

84
ZEJ



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**"PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LAS
SOLUCIONES SOLIDAS FORMADAS EN
EL SISTEMA Li Ta O₃-Li₂ Mn₄ O₉"**

T E S I S
Que para obtener el Título de
F I L I S O F O
p r e s e n t a

JOSE LUIS PINEDA FLORES



México, D. F.



Abril de 1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE

Jefe de la División de Estudios Profesionales

Facultad de Ciencias

Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron el pasante(s) José Luis Pinoda Flores

con número de cuenta 7330714-9 con el Título:

"PROPIEDADES DIELECTRICAS DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS FORMADAS EN EL SISTEMA $LiTaO_3Li_2Mn_4O_{11}$ "

Otorgamos nuestro **Voto Aprobatorio** y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de FISICO

GRADO	NOMBRE(S)	APELLIDOS COMPLETOS	FIRMA
	DR. ALFONSO HUANOSTA	TERA	
Director de Tesis	DR. DAVID RIOS	JARA	
	DR. LUIS FERNANDO MACAÑA	SOLIS	
	FIS. ESTEBAN AMANO	TOYOMOTO	
Suplente	FIS. ANDRES VALENTIN	PORTA CONTRERAS	
Suplente			

AGRADEZCO

Al Dr Alfonso Huanosta Tera por brindarme su apoyo, comprensión y paciencia, así como por sus valiosas orientaciones para la elaboración de esta tesis.

A la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón por sus enseñanzas y colaboración para la preparación de las muestras.

A la M. en C. Leticia Baños por haber realizado el trabajo de rayos-X en las muestras analizadas.

Al Instituto de Investigación en Materiales por permitirme utilizar sus instalaciones, equipo y materiales para realizar esta tesis.

A Dr. Luis Fernando Magaña Solís, Dr David Ríos Jara, M. en C. Esteban Amano Toyomoto y Fis. Andrés Valentín Porta Contreras por haber aceptado formar parte del jurado y por sus valiosos comentarios y sugerencias para la revisión de este trabajo.

A la memoria de mi madre.

Con agradecimiento a mi padre.

A mi compañero incondicional: a mi hijo

José Luis, que con su

inocencia infantil y su tierno amor,

llena de alegría mis días.

A Yadira por su amor.

A mis hermanos.

INDICE

Indice de figuras	I
Indice de tablas	IV
Resumen	V
CAPITULO I Introducción	1
CAPITULO II Fundamentos teóricos	7
2.1. Soluciones sólidas	8
2.1.1 Solución sólida intersticial	8
2.1.2 Solución sólida sustitucional	8
2.1.3 Soluciones sólidas que generan vacancias de cationes	9
2.1.4 Soluciones sólidas que generan aniones intersticiales	9
2.1.5 Vacancias de aniones	10
2.1.6 Cationes intersticiales	10
2.1.7 Condiciones para obtener series de soluciones sólidas	10
2.2 Diagramas de fases	11
2.2.1 Sistemas de una componente	13
2.2.2 Sistemas de dos componentes	14
2.2.3 Sistemas de tres componentes	14
2.3 Conductividad	17
2.3.1 Modelo de bandas	20
2.3.2 Conductividad iónica	26
2.3.3 Defectos cristalinos	27
2.3.4 Defectos puntuales por calentamiento	28
2.3.5 Conductividad térmicamente activada	29
2.4 Ferroelectricidad	32
2.4.1 Constante dieléctrica	32
2.4.2 Campo eléctrico dentro de un dieléctrico	38
2.4.3 Polarizabilidad	42
2.4.3.1 Polarizabilidad de orientación	45

2.4.4 Ferroelectricidad en el Titanato de Bario BaTiO_3	48
CAPITULO III Espectroscopía de impedancias	57
3.1 Modelo teórico	58
3.2 Mediciones eléctricas	64
3.2.1 Medición de la conductividad	64
3.2.2 Método DC	64
3.2.3 Método AC	65
3.2.4 Circuitos equivalentes	69
3.2.5 Análisis de los datos AC	74
3.2.6 Gráficas espectroscópicas	80
CAPITULO IV Parte experimental	83
4.1 Sistema $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}_2$	84
4.2 Preparación de muestras	85
4.3 Mediciones AC	87
CAPITULO V Resultados	89
5.1 Forma en la que se presentan los resultados	90
5.2 Muestras trabajadas en atmósfera de Argón	90
5.2.1 Gráficas en el plano de impedancias complejas	91
5.2.2 Gráficas de Arrhenius	102
5.2.3 Obtención de la constante dieléctrica	106
5.2.4 Comportamiento Curie-Weiss	109
5.2.5 Curvas espectroscópicas	112
5.3 Muestras trabajadas en atmósfera normal	114
CAPITULO VI Conclusiones	118
BIBLIOGRAFÍA	121

INDICE DE FIGURAS

Fig 1.1 Estructura de LiTaO_3 a) Capas alternadas A y B de cationes en estructura hexagonal compacta. b) secuencia de octaedros distorsionados a lo largo del eje polar C. c) Contenido idealizado de una celda unitaria vista desde el eje C.	4
Fig 2.1 Diagrama ternario	15
Fig 2.2 Propiedades del diagrama ternario	16
Fig 2.3 a) Las bandas de energía en un sólido pueden traslaparse. b) Una banda prohibida separa bandas de energía que se traslapan	21
Fig 2.4 Bandas de energía en un sólido metálico a) Bandas de valencia parcialmente ocupada b) Banda de valencia que se traslapa con la siguiente banda permitida.	22
Fig 2.5 Bandas de energía en un material dieléctrico	23
Fig 2.6 Estructura de bandas de energía para un semiconductor	23
Fig 2.7 a) Indicios de arsénico en silicio, producen niveles donadores en la banda prohibida, dando lugar a un semiconductor tipo n. b) Indicios de galio en un cristal de silicio dan lugar a niveles aceptores en la banda prohibida, produciendo un semiconductor tipo p	25
Fig 2.8 Los centros de gravedad de las cargas positivas y negativas en un átomo se desplazan cuando se aplica un campo eléctrico \mathbf{E} .	33
Fig 2.9 Una placa dieléctrica en un campo uniforme. Las cargas positivas se desplazan a una distancia δ con respecto a las negativas.	34
Fig 2.10 Capacitor de placas paralelas con dieléctrico. Se muestran σ_{lib} en las placas y σ_{ind} en la superficie del dieléctrico. Se muestran también \mathbf{E}_0 y \mathbf{E} .	36
Fig 2.11 El campo eléctrico en un punto A en una cavidad dentro del dieléctrico, depende de la forma de la cavidad.	39
Fig 2.12 Varias cargas, incluyendo aquellas de los dipolos de la red dentro de la cavidad, contribuyen al campo local.	40
Fig 2.13 Cálculo del campo eléctrico en el interior de una cavidad esférica en un medio uniformemente polarizado	41
Fig 2.14 Representación esquemática de un ciclo de histéresis cuando se grafica la polarización como función del campo. En la figura se muestran P_s y E_C .	48
Fig 2.15 La estructura de perovskita del titanato de bario	50
Fig 2.16 Modelos de un ferroeléctrico a) Primera aproximación que corresponde realmente a un antiferroeléctrico. b) Reconsideración del modelo correspondiendo ya,	53
Fig 3.1 Esquema del modelo para muestra policristalina formada por n barras arregladas compactamente.	59

Fig 3.2 Una sola de las n barras formadas por granos cristalinos con sus respectivas fronteras de grano. El eje de la barra es paralelo al eje del cilindro mostrado en la fig 3.1.	59
Fig 3.3 Simplificación de la barra en el modelo de capas	60
Fig 3.4 Circuito equivalente para el modelo de capas	60
Fig 3.5 Representación completa de la muestra. Existen m mailas RC conectadas en serie caracterizando cada barra; n barras conectadas en paralelo simulan electrónicamente la muestra. Z_h es la impedancia total de la i -ésima barra.	61
Fig 3.6 Representación completa de un material policristalino utilizando el modelo completo electrodo/ dieléctrico/ electrodo.	63
Fig 3.7 Polarización de los electrodos en mediciones DC cuando la muestra es un electrolito sólido.	65
Fig 3.8 Voltaje sinusoidal V de frecuencia variable y la corriente I resultante a través de un sistema. Puede observarse el corrimiento entre ambas gráficas correspondiente al desfaseamiento entre V e I .	66
Fig 3.9 Representación de la iompedancia en el plano complejo. Los puntos representan valores de la impedancia a una frecuencia dada.	67
Fig 3.10 Circuito puramente capacitivo al cual se le aplica un voltaje $V=V_n \cos\omega t$.	71
Fig 3.11 Circuito RC en serie en el que se aplica una tensión $V=V_n \cos\omega t$.	72
Fig 3.12 Circuito RC en paralelo	73
Fig 3.13 Gráfica que representa a Z'' vs Z' en el caso de un circuito RC en paralelo.	75
Fig 3.14 Gráfica que representa a A'' vs A' para un circuito RC en paralelo.	76
Fig 3.15 Gráfica Z'' vs Z' para el caso de un circuito RC en serie.	76
Fig 3.16 Gráfica que representa A'' vs A' para un circuito RC en serie	77
Fig 3.17 Superposición de tres semicírculos para el sistema electrodo/dieléctrico/electrodo.	79
Fig 3.18 Curvas espectroscópicas para los cuatro formalismos Z, M, A, ϵ , todos graficados en función de $\log\omega$.	81
Fig 3.19 Comportamiento espectroscópico ideal de Debye (curva continua) y el comportamiento experimental más frecuente (curva punteada).	82
Fig 4.1 Soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}_2$ que se encuentran sobre la línea $\text{LiTaO}_3\text{-Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$	84
Fig 4.2 Ejemplo de un difractograma para verificar que los productos obtenidos son los buscados.	86
Fig 4.3 Dispositivo experimental usado para llevar a cabo las mediciones AC.	87

Fig 5.1 Familia de gráficas Z'' vs Z' para temperaturas menores a 520°C .	92
Fig 5.2 Gráficas Z'' vs Z' para diferentes composiciones y temperaturas entre 580 y 640°C	95
Fig 5.3 Circuito empleado para modelar la respuesta eléctrica de la muestra en la que R_2 representa la resistencia total del grano, R_1 una resistencia extra asociada con el proceso adicional de polarización, C_2 la capacitancia propia del grano y C_1 la capacitancia extra debida al proceso adicional de polarización.	96
Fig 5.4 Se muestran gráficas comparativas Z'' vs Z' para la muestra con 26% a 527°C (en la cual $R_1 = 28.3\text{ K}\Omega$, $R_2 = 71.5\text{ K}\Omega$, $C_1 = 218\text{ pf}$ y $C_2 = 85\text{ pf}$) y la respuesta proveniente del puente de impedancias a un circuito construido en el laboratorio con los valores adecuados de resistencias y capacitancias.	98
Fig 5.5 Gráfica obtenida de un programa de computadora que simula el comportamiento de un circuito como el de la figura 5.3, con los valores adecuados de resistencias y capacitancias.	99
Fig 5.6 Gráficas en el plano de impedancias para diferentes composiciones y temperaturas mayores de 650°C .	100
Fig 5.7 Familia de curvas Z'' vs Z' para 5% Mn^{4+} y tres temperaturas diferentes.	101
Fig 5.8 Gráficas de Arrhenius en las que se grafica $\log\sigma$ vs $1000/T$, para las muestras con 5, 10 y 24% de Mn^{4+} .	104
Fig 5.9 Gráficas de Arrhenius comparativas para las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$ (muestras contaminadas con Mn^{2+}) y $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-3x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$ (muestras contaminadas con Mn^{4+})	106
Fig 5.10 Gráfica de la constante dieléctrica relativa contra la temperatura para 5 y 24% de Mn^{4+} usando la condición $\omega_{\text{max}}RC = 1$, para el cálculo de C en los semicírculos de bajas frecuencias.	107
Fig 5.11 Gráfica $1000/\epsilon$ vs T ($^{\circ}\text{C}$) para la muestra con 5% de Mn^{4+}	110
Fig 5.12 Gráfica $1000/\epsilon$ vs T ($^{\circ}\text{C}$) para la muestra con 26 % de Mn^{4+}	110
Fig 5.13 Gráfica ϵ vs $1000/T - T_0$ (K^{-1}) para la muestra con 5% de Mn^{4+} .	111
Fig 5.14 Gráfica ϵ vs $1000/T - T_0$ (K^{-1}) para la muestra con 26% de Mn^{4+} .	111
Fig 5.15 Familia de gráficas para la componente imaginaria de la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia, para tres diferentes temperaturas y 20% de Mn^{4+} .	112
Fig 5.16 Comportamiento espectroscópico experimental de la componente real de la impedancia, para una concentración de 20% de Mn^{4+} y seis temperaturas distintas.	113
Fig 5.17 Secuencia de gráficas Z'' vs Z' para 20% de Mn^{4+} y temperaturas entre 200 y 500 $^{\circ}\text{C}$.	115
Fig 5.18 Secuencia de gráficas Z'' vs Z' para muestras contaminadas con Mn^{2+} trabajadas en aire.	115

Fig 5.19 Gráfica de Arrhenius para la muestra con 10 % de Mn⁴⁺ trabajada en atmósfera normal. 116

Fig 5.20 Gráficas ϵ vs T (°C) para 5 y 10% de Mn²⁺ trabajadas en aire 117

INDICE DE TABLAS

Tabla I Valores de la capacitancia y su posible interpretación 93

Tabla II Variación de la energía de activación en función de la concentración de de Mn⁴⁺. 105

Tabla III T_c y ϵ en función de % Mn⁴⁺. 108

Tabla IV T_c y T_o como función del porcentaje de Mn⁴⁺. 111

RESUMEN

El presente trabajo pretende continuar la investigación de cómo las propiedades dieléctricas de LiTaO_3 se ven modificadas al introducir en su red diferentes cationes. En este caso se hace la caracterización dieléctrica de LiTaO_3 contaminado con cationes Mn^{4+} para 5 distintas concentraciones, 5, 10, 20, 24 y 26 % de Mn^{4+} , sobre la línea LiTaO_3 - $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, usando la técnica de espectroscopía de impedancias.

Se prepararon soluciones sólidas con fórmula general $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-3x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$, mediante reacción en estado sólido a 1100 °C. Posteriormente, se verificó que los productos obtenidos fueran los deseados usando espectroscopía de rayos X.

Las mediciones eléctricas como función de la temperatura fueron realizadas, utilizando un puente de impedancias, sobre pastillas sinterizadas a 1100 °C con electrodos de oro pegados en sus caras planas y posteriormente siendo estas colocadas en atmósfera de Argón (así también como en aire) dentro de un horno vertical de temperatura controlada.

Los parámetros involucrados, tales como constante dieléctrica, energía de activación, conductividad, resistencia etc, son tratados usando el formalismo de circuitos equivalentes.

Del comportamiento de las gráficas ϵ vs T (°C), ϵ vs $[1000/ T-T_0]$ (K^{-1}) y $[1000 / \epsilon]$ vs T (°C), se establece que todas las muestras estudiadas son ferroeléctricas.

Las energías de activación decrecen desde alrededor de 1.3 eV, para la menor concentración, hasta 0.8 eV para el mayor contenido de Mn^{4+} . Esta información se obtiene del análisis de las gráficas de Arrhenius.

Los valores de la temperatura de Curie T_c tienden a decrecer al incrementarse el porcentaje de Mn^{4+} . T_c varía, para las muestras estudiadas, en el rango de 580 a 630 °C.

La resistencia y conductividad de LiTaO_3 contaminado con Mn^{4+} , exhiben un comportamiento peculiar cuando la temperatura de la muestra se aumenta en aire.

CAPITULO I
INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCION

Existen materiales que están adquiriendo importancia en el campo de las aplicaciones prácticas y la tecnología debido a su gran versatilidad. Entre estos materiales destacan las cerámicas.

Algunos materiales cerámicos se conocen desde hace mucho tiempo, pero su estudio sistemático se inicia en la tercera década de este siglo. La estructura del LiNbO_3 fué descrita por Zachariasen^[24] en 1928. y desde entonces el interés por estudiar y conocer los sistemas cerámicos ha ido en aumento de tal suerte que en los últimos treinta años se han obtenido en los laboratorios un gran número de compuestos cerámicos, generalmente por medio de síntesis de estado sólido.

De entre estos compuestos, han resultado muy interesantes aquellos que son capaces de modificar alguna o algunas de sus propiedades físicas o químicas cuando ciertos iones se incorporan a sus estructuras cristalinas. Se puede mencionar, por ejemplo aquellos que con una modificación de esta naturaleza, son capaces de conducir iones a través de su estructura, es decir, sólidos formados por una red rígida de iones a través de la cual otros iones pueden migrar.

Dadas sus características, las posibilidades de uso de estos materiales se ha diversificado, en el área de la electroquímica principalmente. Pueden usarse en baterías primarias o secundarias, sensores, bombas de gas, reactores electroquímicos, síntesis de nuevos materiales por intercambio de iones, carátulas luminosas de estado sólido, etc. Algunos de ellos modifican propiedades físicas tales como su constante dieléctrica de tal manera, que bajo condiciones adecuadas de temperatura esta aumenta tanto que, pueden usarse para fabricar condensadores de gran capacidad y dimensiones pequeñas.

Aunado a lo anterior, las características dieléctricas (no conductoras, esencialmente) , magnéticas y ópticas de los materiales cerámicos van adquiriendo cada vez mayor importancia dado el avance de la electrónica en el estado sólido. Al mismo tiempo, hay un esfuerzo generalizado en la miniaturización de equipos electrónicos que ha aumentado el interés en las cerámicas aislantes y semiconductoras.

Actualmente existe un gran número de aplicaciones para los materiales cerámicos dieléctricos siendo, entre las más comunes su uso como elementos capacitores en circuitos electrónicos así como aislantes eléctricos en líneas de alto y bajo voltaje. Para este tipo de aplicaciones, las propiedades de mayor interés son la constante dieléctrica o permitividad relativa, que puede variar con la temperatura y la frecuencia, el tipo de enlace, la estructura del cristal, el tipo de fase y los defectos estructurales del dieléctrico; el factor de pérdida o ángulo de retraso que debe ser bajo para que, en un campo eléctrico alterno, la pérdida de energía por efecto joule, sea mínima; y el esfuerzo dieléctrico que debe ser grande, para resistir altos voltajes sin degradarse y así volverse eléctricamente conductor.

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades eléctricas de diversas composiciones de una solución sólida formada en el sistema LiTaO_3 - " $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ " .El interés en el estudio de este sistema deriva de la gran diversidad de aplicaciones tecnológicas que se han encontrado para el LiTaO_3 contaminado con diferentes clases de cationes. Una variedad de cationes, desde monovalentes hasta hexavalentes han sido introducidos en la red de LiTaO_3 , encontrándose que su temperatura de Curie es muy sensitiva al tipo de catión incorporado a su red ^[14] .Por otro lado, LiTaO_3 existe en un amplio intervalo de composiciones sobre la línea $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, que va desde 49.6 hasta 54 - 56 % Ta_2O_5 ^[17,18] dependiendo de la temperatura. Las propiedades eléctricas de esta solución sólida se han estudiado^[17] , mostrando propiedades ferroeléctricas y un decremento en su temperatura de Curie cuando la solución se aparta de la composición estequiométrica. El Tantalato de litio no estequiométrico revela conducción a través de vacancias litio-ion.

LiTaO_3 tiene estructura de ilmenita^[25], que consiste en una sucesión de octaedros de oxígeno distorsionados y unidos por las caras a lo largo del eje polar C, con simetría C_3 . Un tercio de los sitios octaédricos están ocupados por Li, otro tercio por Ta y el resto permanece vacante. Esta estructura se muestra en la figura 1.1

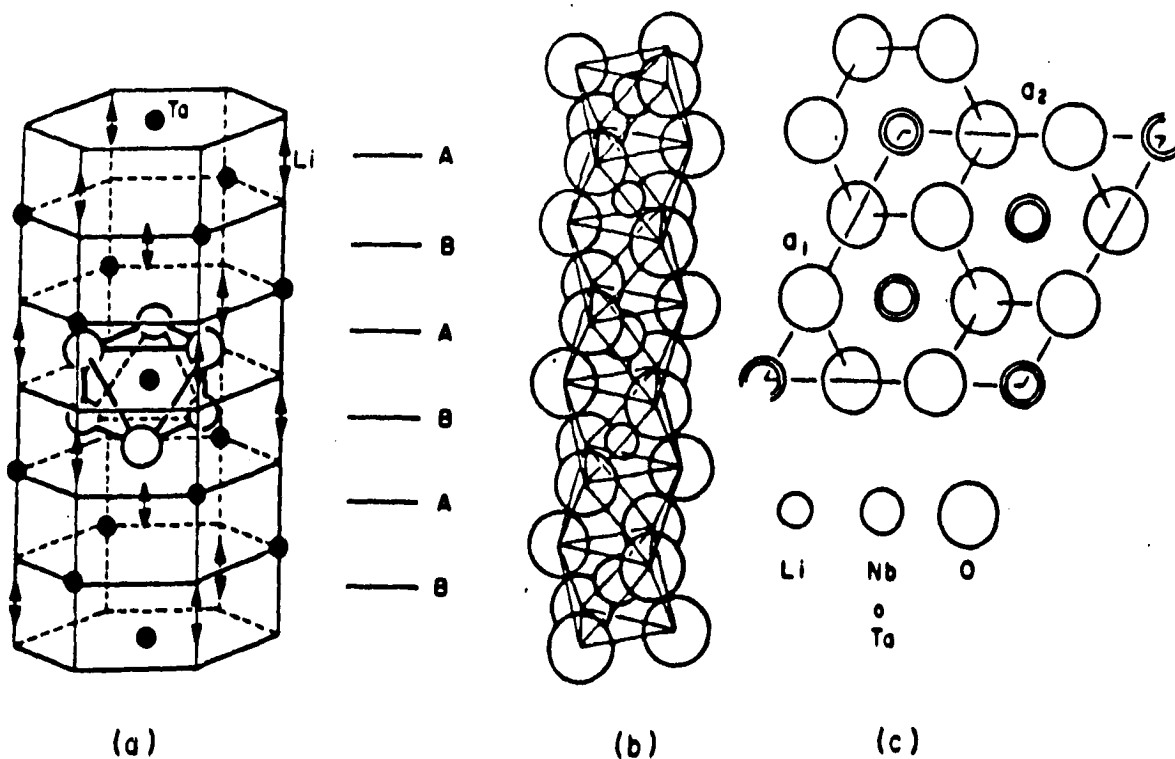


Fig 1.1 Estructura de LiTaO_3 . a) Capas alternadas A y B de cationes en estructura hexagonal compacta. b) Secuencia de octaedros distorsionados a lo largo del eje polar C. c) Contenido idealizado de una celda unitaria, visto desde el eje C.

La estructura puede mirarse también como una celda aproximadamente hexagonal compacta de iones oxígeno con los cationes en dos tercios de los sitios octaédricos. Los cationes están separados de modo que a lo largo del eje C, hay capas alternadas de cationes A y B pero siguiendo la secuencia Li-Ta - sitio vacante - Li - Ta - sitio vacante etc ^[22]. Se puede decir que existen tres tipos de sitios en esta red que pueden ocuparse por otro catión si se

quiere contaminar su red: el del Li, el del Ta y una vacancia estructural, todas caracterizadas por el mismo grupo puntual de simetría C_3 y de ahí la dificultad de saber con precisión el sitio que pueden ocupar las impurezas.

Este trabajo forma parte de un proyecto en el que se intenta describir cómo la introducción de diversos cationes afectan las propiedades dieléctricas de LiTaO_3 y por esta razón en los resultados experimentales se harán comparaciones, siempre que sea posible, con lo obtenido en la referencia [23] en donde se estudian las propiedades dieléctricas de LiTaO_3 contaminado con Mn^{2+} básicamente en la dirección de la línea $\text{LiTaO}_3 - \text{Ta}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, y en donde se encontró que:

1.- La solución sólida con fórmula general $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$, muestra comportamiento ferroeléctrico para composiciones con menos de 10% de Mn^{2+} .

2.- El valor de la temperatura de Curie disminuye al aumentar el contenido de Mn^{2+} .

3.- En la zona ferroeléctrica, la solución sólida conduce por iones, probablemente de Li.

4.- Para composiciones con un contenido de manganeso mayor del 10% la conductividad se debe solo a electrones.

5.- Los valores de la energía de activación para conducción tienden a disminuir al aumentar el contenido de manganeso.

En este caso se dispusieron los reactivos en las cantidades necesarias

para que mediante reacción de estado sólido, se formaran soluciones sólidas en las cuales la red de LiTaO_3 quedara contaminada en diferentes grados por iones Mn^{4+} sobre la línea $\text{LiTaO}_3 - \text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ " y se pretende ver que consecuencias en las propiedades electricas de LiTaO_3 tiene la contaminación de su red con un ion como Mn^{4+} . Las mediciones de propiedades eléctricas se llevaron a cabo en aire y en atmósfera controlada de argón, en un intervalo de 300 - 800 ° C en pastillas sinterizadas a 1100 ° C mediante la técnica de espectroscopía de impedancias o mediciones con corriente alterna (AC) . Los parámetros experimentales involucrados fueron tratados utilizando el formalismo del plano de impedancias complejas y circuitos equivalentes.

CAPITULO II
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 SOLUCIONES SÓLIDAS.

En las reacciones químicas del estado sólido se pueden formar como productos, fases puras, mezclas de fases y soluciones sólidas. Las soluciones sólidas son muy comunes en los materiales cristalinos. Se pueden definir como una serie de compuestos que se forman al introducir en una red cristalina uno o varios iones, conservando básicamente el mismo arreglo cristalino del componente puro. En la serie, la composición y, generalmente, los parámetros de la red cambian progresivamente con la concentración de los componentes huéspedes. Se puede decir también, que las soluciones sólidas son una serie de fases cristalinas con composición variable.

Las soluciones sólidas pueden clasificarse^[22] en soluciones sólidas sustitucionales, intersticiales o las que generan vacancias ya sea de aniones o de cationes.

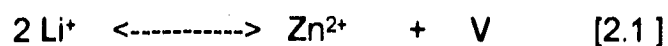
2.1.2 Solución sólida intersticial. Es la que da origen a un acomodo intersticial de los iones o átomos. Cuando el tamaño de los átomos o iones de los componentes es muy diferente, los más pequeños se colocan en los intersticios de la red del componente más grande. Muchos metales forman este tipo de soluciones sólidas con átomos pequeños, como hidrógeno, carbono, boro, nitrógeno, etc. Un ejemplo de una solución sólida intersticial tecnológicamente importante es la de γ -Fe centrado en las caras con carbono, ya que esta es la materia prima para la elaboración del acero.

2.1.3 Solución sólida sustitucional. En las soluciones sólidas sustitucionales, el átomo o ion que se introduce, reemplaza directamente a un átomo o ion de la misma carga y en una posición idéntica a la de éste en la estructura original.

Para que este tipo de soluciones sólidas se forme, es necesario que los

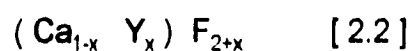
iones que se introducen en la red tengan la misma carga que los iones substituidos, de otra forma, se crean defectos en la red, como vacancias, o cambia el factor de ocupación de los sitios intersticiales. El tamaño es un factor importante para la formación de estas soluciones sólidas. Se estima que una diferencia del 15 % en el radio de los iones atómicos es apropiada para formar un intervalo sustancial de soluciones sólidas [4]. Sin embargo se conocen sistemas en los cuales esta restricción no se cumple [22], como es el caso de las soluciones sólidas formadas en sistemas no metalicos.

2.1.4 Soluciones sólidas que generan vacancias de cationes. Si la substitución de un catión es por otro de valencia mayor se pueden generar vacancias de cationes o aniones intersticiales. Si el catión huésped tiene una carga mayor que el catión que va a substituir se requiere, para preservar la neutralidad eléctrica, algunos cambios estructurales, por ejemplo la creación de vacancias. Así, para el LiNbO_3 en soluciones sólidas con Zn^{2+} , Kawakami et al. [22], proponen el siguiente mecanismo:



en la fórmula V representa una vacante de un sitio de cationes.

2.1.5 Solución sólida que genera aniones intersticiales. Otra alternativa para substituir un catión de mayor carga por otros de menor carga, es crear al mismo tiempo aniones intersticiales. Así, por ejemplo, el Fluoruro de Calcio que disuelve pequeñas cantidades de fluoruro de Itrio. El número de cationes permanece constante, pero se generan fluoruros intersticiales. De esta forma la solución sólida queda expresada por:



Estos F⁻ intersticiales ocupan sitios en la estructura de fluorita, los cuales están rodeados por otros ocho iones F⁻ en las esquinas del cubo.

2.1.6 Vacancias de aniones. Si Ahora el catión que va a entrar en la red tiene menor carga que el que va a substituir, este balance de cargas puede mantenerse creando ya sea vacancias de aniones o cationes intersticiales. Por ejemplo: la Zirconia cúbica ZrO₂ substituido por Ca²⁺ :



Este material con estructura de fluorita tiene importancia como refractario y el ion oxígeno como conductor en electrolitos sólidos.

2.1.7 Cationes Intersticiales. En el diagrama binario formado por SiO₂ y Li Al₂ O₃ , se forman fases de aluminosilicatos, en los cuales el S⁴⁺ se reemplaza parcialmente por A³⁺ y al mismo tiempo los cationes alcalinos entran normalmente a los sitios intersticiales vacios de la red de Oxido de silicio. La solución sólida tiene la fórmula:



Dos fases importantes en este sistema son la eucryptita (x = 0.5) y el espodumeno (x= 0.33), que por su propiedad poco usual de tener un coeficiente de expansión negativa, se utiliza en materiales cerámicos resistentes a cambios de temperatura.

2.1.8 Condiciones para obtener series de soluciones sólidas. Los factores que determinan la formación de las soluciones sólidas, aún no se determinan con precisión, no es posible para un sistema específico predecir si

se forman o no una serie de soluciones sólidas , y esto actualmente sólo se determina experimentalmente.

Hablando de equilibrio termodinámico representado en el diagrama de fases apropiado, las soluciones sólidas se forman solamente si estas tienen menor energía libre que otra fase de la misma composición.

