and P.L. Castro, J. Appl. Phys. 33 (1962), 3421.
- [26] O.W. Johnson, Phys. Rev. 136 (1964), 284.
- [27] O.W. Johnson, Appl. Phys. Letters 13 (1968), 338.
- [28] P.I. Kingsbury Jr., W.D. Ohlsen and O.W. Johnson, Phys. Rev. 175 (1968), 1091.
- [29] P.I. Kingsbury Jr., W.D. Ohlsen and O.W. Johnson, Phys. Rev. 175 (1968), 1099.
- [30] O.W. Johnson, W.D. Ohlsen and P.I. Kingsbury Jr., Phys. Rev. 175 (1968), 1102.
- [31] G.H. Johnson, J. Am. Ceram. Soc. 36 (1953), 97-101.
- [32] A. Fouskova and L.E. Cross, J. Appl. Phys. 41 (1970), 2834-2838.
- [33] R. Flores-Ramírez, A. Huanosta, E. Amano, R. Valenzuela and A.R. West, Ferroelectrics 99 (1989), 195-201.
- [34] R. Flores Ramírez, Comportamiento de Curie-Weiss en titanato de bario policristalino por métodos AC. Tesis de maestría, 1989.
- [35] J. Takahashi, M. Kuwayama, H. Kamiya, M. Takatsu, T. Oota and I. Yamai, J. Mat. Sci. 23 (1988), 337-342.
- [36] O.W. Johnson, J.W. DeFord and S. Myhra, J. Appl. Phys. 43 (1972), 807-816.

- [37] B. Elouadi and F.E. Mouahid, Mat. Res. Bull. 23 (1988), 241-248.
- [38] F. Dogan, A. Roosen and H. Hausner, Journal de Physique 47 (1986), C1 231-235.
- [39] E.M. Levin, C.R. Robbins and H.F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists. Am. Ceram. Soc. Columbus, Ohio, 1964.
- [40] A. Huanosta and A.R. West, J. Appl. Phys. 61 (1987), 5391.
- [41] R.W. Powers and S.P. Mitoff, Electrochem. Sci. and Tech. 122 (1975), 226-231.
- [42] Hsiu-Fung Cheng, J. Appl. Phys. 56 (1984), 1831-1836.
- [43] I.A. Hodge, M.D. Ingram and A.R. West, Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem. 58 (1975), 429-432.
- [44] I.M. Hodge, M.D. Ingram and A.R. West, J. Electroanal. Chem. 74 (1976), 125-143.
- [45] R. Waser, T. Baiatu and K. Härdtl, Mat. Sci. and Eng. A 109 (1989), 171-182.
- [46] A. R. West, Solid State Chemistry and its Applications. John Wiley & Sons, 1984.
- [47] Wert y Thomson, Física de los Sólidos. McGraw-Hill, 1967.
- [48] A.R. Von Hippel, Dielectric Materials and Applications. Wiley, 1976.
- [49] E.C. Subbarao, Solid Electrolytes and their Applications. Plenum Press, 1980.
- [50] Yasuo Kita, J. Appl. Phys. 55 (1984), 3747-3755.
- [51] J.R. McDonald, Superionic Conductors. Plenum Press, 1976, citado en Ref. [49].
- [52] M. Tomozawa, J. Cordaro and M. Singh, J. Mat. Sci. 14 (1979), 1945 -1951.
- [53] J.F. Cordaro and M. Tomozawa, J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981), 713 717.
- [54] K.S.Cole and R.H. Cole, J. Chem. Phys. 9 (1941), 341-351.
- [55] E. Cabrera, R. Espejel y R. Toca, Rev. Mex. Fis. 26 (1980), 413, citado en Ref. [9].