Aunque hay que considerar las limitaciones que marcan los tamaños relativos de los cationes huéspedes, la condición primordial para la formación de las soluciones sólidas es que exista un balance de carga, antes y después de la sustitución. Sin embargo, este balance puede provocar defectos como vacancias o cambios en el factor de ocupación de los sitios intersticiales.

Finalmente se puede decir, que la importancia de las soluciones sólidas radica en el cambio que sufren algunas de sus propiedades al variar su composición respecto a las propiedades del compuesto puro.

2.2 DIAGRAMA DE FASES

Los diagramas de fases se pueden definir como mapas que representan toda la información de fases bajo condiciones de equilibrio termodinámico: estabilidad, relación de compatibilidad, punto de fusión, presión, composición, soluciones sólidas / incorporación de cationes. Cada punto del diagrama de fases representa un estado del sistema dado que establece valores de temperatura y composición. La interpretación de los efectos de la temperatura sobre los materiales sólidos y las reacciones que puedan o no ocurrir entre estos pueden deducirse en un diagrama de fases apropiado^[13].

La regla fundamental sobre la cual se basan los diagramas es la llamada

" Regla de las fases ", propuesta por W.J. Gibbs⁽⁴⁾; esta regla relaciona el número de grados de libertad (F), de componentes (C) y de fases (P) presentes en un sistema, en el cual el problema es determinar el número total de variables independientes o de grados de libertad ya que C y P son conocidos.

La regla de las fases para un sistema está dada por la ecuación:

$$P + F = C + 2 \quad [2.5].$$

donde:

P = número de fases presentes en equilibrio.

C = número de componentes necesarios para describir el sistema.

F = número de grados de libertad o variables independientes: la temperatura, presión y composición de la fase presente.

La explicación más detallada de los elementos de la ecuación se dan a continuación.

El número de fases (P), es el número de porciones físicamente distintas y mecánicamente separables de un sistema, siendo cada fase en sí homogénea.

La diferencia entre distintas fases cristalinas generalmente es obvia, por ejemplo, entre el gis, CaSO_4 , y la arena, SiO_2 , es clara; así mismo la diferencia entre fases cristalinas del mismo elemento pero de diferente composición es también generalmente obvia, como en los compuestos de silicato de magnesio en los minerales de MgSiO_3 y fostersita MgSiO_4 constituyen diferentes fases por su composición, estructura y propiedades.

Un factor complicado en la clasificación de fases sólidas es la ocurrencia de soluciones sólidas. Por ejemplo, los compuestos de Al_2O_3 y Cr_2O_3 tienen la misma estructura cristalina y forman un intervalo continuo de soluciones sólidas a altas temperaturas. Cualquier mezcla de Al_2O_3 y Cr_2O_3 pueden reaccionar para formar una fase homogénea simple cuya composición puede alterarse sin cambiar la integridad u homogeneidad de la fase simple.

El número de componentes (C) de un sistema se define como el menor número de especies químicamente independientes que son necesarios para describir la composición de cada fase en el sistema. La composición química de todas las sustancias de un sistema se puede obtener a partir de la composición de los componentes.

El número de grados de libertad de un sistema es el número de factores variables tomados independientemente de la temperatura, presión y composición de las fases, es el número de variables que deben especificarse de tal manera que el sistema esté completamente definido, por ejemplo: un sistema que consiste de agua hirviendo, donde el vapor y el agua líquida se encuentran en equilibrio, ambos contienen moléculas de la misma fórmula (H_2O), por lo que para definir el sistema, es necesario especificar solamente la presión de vapor, puesto que la temperatura de ebullición está especificada. Aplicando la regla de las fases al ejemplo planteado, se tiene: $P + F = C + 2$, $C = 1$ (H_2O), $P = 2$ (vapor y líquido), $F = 1$ (temperatura o presión, cualquiera de las dos pero no ambas).

2.2.1 Sistemas de una componente

Las variables independientes en el diagrama de fase de un sistema de una sola componente, están limitadas a la temperatura y presión porque la composición es fija. De la regla de las fases para esta condición se tiene $P + F = C + 2 = 3$. El sistema es bivariante ($F = 2$) si una fase está presente, univariante ($F = 1$) si están presentes dos fases, e invariante si ($F = 0$) tres

fases están presentes. En un diagrama de fases de un solo componente los ejes forman las variables independientes presión y temperatura.

2.2.2 Sistemas de dos componentes

Los sistemas de dos componentes binarios tienen tres variables independientes: presión, temperatura y composición. En la mayoría de los sistemas de interés en la esfera general de la química del estado sólido, la presión de vapor permanece baja para grandes variaciones de temperatura y así, para trabajar a la presión atmosférica la fase de vapor y la presión variable no necesitan considerarse.

En la mayoría de los casos se utiliza la regla de las fases condensada $P + F = C + 1$. En sistemas binarios bajo estas condiciones se presenta un punto invariante cuando las tres fases coexisten en equilibrio: una curva invariante para dos fases y una de condición bivariante para una fase. Convencionalmente, la temperatura se coloca en la escala vertical y la composición en la horizontal en un diagrama de fases binario.

2.2.3. Sistemas de tres componentes

Los sistemas de tres componentes en estado sólido poseen tres variables independientes: temperatura, composición, dos de los componentes. Si la composición de dos de los componentes es una fase fija, la tercera se fija automáticamente por diferencia.

El método de Gibbs y Roozeboom^[22] emplea un triángulo equilátero para la representación gráfica. La fig 2.1, ilustra el principio del método. Los puntos A, B y C de los vértices del triángulo representan el 100 % de A, el 100 % de B y el 100 % de C.

En estos diagramas también son importantes otras dos propiedades.

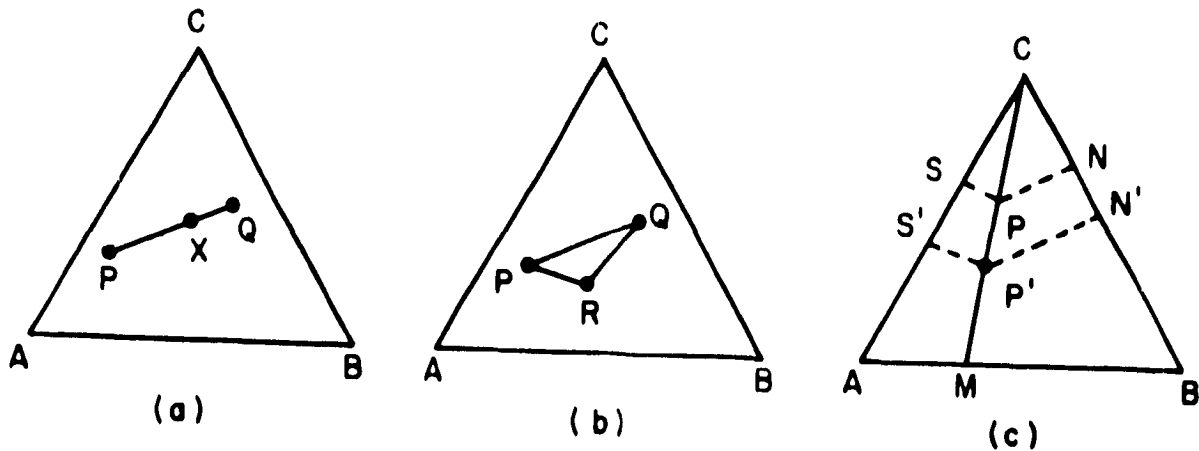


Fig 2.2 Propiedades del diagrama ternario

La primera se ilustra en la Fig. 2.2a . Si se mezclan dos sistemas cuyas composiciones están representadas por P y Q, la composición de la mezcla obtenida está representada por un punto x en cualquier parte de la línea que une los puntos P y Q; de inmediato se concluye que si se mezclan tres sistemas representados por los puntos P, Q, R, Fig 2.2b, la composición de la mezcla estará situada en el interior del triángulo PQR.

La segunda propiedad importante es que todos los sistemas representados por puntos sobre una línea que pasa a través de un vértice, contienen los otros dos componentes en la misma relación. Por ejemplo, Fig 2.2c, todos los puntos representados por puntos sobre CM, contienen A y B en la misma relación.

Esta propiedad es importante al analizar la adición de un componente al sistema, o retirarlo, sin modificación en la cantidad de los otros dos componentes presentes.

El sistema ternario se divide a su vez en varios triángulos que se

determinan experimentalmente, y que se conocen como triángulos de compatibilidad. Las líneas que forman estos triángulos unen fases que son "compatibles", es decir que coexisten en equilibrio.

La compatibilidad e incompatibilidad de las fases de un sistema es muy importante para estudiar sistemas cerámicos, cementos y refractarios. Un sistema ternario requiere de gran cantidad de trabajo para poder determinarlo completamente. No se diga de un sistema más complicado con varias series de soluciones sólidas y fases nuevas.

2.3 Conductividad.

En una primera aproximación, se puede decir que en algunos materiales isotrópicos se cumple la siguiente relación de proporcionalidad entre el campo eléctrico aplicado y la densidad de corriente obtenida J

$$J = \sigma E \quad [2.6]$$

Cabe recordar que J se define como la cantidad de carga por unidad de tiempo que pasa a través de una sección del material de area unidad. Así entonces en el SI, J [amp / m²], E [volt / m] y σ [ohm⁻¹ m⁻¹]. A esta constante de proporcionalidad se le llama conductividad. De esta ecuación podemos observar que J se incrementa directamente con el incremento en E y será mayor a medida que σ también lo sea ; la conductividad da así, una medida de la capacidad del sólido para conducir electricidad. Sin embargo el panorama no es tan simple y por diferentes causas la ecuación 2.6 no es totalmente válida para la mayoría de los materiales.

Un primer hecho que debe destacarse es que la principal diferencia entre conductores, semiconductores y aislantes, radica en sus distintas capacidades

para conducir corriente eléctrica bajo la aplicación de un campo eléctrico, es decir sus conductividades son diferentes. Así los metales conducen fácilmente la electricidad teniendo valores de conductividad $\sigma \sim 10^{14}$ a $10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{ m}^{-1}$; los aislantes conducen muy poco o nada $\sigma \leq 10^{-15} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y los semiconductores se encuentran entre ellos con $\sigma \sim 10^{-5}$ a $10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [22]. Los límites entre estos tres conjuntos de valores son arbitrarios y existe entre ellos cierto traslape.

Existe una diferencia fundamental entre el mecanismo de conducción para metales, aislantes y semiconductores, pues el hecho es que la conductividad de los aislantes y semiconductores se incrementa rápidamente cuando se incrementa la temperatura mientras que la conductividad en los metales muestra un ligero pero gradual descenso con el aumento de esta.

La conductividad σ en un material cualquiera está dada por la expresión [3.22]

$$\sigma = n e \mu \quad [2.7]$$

donde n es el número de portadores por unidad de volumen, e la carga y μ la movilidad de los portadores de carga. Las partículas cargadas que participan en el proceso de conducción en un material, no se aceleran indefinidamente bajo la aplicación de un campo eléctrico, sino que pierden energía regularmente por colisiones y otro tipo de interacciones. Así, alcanzan una velocidad promedio constante V (velocidad de deriva) que es proporcional al campo eléctrico E aplicado. La constante de proporcionalidad entre la velocidad adquirida y el campo eléctrico aplicado es precisamente la movilidad μ

$$\mu = V / E \quad [2.8]$$

La dependencia de σ con la temperatura en diferentes materiales puede entenderse al considerar la dependencia con la temperatura de los términos n , y μ . Para todos los conductores electrónicos, e es constante e independiente de la temperatura. Por su parte el término que representa la movilidad de las partículas cargadas μ , es similar en la mayoría de los materiales en los que normalmente disminuye ligeramente al aumentar la temperatura, debido a un aumento en el número de colisiones entre las partículas y entre las partículas y la red, proceso que dificulta la conducción. Por lo tanto, el peso de la diferencia entre metales, semiconductores y aislantes recae en la cantidad n (que nos da la concentración de partículas cargadas) y su dependencia con la temperatura:

a) Para los metales, n es grande y esencialmente independiente de la temperatura. Por lo tanto, la única variable térmicamente dependiente en la conductividad es μ y como disminuye ligeramente al aumentar la temperatura, el efecto neto sobre σ es que también disminuye al aumentar la temperatura.

b) Para el caso de los semiconductores y aislantes, n normalmente aumenta exponencialmente con la temperatura, sobrepasando así con mucho el efecto de la disminución de μ . De ahí que σ aumente rápidamente con la temperatura en los materiales semiconductores y aislantes.

Las características generales de los sólidos en cuanto a su capacidad de conducción de carga eléctrica, pueden describirse en términos de un modelo de conducción electrónico conocido como modelo de bandas [9.10]

2.3.1 Modelo de Bandas.

En casi todos los sólidos cristalinos, sean metales o no, los átomos están tan próximos entre sí, que los electrones de valencia constituyen un sistema único de electrones comunes a todo el cristal. Este sistema de electrones cumple el " Principio de exclusión de Pauli ", puesto que los estados de energía de las capas externas de los átomos están todos alterados de alguna manera por sus interacciones mutuas. En lugar de cada nivel de energía de características bien definidas de un átomo individual, todo el cristal posee una banda de energía compuesta de una infinidad de niveles muy próximos unos a otros. Al existir en el cristal tantos niveles como átomos, la banda no se puede distinguir de un desarrollo continuo de energías permitidas. La presencia de bandas de energía, los saltos que pueden existir entre ellas, el grado en el que pueden estar llenos por electrones, no solo determinan el comportamiento de un sólido sino también tienen una influencia importante en otras de sus propiedades.

Las bandas de energía en un sólido corresponden a los niveles de energía de un átomo, de modo que un electrón en un sólido puede poseer aquellas energías que caen dentro de estas bandas . En un sólido las bandas se pueden traslapar figura 2.3, en cuyo caso sus electrones tienen una distribución continua de energías permitidas. En otros sólidos las bandas no se pueden traslapar y los intervalos entre ellas representan energías que no pueden poseer los electrones. Estos intervalos reciben el nombre de bandas prohibidas. El comportamiento eléctrico de un sólido cristalino depende de la estructura de sus bandas de energía y de cómo estén ocupadas normalmente por electrones.

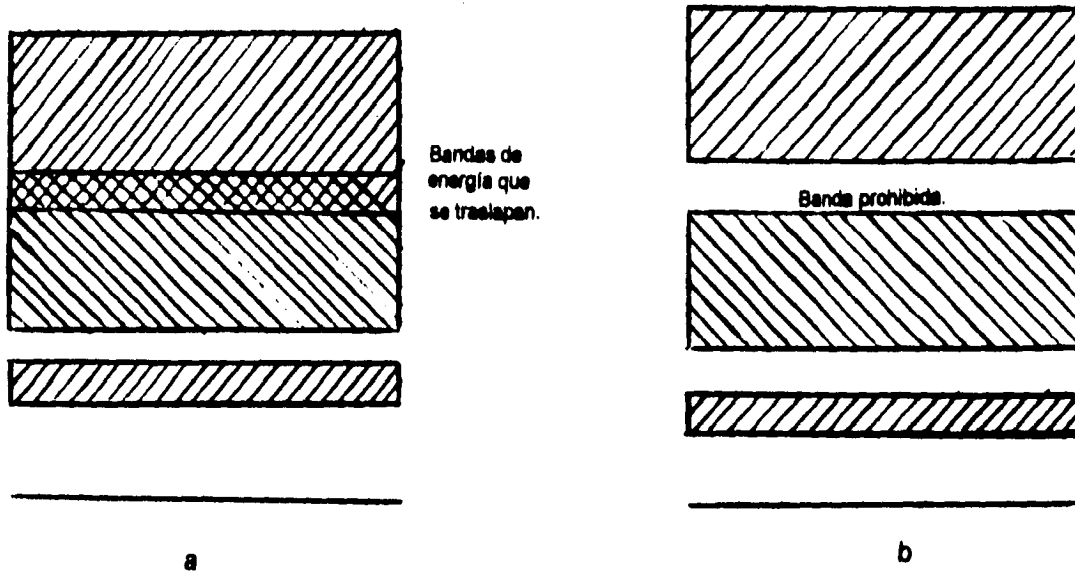


Fig. 2.3 a) Las bandas de energía en un sólido pueden traslaparse. b) Una banda prohibida separa bandas de energía que no se traslapan.

Ahora, si el número de electrones que hay en el cristal es limitado las bandas energéticas ocupadas resultan ser solamente las más bajas. Las demás bandas quedarán vacías.

En seguida se describen algunas variantes de ocupación de las bandas de energía por los electrones en materiales sólidos cristalinos.

a) Supóngase que la última banda en que existen electrones está parcialmente ocupada. Como esta banda la ocupan los electrones de valencia de los átomos se le conoce como banda de valencia. En un campo eléctrico externo los electrones que llenan el nivel próximo al límite de ocupación se aceleran y pasan a niveles de energía superiores dentro de la misma banda. Así en el material comenzará a circular una corriente de electrones. Esto significa que aquellos materiales con banda de valencia parcialmente ocupada conducen bien la corriente eléctrica. Son metales (figura 2.4a).

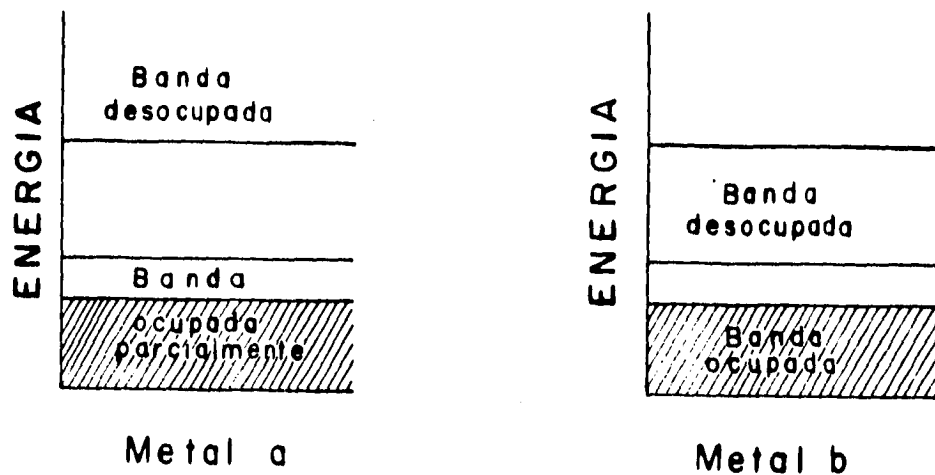


Fig. 2.4 Bandas de energía en un sólido metálico a) Banda de valencia parcialmente ocupada. b) Banda de valencia que se traslapa con la siguiente banda permitida.

b) Supongamos ahora que la banda de valencia está completamente ocupada por electrones, pero que se superpone a la siguiente banda permitida no ocupada. Al aplicar un campo eléctrico los electrones comienzan a pasar a los niveles de la banda libre y se produce una corriente de electrones. Este material también es un metal, (figura 2.4b)

Una condición necesaria para que un sólido se comporte como conductor eléctrico, es que tenga niveles de energía vacíos, de modo que un campo eléctrico aplicado pueda hacer pasar electrones a esos niveles.

c) Considerese ahora el caso en que la banda de valencia está totalmente ocupada y que la banda prohibida que la sigue es de más de 2 o 3 ev. de ancho. Aplicar un campo eléctrico externo no crea una corriente electrónica en un material con esta estructura zonal, debido a que la energía de los electrones no puede variar en la banda llena. Este material se comporta

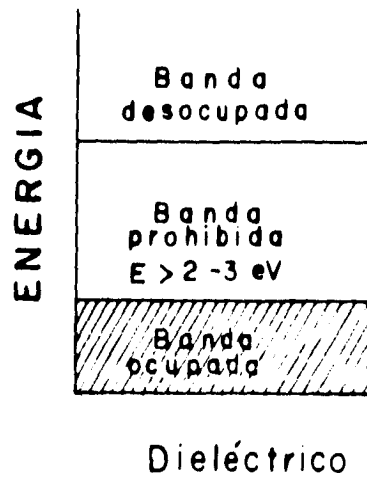


Fig. 2.5 Bandas de energía en un material dieléctrico.

Ahora, si el ancho de la banda prohibida es menor que 2 o 3 eV., se dice que el material es un semiconductor, fig 2.6.

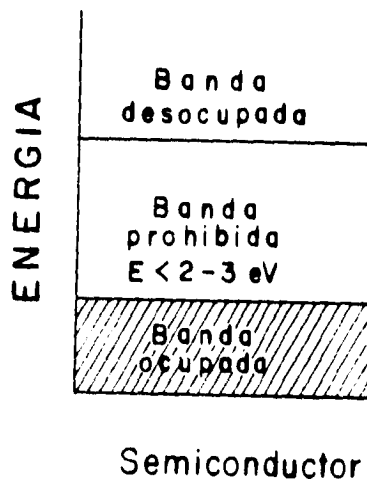


Fig. 2.6 Estructura de bandas de energía para un semiconductor.

En un semiconductor es posible promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción a expensas de una cierta cantidad de

energía térmica kT , donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. A temperaturas muy bajas todo semiconductor se convierte en un buen dieléctrico.

En resumen, la diferencia entre las propiedades eléctricas de los materiales sólidos se explica por la distinta forma en que los electrones ocupan las bandas de energía permitidas y por el ancho de las brechas prohibidas. Estos dos factores determinarían el hecho de que un sólido sea conductor, semiconductor o aislante.

Aunque no se ha mencionado explícitamente, hasta ahora se han tratado materiales cristalinos cuya periodicidad en la red es perfecta. Pero esto es solo una idealización, los cristales reales no son perfectos. Toda desviación de la estructura periódica de un cristal se conoce como defecto.

Naturalmente la estructura de bandas de un cristal real se ve afectada por las imperfecciones de la red cristalina y así la presencia de un átomo de impureza o de un defecto en la estructura periódica del cristal tiene el efecto de superponer una perturbación $U(r - r_0)$ en el potencial periódico de la red $U(r)$. La solución de la ecuación de onda correspondiente pone de manifiesto la aparición de nuevos niveles de energía, permitidos ubicados en la banda prohibida.

Así por ejemplo supongamos que se introducen unos cuantos átomos de arsénico en un cristal de silicio. Los átomos de arsénico tienen cinco electrones en su capa externa, mientras que los de silicio solo tienen cuatro. Cuando un átomo de arsénico sustituye a uno de silicio en un cristal de silicio, cuatro de sus electrones forman enlaces covalentes con los átomos más próximos. El quinto electrón necesita poca energía para separarse y moverse en el cristal. Así la presencia de arsénico como impureza da lugar a niveles de energía por debajo de la banda que los electrones deben de ocupar para que tenga lugar la conducción. Estos niveles reciben el nombre de **niveles**

donadores, y la sustancia correspondiente se llama semiconductor **tipo n**, ya que la corriente eléctrica en él se transporta por las cargas negativas.

Si por el contrario, se incorporan átomos de galio a un cristal de silicio, se presenta un efecto diferente. Los átomos de galio tienen solamente tres electrones en sus capas externas y su presencia deja vacantes denominadas **huecos**, en la estructura electrónica del cristal. Un electrón requiere poca energía para entrar en un hueco, pero al hacerlo deja un nuevo hueco en el emplazamiento anterior. Cuando se aplica un campo eléctrico a través de un cristal de silicio que contenga indicios de galio, los electrones se desplazan hacia el ánodo de hueco en hueco. El flujo de corriente se describe aquí convencionalmente haciendo referencia a los huecos, cuyo comportamiento es como el de las cargas positivas, ya que se mueven hacia el electrodo negativo. Una sustancia de este tipo recibe el nombre de semiconductor **tipo p**. La presencia de galio proporciona niveles de energía, llamados **niveles aceptores**, justo por encima de la banda llena más alta. Todos los electrones que ocupan estos niveles dejan tras de sí, en la banda que llenaron con anterioridad, vacantes que permiten el flujo de corriente eléctrica. En la figura 2.7 se muestra el comportamiento anteriormente discutido para los semiconductores tipo n y tipo p.

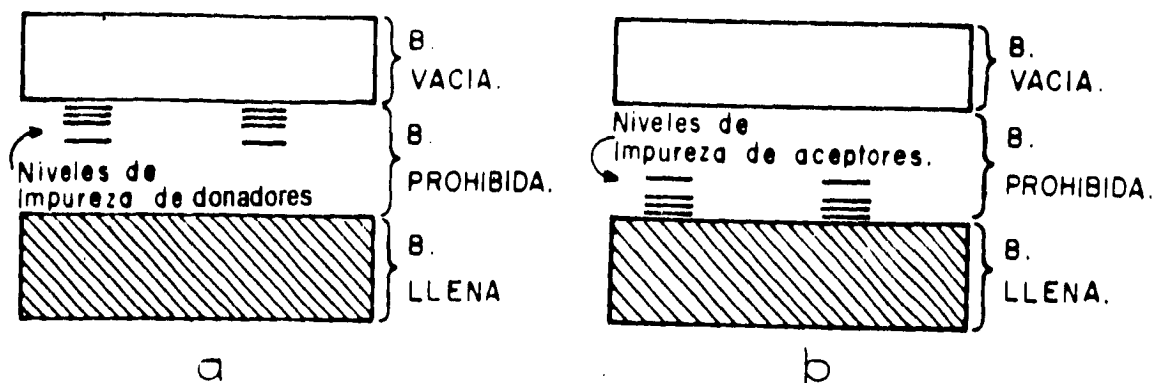


Fig. 2.7 a) Indicios de arsénico en silicio dan lugar a niveles donadores en la banda prohibida, dando lugar a un semiconductor tipo n. b) Indicios de galio en un cristal de silicio dan lugar a niveles aceptores en la banda prohibida, produciendo un semiconductor tipo p.

2.3.2 Conductividad Iónica.

En estado sólido la mayoría de las sales inorgánicas existen como redes iónicas. Normalmente, en estas sales, los iones están fijos en los sitios de la red cristalina y no es posible, a temperatura ambiente, establecer una corriente de iones por aplicación de un campo eléctrico. Esto mismo ocurre en los materiales dieléctricos y semiconductores. Sin embargo a temperaturas relativamente elevadas los iones pueden constituir una corriente eléctrica, debido a que en este caso existe la tendencia a la pérdida de la estructura y la densidad de defectos aumenta de manera importante, favoreciendo el transporte.

El modelo que más se utiliza para describir la migración iónica considera que, para que los iones móviles puedan ir a través del sólido, deben, al menos parcialmente, ocupar un conjunto de sitios energéticamente equivalentes en el sólido, los cuales deben estar interconectados formando **canales** de transporte para los iones. Así, si un ion gana suficiente energía de las fluctuaciones térmicas de la red, por ejemplo, como para salvar las barreras de energía entre los sitios de la red, entonces se establece un movimiento del ion en **saltos**^[22].

Generalmente los cristales iónicos son bastante estables, su estabilidad se explica porque la distancia entre las cargas de signo contrario es menor que la distancia entre las de igual signo. Pero la estabilidad de un cristal iónico real generalmente está afectada por la presencia de defectos. Mas aún, es posible modificar la estabilidad del cristal propiciando la aparición de defectos en la red cristalina.

Los defectos cristalinos ejercen una influencia apreciable, y a veces determinante, en propiedades de los sólidos tales como la conductividad eléctrica, la fotoconductividad, la luminiscencia, la resistencia mecánica, la plasticidad y aún el color de los metales.

2.3.3 Defectos cristalinos.

En los cristales iónicos reales pueden coexistir defectos electrónicos con los defectos iónicos. Particularmente los sólidos iónicos puros contienen muy pocos defectos electrónicos y tienen una banda muy ancha de energías prohibidas, mayor a 3 ev.

Una clasificación de los defectos cristalinos se puede hacer atendiendo sólo a sus características puramente geométricas, es decir, por el número de dimensiones en las cuales las alteraciones de la estructura del cristal se extiende a distancias mayores que el parámetro característico de la red [22,2].

A.- Defectos puntuales.

Estos defectos están localizados en puntos aislados del cristal, son de tamaño menor que una distancia interatómica. Se presentan como vacancias, átomos intersticiales y combinaciones de ellas (impureza-vacancia o impureza-impureza).

B.- Lineales.

En este caso las alteraciones de la periodicidad se extienden en una dimensión de distancias mucho mayores que el parámetro de la red característico, mientras que en las otras dos direcciones del cristal no superan unos cuantos parámetros de la red. Ejemplos de estos son las dislocaciones y las cadenas de defectos puntuales.

C.- Superficiales.

Estos defectos poseen dos dimensiones mucho mayores que el parámetro de la red. Entre estos se encuentran : límites de grano, defectos de empaquetamiento, límites entre fases, paredes de dominios etc.

D.- Volumétricos.

Son vacíos microscópicos e inclusiones de otra fase. Estas pueden producirse durante el crecimiento del cristal o como resultado de acciones sobre él. Por ejemplo la presencia de una gran cantidad de impurezas en una masa fundida que se cristaliza puede ocasionar la precipitación de partículas grandes de una segunda fase.

Generalmente los defectos puntuales pueden aparecer en los sólidos por calentamiento (defectos térmicos); pueden crearse por irradiación o por la desviación de la composición química, es decir, defectos estequiométricos; pueden inducirse además por deformación plástica.

2.3.4 Defectos puntuales por calentamiento.

En un cristal, estadísticamente es posible que existan átomos cuya energía cinética sea mayor que la del promedio, pudiendo así abandonar su posición de equilibrio y moverse a través del cristal. Estos átomos finalmente ocupan otra posición de equilibrio. Ahora bien, si todos los sitios de la red están ocupados estos átomos solo pueden acomodarse en los intersticios generándose así lo que se conoce como *defecto Frenkel*.

Es más probable que se produzca un defecto Frenkel en un cristal que

cuenta con grandes espacios entre sus átomos, que aquellos que cuentan con un empaquetamiento denso. Así es difícil encontrar defectos Frenkel en estructuras cúbicas de caras centradas, de empaquetamiento denso, a menos que en ellas se introdujeran impurezas de átomos de radios pequeños como el boro. Los cristales iónicos ocupan una posición intermedia entre los metales, de empaquetamiento denso, y los semiconductores, con enlace covalente, en función de su posibilidad de alojar átomos intersticiales.

En cristales con empaquetamiento denso es más probable que se forme un tipo de defecto conocido como *defecto Schottky*. Estos defectos se forman con una vacancia catiónica y una vacancia aniónica. Aquí algunos átomos de la capa próxima a la superficie, en virtud del movimiento térmico, pueden resultar en estado de "disociación parcial", es decir, salir del cristal a la superficie. El hueco formado migra posteriormente dentro del cristal.

La formación de defectos puntuales requiere un gasto de energía que esté en dependencia directa con la resistencia mecánica de los enlaces químicos y sea proporcional a la energía de enlace en el cristal. Sin embargo, a temperaturas relativamente altas, es energéticamente conveniente la existencia de estos defectos porque si bien en su creación, se aumenta la energía interna del cristal, también se aumenta su entropía de tal suerte que para una cierta temperatura T , la función energía libre $F = E - TS$ resulta un mínimo para una determinada concentración de defectos.

2.3.5 Conductividad térmicamente activada.

La conducción de electricidad ocurre por la migración ya sea de electrones o de iones. Usualmente la conducción por uno u otro tipo de portador predomina, pero en algunos materiales inorgánicos, ambas contribuciones son apreciables. La migración de iones en muchos sólidos iónicos y covalentes, no se da en distancias grandes, sino que, en su lugar, los átomos tienden a estar esencialmente fijos en sus sitios de la red y la

migración solamente ocurre vía defectos cristalinos. Solo a altas temperaturas donde la concentración de defectos se incrementa, y los átomos tienen en promedio grandes energías térmicas, es que resulta apreciable su conductividad. Por ejemplo el NaCl a una temperatura próxima a los 800 °C presenta una conductividad aproximada de $10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mientras que a temperatura ambiente, NaCl puro es un aislante. A bajas temperaturas, es posible tener en estos materiales conductividades medibles si son contaminados con otros elementos a fin de crear defectos en sus estructuras.

Si a un conductor iónico se le aplica un campo eléctrico, un cierto número de iones saltan la barrera de potencial que les impide moverse y avanzan en la dirección del campo.

Si se recuerda, la conductividad viene dada por la ecuación 2.6. Debido a que e no varía, entonces σ es función de n y μ básicamente. Ahora, si la movilidad se activa térmicamente, μ puede expresarse por una ecuación de Arrhenius:

$$\mu = q d^2 v_0 / k T \exp [-E_a / k T] \quad [2.9]$$

en donde d es la distancia que salta el ión entre los sitios de la red susceptibles de ser utilizados como " caminos " de conducción, v_0 es la frecuencia vibracional del ion en su sitio de la red, E_a representa la energía de activación necesaria para que un ion se comporte como carga móvil en el sólido, T es la temperatura absoluta y k es la constante de Boltzmann.

Por otra parte μ puede relacionarse con el coeficiente de difusión iónico, D , por la relación de Nerts-Einstein⁽¹⁾:

$$\mu = qD / kT \quad [2.10]$$

entonces $\sigma(T) = \gamma_0 d^2 q^2 C / kT \exp[-E_a / kT]$ [2.11]

Esta es la relación funcional que gobierna un proceso activado térmicamente.

A temperaturas bajas es frecuente que la conducción por iones esté condicionada por las impurezas presentes (región extrínseca), mientras que a temperaturas altas lo está por la traslación de los iones básicos del sólido (región intrínseca) Entonces $\sigma(T)$ puede expresarse como:

$$\sigma(T) = A_1 \exp[-E_1 / kT] + A_2 \exp[-E_2 / kT] \quad [2.12]$$

donde A_1 y A_2 son constantes características de cada etapa y E_1 , E_2 son las energías de activación para conducción en las regiones extrínseca e intrínseca respectivamente.

Por otro lado, existe un grupo de sólidos llamados **electrolitos sólidos** en los cuales es común encontrar estructuras cristalinas especiales en las que existen túneles o canales a través de los cuales se pueden mover los iones muy fácilmente. Los valores de conductividad en estos materiales son comparables a los valores observados en soluciones electrolíticas líquidas [16]

Muchos materiales cristalinos como NaCl y MgO, muestran valores de conductividad iónica baja [15] porque, a pesar de que los átomos o iones presentan vibraciones térmicas, no pueden escapar de sus respectivos sitios en la estructura cristalina. En el caso de los electrolitos sólidos esto no sucede porque en ellos, uno de los componentes de la estructura, el catiónico o el aniónico, no está obligado a ocupar un lugar específico dentro de la estructura y esto le permite cierta libertad para moverse dentro de ella. Esta

característica de los electrolitos sólidos los coloca en una posición intermedia entre los sólidos cristalinos comunes con arreglos tridimensionales rígidos con átomos o iones inmóviles y los electrolitos líquidos, que no tienen un arreglo regular pero tienen iones móviles.

2.4 Ferroelectricidad.

2.4.1 Constante dieléctrica .

En 1770 Cavendish demostró^[2] que una sustancia dieléctrica puede aumentar apreciablemente la capacidad de un condensador para almacenar carga.

Si un material dieléctrico uniforme llena el espacio comprendido entre las placas de un condensador, su efecto es independiente de la forma o tamaño del condensador y viene dado por

$$\epsilon = C / C_0 \quad [2.13]$$

donde C_0 y C son respectivamente, la capacidad, antes y después de intercalar el dieléctrico.

Es posible explicar, en una primera aproximación con un modelo sencillo y suponiendo un dieléctrico homogéneo, el porqué de este aumento en la capacitancia. Cada átomo del dieléctrico está formado básicamente por un núcleo cargado positivamente en el centro y este rodeado por electrones negativos. En un campo eléctrico externo el núcleo es atraído en un sentido y los electrones en el otro. Las orbitas de los electrones o sus diagramas de ondas se deforman como se muestra en la figura 2.8, el centro de gravedad de

la carga negativa se desplaza y no coincide mas con la carga positiva del núcleo.

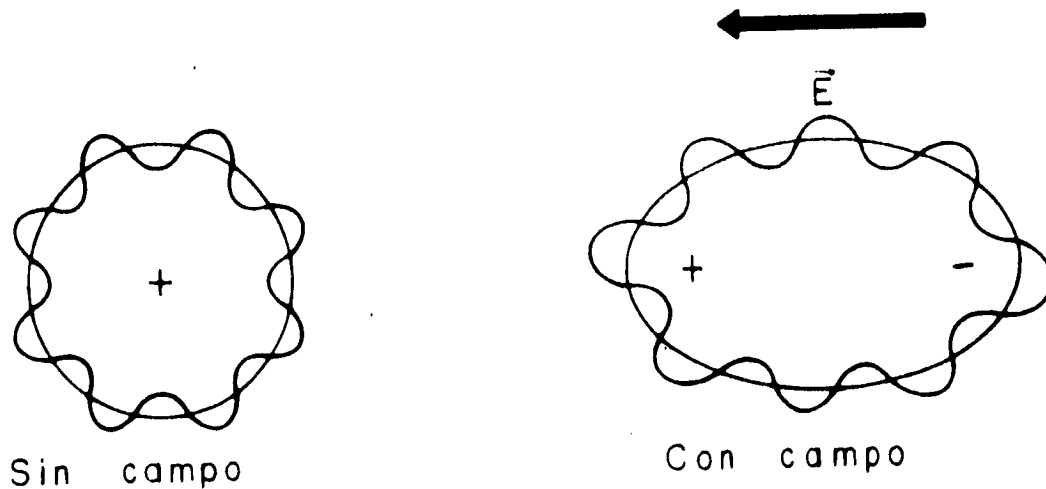


Fig. 2.8 Los centros de gravedad de las cargas positivas y negativas en un átomo, se desplazan cuando se aplica un campo eléctrico E.

Como puede observarse en la figura 2.8, esta configuración neutra es equivalente en primera aproximación a un pequeño dipolo.

Si se supone que el campo eléctrico interior no es muy grande, se puede considerar que el desplazamiento de los centros de gravedad de las cargas, δ , es pequeño y básicamente proporcional al campo. Si en cada átomo hay una carga q separada por una distancia δ , se establece en el un momento dipolar $q\delta$ y si hay N átomos por unidad de volumen, se produce un momento dipolar por unidad de volumen

$$\vec{P} = Nq\vec{\delta} \quad [2.14]$$

que se representa por el vector \vec{P} . Este vector, para cada átomo, tiene la

dirección de la línea que une los dos centros de carga y se dirige de la carga negativa hacia la positiva.

Ahora bien, si se introduce una hoja de dieléctrico llenando el espacio entre las placas de un capacitor de placas paralelas, en el cual se ha establecido un campo eléctrico uniforme \mathbf{E} (dado por la expresión σ/ϵ_0 donde σ representa la densidad de carga en cualquiera de las placas del capacitor), se produce en el material un cierto momento dipolar \mathbf{P} por unidad de volumen. Si \mathbf{P} es uniforme, el desplazamiento δ de carga no produce ninguna carga neta dentro del volumen. Por otra parte si \mathbf{P} es mayor en una parte y menor en otra, significa que en esa región esta entrando más carga de un signo que la que sale del otro, resultando así una densidad volumétrica neta de carga.

Si se supone en este caso que \mathbf{P} es uniforme entonces es necesario solamente ver que pasa en la superficie del dieléctrico. En una de las superficies las cargas negativas se han movido a una distancia δ hacia afuera; en la otra superficie hacia adentro dejando una carga negativa efectiva en el exterior a una distancia δ . Como se muestra en la figura 2.9 se obtiene una densidad superficial de carga σ_s , producida por la **carga superficial de polarización**.

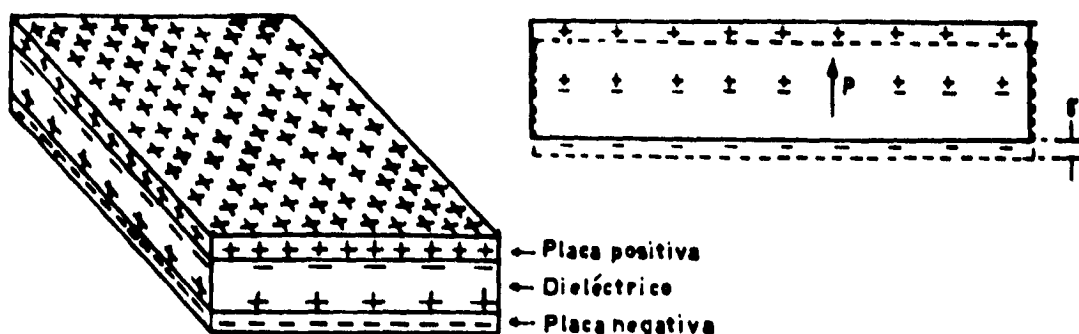


Fig 2.9 Una placa dieléctrica en un campo uniforme. Las cargas positivas se desplazan a una distancia δ con respecto a las negativas.

Si A es la superficie de la placa, el número de electrones que aparecen en la superficie es el producto A por N (donde N es el número de electrones por unidad de volumen) y por el desplazamiento δ que, se supone, es perpendicular a la superficie. La carga total se obtiene multiplicando por la carga electrónica e . Para obtener la densidad superficial de carga de polarización, inducida sobre la superficie, se divide por A dando como resultado

$$\sigma_{pol} = Ne\delta = P \quad [2.15]$$

que es precisamente igual al módulo del vector de polarización P . Así entonces, la densidad superficial de carga es igual a la polarización dentro del material.

Aplicando la ley de Gauss a la superficie S mostrada en la figura 2.10, el campo eléctrico E en el dieléctrico es igual a la densidad total de carga superficial dividida por ϵ_0 . Esta densidad dentro de S es la suma de las densidades de carga en las placas σ_{lib} y σ_{pol} en la superficie del dieléctrico, siendo éstas de signo contrario y así

$$E = (\sigma_{lib} - \sigma_{pol}) / \epsilon_0 \quad [2.16]$$

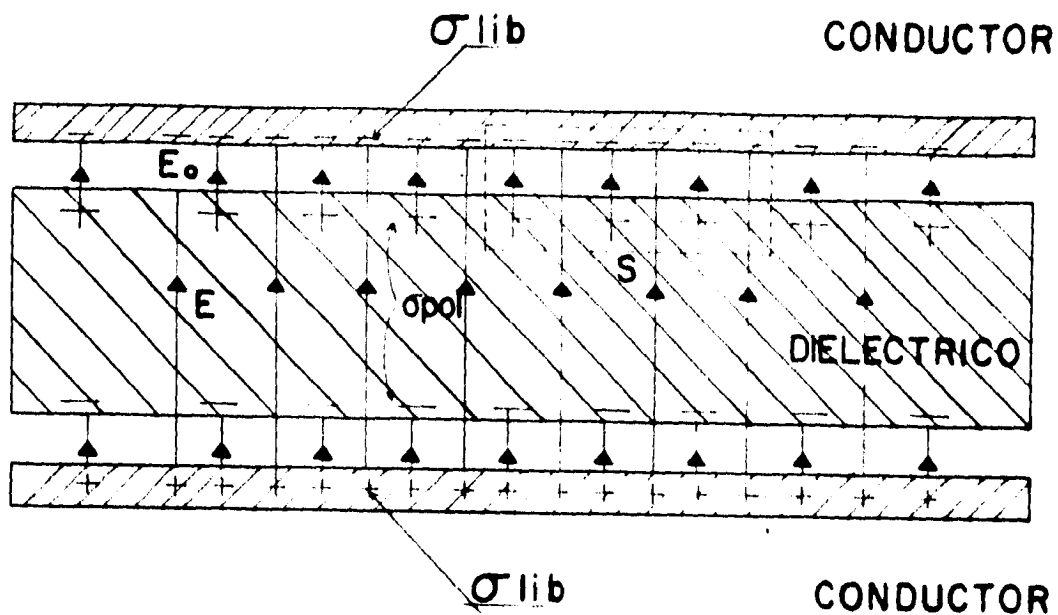


Fig.2.10 Capacitor de placas paralelas con un dieléctrico. Se muestran σ_{lib} en las placas y σ_{pol} en la superficie del dieléctrico. Se muestran también E_0 y E .

Usando la ecuación 2.14 en 2.15 tenemos

$$E = (\sigma_{lib} - P)/\epsilon_0 \quad [2.17]$$

Ahora bien, si en este punto se supone que P es proporcional a E en la forma

$$P = \chi\epsilon_0 E \quad [2.18]$$

donde a la constante χ se le conoce como susceptibilidad eléctrica del dieléctrico, entonces la ecuación 2.17 se transforma en

$$E = \sigma_{lib} / \epsilon_0 (1+\chi) \quad [2.19]$$

que da un factor $(1+\chi)$ por el cual se reduce el campo.

Como este campo es uniforme, la diferencia de potencial entre las placas es

$$V = E d = \sigma_{lib} d / \epsilon_0 (1+\chi) \quad [2.20]$$

donde d es la distancia de separación entre las placas. La carga total sobre el condensador es $\sigma_{lib} A$, de manera que la capacitancia es

$$C = q / V = \epsilon_0 A (1+\chi) / d = \epsilon \epsilon_0 A / d = \epsilon C_0 \quad (\text{donde } C_0 = \epsilon_0 A / d) \quad [2.21]$$

aumentando así la capacitancia del capacitor sin dieléctrico en un factor

$$\epsilon = 1+\chi \quad [2.22]$$

el cual es una propiedad del material y se le llama **constante dieléctrica**.

Lo anterior muestra con un modelo sencillo el porqué al introducir un material dieléctrico homogéneo entre las placas de un capacitor de placas paralelas se puede producir un aumento en su capacitancia. Sin embargo en general el problema no es tan simple pues en un dieléctrico real aparecen otro tipo de contribuciones a la polarización que hacen que el valor de su constante dieléctrica varíe en intervalos muy amplios. Además de esto, en este modelo muy simple solamente se ha tomado en cuenta para inducir polarización el campo externo y el *campo despolarizante* producido por la

carga inducida en la superficie del dieléctrico, olvidando las contribuciones al campo eléctrico que las cargas que rodean a un átomo particular pueden hacer en ese sitio y que en principio, depende de la cantidad de átomos presentes (densidad) y de cómo estén arreglados éstos en la red cristalina.

Por otro lado existen cierto tipo de dieléctricos^[22] llamados **ferroeléctricos**, los cuales presentan un momento dipolar permanente aún sin la aplicación de un campo eléctrico externo y se caracterizan por valores muy altos de su constante dieléctrica, del orden de 10^5 .

En esta tesis se estudió precisamente un material que resultó ser ferroeléctrico y por esta razón se hará una breve revisión de los conceptos fundamentales acerca de este fenómeno, aclarando que los modelos que se tienen a la fecha, no explican satisfactoriamente el comportamiento de todos los ferroeléctricos conocidos.

2.4.2 Campo eléctrico dentro de un dieléctrico.

Como primer punto es importante hacer notar que el campo eléctrico externo E_0 que se aplica a un dieléctrico, no es el campo que "siente" un átomo o molécula en el interior de un dieléctrico. Se llamará a este campo E_{loc} , o campo local.

Piénsese nuevamente en un capacitor de placas paralelas en el que se ha introducido una placa de dieléctrico que llena completamente el espacio entre las placas y mediante una batería, se establece una diferencia de potencial V . El campo local en un cierto punto es diferente del campo externo o del campo medio a causa de los efectos de los dipolos vecinos. El problema se resuelve generalmente por un método introducido por H. A. Lorentz ^[1,2]. Considérense las contribuciones desde dentro y desde fuera de una superficie que encierra el punto en cuestión. El efecto de los dipolos que quedan dentro

de la superficie se obtiene por una suma, pero la superficie se toma lo suficientemente grande para que la contribución de los de fuera pueda obtenerse con la teoría macroscópica. Considérese ,primero, el campo eléctrico dentro de una cavidad en un dieléctrico. El campo depende de la forma y orientación de la cavidad. El campo en un punto A dentro de la cavidad es tal y como se indica en la figura 2.11. Véase que en dos de los casos el campo crece debido a las cargas inducidas en las superficies de las cavidades.

La figura 2.12 muestra un dieléctrico entre las placas de un condensador plano conectado a una batería. Se hará la estimación del campo eléctrico local E_{loc} , que actúa sobre un átomo o ion dentro del dieléctrico , imaginando que se suprime el material que ocupaba una cavidad esférica, la cual se llena entonces con los átomos del cristal de una estructura reticular.

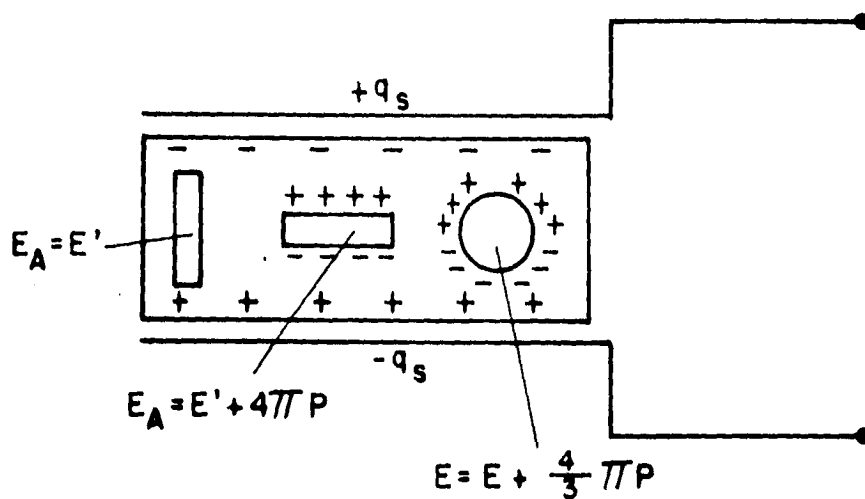


FIG 2.11 El campo eléctrico en un punto A en una cavidad dentro del dieléctrico depende de la forma de la cavidad.

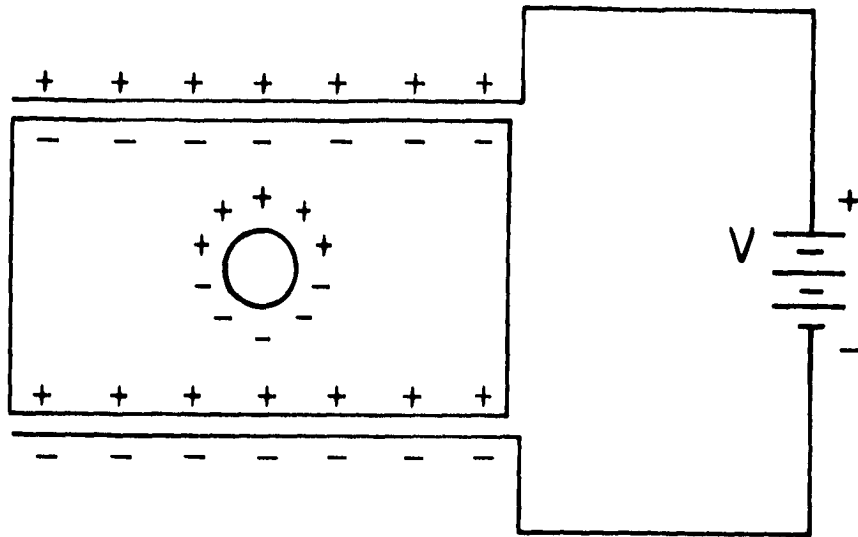


Fig.2.12 Varias cargas, incluyendo aquellas de los dipolos de la red, dentro de la cavidad, contribuyen al campo local.

El campo local sobre un átomo es la suma del campo eléctrico externo debido a cargas externas al material y al campo de los dipolos de dentro de la muestra. Se escribe entonces:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 + \mathbf{E}_3 \quad [2.23]$$

donde \mathbf{E}_0 , es debido a las cargas verdaderas en los electrodos, pero sin incluir las cargas almacenadas en el dieléctrico. Si el campo eléctrico aplicado es $E = V / d$ entonces \mathbf{E}_0 viene dado por

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \quad [2.24]$$

\mathbf{E}_1 , es el campo debido a la carga inducida en la superficie del dieléctrico.

Algunas veces se escribe $E_1 = -LP$ donde L es el llamado factor de despolarización que depende de la forma de la muestra^[1]. En el caso que se considera, $L = 4\pi$, así que $E_1 = -4\pi P$; para una esfera $L = -4\pi/3$ de forma que $E_1 = -4\pi P/3$.

E_2 , es el campo de Lorentz debido a las cargas inducidas sobre la superficie de la cavidad. Como la cavidad considerada antes es de forma esférica, E_2 puede encontrarse así: si θ es el ángulo polar referido a la dirección de polarización como eje, Fig 2.13, la densidad superficial de carga sobre la superficie de la cavidad es $-P \cos\theta$. El campo eléctrico en el centro de la cavidad esférica de radio "a" es

$$E_2 = \int_0^\pi (a^{-2}) (2\pi a \sin\theta) (a d\theta) (P/4\pi\epsilon_0) (\cos\theta)^2 = P/3\epsilon_0 \quad [2.25]$$

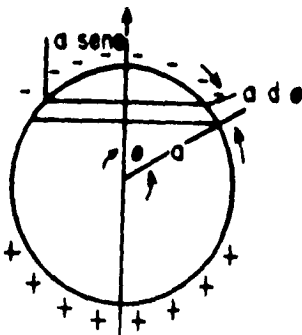


Fig. 2.13 Cálculo del campo en una cavidad esférica en un medio uniformemente polarizado.

E_3 , es el campo debido a los dipolos dentro de la cavidad. Depende del momento dipolar de cada átomo o molécula y de la estructura del cristal. Puede demostrarse que E_3 para una cavidad esférica en estructuras tales como NaCl, ccc y cc es nulo [2].

Si se llama $E = E_0 + E_1$ y suponiendo $E_3 = 0$ se obtiene la fórmula original debida a Mossotti ⁽¹⁾

$$E_{loc} = E + P / 3\epsilon_0 \quad [2.26]$$

así puede observarse que el campo local es superior al campo aplicado y tiene en cuenta la polarización de átomos próximos de la red. Por las ecuaciones 2.18 y 2.22 se tiene

$$P = (\epsilon - 1) \epsilon_0 E \quad [2.27]$$

y por lo tanto el campo local puede expresarse como

$$E_{loc} = [(\epsilon + 2) / 3] E \quad [2.28]$$

Supongase que el campo local dado por la ecuación 2.28 es el que polariza los átomos o iones de un dieléctrico. Esta es una hipótesis razonable pero solo parcialmente correcta, pues por ejemplo basta recordar que se está suponiendo que $E_3 = 0$.

2.4.3 Polarizabilidad.

La polarizabilidad de un átomo o ion situado en el lugar j del cristal se define como^(1,2)

$$\alpha_j = P_j / \epsilon_0 E_{loc} \quad [2.29]$$

donde el índice j denota un tipo particular de átomo o ion tal como por ejemplo el ion Cl^- o el ion Na^+ en el cloruro de sodio. Si hay N_j átomos por unidad de volumen del tipo j , la polarización P viene dada por

$$P = E_{\text{loc}} \epsilon_0 \sum_j N_j \alpha_j \quad [2.30]$$

La susceptibilidad χ , tal como aparece en la ecuación 2.18 es la relación entre la polarización P y el campo macroscópico E . Si se considera a χ como una magnitud escalar (en realidad es un tensor y así mismo ϵ) se puede escribir

$$\chi = P / \epsilon_0 E = (\epsilon - 1) \quad [2.31]$$

El campo eléctrico macroscópico se encuentra a partir de la ecuación 2.26 sustituyendo la polarización por su valor dado en la ecuación 2.29

$$E = E_{\text{loc}} - 1/3 \sum_j E_{\text{loc}} N_j \alpha_j \quad [2.32]$$

Por lo tanto la susceptibilidad viene dada por

$$\epsilon - 1 = \chi = \sum_j N_j \alpha_j / [1 - 1/3 (\sum_j N_j \alpha_j)] \quad [2.33]$$

y usando 2.31 se obtiene

$$(\epsilon - 1/\epsilon + 2) = (1/3) \sum_j N_j \alpha_j \quad [2.34]$$

De la ecuación 2.34 se obtiene la constante dieléctrica si se conoce o de alguna forma se puede estimar el valor de α_j y N_j . Sin embargo es necesario recordar que esta ecuación se basa en algunas hipótesis simplificadoras. pero que aún así, explica algunos rasgos fundamentales del comportamiento de la constante dieléctrica.

En los sólidos reales la polarizabilidad α no solamente se refiere a átomos sino que puede tener, a saber, cuatro contribuciones. La polarizabilidad total está dada por la suma:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad [2.35]$$

a).- La polarizabilidad electrónica α_e es causada por un ligero desplazamiento de la nube electrónica en un átomo relativa al núcleo cargado positivamente. La polarización electrónica ocurre en todos los sólidos y en algunos, tales como el diamante, es la única contribución a la constante dieléctrica pues las otras posibles contribuciones no es posible que se presenten.

b).- La polarizabilidad iónica α_i , proviene de un ligero desplazamiento relativo entre iones y cationes en un sólido. Es la principal fuente de polarización en los cristales iónicos.

c).- Polarizabilidad de orientación α_d , se presenta en materiales tales como el HCl o H₂O que contienen momentos dipolares permanentes. Estos dipolos pueden cambiar su orientación y tienden a alinearse con un campo eléctrico aplicado. El efecto de este tipo de polarizabilidad es muy dependiente de la temperatura como se verá más adelante.

d).- Polarizabilidad espacial de carga α_s , ocurre en materiales que no

son dieléctricos "perfectos" . En ellos puede ocurrir migración de carga pues algún tipo, de ión puede moverse realmente a través de los defectos presentes en la red cristalina. En NaCl, por ejemplo, los cationes migran preferencialmente hacia el electrodo positivo por medio de defectos cristalinos tales como vacancias de cationes, creandose, consecuentemente una acumulación de carga en las interfaces NaCl-electrodo. Cuando un efecto tal es apreciable , el material es clasificado mejor como un electrolito sólido en lugar de como dieléctrico. Pueden medirse en estos casos constantes dieléctricas aparentes del orden de 10^6 o 10^7 [22] (correspondientes a una doble capa capacitiva del orden de 10^{-6} F) pero estos valores no tienen significado en el sentido convencional de dieléctrico.

2.4.3.1 Polarizabilidad de orientación.

La dependencia característica con la temperatura de la polarizabilidad de orientación es muy importante en moléculas polares tales como, por ejemplo, la molécula de CH_3Cl , la cual, presenta un momento dipolar permanente.

La tendencia de la orientación de un dipolo permanente en un campo eléctrico es opuesta a la agitación térmica. La energía potencial U de una molécula de momento dipolar permanente p en un campo E es

$$U = - \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = - p E \cos\theta \quad [2.36]$$

donde θ es el ángulo entre el momento dipolar y la dirección del campo. De acuerdo a la mecánica estadística^[1], la probabilidad de que un dipolo forme un ángulo sólido entre θ y $\theta+d\theta$ es proporcional a

$$2\pi \text{sen}\theta d\theta \exp\left(\frac{p E \cos\theta}{kT}\right) \quad [2.37]$$

donde $2\pi \text{sen}\theta d\theta$ es el ángulo sólido entre θ y $\theta+d\theta$. De aquí la componente promedio del momento dipolar a lo largo de la dirección del campo es igual a

$$p \langle \cos\theta \rangle = \int_0^\pi p \cos\theta \text{sen}\theta d\theta e^{[(pE \cos\theta)/kT]} / \int_0^\pi \text{sen}\theta d\theta e^{[pE \cos\theta/kT]} \quad [2.38]$$

y para evaluar la integral, sean $(pE/kT) \cos\theta = x$; y $(pE/kT) = a$ para obtener

$$\langle \cos\theta \rangle = 1/a \left[\int_{-a}^a x e^x dx / \int_{-a}^a e^x dx \right] = [(e^a + e^{-a}) / (e^a - e^{-a})] - 1/a = L(a) \quad [2.39]$$

que es la llamada función de Langevin.

Para valores muy grandes de a , esto es, para campos eléctricos intensos, la función se aproxima a su valor de saturación que es la unidad. Esta situación corresponde a un alineamiento total de los dipolos en la dirección de el campo.

Ahora bien, si la intensidad del campo eléctrico no es muy grande y la temperatura no es muy baja, la situación puede simplificarse fuertemente haciendo la aproximación $a \ll 1$ o $pE \ll kT$. En estas circunstancias la función de Langevin $L(a) = a/3$ y por lo tanto

$$p \langle \cos\theta \rangle = p^2 E / 3kT \quad (pE \ll kT) \quad [2.40]$$

de modo que bajo la condición $pE \ll kT$, la polarización de orientación puede escribirse como

$$P = Np^2 E / 3kT \quad [2.41]$$

La polarización total P , la polarizabilidad total α y la constante dieléctrica ϵ de un dieléctrico en un campo alterno, dependen todas de la facilidad con que los dipolos pueden invertir su alineación con cada inversión del campo. Algunos mecanismos de polarizabilidad no permiten una inversión suficientemente rápida de la alineación de los dipolos. Esta situación es típica de un sistema mecánico sometido a una perturbación forzada. En un proceso como este, el tiempo requerido para llegar a la orientación de equilibrio se denomina tiempo de relajación, y su recíproco, frecuencia de relajación. Cuando la frecuencia del campo aplicado excede la de relajación de algún proceso particular de polarización, los dipolos no pueden reorientarse con suficiente rapidez y el proceso cesa. Como las frecuencias de relajación de los cuatro procesos de polarización son diferentes, es posible separar experimentalmente las diversas contribuciones

Así por ejemplo, para frecuencias hasta aproximadamente 10^3 , se manifiestan todos los procesos, si es que están presentes. En el diamante, que es un sólido muy covalente, aparece solamente la polarización electrónica. En esta forma ϵ , se puede medir ópticamente por el índice de refracción (deja de aparecer hasta frecuencia de rayos X) Los materiales iónicos dejan de contribuir a la polarización total a frecuencias infrarrojas, (hasta $\sim 10^{12}$) Con estos materiales es posible medir separadamente las contribuciones iónica y electrónica efectuando mediciones tanto ópticas como por el método AC. Las polarizaciones por orientación, (hasta $\sim 10^9$) y por carga espacial, (hasta 10^6 Hz) operan solamente a frecuencias más bajas, [22.4].

2.4.4 Ferroelectricidad en el titanato de bario BaTiO_3 .

Un cristal ferroeléctrico muestra un momento eléctrico dipolar incluso en ausencia de un campo eléctrico exterior. En el estado ferroeléctrico el centro de las cargas positivas del cristal no coincide con el centro de las cargas negativas.

En la figura 2.14 se muestra un ejemplo típico de la dependencia de la polarización con el campo eléctrico; el ciclo recibe el nombre de *ciclo de histéresis* y es un signo del estado ferroeléctrico. Un cristal en un estado dieléctrico normal no da lugar a un ciclo tal cuando se aumenta y reinvierte lentamente el campo eléctrico; en un ferroeléctrico una polarización remanente o espontánea P_s puede observarse una vez que el campo externo se torna cero. Si uno quiere que esta polarización desaparezca es necesario aplicar un campo eléctrico E_c llamado campo coercitivo en sentido contrario al inicialmente aplicado. Ya que en muchos aspectos el comportamiento dieléctrico de estos materiales es análogo al comportamiento magnético de los materiales ferromagnéticos es que se les acostumbra llamar ferroeléctricos.

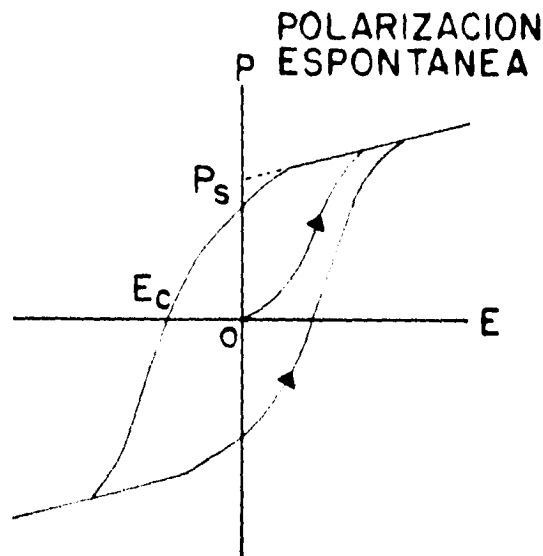


Fig 2.14 Representación esquemática de histéresis cuando se grafica la polarización como función del campo. En la figura se muestran P_s y E_c .

La ferroelectricidad en un cristal desaparece normalmente cuando se sobrepasa una cierta temperatura, llamada temperatura de transición T_c , por encima de la cual se dice que el cristal está en un estado *paraeléctrico*. El término *paraeléctrico* sugiere una analogía con el término *paramagnético* y lleva consigo un decrecimiento rápido de la constante dieléctrica cuando la temperatura aumenta.

A fin de explicar cómo puede generarse la ferroelectricidad, se describirá el caso de un material ferroeléctrico, el BaTiO_3 . Este material tiene una red cristalina cuya celda básica se muestra en la figura 2.15. Por encima de los 118°C (T_c) el titanato de bario es un dieléctrico ordinario con una constante dieléctrica muy grande. Por debajo de esa temperatura, sin embargo, adquiere repentinamente un momento permanente. El BaTiO_3 tiene estructura de **perovskita** [22] con Ti^{4+} en el centro de una celda cúbica unitaria, con iones de oxígeno en el centro de las caras y los iones de Ba^{2+} en las esquinas. Por debajo de T_c la estructura está ligeramente deformada. Los octaedros de TiO_6 ya no son regulares porque el titanio está desplazado de su posición central en la dirección de los oxígenos apicales [22] esto da lugar a una polarización espontánea. Si ocurre un desplazamiento similar y paralelo en todos los octaedros TiO_6 , ocurre una polarización neta del sólido en su totalidad.

En BaTiO_3 , los octaedros individuales TiO_6 están polarizados siempre. El efecto de aplicar un campo eléctrico es el de persuadir a los dipolos individuales de alinearse en la dirección del campo. Cuando ocurre una alineación completa de los dipolos, se alcanza la polarización de saturación (fig 2.14). De la magnitud observada para P_s [1], se ha estimado que el titanio está desplazado aproximadamente 0.1 angstrom del centro de su octaedro en la dirección de uno de los oxígenos. Esta distancia de 0.1 angstrom es pequeña cuando se compara con la longitud del enlace $\text{Ti} - \text{O}$ de aproximadamente 1.95 angstrom en los octaedros TiO_6 .

En los ferroeléctricos tales como el titanato de bario, predomina una estructura de dominios ya que los dipolos adyacentes tienden a alinearse

entre ellos de forma que queden paralelos. Los dominios son de tamaño variable y usualmente muy grandes (cientos o miles de angstroms) [22]. Dentro de un dominio, los dipolos tienen una dirección cristalográfica común. La polarización neta de una pieza de material ferroeléctrico es el vector resultante de la polarización individual de los dominios.

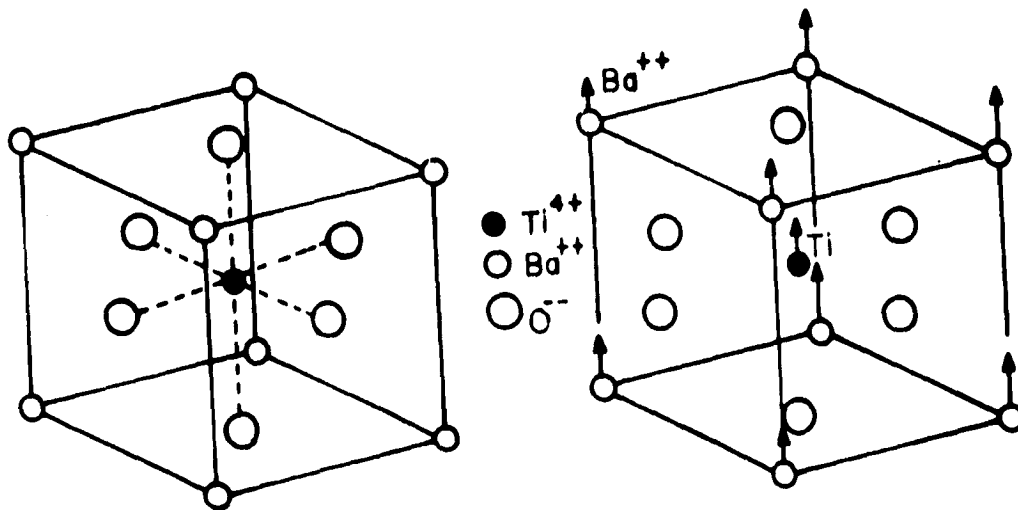


Fig.2.15 a) La estructura perovskita del titanato de bario. La estructura es cúbica con iones Ba²⁺ en los vértices del cubo, iones O²⁻ en el centro de las caras y el ion Ti⁴⁺ en el centro del cubo. b) Por debajo de la temperatura crítica la estructura está ligeramente deformada. Los iones Ba²⁺ y Ti⁴⁺ están desplazados con respecto a los iones O²⁻, lo que origina un momento dipolar.

A fin de explicar el fenómeno se supondrá que el campo eléctrico local en el BaTiO₃ está dado por la ecuación 2.26 lo cual no es totalmente correcto.

Si se supone esto, en la ecuación 2.33 se puede observar que, aparentemente, si $\sum N_j \alpha_j$ se hace mayor que 3 entonces ϵ se torna negativo lo cual no es correcto. Dado que, en principio, N_j es constante, se puede analizar que sucede cuando α aumenta (α es la polarizabilidad total debida a todos los procesos involucrados). A medida que α aumenta, la polarización es mayor, produciendo un campo local mayor. Pero un campo local mayor polariza más cada átomo, elevando aún más los campos locales. Si los átomos pueden ceder lo suficiente el proceso continúa. La condición de "descontrol" ocurre cuando la suma $\sum N_j \alpha_j = 3$. Desde luego la polarización no se vuelve infinita, debido a que la proporcionalidad entre el momento dipolar inducido y el campo eléctrico deja de valer para campos fuertes y así, las expresiones utilizadas, ya no son correctas. Es posible que lo que sucede es que la red cristalina se "traba" con una alta polarización interna autogenerada.

En el caso del titanato de bario hay también, además de una polarización electrónica, una polarización iónica grande, la cual se debe presumiblemente a que los iones titanio pueden moverse un poco en la red cúbica. La red se resiste a grandes movimientos, de modo que después de haber recorrido el titanio un pequeño camino, se traba y se detiene, pero entonces la celda cristalina queda con un momento dipolar permanente.

En este punto ya no es posible hacer nada con α_e o α_i . Pero es posible analizar, qué puede suceder con N .

El valor de ϵ en la ecuación 2.33 es muy sensible a variaciones en $\sum N_j \alpha_j$ respecto de su valor crítico 3, de tal manera que si esta suma se disminuye solamente un poco, la red se despega. Como N_j decrece al aumentar la temperatura, debido a la dilatación térmica, se puede variar apreciablemente $\sum N_j \alpha_j$ al cambiar la temperatura. Por abajo de la temperatura crítica la red está apenas pegada, así que es posible cambiar la polarización (aplicando un campo eléctrico) y trabarla en una dirección diferente.

Sea T_c la temperatura crítica para la cual $\Sigma N_j \alpha_j$ es igual a 3. A medida que la temperatura aumenta, N disminuye un poco debido a la dilatación de la red. Como la dilatación es pequeña, es razonable suponer que cerca de la temperatura crítica

$$\Sigma N_j \alpha_j = 3 - \beta (T - T_c) \quad [2.42]$$

donde β es una constante pequeña del mismo orden de magnitud que el coeficiente de dilatación térmica, es decir alrededor de 10^{-5} a 10^{-6} por $^{\circ}\text{C}$. Si se sustituye esta relación en la ecuación 2.33 se obtiene

$$\epsilon - 1 = [3 - \beta (T - T_c)] / [(\beta/3)(T - T_c)] \quad [2.43]$$

y dado que se ha supuesto que $\beta (T - T_c)$ es pequeño comparado con la unidad es posible aproximar esta fórmula por la expresión

$$\epsilon - 1 = 9 / \beta (T - T_c) \quad [2.44]$$

Esta fórmula, por supuesto, solo es correcta para $T > T_c$ y vemos que justamente por encima de la temperatura crítica ϵ es enorme. Debido a que $\Sigma N_j \alpha_j$ es muy cercano a 3, hay un efecto formidable de aumento en la constante dieléctrica que puede fácilmente llegar a ser 50 000 a 100 000. Para posteriores aumentos de temperatura, la constante dieléctrica disminuye inversamente con la diferencia entre la temperatura absoluta y la temperatura crítica, lo que se conoce como *ley de Curie - Weiss*.

Ahora es necesario ver que sucede cuando se baja la temperatura hasta T_c . Si se piensa en una red de celda unitaria como en la figura 2.15 se observa que es posible elegir cadenas de iones a lo largo de líneas verticales,

una de ellas consistente en iones de oxígeno y de titanio alternados. Existen otras líneas formadas por iones de bario u oxígeno, pero el espaciamiento a lo largo de estas líneas es grande. Se puede hacer un modelo sencillo para imitar esta situación imaginando como lo muestra la figura 2.15a, una serie de cadenas de iones. A lo largo de lo que se llamará *cadena principal*, la separación entre los iones es a , que es la mitad de la constante de la red; la distancia lateral entre cadenas idénticas es $2a$. Hay cadenas menos densas que se ignoran por el momento. Para hacer el análisis un poco más fácil se supone también que todos los átomos de la cadena principal son idénticos. Esta no es una restricción seria, porque los efectos importantes que se pretenden reflejar con el modelo se pueden observar.

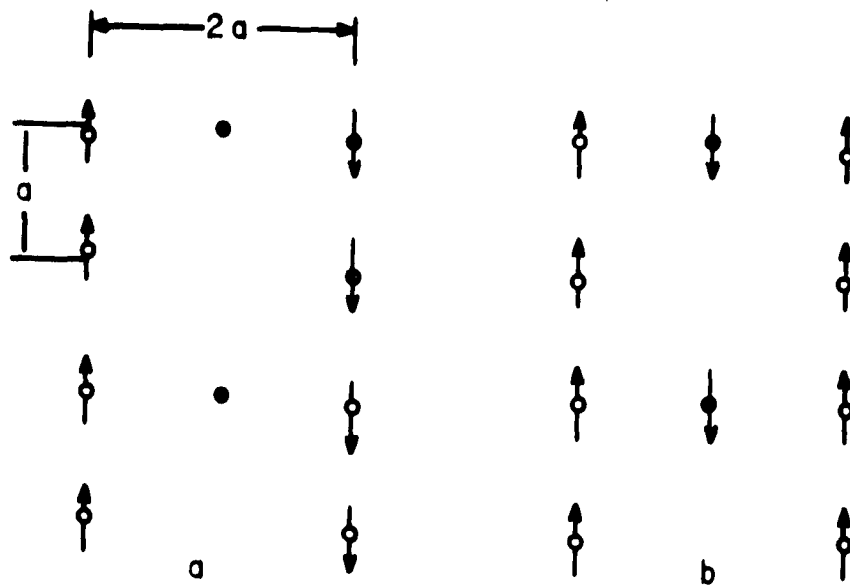


Fig.2.16 Modelos de un ferroléctrico. a) Primera aproximación, que corresponde realmente a un antiferroléctrico. b) Reconsideración del modelo ya correspondiendo a un ferroléctrico normal.

Supongase que el momento dipolar de cada átomo es p para así calcular el campo en uno de los átomos de la cadena. Es necesario encontrar la suma de los campos de todos los otros átomos. Primero se calcula el campo de los dipolos en una cadena vertical solamente. El campo a la distancia r de un

dipolo en una dirección según su eje está dado por⁽¹¹⁾

$$E = 1 / 4\pi\epsilon_0 (2p / r^3) \quad [2.45]$$

En cualquier átomo dado, los dipolos a igual distancia por encima y debajo, dan campos en la misma dirección así que para toda la cadena se tiene

$$E_{\text{cadena}} = 2p / 4\pi\epsilon_0 a^3 (2 + 2/8 + 2/27 + 2/64 + \dots) = 0.383p / \epsilon_0 a^3 \quad [2.46]$$

Es posible demostrar que si el modelo fuese como un cristal completamente cúbico (esto es, que la siguiente línea estuviese a una distancia "a", el número 0.383 cambiaría a 1/3, esto es, que si las líneas siguientes estuviesen a una distancia a, solamente contribuirían -0.050 unidades a la suma. Sin embargo, ya que se está considerando que la siguiente cadena principal se encuentra a una distancia 2a y ya que el campo de una estructura periódica cae exponencialmente con la distancia, simplemente puede ignorárselas.

Ahora es necesario hallar que polarizabilidad α se necesita para que funcione el proceso de descontrol. Supóngase que el momento dipolar inducido p de cada átomo de la cadena es proporcional al campo en él (como en la ecuación 2.30). El campo polarizante en el átomo, debido a E_{cad} , se obtiene entonces usando la ecuación 2.45. Así, se tienen dos ecuaciones simultáneas

$$p = \alpha\epsilon_0 E_{\text{cad}} \quad \text{y} \quad E_{\text{cad}} = 0.383p / a^3\epsilon_0$$

para las cuales existen dos soluciones: E y p ambos cero, o

$$\alpha = a^3 / 0.383 \quad [2.47]$$

con E y p ambos distintos de cero. Por lo tanto, si α llega a ser $a^3 / 0.383$, se establece una polarización permanente mantenida por su propio campo. Esta igualdad crítica se tiene que alcanzar para el titanato de bario justamente a la temperatura T_c . Para el titanato de bario^[22] el espaciamiento a es 2×10^{-8} cm, y por lo tanto se debe esperar $\alpha = 21.8 \times 10^{-24}$ cm³. Ahora bien, la polarizabilidad electrónica para el oxígeno es de aproximadamente $\alpha = 30.2 \times 10^{-24}$ cm, y para titanio es $\alpha = 2.4 \times 10^{-24}$ cm. Para el oxígeno este valor concuerda bastante bien con lo esperado pero no así para el titanio que es bastante pequeño en comparación con lo arrojado por el modelo. Si tomamos el promedio, de las polarizabilidades este resulta muy pequeño.

Sin embargo, aparte de la polarizabilidad electrónica, en el titanato de bario existe una alta polarizabilidad iónica debido a un ligero desplazamiento de los iones titanio en la red. No se sabe porqué el ion titanio en el titanato de bario debe tener tanta polarizabilidad iónica. Aún más, no está claro por qué, a una temperatura baja polariza igualmente bien según la diagonal del cubo y según la diagonal de la cara.

Regresando al modelo que se ha estado tratando en la figura 2.15a, se ve que el campo de una cadena tiende a polarizar a la cadena vecina en dirección contraria, lo que significa que aunque cada cadena está trabada no hay momento permanente resultante por unidad de volumen. Sin embargo el titanato de bario es realmente como se muestra en la figura 2.15b. Las cadenas de oxígeno-titanio están todas polarizadas en la misma dirección, porque hay cadenas intermedias de átomos entre ellas. Aunque los átomos de estas cadenas no son muy polarizables, o muy densos, se polarizan un poco en dirección antiparalela a las cadenas de oxígeno-titanio. Los campos pequeños producidos en la siguiente cadena, hacen que empiece paralelo al primero. Así pues, el titanato de bario es ferroeléctrico gracias a los átomos intermedios. Ahora bien si surge la pregunta por el efecto directo entre las dos cadenas de O-Ti, se debe recordar que este efecto cae exponencialmente con

la distancia de separación y así, el efecto de dipolos fuertes a una distancia $2a$ puede ser menor que el efecto de una cadena de débiles a una distancia " a ".

Una cuestión interesante que se puede señalar es que una condición necesaria para que un cristal exhiba polarización espontánea y sea ferroeléctrico, es que su celda unitaria no posea simetría perfecta.^[22] Se conoce en la actualidad una gran cantidad de materiales ferroeléctricos, incluyendo un gran número de óxidos, que tienen estructura de perovskita distorsionada (no cúbica). Estos contienen cationes que se encuentran, por decirlo así, " a gusto " en un ambiente octaédrico distorsionado (Ti, Nb, Ta).

Sin embargo, no todas las perovskitas son ferroeléctricas, por ejemplo CaTiO_3 no lo es y esto puede estar relacionado con el tamaño de los radios de los cationes involucrados. Parece suceder ^[22] que el mayor tamaño del ión Ba^{2+} causa una mayor expansión de la celda unitaria, respecto a lo que pasa Ca^{2+} ; esto resulta en un mayor tamaño del enlace TiO en BaTiO_3 y permite que el ión Ti^{4+} se mueva más flexiblemente en el octaedro TiO_6 .

CAPITULO III

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

3.1 Modelo teórico.

En general, se sabe que el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase cristalina puede describirse matemáticamente por una función compleja ^[26], tal como la impedancia, Z , o la admitancia A . Esto quiere decir que el proceso físico que se lleva a cabo al aplicar un campo eléctrico a un sistema electrodo/ material/ electrodo puede representarse por un circuito eléctrico análogo o equivalente (un circuito equivalente es la representación teórica del arreglo experimental en función de una combinación de elementos RC).

En el diseño de un circuito equivalente los componentes se deben conectar en el mismo orden en el que ocurre el proceso físico. Así, el o los elementos que representan el material se conectan en serie con los que representan las interfases electrodo / material.

El modelo teórico propuesto por Hsiu-Fung Cheng, ^[21] considera la muestra de material policristalino formada por n pequeñas barras acomodadas compactamente (como puede observarse en la figura 3.1), las que a su vez, están formadas por "capas" que representan a los granos cristalinos separados entre sí por fronteras de grano (ver figura 3.1). A este modelo se le conoce como modelo de capas.

Estas fronteras de grano pueden jugar un papel importante en el comportamiento eléctrico del electrolito. Con frecuencia, las fronteras responden de manera distinta que los granos mismos al aplicar un campo eléctrico a la muestra. Esta circunstancia plantea una seria dificultad para elaborar modelos eléctricamente equivalentes en términos de circuitos eléctricos. Sin embargo, el modelo propuesto supone que la conductividad del grano es significativamente mayor que la de la frontera de grano.

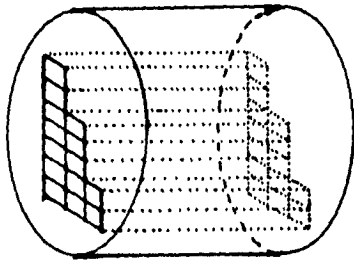


Fig 3.1 Esquema del modelo de una muestra policristalina formada de n barras arregladas compactamente.

Ahora bien, si se considera que el material es iónico y que al aplicar un campo eléctrico en los extremos de la barra se establece una corriente de cargas, entonces, ya que se ha asumido que la conductividad del grano es mayor que la de las fronteras, éstas funcionarán como barreras para la corriente de cargas. De las fronteras que se muestran en la figura 3.2, la más efectiva en el bloqueo al paso de cargas, es la que se presenta perpendicular al eje de la barra. De esta manera se puede pensar que sólo la componente perpendicular respecto al eje de la barra de cada frontera, bloquea de manera efectiva el paso de cargas entre grano y grano. Este modelo simplifica grandemente el problema que presentan las fronteras de grano.

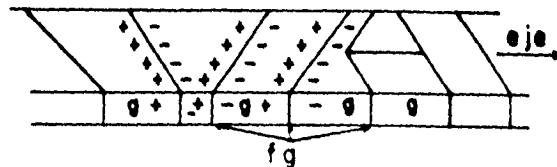


Fig 3.2 Una sola de las n barras formada por granos cristalinos con sus respectivas fronteras de grano el eje de la barra es paralelo al eje del cilindro mostrado el la fig. 3.1.

El aplicar un campo eléctrico en los extremos de la barra provoca la migración de iones en el interior de cada grano, pero la presencia de la frontera causa la acumulación de carga en la región cercana a ella (figura 3.3). El proceso de transferencia de carga puede modelarse por una resistencia R_g (subíndice g por grano) y la acumulación de carga cerca de las fronteras queda descrita adecuadamente por una capacitancia C_g , de tal manera que cada capa queda eléctricamente representada por una malla RC en paralelo.

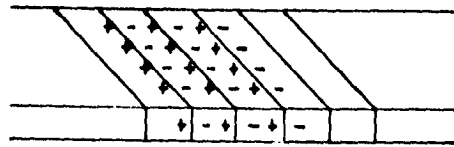


Fig 3.3 Simplificación de la barra en el modelo de capas.

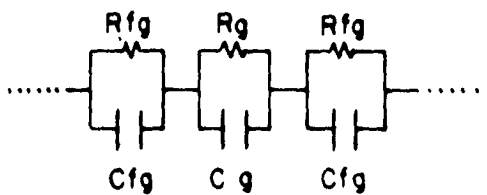


Fig. 3.4 Circuito equivalente para el modelo de capas.

La resistencia a la transferencia de carga entre granos vecinos , es decir, a través de la frontera de grano, puede simularse por otra resistencia R_{fg} (donde fg se refiere a la frontera de grano). Ahora, como los iones móviles se

apiñarán en la periferia de los granos, produciendo un efecto de almacenamiento de carga, consecuentemente existe una capacitancia asociada C_{fg} . Así, la frontera de grano está caracterizada por otro circuito RC en paralelo. El circuito equivalente para toda la barra se muestra en la figura 3.4. Un dieléctrico policristalino puede no exhibir efectos de frontera de grano, aunque ocasionalmente C_{fg} puede tener valores muy grandes. Además, el efecto de C_{fg} se ve reforzado si el contacto entre los granos es pobre.

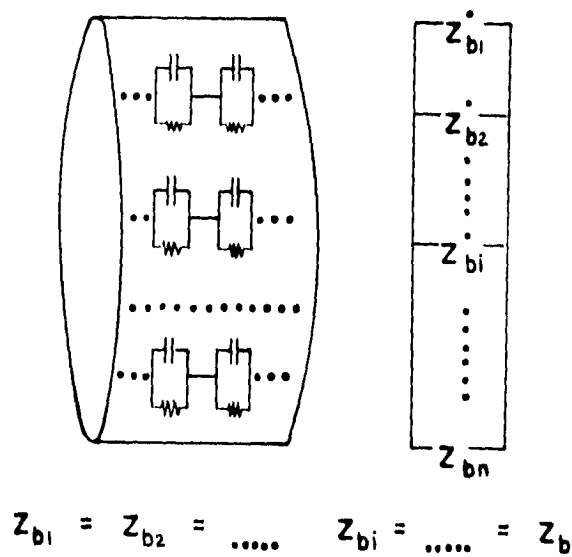


Fig. 3.5 Representación completa de la muestra. Existen m mallas RC conectadas en serie caracterizando cada barra, n barras conectadas en paralelo simulan electrónicamente la muestra. Z_b es la impedancia total de la i-esima barra.

La figura 3.5 es la representación completa de la muestra. Las n barras, eléctricamente caracterizadas quedan unidas en paralelo. La impedancia para cada una de las barras viene dada por

$$Z_{barra} = Z_{granos} + Z_{f \text{ de grano}} \quad [3.1]$$

donde $Z_{\text{granos}} = \sum_j Z_j$ y $Z_{\text{de grano}} = \sum_k Z_k$; j sobre cada uno de los m granos y k sobre cada una de las s fronteras.

Resulta claro que se ha usado el hecho de que, para una combinación en serie de m elementos, la impedancia total es igual a la suma de las impedancias particulares de cada uno de los elementos.

Si se supone que todas las barras tienen prácticamente la misma impedancia, es decir

$$Z_{b1} = Z_{b2} = \dots = Z_{bn} = Z_b \quad [3.2]$$

(en donde Z_b representa la impedancia de cualquiera de las n barras) entonces la impedancia total de la muestra, Z_m , será

$$Z_m = 1 / \left[\sum_{j=1}^n (1 / Z_{bj}) \right] = [1 / n] Z_b \quad [3.3]$$

En la práctica es común colocar electrodos metálicos en los extremos de la muestra dieléctrica. El modelo también supone que no ocurre reacción alguna en la interfase electrodo/dieléctrico. Así, para el caso de materiales que conducen por iones, se suponen presentes electrodos idealmente polarizables. Esto significa que los iones móviles en el material no pueden circular a través del electrodo metálico, o que es muy difícil que esto suceda. Esta resistencia al paso de cargas está caracterizada por una R_{el} (donde el subíndice el se refiere a los electrodos). Se puede pensar que cada interfase electrodo/dieléctrico, consiste en una superficie metálica, cargada y adyacente a una capa de carga iónica igual y de signo opuesto, la cual, está localizada en la primera capa atómica del material. Esto permite proponer a estas interfases como formando un capacitor C_{el} de placas paralelas, tal como se muestra en la figura 3.6. La impedancia de la interfase quedará conectada en

serie con la impedancia total de la muestra. Esto es

$$Z_{\text{total}} = Z_{\text{granos}} + Z_{\text{f de grano}} + Z_{\text{electrodos}} \quad [3.4]$$

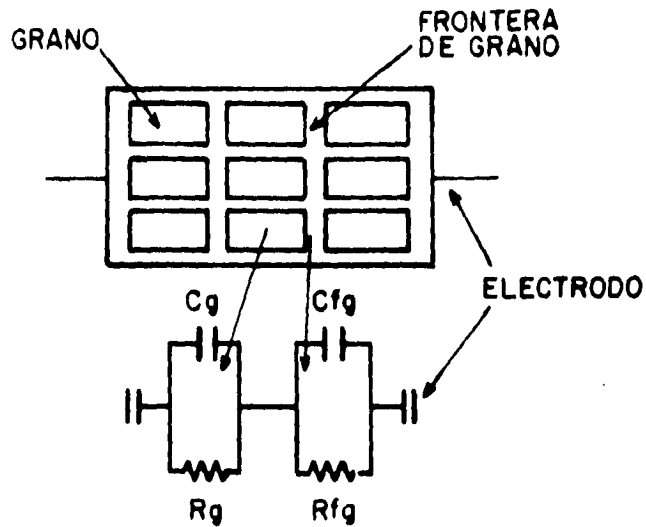


Fig 3.6 Representación completa de un material policristalino utilizando el modelo completo electrodo/dieléctrico / electrodo.

Suponiendo que, como ya se mencionó anteriormente, todas las barras tienen prácticamente la misma impedancia, el modelo final se considera así: electrodo/grano/frontera de grano.../grano/electrodo.

3.2 Mediciones eléctricas.

3.2.1 Medición de la conductividad.

La medición de valores de conductividad precisos y confiables es a menudo un problema complejo, especialmente cuando se trata de materiales policristalinos. El determinar la conductividad de un material involucra el tener que medir su resistencia eléctrica. Existen dos métodos para determinar la conductividades, que dependen del tipo de corriente que se utilice al llevar a cabo las mediciones: corriente directa (DC) o corriente alterna (AC).

3.2.2. Método DC.

Este método es el que idealmente debería emplearse para determinar la conductividad de un material, ya que el uso de corriente directa asegura que los valores obtenidos, por ejemplo cuando se habla de electrolitos sólidos, se deben a la migración de iones dentro del material y no a pérdidas dieléctricas asociadas a vibraciones iónicas dentro de la celda unitaria. Sin embargo, el método DC presenta el inconveniente de que genera una reacción de electrólisis en los electrodos, por lo que la naturaleza de la solución en sus cercanías puede cambiar a medida que la medición se lleva a cabo. El efecto de polarización en la interfase electrodo/electrolito ocasiona que la celda, conteniendo la muestra, se comporte como un capacitor (debido a que existe una acumulación de cationes en el cátodo de la celda y una deficiencia de la misma en el ánodo). Ahora bien, al conectar la celda, se observará una corriente I_0 muy grande cuya magnitud dependerá del voltaje aplicado y de la resistencia de la muestra. A medida que el tiempo transcurra, esta corriente disminuirá de manera exponencial como se muestra en la figura 3.7.

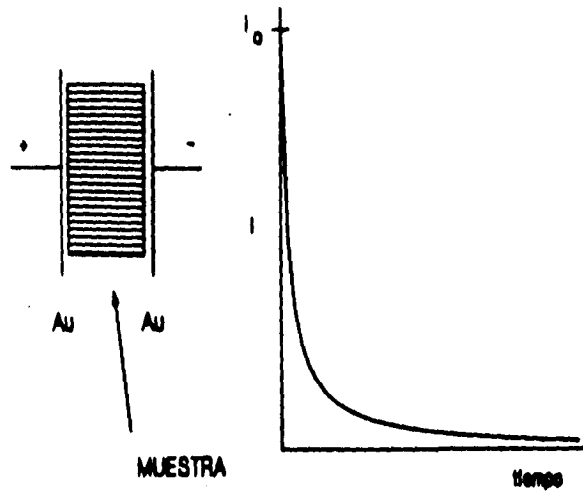


Fig. 3.7 Polarización en los electodos en mediciones DC cuando la muestra es un electrolito sólido.

3.2.3. Método AC.

Para el estudio y caracterización de las propiedades dieléctricas de una gran variedad de materiales orgánicos e inorgánicos, se está utilizando cada vez más la técnica de **espectroscopía de impedancias complejas**^[27]. Esta técnica se basa, fundamentalmente, en el análisis de la respuesta de un material frente a un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable, $V = V_{\max} \sin(\omega t)$. Este método para investigar las propiedades dieléctricas de los materiales proporciona información de la respuesta de un sistema físico a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo

En el método AC, al sistema en estudio se le aplica un voltaje sinusoidal de frecuencia variable, $V = V_{\max} \sin(\omega t)$, que genera una corriente sinusoidal de la misma frecuencia que el voltaje aplicado. Normalmente, la corriente no está en fase con el voltaje, es decir, $I = I_{\max} \sin(\omega t + \theta)$, donde θ es el ángulo de fase entre el voltaje y la corriente. En otras palabras, la corriente alcanza su valor máximo, I_{\max} , en un tiempo diferente que el voltaje. Este efecto se muestra en la figura 3.8.

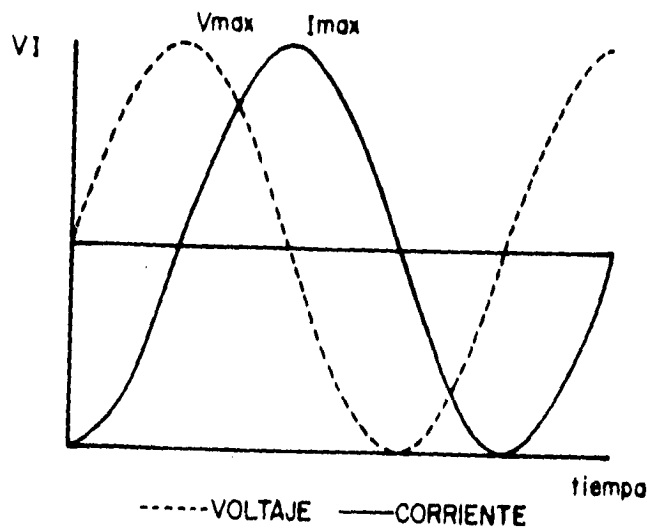


Fig 3.8 Voltaje sinusoidal de frecuencia variable, V , y la corriente I resultante a través de un sistema. Puede observarse el corrimiento entre ambas gráficas correspondiente al desfase entre V y I .

La relación entre el voltaje y la corriente puede representarse por una cantidad llamada **impedancia Z**

$$Z = V_0 / I_0 \quad [3.5]$$

que es una medida de la oposición al flujo de carga en la celda; en este sentido, tiene un significado análogo a la resistencia en mediciones con corriente directa. Sin embargo, para poder representar de una manera completa la relación entre el voltaje y la corriente, es necesario especificar el desfase, θ , entre ellos. Es por eso que la impedancia es una cantidad con magnitud y fase pudiendo representarse más comodamente en el plano complejo como se muestra en la figura 3.9. Generalmente, tanto la magnitud como la fase son función de la frecuencia. Por otro lado, la **admitancia**, representada por A , es el inverso de la impedancia

$$A = I_0 / V_0 \quad [3.6]$$

y representa, por lo tanto, la facilidad al flujo de cargas en el sistema. El desfase entre el voltaje y la corriente es el mismo, en valor absoluto,

que para la impedancia, pero con signo contrario:

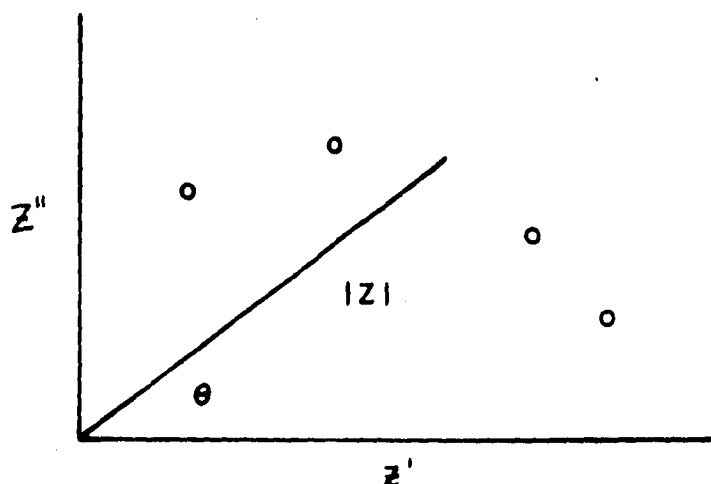


Fig 3.9 Representación de la impedancia en un plano complejo. Los puntos representan valores de la impedancia a una frecuencia dada.

Tanto la impedancia como la admitancia pueden representarse por sus componentes en el plano complejo (fig 3.9) ; así entonces la componente x es $|Z,A| \cos\theta$ y la correspondiente y por $|Z,A| \sen\theta$. La representación de la impedancia o la admitancia como un vector en el plano es igual a la representación de un número complejo, con las partes real e imaginaria correspondiendo a las componentes x e y respectivamente.

$$Z = Z' + j Z'' \qquad A = A' + j A'' \qquad [3.7]$$

en donde $j = \sqrt{-1}$ y en la impedancia, la parte real corresponde a la resistencia; la parte imaginaria, llamada reactancia, a la oposición que los elementos inductivos y/o capacitivos, (en conjunto) de un circuito presentan al paso de la corriente.

A partir de la impedancia y la admitancia pueden definirse otro par de funciones estrechamente relacionadas: la **permitividad compleja**^[27]

$$\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon'' = -j A / \omega C \quad [3.8]$$

y el **módulo eléctrico complejo**

$$M = \varepsilon^{-1} = M' + jM'' = j\omega CZ \quad [3.9]$$

donde $\omega = 2\pi f$ con f la frecuencia; C representa la capacitancia de un capacitor que representa en la muestra una doble capa de carga eléctrica, como por ejemplo en las fronteras de grano.

Estos cuatro formalismos juntos (impedancia, admitancia, permitividad y módulo eléctrico) forman la base de la información que se puede obtener a partir de mediciones AC ^[27]. Todos están relacionados entre sí, pero pueden definirse claramente en dos grupos: (Z, M) y (A, ε).

En el análisis AC, uno de los mencionados formalismos se determina como función de la frecuencia y puede ser fácilmente transformado en cualquiera de los otros tres mediante las relaciones anteriores [3.7, 3.8, 3.9]. Esta información es entonces graficada ya sea en el plano complejo o sus componentes real o imaginaria como una función de la frecuencia (normalmente como $\log \omega$) directamente. Esta última manera de representar la información recibe el nombre de curvas o gráficas espectroscópicas.

La respuesta a mediciones AC mediante estos formalismos proporciona información de la migración de cargas y fenómenos de polarización del sistema como una función del tiempo. Por otro lado, el uso de corriente alterna

elimina la reacción neta en la interfase electrodo/ electrolito, porque toda la polarización surgida según fluye la corriente en una mitad del ciclo, es destruida cuando la corriente fluye en la dirección opuesta durante la mitad subsecuente. Así mismo, el método AC permite realizar mediciones en un amplio intervalo de frecuencias, obtener información sobre la capacitancia de los electrodos, la resistencia y la capacitancia en las fronteras de grano y detectar la presencia de conductividad electrónica e iónica en la muestra. Es en este sentido que las mediciones AC proporcionan una herramienta muy poderosa en el estudio de las propiedades eléctricas de la materia.

3.2.4 Circuitos equivalentes.

Una descripción fenomenológica del comportamiento eléctrico de materiales no metálicos, monocristalinos, policristalinos o amorfos puede hacerse en términos de circuitos equivalentes, debido a que, frecuentemente, una presentación de este comportamiento eléctrico en el plano de impedancias complejas ofrece una gran similitud con curvas características de circuitos RC, en serie o paralelo.

La ley de Ohm relaciona la corriente I que pasa a través de una resistencia R y la tensión alterna aplicada en sus extremos. Si la tensión aplicada es de la forma $V_0 \cos \omega t$, la corriente está dada según la expresión

$$I = (V_0 / R) \cos \omega t \quad [3.10]$$

La amplitud de la corriente es pues $I_0 = V_0 / R$. Como tanto I como V son proporcionales a $\cos(\omega t)$, la intensidad de la corriente a través de la resistencia, está en fase con la tensión en sus extremos. El significado de esta expresión puede ser ampliado cuando se trabaja no solo con resistencias sino con elementos de circuito que presentan una reactancia. Cuando en un circuito están presentes resistencias y reactancias, en total se presenta una

impedancia Z y dado que la tensión aplicada y la corriente resultante en el circuito pueden estar fuera de fase, se puede escribir (como se había ya mencionado) para las amplitudes $I_0 = V_0 / Z$.

Cuando se coloca un capacitor en lugar de la resistencia, formando así un circuito puramente capacitivo, como el mostrado en la figura 3.10, bajo la aplicación de una tensión de la forma $V = V_0 \cos \omega t$, se producirá en el circuito una corriente de la forma

$$I = -\omega C V_0 \sin \omega t = \omega C V_0 \cos (\omega t + \pi/2) \quad [3.11]$$

lo cual hace ver que en el circuito capacitivo la intensidad está adelantada con respecto a la tensión. Si analizamos la amplitud de esta expresión, tenemos

$$I_0 = \omega C V_0 \quad [3.12]$$

y recordando la ecuación 3.5 podemos decir que la reactancia capacitiva, que es el análogo a la resistencia en la ecuación 3.12, viene dada por

$$Z_c = 1 / \omega C \quad [3.13]$$

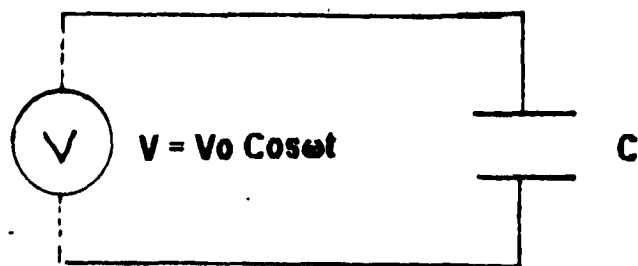


fig 3.10 Circuito puramente capacitivo al cual se aplica un voltaje $V = V_0 \cos \omega t$.

En este punto es conveniente recordar que un número complejo cualquiera Z , tiene una representación en términos de una exponencial mediante la fórmula de Euler ^[28]

$$Z = r e^{j\omega t} = r (\cos \omega t + j \sin \omega t) \quad [3.14]$$

donde r representa el módulo o tamaño de este número y ωt su argumento, situación que está directamente relacionada con la ecuación 3.7.

En un circuito RC serie como el mostrado en la figura 3.11, en el que se aplica una tensión $V = V_0 \cos \omega t$, la impedancia mostrada al paso de la corriente, puede encontrarse al resolver la ecuación diferencial obtenida al escribir la ecuación de malla para este circuito ^[6,7]

$$V = V_0 e^{j(\omega t + \theta)} = I R + \frac{1}{C} \int_0^t I dt \quad [3.15]$$

que suponiendo una solución de la forma $I = I_0 e^{j(\omega t + \phi)}$ (lo cual supone que V e I tienen la misma frecuencia y toma en cuenta la existencia de una diferencia de fase entre ellos) nos da como resultado al ser substituida en 3.15

$$V_0 e^{j(\omega t + \theta)} = I_0 [(R + (1 / j\omega C))] e^{j\omega t + \phi} \quad [3.16]$$

la anterior nos muestra, que al tomar los módulos de los complejos

$$V_o = I_o [R + (1 / j\omega t)] \quad [3.17]$$

y que entonces por la ecuación 3.5 la impedancia del circuito viene dada por

$$Z = R + 1 / j\omega C \quad [3.18]$$

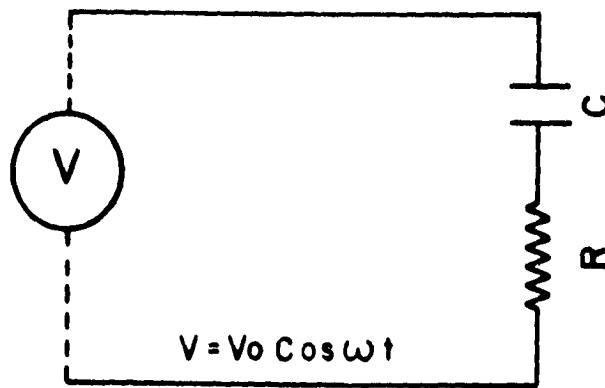


Fig 3.11 Circuito RC en serie en el que se aplica una tensión $V = V_o \cos \omega t$.

Vemos que esta impedancia contiene términos reales y complejos. Definimos en este punto una cantidad llamada **impedancia compleja**, Z , por la expresión

$$Z = Z' - j Z'' \quad [3.19]$$

donde: $Z' = R$ y $Z'' = 1 / \omega C$.

La validez de la ley de Ohm para circuitos de corriente alterna se apoya totalmente en la solución de las ecuaciones diferenciales del circuito. La representación de las impedancias en forma compleja no es más que un artificio de cálculo muy conveniente que hace posible llegar a la solución con relativamente poco esfuerzo. Es posible demostrar que en general las impedancias en serie y en paralelo deberán combinarse de igual manera que lo hacen las resistencias en serie y en paralelo^[6,7].

Supongamos ahora que tenemos un circuito RC en paralelo (figura 3.12)

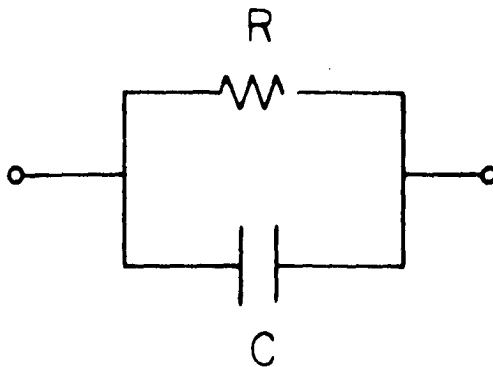


Fig. 3.12 Circuito RC en paralelo.

La impedancia de este circuito está entonces, según lo antes dicho, dada por

$$1/Z = 1/R + j\omega C \quad [3.20]$$

que al resolver para Z da

$$Z = R / [1 + (\omega RC)^2] - j \{ \omega R^2 C / [1 + (\omega RC)^2] \} \quad [3.21]$$

en la que $Z' = R / [1 + (\omega RC)^2]$ y $Z'' = \omega R^2 C / [1 + (\omega RC)^2]$

Ahora bien, recordando que la admitancia es el inverso de la impedancia, la admitancia total en este circuito será la suma de los inversos de las impedancias individuales de cada uno de los elementos del circuito, así

$$A = 1/R + j\omega C \quad [3.22]$$

donde $A' = 1/R$ y $A'' = \omega C$.

3.2.5 Análisis de los datos AC.

El análisis de los datos AC frecuentemente se lleva a cabo utilizando el método del **plano complejo**, en el que se grafica la parte imaginaria de Z contra su componente real, o bien graficando la parte imaginaria de A contra su componente real.

Una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a una tensión alterna, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas. En la figura 3.13, cada punto de la curva representa la impedancia instantánea a una frecuencia particular. Matemáticamente es fácil ver la forma semicircular de la impedancia, pues al tomar el módulo de Z en la ecuación 3.21 en términos de Z' y Z'' obtenemos

$$[Z'']^2 + [Z' - R/2]^2 = (R/2)^2 \quad [3.23]$$

que define un semicírculo en el plano Z' vs Z'' , con centro en $R/2$, sobre el eje real. La parte imaginaria Z'' , de la impedancia es una función de ω . Si se

deriva Z'' en términos de ω y se iguala a cero, se puede obtener fácilmente el valor máximo de Z'' en función de ω , que se da precisamente en el máximo de la figura 3.13. En el máximo se cumple la relación importante

$$\omega_{\max} RC = 1$$

$$[3.24]$$

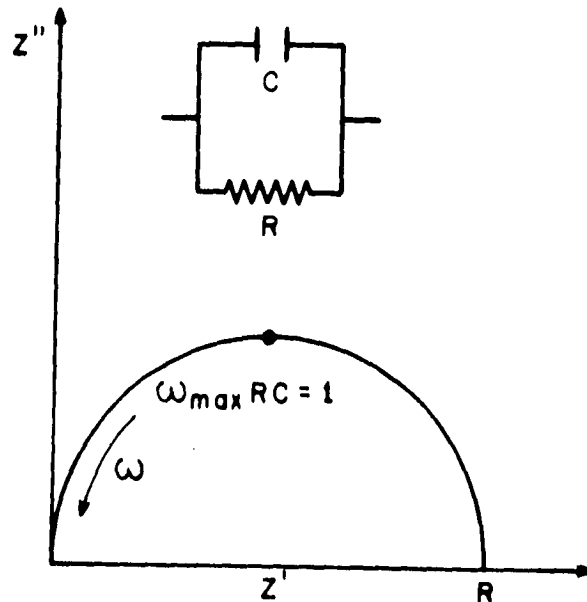


Fig.3.13 Gráfica que representa a Z'' vs Z' en el caso de un circuito RC en paralelo.

En el plano de admitancias, la curva de dispersión correspondiente vendrá descrita por la ecuación 3.22, que representa una recta que corta al eje A' en $1/R$ (figura 3.14)

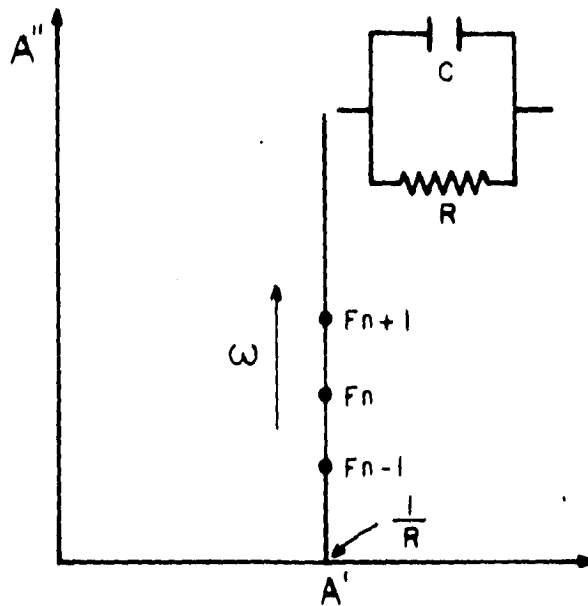


Fig.3.14 Gráfica que representa A'' vs A' para un circuito RC en paralelo.

Como habíamos visto, la ecuación 3.18 da la impedancia para una combinación RC en serie, lo que describe una recta, vertical en el plano Z'' vs Z' que corta al eje real en $Z'=R$ (figura 3.15).

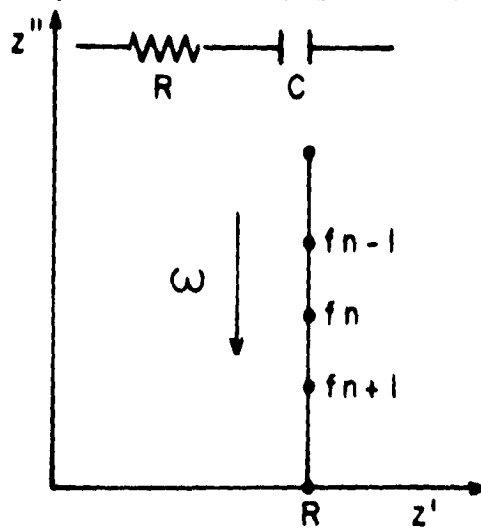


Fig.3.15 Gráfica en el plano Z'' vs Z' para el caso de un circuito RC en serie.

Así como en el plano de impedancias la combinación RC en paralelo

queda descrita por un semicírculo, en el caso del plano de admitancias la combinación RC en serie quedará descrita por un semicírculo definido por la ecuación

$$A = 1 / [R - j/\omega C] = 1/R [1 / 1 + (\omega RC)^2] + j/R [\omega RC / 1 + (\omega RC)^2] \quad [3.25]$$

en donde $A' = 1/R [1 / 1 + (\omega RC)^2] \quad [3.26]$

$$A'' = 1/R [j\omega RC / 1 + (\omega RC)^2] \quad [3.27]$$

son la parte real e imaginaria de la admitancia. Entonces, resolviendo para A'' , obtenemos

$$[A'']^2 + [A' - 1/2R]^2 = (1/2R)^2 \quad [3.28]$$

que es un semicírculo centrado en $R/2$ sobre el eje de las admitancias reales, (figura 3.16)

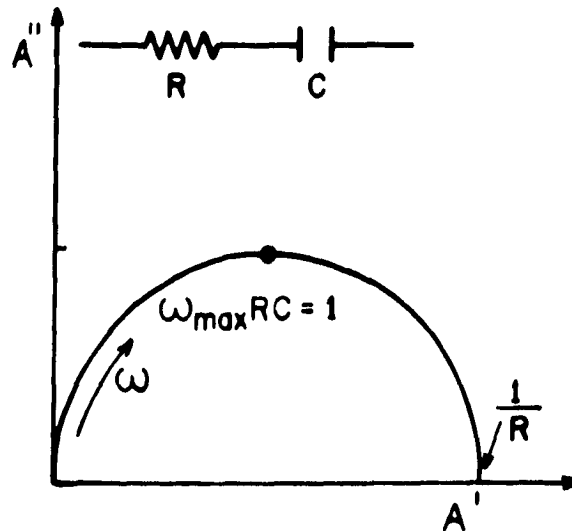


Fig.3.16 Gráfica que representa A'' vs A' , caso de un circuito RC en serie.

Así como en el plano de impedancias la combinación RC en paralelo quedó descrita por un semicírculo en cuyo máximo se cumplía la ecuación 3.24, también en este caso, en el máximo del semicírculo se cumple la misma relación.

Es común definir

$$RC = 1/\omega_{\max} = \tau \quad [3.29]$$

como la constante de tiempo de Maxwell para el circuito; τ mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor C a través de la resistencia R y describe básicamente un tiempo de relajación del sistema RC.

Para el caso del modelo teórico que representa al sistema dieléctrico en estudio como electrodo/dieléctrico/electrodo (considerando al dieléctrico formado como una sucesión de granos y fronteras de grano), la impedancia total viene dada por

$$Z_t = Z_g + Z_{fg} + Z_{el} \quad [3.30]$$

en el cual se toman en cuenta los electrodos en el último término de la ecuación.

Ahora, si en Z_t todos los componentes están formados por elementos RC en paralelo, entonces utilizando los resultados obtenidos anteriormente, se puede escribir para la impedancia total

$$Z_t = [1/R_g + j\omega C_g]^{-1} + [1/R_{fg} + jC_{fg}\omega]^{-1} + [1/R_{el} + j\omega C_{el}]^{-1} \quad [3.31]$$

y reescribiendo esta ecuación se puede obtener

$$Z_t = [R_g / 1 + (\omega R_g C_g)^2] + [R_{fg} / 1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2] + [R_{el} / 1 + (\omega R_{el} C_{el})^2]$$

$$-j\{[\omega C_g R_g^2 / 1 + (\omega R_g C_g)^2] + [\omega R_{fg}^2 C_{fg} / 1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2] + [\omega R_{el}^2 C_{el} / 1 + (\omega R_{el} C_{el})^2]\} \quad [3.32]$$

la cual define idealmente una superposición de tres semicircunferencias en el plano complejo Z' 'vs Z'' '. Los radios de los semicírculos y la separación de sus centros depende de los valores de los parámetros R y C involucrados (figura 3.17). Sin embargo, debido a que los puntos de las gráficas quedarán como función de la frecuencia, los valores de las capacitancias podrían volverse significativos dependiendo de los valores de la frecuencia. Este hecho 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 y el elemento resistivo será despreciable.

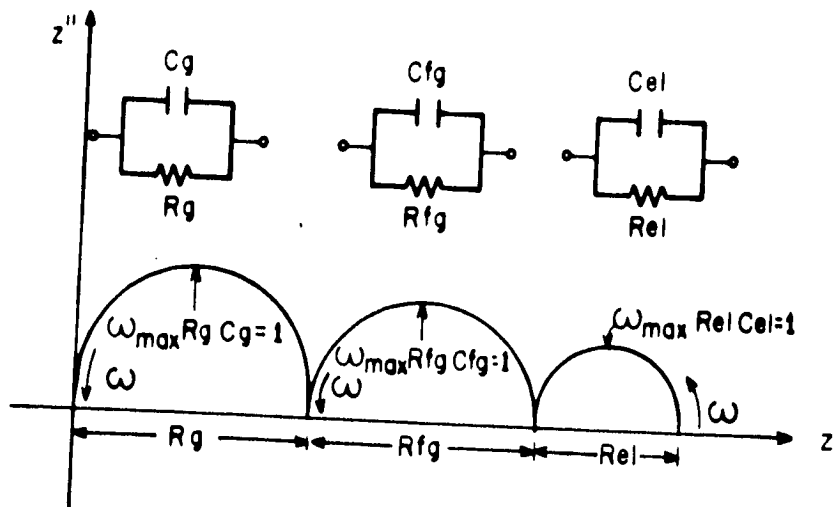


Fig.3.17 Superposición de tres semicírculos para el sistema electrodo/dieléctrico/electrodo.

Por otra parte, si los electrodos son idealmente polarizables, el término

$1/R_{el}$ tenderá a cero y los electrodos quedarán descritos únicamente por la expresión $-j / \omega C_{el}$.

3.2.6 Gráficas espectroscópicas.

Las curvas espectroscópicas se obtienen de graficar la componente real o imaginaria de cualquiera de los formalismos Z , M , A , o ϵ , como una función de la frecuencia (aunque es bastante común graficar en función del logaritmo de la frecuencia).

Puede señalarse, como una característica general, que un semicírculo en cualquiera de los formalismos Z , M , A , o ϵ corresponderá a una curva bilogarítmica (sigmoidal) cuando se grafica la parte real de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia [27]. Por otro lado, en un semicírculo en cualquiera de las variables Z , M , A o ϵ , corresponderá a un pico de Debye cuando se grafica la parte imaginaria de la variable compleja en función de el logaritmo de la frecuencia (figura 3.18)

Usualmente el comportamiento de las curvas espectroscópicas es analizado a la luz de las ecuaciones de Debye para dispersión dieléctrica, aunque para la mayoría de los materiales los datos experimentales no se ajustan al comportamiento de Debye clásico.

Incidentalmente, la aproximación de Debye postula que la orientación de las moléculas polares en líquidos y sólidos, espectroscópicamente conduce a un espectro de relajación simple. Es decir, la teoría de Debye supone que la polarización transitoria que ocurre al aplicar una corriente alterna a un material, puede representarse por una ecuación exponencial simple con un único valor del tiempo de relajación. Sin embargo, con frecuencia se encuentra que experimentalmente la dispersión ocurre en un amplio intervalo de frecuencias y las curvas de absorción son, por lo general, más "aplanadas"

que las características de Debye (figura 3.19), con lo que se obtiene más que un único valor del tiempo de relajación, una distribución de valores de este parámetro [27,3]. Las curvas espectroscópicas proporcionan información relativa a la dispersión y absorción dieléctrica.

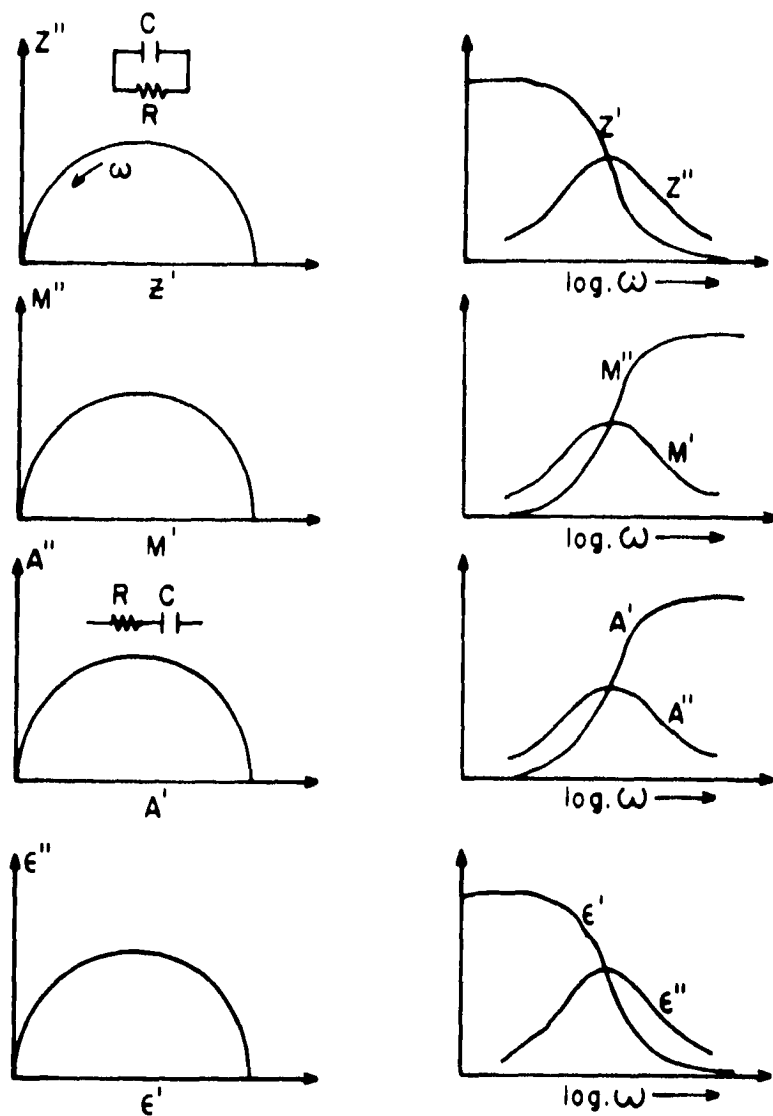


Fig.3.18 Curvas espectroscópicas para los cuatro formalismos Z, M, A, ε, graficados en función de $\log \omega$.

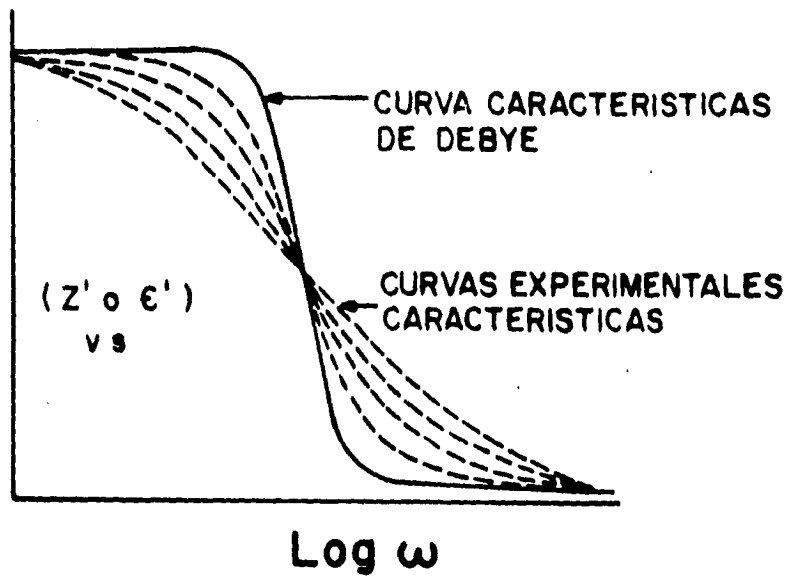
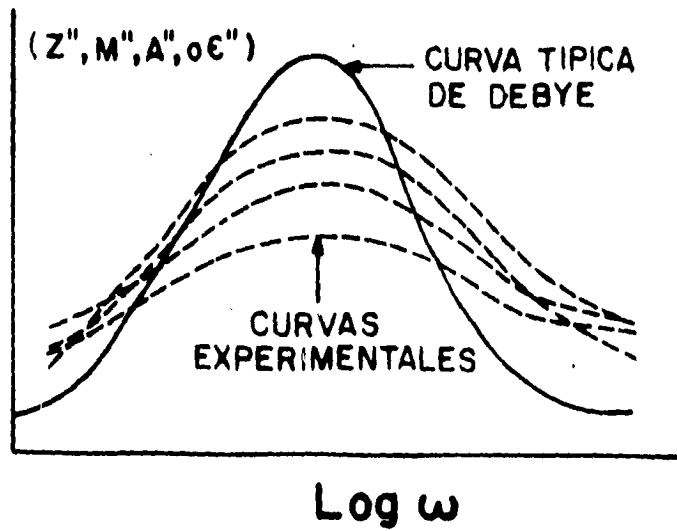


Fig.3.19 Comportamiento espectroscópico ideal de Debye (curva continua) y el comportamiento experimental más frecuente (curva punteada.).

CAPITULO IV
PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Sistema $\text{LiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}_2$

En el sistema ternario $\text{LiO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{MnO}_2$ se forma una amplia zona de soluciones sólidas la cual es más extensiva en la dirección del compuesto hipotético " $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ " como se hace ver en la fig 4.1^[23].

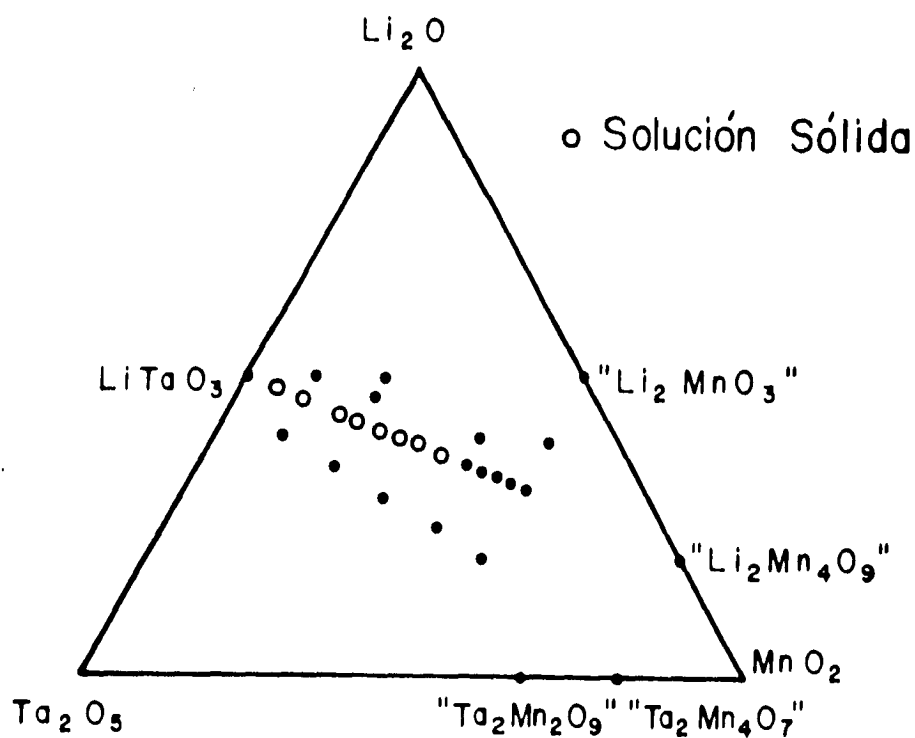


Fig 4.1. Soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}_2$ que se encuentran sobre la línea $\text{LiTaO}_3\text{-Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$.

El mecanismo de formación de las soluciones sólidas sobre la línea $\text{LiTaO}_3\text{-Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ es tal que el total de cationes permanece constante, es decir:



lo cual conduce a la fórmula general para la solución sólida sobre esta línea $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-3x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$

4.2 Preparación de muestras

Mediante reacción de estado sólido se prepararon soluciones sólidas sobre la línea estequiométrica con concentraciones de 5,10,20,24 y 26 % de Mn^{4+} como contaminante sobre la red de $LiTaO_3$. Para ello, se mezclaron en un mortero de ágata las cantidades adecuadas de MnO_2 (Ventron), Li_2CO_3 (reagent grade) y Ta_2O_5 (Aldrich) triturando mediante un pistilo del mismo material y agregando acetona para una mejor yuxtaposición de los reactivos. Después de permitir que la acetona se evaporara completamente, el polvo seco se colocó en crisoles de platino debidamente identificados y estos en una mufla eléctrica a $700^\circ C$ por un espacio de 6 hrs. con el fin de que se desprendiera CO_2 .

Posteriormente se dejaron las mezclas a una temperatura constante de $1100^\circ C$ por un espacio de tiempo de entre 5 y 10 días utilizando más tiempo aquellas con mayor contenido de Mn^{4+} . Al término de este tiempo, se procedió a comprobar que el producto obtenido era en realidad una solución sólida en la fase adecuada, para lo cual se empleó la técnica de difracción de rayos X en un difractómetro siemens D500 y radiación $CuK\alpha$.

Un ejemplo del difractograma obtenido se muestra en la figura 4.2. Este difractograma fue comparado con el standard conocido. Una vez verificado que el producto era el deseado, se procedió a compactar el polvo para formar pastillas en forma de monedas de entre 1 y 2 mm. de espesor, para lo cual se utilizó un troquel de acero y una prensa hidráulica. Se colocó el polvo dentro de un orificio en el cuerpo del troquel procurando que este quedara uniformemente distribuido en su interior; después un émbolo fue introducido en este orificio cilíndrico para presionar el polvo dentro. Finalmente, el troquel así preparado, se colocó en una prensa hidráulica y se aplicó una carga de 5 Ton / cm^2 por un espacio de 7 minutos.

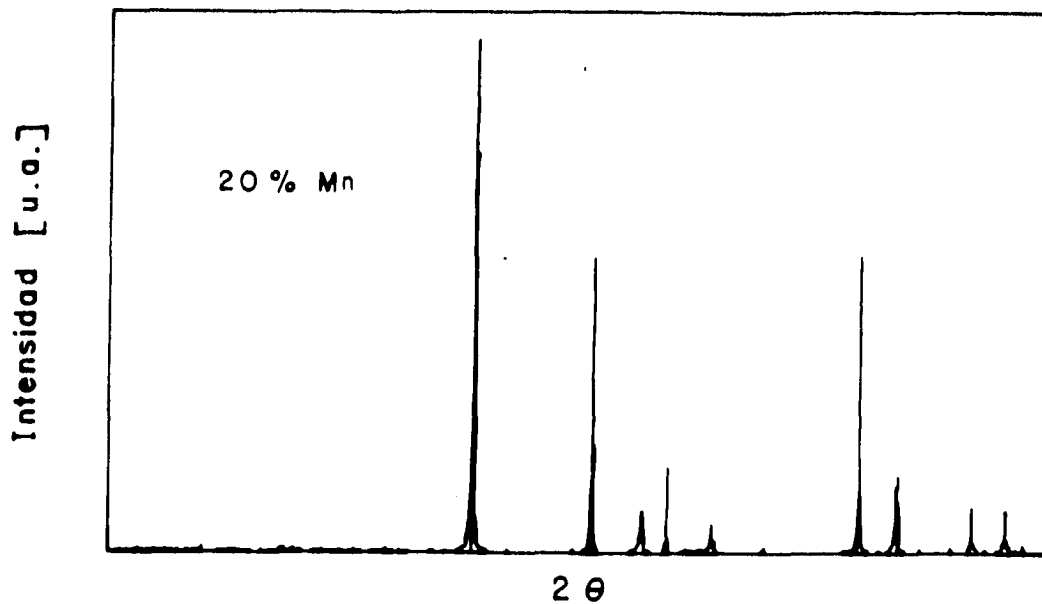


Fig. 4.2 Ejemplo de un difractograma para verificar que los productos obtenidos son los buscados.

Las pastillas así obtenidas fueron colocadas sobre láminas de platino dentro de una mufla a 1100 ° C durante 4 días para lograr que se endurecieran (sinterizado) . Una vez sinterizadas se midieron sus dimensiones y sobre sus caras planas se fabricaron electrodos. Para hacer esto se depositó sobre las caras planas una película delgada de pasta de de oro con solvente orgánico y sobre cada una de ellas se pegó una lámina delgada de oro que funcionaba precisamente como electrodo.

Una vez pegados los electrodos, el conjunto se colocó dentro de un horno a 200° C, se elevó la temperatura hasta 600° C y se dejó así durante una hora. Al evaporar el solvente, la pasta formó una capa de oro uniforme sobre la superficie plana de la muestra.

4.3 Mediciones AC.

La figura 4.2 muestra el dispositivo experimental empleado para obtener las mediciones eléctricas por el método AC sobre las muestras cerámicas cuya elaboración se explicó anteriormente.

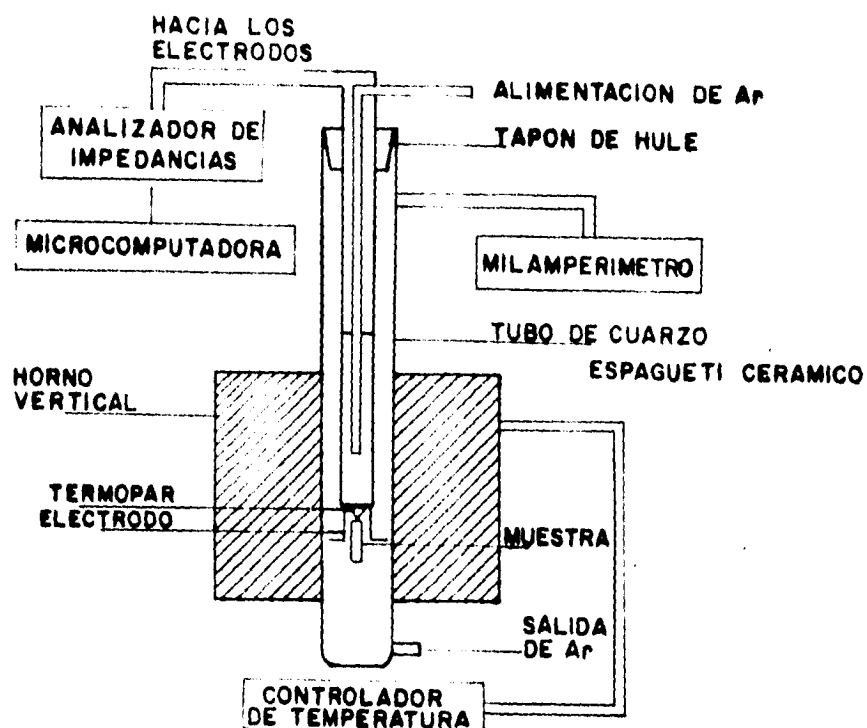


Fig. 4.3 Dispositivo experimental usado para llevar a cabo las mediciones AC.

Como se puede observar, los electrodos de oro de la muestra cerámica están unidos a unos hilos delgados de platino (electrodos Pt) que se conectan al analizador de impedancias que es el que registra el comportamiento eléctrico de la muestra.

Las principales características de este sistema incluyen el horno vertical que posee una gran estabilidad térmica con una variación máxima de temperatura (una vez fijada ésta mediante el controlador) garantizada de $\pm 2^\circ$ C. A su vez, este controlador permite variar la temperatura en intervalos

mínimos de 5 ° C. Por su parte, el analizador de impedancias HP4192A permite medir simultáneamente impedancia, capacitancia, inductancia, ángulo de fase y factor de disipación, lo que permite un estudio eléctrico completo. La micro computadora HP85 conectada al analizador facilita el manejo de la información obtenida, al permitir procesarla de la manera más conveniente obteniendo listados y gráficas de las mediciones realizadas. Un termopar colocado a 5mm. de la muestra permitió obtener valores experimentales de su temperatura con un error asociado no mayor de $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando corriente alterna en un intervalo de frecuencias de 5Hz. a 13MHz a un potencial fijo de 1 Volt. El intervalo de temperaturas en el que se trabajó fué de 300°C a 800°C , tomando las lecturas con variaciones de 20°C y en las regiones de gran interés, las variaciones fueron de 5°C. Para asegurar la estabilidad térmica de la muestra, entre medición y medición, se dejó transcurrir un tiempo prudente que en nuestro caso fué de 1 hr.

En una primera etapa las mediciones dentro de la celda de pruebas se hicieron en atmósfera libre pero como se explicará más adelante, se tuvieron serias dificultades y se optó por rodear a la pastilla cerámica por una atmósfera inerte de argón. Para lograr esto se diseñó un sistema que consistió de una cápsula de cuarzo que albergó la muestra cerámica con sus electrodos y el termopar, más un sistema de alimentación y eliminación de argón a muy baja presión para evitar que un flujo muy intenso pudiera impedir la estabilización térmica de la muestra .

CAPITULO V

RESULTADOS

5.1 Forma en la que se presentan los resultados.

La presentación y análisis de los resultados se hará en dos partes ; en la primera se mostrará lo obtenido al analizar las muestras cerámicas mediante el método AC cuando estas se rodearon de una atmósfera inerte de Argón . En una segunda parte, se describirá lo sucedido con las muestras trabajadas en atmósfera normal para que, de esta manera, pueda apreciarse por que las mediciones obtenidas en estas condiciones, no permitieron (usando el método del plano de impedancias) hacer la caracterización adecuada de las muestras.

5.2 Muestras trabajadas en atmósfera de Ar.

Los datos experimentales obtenidos a partir del analizador de impedancias HP4192A se discuten a la luz del método en el plano de impedancias complejas, en el que se grafica la componente imaginaria de la impedancia en función de su contraparte real .

A partir de la información obtenida, se realizan los cálculos para conocer el comportamiento de la conductividad y la constante dieléctrica en función de la temperatura, así como un análisis de las curvas de Arrhenius de donde se calculan la energía de activación y otros parámetros involucrados en la migración de partículas .El análisis anterior permite conocer las propiedades dieléctricas del material y la variación de estas en función de la temperatura y la composición.

5.2.1 Gráficas en el plano de impedancias complejas.

Uno de los puntos importantes en la caracterización de una muestra particular, es poder determinar (suponiendo que el modelo de circuitos RC conectados de alguna manera, representa a la muestra) cuál es el circuito que mejor representa al sistema en estudio.

El análisis de las gráficas Z'' vs Z' permite determinar el circuito equivalente que representa mejor al sistema en estudio. Además de esto, a partir de estas gráficas también se puede describir el comportamiento de la constante dieléctrica en función de la temperatura.

La presentación y análisis en el plano de impedancias complejas se maneja de dos formas diferentes:

a) Gráficas en función de composición y temperatura para temperaturas menores a 520 °C, entre 580 y 640 °C y mayores de 650 °C.

b) Familia de curvas para una composición determinada en función de la temperatura.

En la figura (5.1) se muestran gráficas en el plano de impedancias complejas para todas las composiciones trabajadas para temperaturas menores a 520 °C. Se observa la presencia de un semicírculo pero a medida que la temperatura aumenta se ve claramente que en realidad se puede tratar de 2 semicírculos. Un cálculo sencillo para el valor de la capacitancia en cada caso, indica que este semicírculo describe el comportamiento eléctrico de los granos del material (tabla II)^[22].

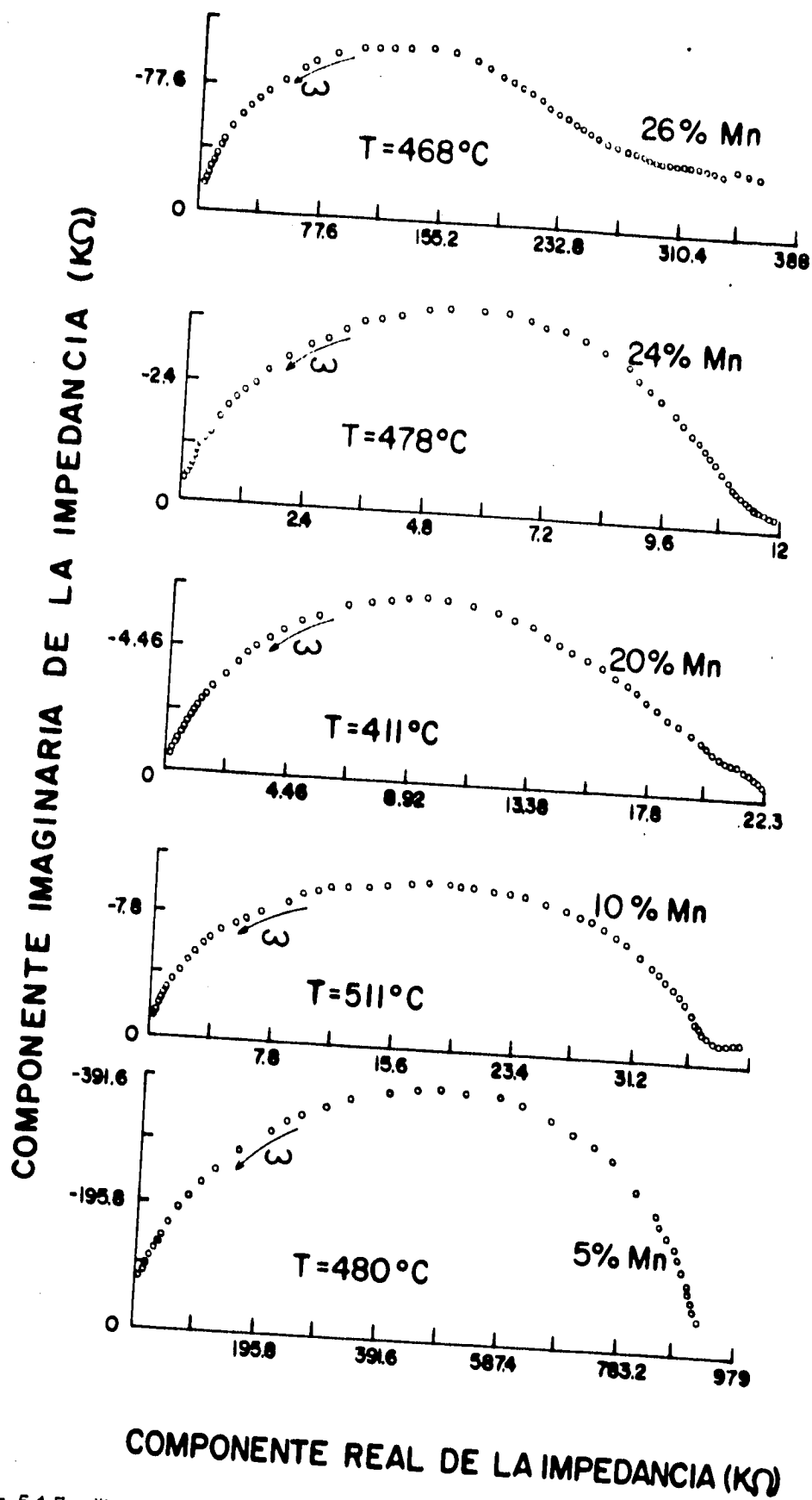


Fig. 5.1 Familia de gráficas para Z'' vs Z' a temperaturas menores de 520° C.

TABLA I VALORES DE LA CAPACITANCIA Y SU POSIBLE INTERPRETACION

<u>CAPACITANCIA (F)</u>	<u>FENOMENO RESPONSABLE</u>
10^{-12}	BULTO (GRANOS)
$10^{-11} - 10^{-8}$	FRONTERA DE GRANO
$10^{-10} - 10^{-9}$	FERROELECTRICIDAD BULTO
$10^{-9} - 10^{-7}$	CAPA SUPERFICIAL
$10^{-7} - 10^{-5}$	INT. ELECTRODO-ELECTROLITO
10^{-4}	REAC. ELECTROQUIMICAS

El cálculo de la capacitancia en el máximo del semicírculo se hace mediante la expresión

$$\omega_{\max} R C = 1 \quad [5.1]$$

donde $\omega_{\max} = 2 \pi f$ es la frecuencia angular a la que se da el máximo del semicírculo. De aquí, f es la frecuencia instantánea del máximo del semicírculo, la cual se da aproximadamente a $R/2$ siendo R el valor de la resistencia obtenido del cruce del semicírculo con el eje de las abscisas. Por lo tanto

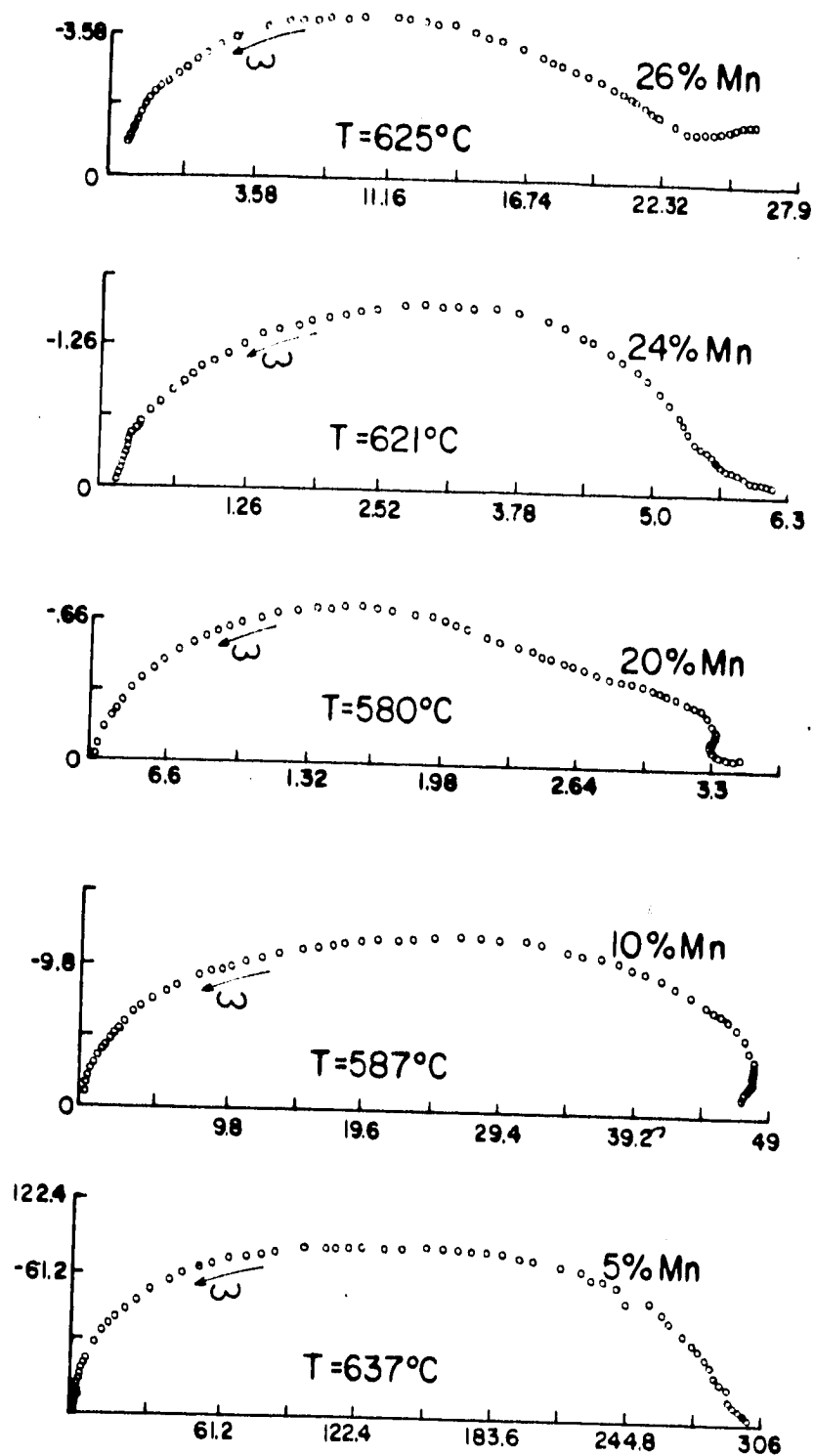
$$C = 1 / 2 \pi f R \quad [5.2]$$

Las mediciones registradas por el puente de impedancias se procesan, como se mencionó anteriormente, mediante una microcomputadora. Los resultados se presentan en listados que muestran, en función de la frecuencia, las partes real e imaginaria de la impedancia. De aquí que puede calcularse, del valor obtenido para $R/2$, el correspondiente valor de ω_{\max} , y de este, usando la

fórmula 5.2, el valor de C en el máximo del semicírculo. Para todas las composiciones estudiadas el valor de la capacitancia fué del orden de pico faradios, que es el orden de magnitud característico para los granos del material policristalino.^[20,22]

La figura 5.2 muestra las gráficas en el plano de impedancias complejas ahora para temperaturas en el intervalo que va de 580 a 640 °C. Se observa (en todas las composiciones estudiadas) la aparición de un segundo semicírculo lo cual hace pensar en que en el modelo teórico se debe considerar un segundo par RC conectado de alguna manera con el circuito original que representa al grano. La capacitancia en los máximos para este segundo semicírculo también fueron del orden de pico faradios lo que hace ver que este también representa una respuesta proveniente del grano y no por ejemplo de la frontera de grano. Esta evolución de las gráficas Z'' vs Z' en la cual existe una fuerte dependencia con la temperatura (sobre todo alrededor de T_c) concuerda con lo reportado en los estudios de LiTaO_3 y algunas de sus soluciones sólidas y LiTaO_3 contaminado con Mn^{2+} en los cuales cerca de T_c se presentan dos semicírculos ^[20,23]

COMPONENTE IMAGINARIA DE LA IMPEDANCIA ($k\Omega$)



COMPONENTE REAL DE LA IMPEDANCIA ($k\Omega$)

Fig 5.2 Gráficas Z'' vs Z' para diferentes composiciones y temperaturas entre 580 y 640 $^\circ\text{C}$.

Una posible explicación para el hecho anterior, es que a medida que se aumenta la temperatura en la muestra, aparece una polarización adicional proveniente, como ya se discutió en el capítulo 2, de una alta contribución a la polarizabilidad generada por el desplazamiento de alguno de los iones (polarizabilidad iónica) respecto de su posición de equilibrio en la red cuando se produce un ligero aumento en alguno de los parámetros de la red por dilatación térmica. Esta polarización adicional corresponde en el modelo de circuitos equivalentes, a un capacitor extra conectado de alguna manera con la resistencia y capacitor que modelan la respuesta normal del grano (cap. 3).

El circuito equivalente que mejor modela esta situación se muestra en la figura 5.3 en donde podemos observar dos resistencias R_1 y R_2 y dos capacitores C_1 y C_2 . La resistencia R_2 corresponde a la resistencia total del grano y gráficamente se obtiene de las curvas de impedancias en su intersección con el eje de las abscisas. R_1 es la resistencia asociada con la oposición que el grano presenta al paso de carga debido al proceso adicional de polarización que se está llevando a cabo al momento de producirse aumento en la temperatura, y que está relacionado, como ya se discutió con el movimiento de alguno de los iones cargados al aumentar la temperatura y dilatarse el sólido.

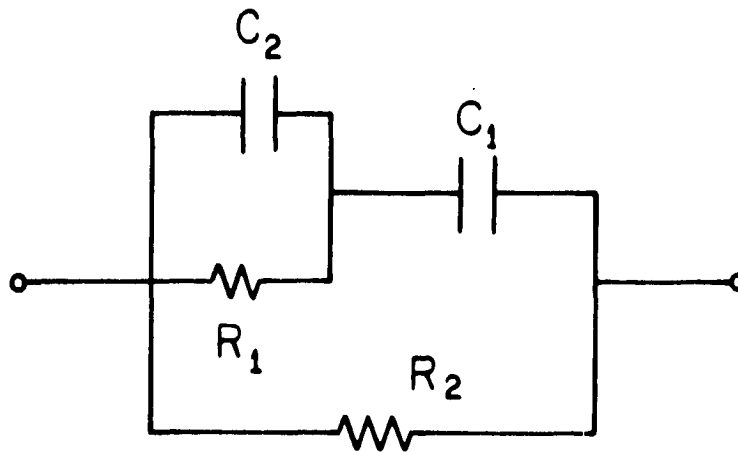


Fig 5.3 Circuito empleado para modelar la respuesta eléctrica de la muestra en la que R_2 representa la resistencia total del grano, R_1 una resistencia extra asociada con el proceso adicional de polarización, C_2 la capacitancia propia del grano y C_1 la capacitancia extra debida al proceso adicional de polarización.

Esta resistencia puede calcularse de la expresión

$$R_i = R_2 R_1 / (R_2 + R_1) \quad [5.3]$$

en la cual R_i representa la resistencia equivalente de la suma en paralelo de las resistencias R_1 y R_2 . Gráficamente esta resistencia equivalente se obtiene como la intersección de el semicírculo de altas frecuencias con el eje de las abscisas en la gráfica Z'' vs Z' (esto es así porque en esa intersección el valor de la reactancia capacitiva es cero y en ese momento solo tenemos una contribución real a la impedancia). Como puede observarse, dado que los dos semicírculos aparecen en las gráficas experimentales mezclados, es necesario definirlos acomodando por tanteo dos semicírculos que se acomoden lo más posible a ellas.

La capacitancia C_1 corresponde a un capacitor extra asociado con el proceso de polarización adicional que se presenta al surgir el segundo semicírculo. La capacitancia C_2 corresponde a la capacitancia propia del grano del material policristalino. Estas capacitancias se calculan a partir de la expresión 4.1 usando para C_2 , igual que antes, la frecuencia f en el máximo del semicírculo de frecuencias altas. Para calcular C_1 utilizamos la expresión

$$C_1 = 1 / 2\pi (R_1 + R_2) f_1 \quad [4.4]$$

en la cual f_1 representa la frecuencia en el máximo del semicírculo de bajas frecuencias.

La figura 5.4 muestra comparativamente para un caso concreto de valores de C_1 , C_2 , R_1 , R_2 (se seleccionó al azar una de las gráficas Z'' vs Z' para la cual aparecieran dos semicírculos y se calcularon, en función del modelo, los valores correctos de capacitancias y resistencias.) , las gráficas obtenidas directamente de la muestra cerámica y a partir de la respuesta en el puente de impedancias de un circuito construido en el laboratorio con los valores adecuados de resistencias y capacitancias.

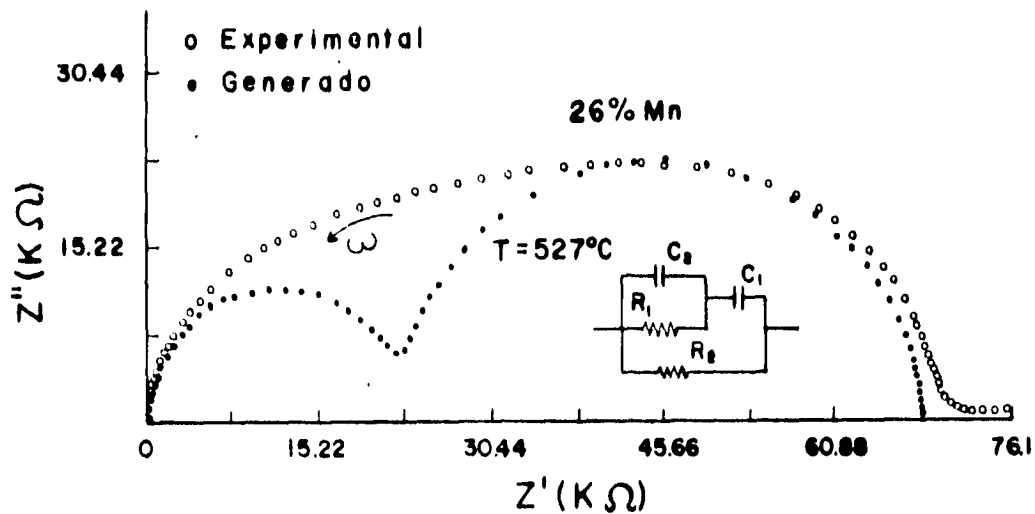


Fig. 5.4 Se muestran graficas comparativas Z'' vs Z' para la muestra 26% Mn^{4+} a $527^{\circ}C$ (en la cual $R_1=28.3 K\Omega$. $R_2=71.5 K\Omega$. $C_1=218$ pf y $C_2 = 85$ pf.) y la respuesta proveniente del puente de impedancias a un circuito construido en el laboratorio con los valores adecuados de resistencias y capacitancias.

En la figura 5.5 se muestra así mismo, la gráfica obtenida mediante un programa de computadora que simula la respuesta de la muestra, suponiendo que se comportara ante una señal alterna tal como el circuito de la fig. 5.3. El programa fué alimentado con los mismos valores de resistencias y capacitancias antes calculados y como puede observarse, la concordancia entre las gráficas Z'' vs Z' para los tres casos (y así sucedió siempre) es bastante buena dándonos de este modo la seguridad que efectivamente el circuito propuesto es el mejor.

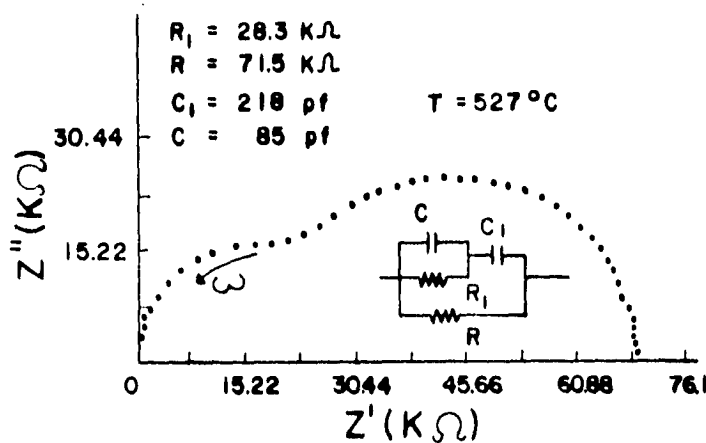


Fig. 5.5 Gráfica obtenida de un programa de computadora que simula el comportamiento de un circuito como el de la Fig.5.3, con los valores adecuados de resistencias y capacitancias.

En el intervalo de temperaturas de 650 a 800 °C el segundo semicírculo desaparece y solamente queda la respuesta correspondiente a los granos del material policristalino. Lo que sucede en este punto es que, como ya se superó la temperatura de transición T_c , el efecto ferroeléctrico cesa, comportándose el material como un dieléctrico normal (el dielectrico obedece la ley de Curie-Weiss disminuyendo ϵ con el inverso de $T - T_c$). Así entonces el capacitor C_1 de nuestro modelo ya no tiene razón de aparecer, (tampoco la resistencia R_1), quedando así un solo circuito RC que corresponde, como ya hemos visto, a un solo semicírculo en Z'' vs Z' . Las capacitancias calculadas fueron todas del orden de picofaradios. En la figura 5.6 se muestran gráficas en el plano de impedancias para diferentes composiciones y temperaturas mayores de 650 °C.

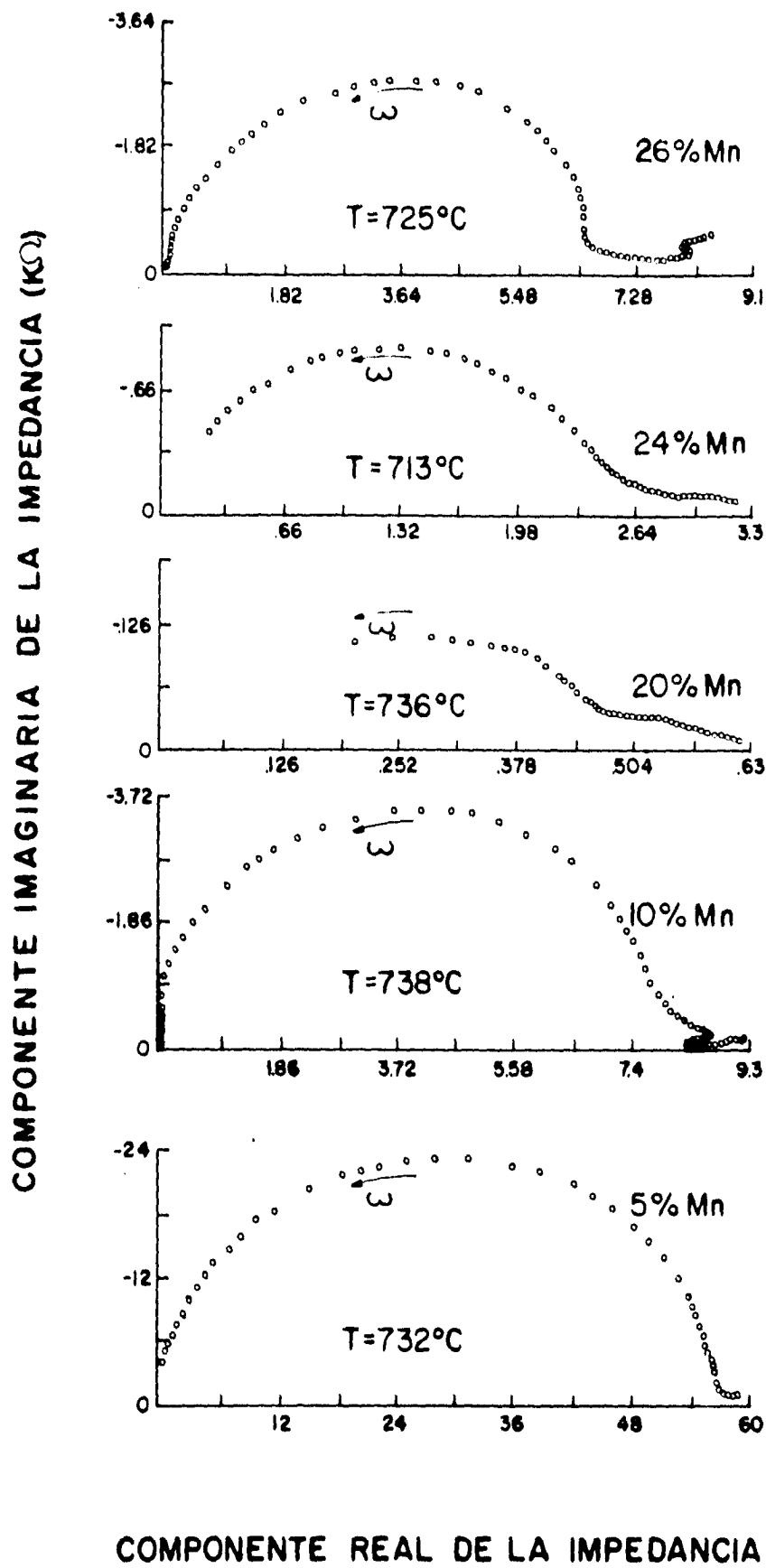


Fig. 5.6 Gráficas en el plano de impedancias complejo para diferentes composiciones y temperaturas mayores de 650 °C.

En la figura 5.7 se muestra ahora una familia de curvas Z'' vs Z' para la concentración 5 % Mn^{4+} para tres temperaturas diferentes (menores de 550, alrededor de 600 y mayores de 650 ° C) en la cual puede observarse claramente la evolución que sufre la curva: para temperaturas menores de 550 ° C un solo semicírculo; para temperaturas alrededor de 600 ° C dos semicírculos y para temperaturas mayores de 650 ° C otra vez, un solo semicírculo.

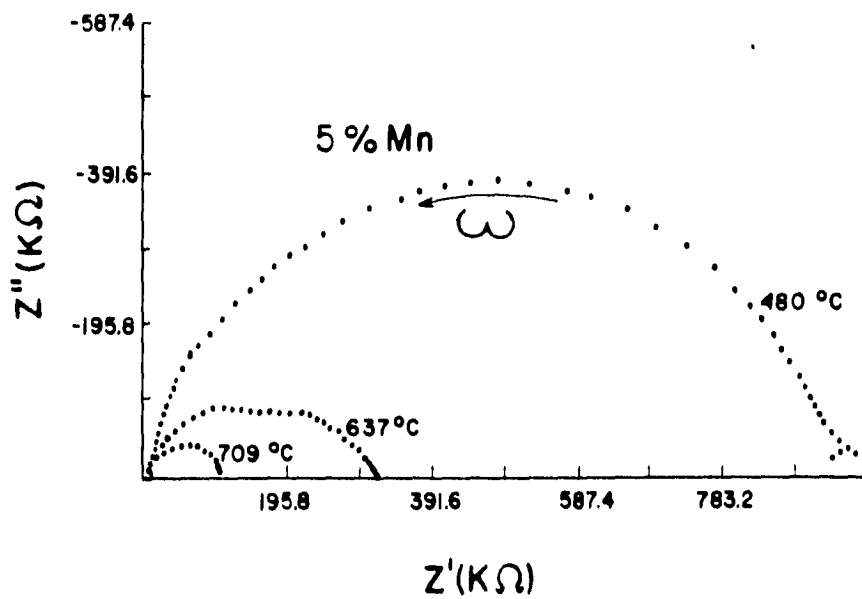


Fig.5.7 Familia de curvas Z'' vs Z' para 5 % Mn^{4+} y tres temperaturas diferentes.

5.2.2 GRAFICAS DE ARRHENIUS.

Las curvas de Arrhenius son la representación experimental de la ecuación para la conductividad térmicamente activada. A partir de la pendiente de la curva $\log\sigma$ en función de $1000 / T$ se puede conocer la energía de activación para la migración de partículas cargadas.

La conductividad se calcula a partir de las gráficas en el plano de impedancias complejas. El cruce del semicírculo con el eje de las abscisas corresponde al valor de la resistencia R de la muestra a la temperatura a la que se llevó a cabo la medición. La relación entre la conductividad y resistencia es de proporcionalidad inversa y por ello podemos escribir

$$\sigma \propto 1/R \quad [5.5]$$

y para pasar de la proporcionalidad a la igualdad, se introduce una constante, que en este caso es el factor geométrico de la pastilla FG . Por lo tanto

$$\sigma = FG/R \quad [5.6]$$

El factor geométrico es una constante para cada pastilla en la que están involucradas las dimensiones de la misma. A saber

$$FG = d / A_{\text{cara}} \quad [L]^{-1} \quad [5.7]$$

donde d = espesor de la pastilla y A_{cara} = área de la cara plana de la pastilla.

El incremento en la velocidad de las reacciones químicas con la temperatura puede expresarse mediante la ecuación

$$\text{Velocidad} = \text{Constante} \cdot e^{-Q/RT} \quad [5.8]$$

en la cual Q es la energía de activación dada en unidades de calorías por mol, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta en grados Kelvin y la constante de velocidad es independiente de la temperatura. Gran número de reacciones y transformaciones tanto químicas como no químicas satisfacen la ecuación 5.8 conocida como ecuación de Arrhenius y a partir de la pendiente de la curva $\log \sigma$ en función de $1000 / T$ se puede conocer la energía de activación para la migración de partículas cargadas así como el factor preexponencial de la ecuación. Las gráficas de Arrhenius obtenidas experimentalmente para tres concentraciones de Mn^{4+} se muestran en la figura 5.8. Se puede observar que existe un desplazamiento de las curvas hacia arriba al aumentar el contenido de contaminante, lo cual significa que la conductividad del material aumenta al aumentar la concentración de Mn^{4+} . En este punto es importante decir que las gráficas de Arrhenius para $LiTaO_3$ estequiométrico^[17] difieren bastante del encontrado aquí por que, en el caso presente, estas gráficas están desplazadas aproximadamente tres décadas hacia arriba en la escala logarítmica con respecto a las de $LiTaO_3$ estequiométrico. Así por ejemplo, a temperaturas cercanas a $600^\circ C$, $LiTaO_3$ tiene una conductividad de alrededor de $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ mientras que en el compuesto con 5 % Mn^{4+} es de aproximadamente $3 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y para 24 % Mn^{4+} , la conductividad es de alrededor de $10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ a la misma temperatura. Esta gran diferencia puede ser atribuida a la presencia de los átomos de Mn^{4+} en la estructura del cristal.

La ecuación de Arrhenius para la conductividad es

$$\sigma = A \cdot \exp(-\Delta E / KT) \quad [5.9]$$

en la cual ΔE representa la energía de activación la cual da una medida de la barrera de energía que las partículas tienen que vencer para poder migrar. La energía de activación se deduce de la gráfica $\log \sigma$ vs $1000 / T$ teniendo en cuenta que la pendiente de la línea es

$$m = -\Delta E / 2.303 R \quad [5.10]$$

donde 2.303 es el factor de conversión de los logaritmos naturales a los comunes de base 10 y R la constante de los gases.

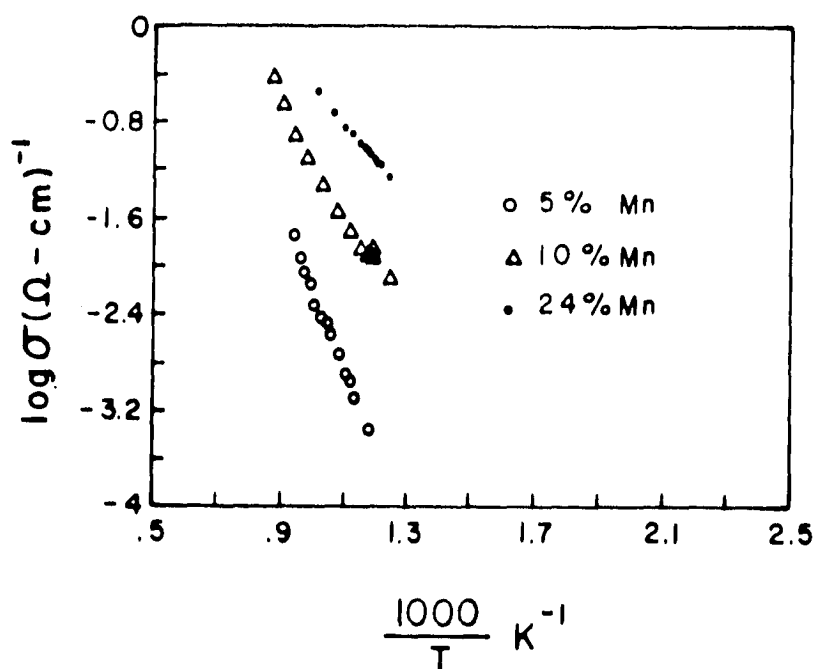


Fig. 5.8 Gráficas de Arrhenius en las cuales se grafica $\log \sigma$ contra $1000/T$, para las muestras con 5, 10 y 24 % de Mn^{4+} .

El factor preexponencial se obtiene en la extrapolación de la gráfica en su intersección con el eje vertical. Este factor involucra diferentes constantes relacionadas con las cargas potencialmente móviles dentro de la solución sólida, frecuencia vibracional de las partículas en su sitio de la red, su movilidad, carga y distancia de "salto" durante la migración.

En la tabla I se presenta la variación de la energía de activación como función de la concentración de Mn^{4+} .

TABLA II Variación de la energía de activación como función de la concentración de Mn⁴⁺

% Mn⁴⁺	Energía de activación (ev)
5%	1.367
10%	0.899
20%	0.9891
24%	0.609
26%	0.895

En esta tabla se observa tendencia a que la energía de activación disminuya al aumentar el porcentaje de Mn⁴⁺. En el presente estudio, los valores de la energía de activación decrecen por debajo de 1 ev. lo cual no sucede en el caso de LiTaO₃ estequiométrico, pero si en el caso cuando su red se contamina con Mn²⁺. Cabe decir aquí que la conductividad de las muestras contaminadas con Mn²⁺ es menor que las trabajadas aquí, lo cual puede comprobarse en la figura 5.9 en la cual se muestran gráficas de arrhenius para ambos casos y en la misma escala.

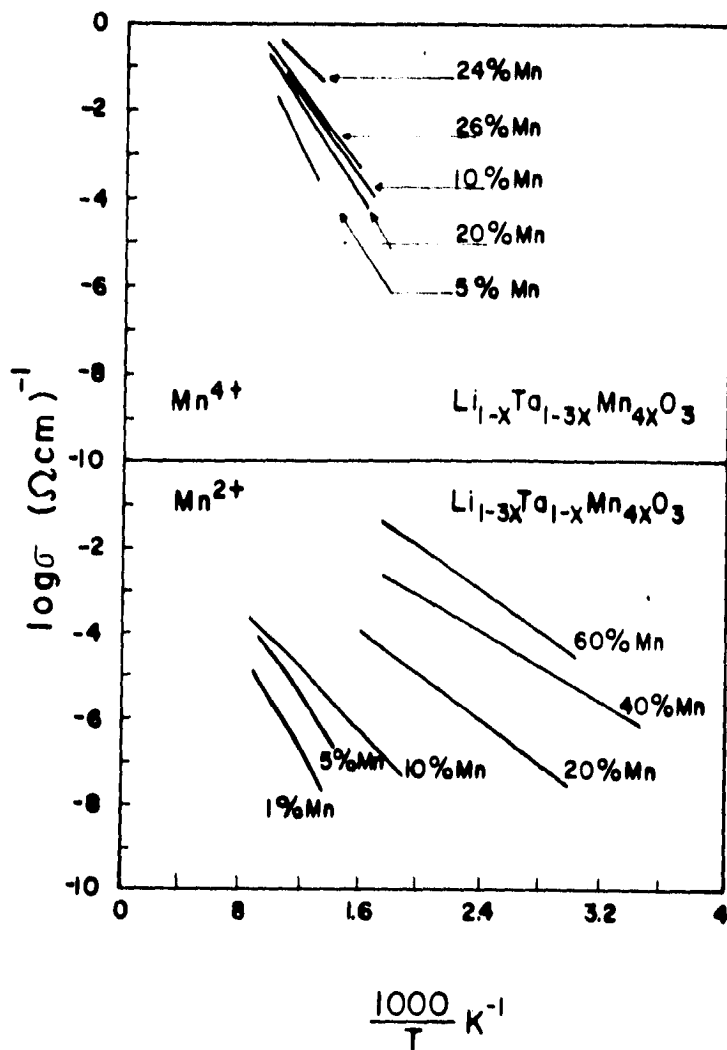


Fig. 5.9 Gráficas comparativas de Arrhenius para las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$ (muestras contaminadas con Mn^{2+}) y $\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-3x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$ (muestras contaminadas con Mn^{4+}).

5.2.3 OBTENCIÓN DE LA CONSTANTE DIELECTRICA

La fig. 5.10 muestra gráficas de la constante dieléctrica relativa del grano, en función de la temperatura, para frecuencias correspondientes a los máximos de los semicírculos de bajas frecuencias (utilizando las ecuaciones 5.4 para C_1 y 5.3 para calcular R_1) para dos diferentes porcentajes de Mn^{4+} : 5 y 24 %. La constante dieléctrica relativa relaciona la capacitancia en este caso del bulto, con la permitividad eléctrica del vacío, es decir $\epsilon = FG C / \epsilon_0$ (donde FG es el factor geométrico dado por la ecuación 5.7). En otras palabras es el factor por el cual aumenta la capacidad de un condensador con vacío entre las placas al sustituir el vacío con un dieléctrico. Cabe señalar aquí, que cuando estas

mismas gráficas se construyen para los semicírculos de frecuencias altas, no se obtiene el comportamiento mostrado en la fig 5.10.

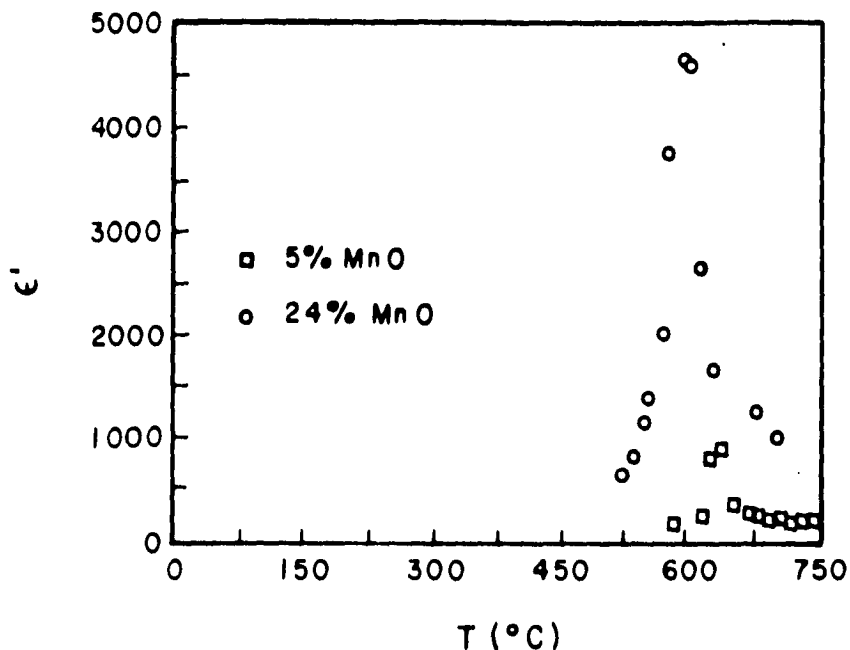


Fig 5.10 Gráfica de la constante dieléctrica relativa contra la temperatura para 5 y 24 % de Mn⁴⁺ usando la condición $\omega_{max}RC = 1$ para el cálculo de C en los máximos de los semicírculos de bajas frecuencias.

Se puede observar claramente de la fig. 5.10 que este material presenta comportamiento ferroeléctrico pues muestra una temperatura característica alrededor de la cual su constante dieléctrica relativa sufre un fuerte incremento. Esta temperatura llamada temperatura de Curie, T_c , marca la transición entre los estados ferroeléctrico ($T < T_c$) y paraeléctrico del material. ($T > T_c$).

El hecho de que cerca de la temperatura de transición aparezcan dos semicírculos apreciablemente definidos y que ambos correspondan a respuesta del grano del material puede explicarse diciendo, que uno de ellos, el de frecuencias altas, corresponde a la respuesta propia del grano, es decir, la polarización espontánea del material que es característica de los ferroeléctricos más la resistencia que la red presenta al paso de portadores de carga. A

frecuencias bajas se manifiesta la respuesta, dentro del mismo grano, de un capacitor C_1 relacionado con un proceso adicional de polarización que produce que el momento dipolar del material en conjunto aumente fuertemente. Este aumento se produce al aumentar la temperatura de la muestra (al acercarse a T_c) que es cuando el material se dilata y existe un aumento en alguno de los parámetros de la red. Este aumento en la polarización explica el repentino aumento de ϵ cerca de T_c en la fig. 5.10.

Para que pueda existir movimiento de las cargas en la celda unitaria al deformarse la red por los efectos de dilatación, es necesario una trayectoria de conducción a la cual se le asigna una resistencia R_1 . Como puede verse, el circuito mostrado en la fig. presenta elementos que explican satisfactoriamente el comportamiento de las gráficas Z'' vs Z' y ϵ vs T .

En la tabla III se presentan la temperatura de curie y a ϵ como función del porcentaje de Mn^{4+} .

TABLA III T_c y ϵ en función de % Mn^{4+} .

% Mn^{4+}	T_c (° C)	ϵ ($T = T_c$)
5 %	630	930
10 %	581	2875
20 %	609	2915
24 %	596	4550
26 %	585	1348

Como puede observarse, la temperatura de Curie tiende a disminuir a medida que el porcentaje de Mn^{4+} aumenta (lo cual está de acuerdo con lo obtenido para $LiTaO_3$ puro^[18] en el que $T_c \cong 665^\circ C$, con un porcentaje de Mn^{4+} igual a cero) mientras que la constante dieléctrica relativa tiende a aumentar. Este comportamiento es también el encontrado^[23] (por lo que toca a T_c) para las muestras trabajadas con Mn^{2+} . Cabe mencionar aquí ,que las propiedades ferroeléctricas de el material , se comienzan a perder cuando el porcentaje de Mn^{4+} se aproxima al 30 %, mientras que en el estudio realizado cuando el contaminante es Mn^{2+} estas propiedades ferroeléctricas se pierden^[23] cuando Mn^{2+} es alrededor del 10% .

5.2.4 COMPORTAMIENTO CURIE-WEISS.

Otra prueba que se hace para verificar que un material dado es realmente ferroeléctrico, consiste en graficar : 1).- $1000 / \epsilon$ vs $T (^\circ C)$ y 2).- ϵ vs $1000 / (T - T_0)$ en la región en la cual $T > T_c$.

Se espera que si el material sufre una transición del estado ferroeléctrico al paraeléctrico, después de T_c , el material deberá cumplir la ley de Curie-Weiss y las gráficas 1 y 2 sean con buena aproximación líneas rectas. Si esto sucede, el valor T_0 en la gráfica 2 se obtiene en la intersección de la recta $1000 / \epsilon$ vs $T (^\circ C)$ con el eje de las abscisas ^[20]. T_0 es aquí una constante que aparece en la ley de Curie-Weiss y la única condición que debe cumplir es que su valor sea menor que el de T_c obtenidas de las gráficas ϵ vs $T (^\circ C)$.

En las figuras 5.11 y 5.12 se muestran gráficas $1000 / \epsilon$ vs $T (^\circ C)$ y en las figuras 5.13 y 5.14, gráficas ϵ vs $1000 / T - T_0$ para las muestras con 5 y 26 % de Mn^{4+} . En todas ellas puede observarse que, en verdad, el comportamiento es lineal, tal y como se espera para un ferroeléctrico. Este comportamiento también se registró en las muestras contaminadas con Mn^{2+} aunque solo en la región ferroeléctrica^[23].

En la tabla IV se muestran también los valores de T_0 obtenidos para cada composición así como sus correspondientes valores de T_c .

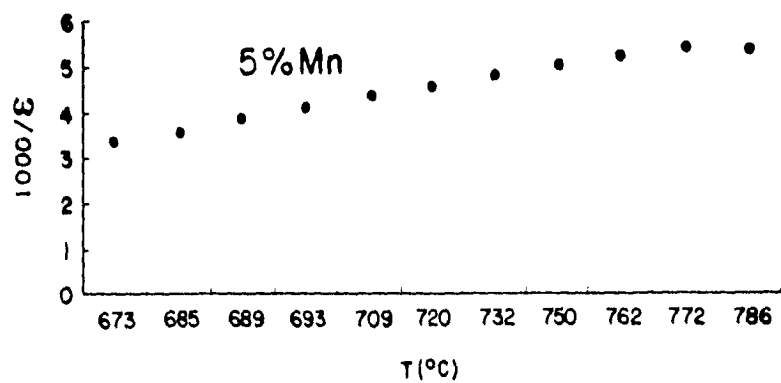


Fig. 5.11 Gráfica 1000 / ε vs T (° C) para la muestra con 5% de Mn⁴⁺.

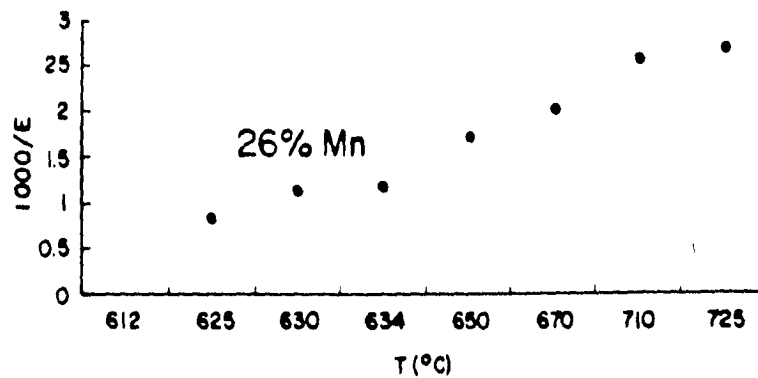


Fig. 5.12 Gráfica 1000 / ε vs T (° C) para la muestra con 26% de Mn⁴⁺.

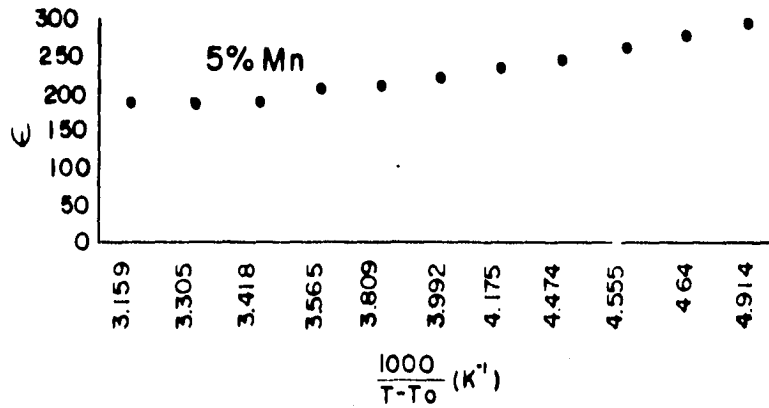


Fig. 5.13 Gráfica ϵ vs $1000 / T - T_0 (K)^{-1}$ para la muestra con 5% Mn^{4+} .

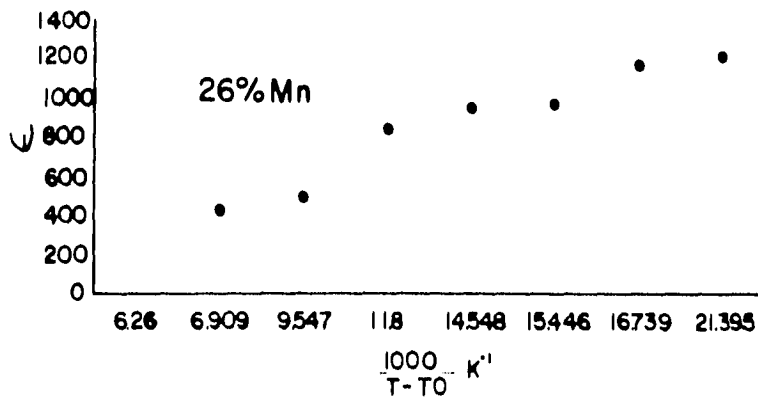


Fig.5.14 Gráfica ϵ vs $1000 / T - T_0 (K)^{-1}$ para la muestra con 26% Mn^{4+} .

TABLA IV T_c y T_0 como función del porcentaje de Mn^{4+}

% Mn^{4+}	$T_c (^{\circ}C)$	$T_0 (^{\circ}C)$
5%	630	590.5
10%	581	501.4
20%	609	543.7
24%	596	555
26%	585	565.3

5.2.5 CURVAS ESPECTROSCÓPICAS.

Las curvas espectroscópicas son la representación de la componente imaginaria y real de la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia. Proporcionan información relativa a la dispersión o pérdidas dieléctricas.

La fig. 5.15 presenta la curva de la componente imaginaria de la impedancia vs $\log \omega$ cuando el porcentaje de Mn^{4+} es de 20 %. Esta familia de curvas presentan la manera en la cual las pérdidas dieléctricas del sistema varían en función de la frecuencia y la temperatura.

Como se observa en esta familia de curvas, el máximo de cada curva de pérdidas dieléctricas evoluciona (se desplaza) en dirección de las altas frecuencias a medida que aumenta la temperatura. Se nota así mismo una disminución de la altura del máximo para temperaturas crecientes. Finalmente, a temperaturas próximas a 500 °C, la curva de pérdidas dieléctricas exhibe un comportamiento prácticamente independiente de la frecuencia, lo que significa que las pérdidas dieléctricas del sistema son relativamente bajas a temperaturas elevadas pero manteniéndose prácticamente constantes en función de la frecuencia.

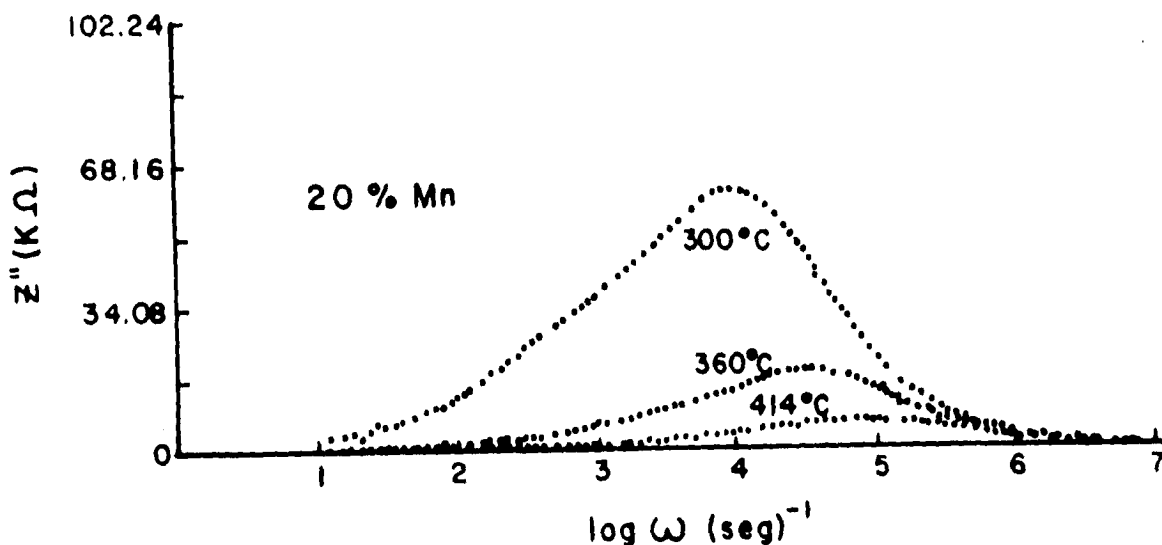


Fig. 5.15 Familia de gráficas para la componente imaginaria de la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia, para 3 diferentes temperaturas y 20% de Mn^{4+}

En la fig 5.16 se tiene ahora la gráfica del comportamiento espectroscópico de la componente real de la impedancia contra el logaritmo de la frecuencia para 20% Mn⁴⁺. La dependencia con la temperatura que se observa en la componente real de la impedancia a bajas temperaturas, muestra una gran dispersión a frecuencias de 10Hz a 10 KHz, mientras que a temperaturas elevadas, mayores de 600 ° C, la dependencia respecto a la frecuencia practicamente desaparece. Este comportamiento está íntimamente relacionado al comportamiento de las pérdidas dieléctricas.

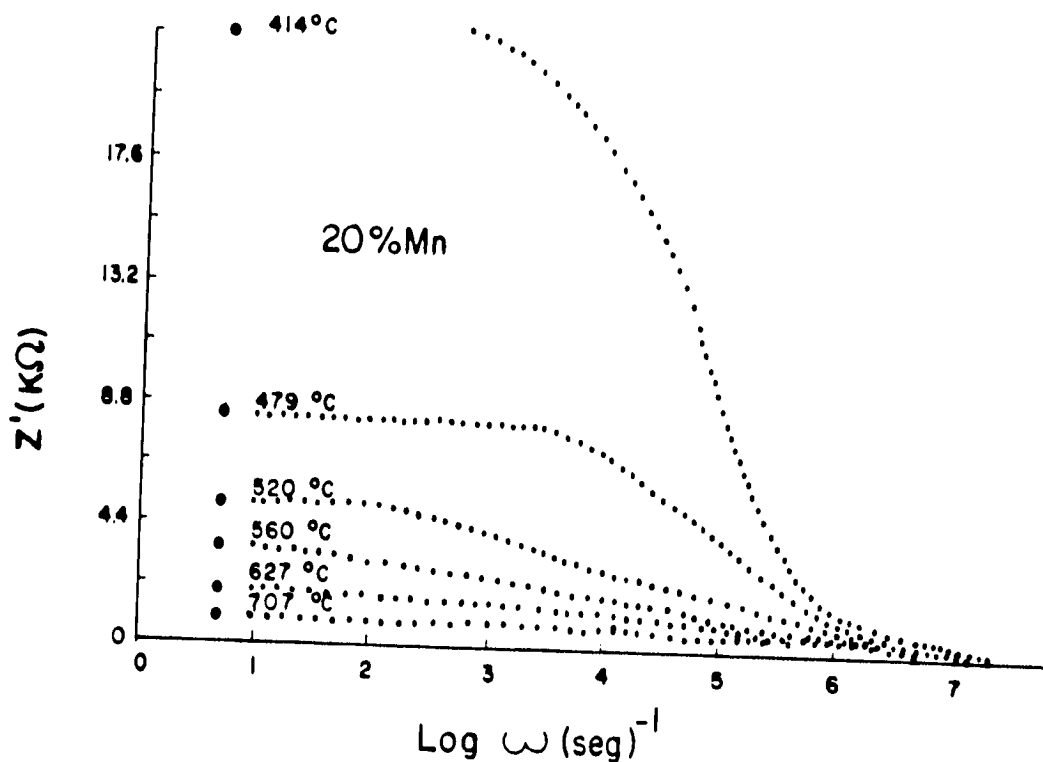


Fig.5.16 Comportamiento espectroscópico experimental de la componente real de la impedancia para una concentración de 20% Mn⁴⁺ y para seis temperaturas distintas.

5.3 Muestras trabajadas en atmósfera normal.

Al trabajar las muestras cerámicas en atmósfera libre, se encontró un obstáculo que no permitió obtener resultados utilizando el método AC.

Se prepararon los compuestos de la misma forma descrita anteriormente y en las mismas concentraciones de Mn^{4+} . El material resultante se analizó por espectroscopía de rayos X. De igual manera se fabricaron pastillas sinterizadas con las mismas dimensiones y mediante el mismo método y se pegaron a sus caras planas electrodos de oro. El dispositivo experimental es el mismo mostrado en la figura 4.3 solo que sin el sistema de alimentación y drenado de Ar y sin la cápsula de cuarzo.

De la misma manera que con las muestras "corridas" en atmósfera de Ar, se fijó la temperatura de la muestra en 300 °C y se aumentó de 20 en 20 °C (y de 5 en 5 ° C cerca de T_C) esperando una hora para asegurar que la muestra se encontrase en equilibrio térmico.

Para bajas temperaturas (menores de 500 °C) se obtuvo como antes, un solo semicírculo. Sucedió, sin embargo, que al aumentar la temperatura el semicírculo se hizo más y más pequeño, hasta que, para cierta temperatura, lo que se registró en el plano de impedancias complejas fué una recta, comportamiento que inicialmente, se pensó, era un defecto en el montaje de la muestra, pero que después de muchos intentos y pruebas para muestras con diferentes contenidos de Mn^{4+} , mostró que era un comportamiento propio de estas soluciones sólidas y que el sistema era altamente conductivo (para temperaturas mayores se obtuvo también solo una recta cada vez más cerca del origen). Todo lo anteriormente descrito evita que cualquier análisis posterior mediante gráficas de Arrhenius, comportamiento de la constante dieléctrica en función de la temperatura u otros, pueda llevarse a cabo. La situación anteriormente descrita, se muestra en la secuencia de la figura 5.17 para la concentración 24 % de Mn^{4+}

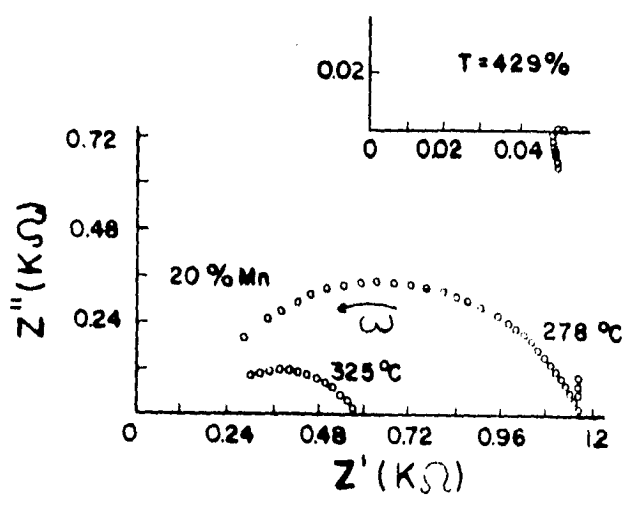


Fig. 5.17 Secuencia de gráficas Z'' vs Z' para 20% Mn^{4+} y temperaturas entre 200 y 500 ° C.

Es importante decir aquí que las muestras contaminadas con Mn^{2+} , fueron todas trabajadas en atmósfera normal y jamás presentaron un comportamiento como el descrito anteriormente, razón por la cual inicialmente todas nuestras muestras fueron trabajadas de la misma forma. Como ejemplo, la figura 5.18 presenta^[23] una secuencia de gráficas Z'' vs Z' para diferentes temperaturas obtenidas de muestras contaminadas con Mn^{2+} y en las cuales puede constatar que su comportamiento es adecuado.

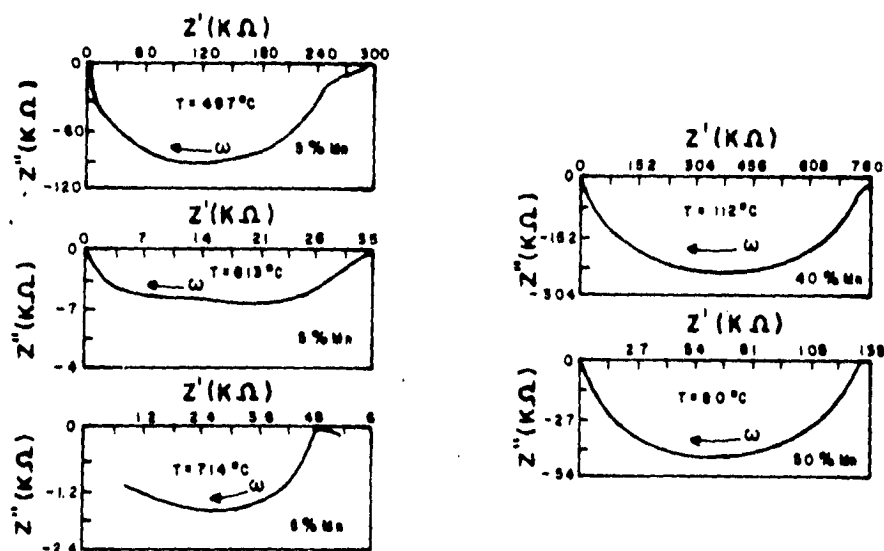


Fig.5.18 Secuencia de gráficas Z'' vs Z' para muestras contaminadas con Mn^{2+} trabajadas en aire.

En la muestra con 10% Mn^{4+} fué posible estudiar el comportamiento de Arrhenius pues para temperaturas menores a 500 ° C se obtuvo un solo

semicírculo bien definido, alrededor de 600 ° C dos semicírculos y para temperaturas mayores un solo semicírculo.

Sin embargo la secuencia de valores para la resistencia total no se comportó adecuadamente pues la gráfica $\log \sigma$ vs $1000 / T$ (Arrhenius) no era una línea recta. Este comportamiento se muestra en la figura 5.19. Nuevamente, se puede decir aquí, que las gráficas de Arrhenius, para las muestras con Mn^{2+} no presentan este comportamiento^[23], como se puede ver en la fig 5.9.

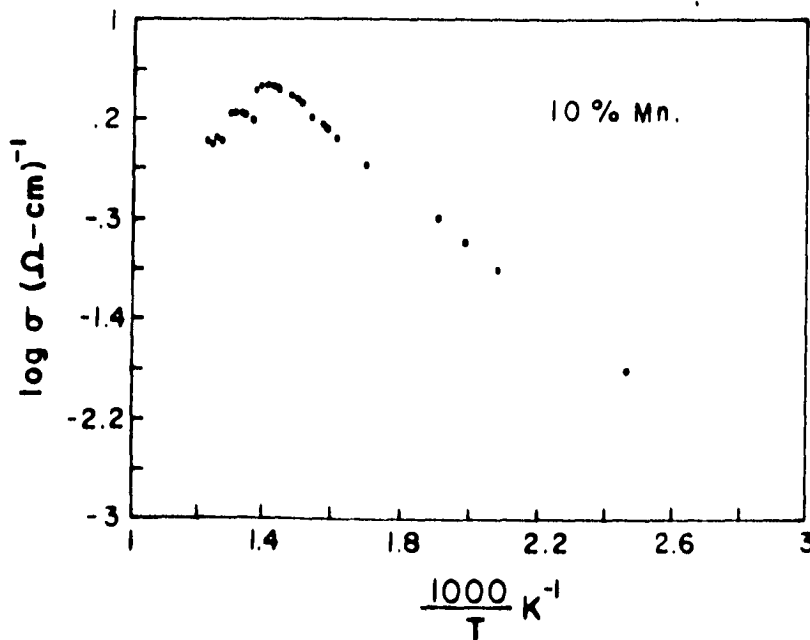


Fig. 5.19 Gráfica de Arrhenius para la muestra con 10 % de Mn^{4+} trabajada en atmósfera normal.

Dado el comportamiento de las muestras contaminadas con Mn^{4+} y trabajadas en aire, tampoco fué posible hacer un estudio del comportamiento de la constante dieléctrica como función de la temperatura. Nuevamente se hace notar que el comportamiento de las muestras contaminadas con Mn^{2+} , trabajadas en atmósfera normal, permitió hacer un análisis eléctrico completo de este sistema. Un ejemplo de gráficas ϵ vs T (°C) se muestra en la figura 5.20 para 5 y 10 % de Mn^{2+} en donde puede observarse que al aumentar el

contenido de Mn^{2+} , el valor de T_c decrece^[23] comportamiento que coincide cuando las muestras contaminadas con Mn^{4+} son trabajadas en atmósfera de Ar.

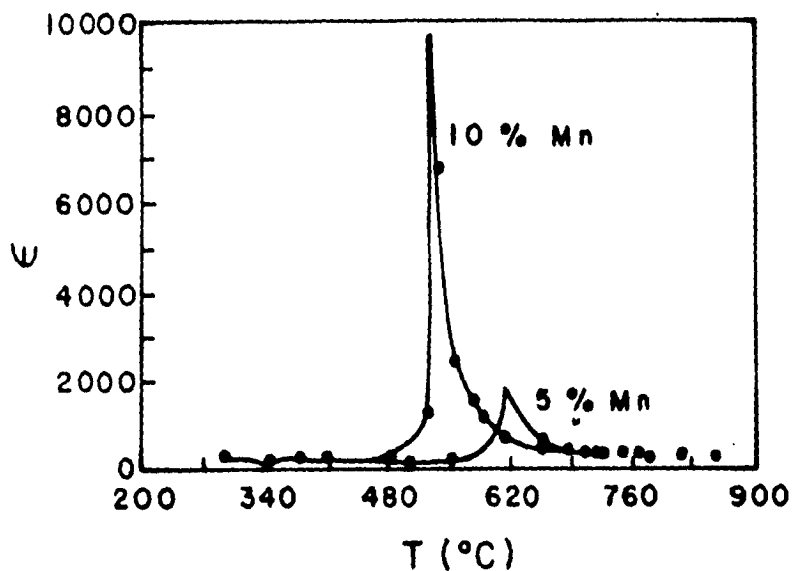


Fig 5.20 Gráficas ϵ vs T (°C) para 5 y 10 % Mn^{2+} trabajadas en aire.

A la luz de los resultados descritos anteriormente, es factible decir que la introducción de Mn^{4+} en la red de $LiTaO_3$ es factor importante en el comportamiento diferente de nuestras muestras respecto a las muestras contaminadas con Mn^{2+} al ser trabajadas en atmósfera normal.

CAPITULO VI
CONCLUSIONES

1.- Se han realizado diversos estudios^[17,19,20,23] para analizar cómo la contaminación de LiTaO₃ con diferentes cationes, y la desviación de la composición estequiométrica, modifican sus propiedades eléctricas y ópticas.

2.- En este trabajo se encontró que una amplia zona de soluciones sólidas se forma en el diagrama ternario del sistema Li₂O -Ta₂O₅ -MnO₂ con fórmula $\text{Li}_{1-x} \text{Ta}_{1-3x} \text{Mn}_{4x} \text{O}_3$.

3.- Aquí se encontró que LiTaO₃ contaminado con Mn⁴⁺ es ferroeléctrico más allá del 10% de Mn⁴⁺ sobre la línea LiTaO₃ - Li₂Mn₄O₉ a diferencia de lo que sucede con Mn²⁺ ^[23] en el que las propiedades ferroeléctricas se pierden alrededor del 10 % de Mn²⁺.

4.- El comportamiento ferroeléctrico de LiTaO₃ con Mn⁴⁺ se estableció al estudiar el comportamiento de su constante dieléctrica como función de la temperatura, encontrándose (como normalmente sucede en los ferroeléctricos) que alrededor de la temperatura de transición T_c el valor de la constante dieléctrica aumenta sensiblemente.

5.- El comportamiento ferroeléctrico de las soluciones sólidas estudiadas, quedó firmemente establecido al graficar ϵ vs $1000 / T - T_0$ (K⁻¹), $1000 / \epsilon$ vs T (°C) y obtener como resultado líneas rectas. La anterior prueba indica que las muestras, después de T_c, obedecen la ley de Curie Weiss.

6.- Al igual que con las muestras contaminadas con Mn²⁺, un incremento en el contenido de contaminante (Mn⁴⁺) conduce a un decrecimiento en T_c.

7.- Un notable incremento en los valores de la conductividad fué detectados en estos compuestos, lo cual se deduce del hecho que sus gráficas de Arrhenius se encuentran, en la escala logarítmica, tres décadas arriba de lo reportado en LiTaO₃ y sus soluciones sólidas ^[17]. La conductividad del material estudiado aquí es, en general, también mayor que el observado en LiTaO₃ contaminado con Mn²⁺, lo cual puede verificarse de sus correspondientes

comportamientos de Arrhenius, Fig. 5.9. Este comportamiento se atribuye a la presencia de los iones de Mn^{4+} en la estructura del cristal.

8.- El sistema en estudio se comporta de una manera muy peculiar al aumentar su temperatura en atmósfera libre, produciendo que la muestra se vuelva muy conductiva (Fig.5.17), situación que no se presenta en $LiTaO_3$ contaminado con Mn^{2+} .

La caracterización de las soluciones sólidas en este sistema no termina aquí ya que hay todavía algunos puntos que deben aclararse y otros que deben trabajarse, por ejemplo:

- 1.- Determinar qué mecanismo es el que produce el comportamiento peculiar de este sistema cuando se aumenta su temperatura en atmósfera libre.
- 2.-Determinar claramente el límite ferroeléctrico del sistema.
- 3.- Determinar qué tipo de portadores son los que intervienen en el proceso de conducción de las muestras.
- 4.- Trabajar otra serie de muestras con porcentajes de Mn^{4+} distintos a los ya presentados, tanto sobre la línea estequiométrica, como alrededor de ella.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- Kittel Charles. Introducción a la Física del estado sólido. Reverté, Barcelona 1981.
- 2.- Brown Frederick C. Física de los Sólidos (Cristales iónicos, vibraciones de las redes e imperfecciones). Reverté, Barcelona 1970.
- 3.- Dekker A.J. Solid State Physics. Macmillan Student Editions.London 1975.
- 4.- Rose Robert M., Wulff John. Propiedades electrónicas (ciencia de los materiales IV). LIMUSA, México 1978.
- 5.- Mckelvey John P. Física del estado sólido y de semiconductores. LIMUSA, México 1976.
- 6.- Johnson David E. , Hilburn John L. Análisis Básico de Circuitos Eléctricos. Prentice Hall, México 1991.
- 7.-Brophy James J. Electrónica fundamental para científicos. Reverté, Barcelona 1974.
- 8.- Feynman, Leighton and Sands. The Feynman lectures on Physics Vol II. Fondo Educativo Interamericano,Bogotá 1972.
- 9.- Beiser Arthur. Conceptos de Física Moderna. Mc Graw Hill, México 1988.
- 10.- Eisberg Robert., Resnick Robert, Física Cuántica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas.LIMUSA, México 1979.
- 11.- Milford Frederick, Reitz John. Fundamentos de la teoría electromagnética. UTEHA, México 1972.
- 12.-Symon Keith R. Mecánica. Editorial Aguilar. Madrid, 1977.
- 13.- Maron Samuel and Prutton Carl F. Principles of Physical Chemistry. Macmillan Company. New York, 1965.
- 14.- Villafuerte Castrejón M. Elena. Caracterización de soluciones sólidas de Niobato y tantalato de Litio contaminadas con iones de Eu^{3+} y Mn^{2+} , Tesis doctoral UAM, México 1991.
- 15.- Huanosta Tera A. Mediciones AC en electrolitos sólidos policristalinos. Revista mexicana de Física. 34 No. 2 (1988) 279-295.

- 16.- Huanosta Tera Alfonso. Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis. *Revista Mexicana de Física*. 38. No 4 (1992) 677-689.
- 17.- Huanosta Alfonso and West A.R. The electrical properties of ferroelectrics LiTaO₃ and its solid solutions. *J Appl. Phys.* 61 (12) 1987. 5386-5391.
- 18.- Elouardi B., Zriouil M., Ravez J. and Hagenmuller P. Variation of ferroelectric curie temperature with the non-stoichiometry in LiTaO₃. *Ferroelectrics*, 1981. Vol. 38 pp. 793-796.
- 19.- D.C. Sinclair and A.R. West. Electrical properties of a LiTaO₃ single crystal. *Physical Review B*. Volume 39, No 18, 1989. 13486-13492
- 20.- R. Flores-Ramírez, A. Huanosta, E. Amano, R Valenzuela and A. R. West. Curie-Weiss Behavior in polycrystalline Barium Titanate from AC Measurements. *Ferroelectrics* 1989- vol. 99 pag. 195 - 201.
- 21.- Hsiu - Fung Cheng. *J. Appl. Phys.* 56 (6) (1984) 1831.
- 22.- A.R. West. "Solid state Chemistry and its aplicaciones" John Wiley and Sons, USA 1984.
- 23.- Ma. de los Angeles Ladrón de G. T. Caracterización dieléctrica del sistema Li₂O-Ta₂O₅-MnO. Tesis profesional U.N.A.M. 1994.
- 24.- W. H. Zachariasen, *Skr. Norske Vid. Ada. Oslo, Mat. Naturv.* No. 4 (1928).
- 25.- S. C. Abraham, J. M. Rddy and J. L. Bernsteein. *J. Phys. Chem. Solids*. 27, 997-1012 (1966).
- 26.- A.R. Von Hiffel, *Dielectric Materials and Aplications*, Wiley, Nueva York, (EUA) 1976.
- 27.- J. Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons. New York, (1987).
- 28.- M. Cotlar y C.R. de Sadosky. *Introducción al álgebra*. EUDEBA. Buenos Aires 1962.