

107
20j



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CARACTERIZACION FERROELECTRICA
DE LOS COMPUESTOS $A_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$
POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A :

LUIS ENRIQUE PEREA BEDOLLA

MEXICO D.F.

1996

**TESIS CON
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).

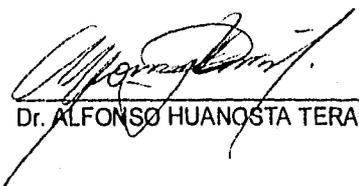
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE:	Prof. ANTONIO REYES CHUMACERO
VOCAL	Prof. ALFONSO HUANOSTA TERA
SECRETARIO	Prof. ROMAN TEJEDA CASTILLO
1er. SUPLENTE	Prof. LUIS FRANCISCO FARRERA GAMBOA
2do. SUPLENTE	Prof. MARTIN JESUS SOBERON MOBARAK

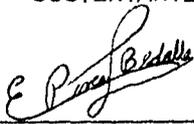
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: INSTITUTO DE INVESTIGACION
EN MATERIALES

ASESOR DEL TEMA



Dr. ALFONSO HUANOSTA TERA

SUSTENTANTE



LUIS ENRIQUE PEREA BEDOLLA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Instituto de Investigación en Materiales por haberme permitido utilizar sus instalaciones, para la elaboración de esta Tesis.

Quiero agradecer también al Dr. Alfonso Huanosta Tera por el inapreciable apoyo que me dio en todo momento para la realización de esta tesis.

Deseo agradecer a mis padres por todos estos años de apoyo y estímulo para completar este y otros proyectos que he tenido.

Este trabajo no podría haberlo terminado sin el auxilio, apoyo y comprensión de Bety que me aliento desde el principio hasta el final en cada uno de los objetivos que nos hemos propuesto, en todos estos años.

A mis hermanos Adriana, Verónica y Julio por su tolerancia y paciencia hacia mí.

Al pequeño por ser una fuente de inspiración.

A todos mis amigos por todos estos años de estudio, compañerismo y diversión que hemos pasado juntos.

INDICE

I. INTRODUCCION	1
II. ANTECEDENTES TEORICOS	
II.A. RESEÑA HISTORICA	3
II.B. AGRUPACION Y CLASIFICACION DE LOS MATERIALES FERROELECTRICOS	5
II.C. PROCESOS DIELECTRICOS	8
II.D. PROCESOS DE POLARIZACION	9
II.E. CAPACITORES	12
II.F. MODELO DE CAPAS	15
II.G. CONTRUCCION DEL CIRCUITO EQUIVALENTE	17
II.H. DIFRACCION DE RAYOS X	20
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
IV. RESULTADOS Y DISCUSION	
IV.A. IMPEDANCIA	27
IV.B. CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE LA TEMPERATURA	43

IV.C. CONSTANTE DIELECTRICA EN FUNCION DE TEMPERATURA Y COMPORTAMIENTO CURIE-WEISS	45
IV.C.1 CONSTANTE DIELECTRICA INDEPENDIENTE DE LA FRECUENCIA	46
IV.C.2 CONTANTE DIELECTRICA DEPENDIENTE DE LA FRECUENCIA	50
IV.D. SUCEPTIBILIDAD ELECTRICA	52
IV.E. CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE LA FRECUENCIA	54
IV.F. TIEMPO DE RELAJACION	55
V. CONCLUSIONES	56
VI. OBRAS CITADAS	57
VII. BIBLIOGRAFIA	59
ANEXO 1. LISTA DE FIGURAS	61
ANEXO 2. SIMBOLOS Y ABREVIATURAS	63
ANEXO 3. TABLAS	64

OBJETIVOS

Realizar la caracterización ferroeléctrica de los compuestos $A_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ por medio de la técnica de espectroscopía de impedancias.

Obtener la temperatura de Curie para cada una de las muestras estudiadas.

Calcular la energía de activación para los compuestos estudiados.

Analizar el comportamiento Curie-Weiss en cada una de las muestras analizadas.

I. INTRODUCCION

Debido a la amplia gama de aplicaciones que tienen los materiales cerámicos, tanto en la industria eléctrica como electrónica, ha aumentado el interés por conocer nuevos compuestos que mejoren los ya existentes y permita conocer sus propiedades para pensar en nuevas aplicaciones, entre las propiedades interesantes se encuentra la ferroelectricidad.

El interes de este trabajo es presentar un estudio de materiales cerámicos con propiedades ferroeléctricas utilizando la técnica de espectroscopía de impedancias.

El sistema que se estudiara corresponde a los compuestos de la familia del tipo $A_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ donde $A = Sr, (Na_{0.5}Bi_{0.5})$ y $x = 0.25, 0.50$ y 0.75 . Este tipo de materiales pertenecen a los llamados compuestos de Aurivillius.

Los materiales cerámicos se emplean en dieléctricos para capacitores o aislantes y presentan varias ventajas frente a los polímeros orgánicos empleados con ese mismo fin como son: mejores propiedades eléctricas, mayor resistencia frente a cambios térmicos, y soportan mejor los esfuerzos aplicados a temperatura ambiente. Un uso particular de estos materiales es como medidores de oxígeno disuelto en metales, en este caso el material sufre un cambio en el potencial a diferentes temperaturas si esto se asocia con la relación entre la presión en el sistema y la presión del gas disuelto se puede encontrar una relación que nos indique la concentración del gas. También se pueden usar para construir celdas electroquímicas, aunque existen mas posibilidades de aplicación [1,2]. La técnica que ha cobrado gran interés en la descripción e investigación de las propiedades dieléctricas de los materiales cerámicos es la técnica conocida como espectroscopía de impedancias. En la literatura científica se han multiplicado las referencias a esta técnica, sobretodo en la última década, debido a que ésta se está convirtiendo en una técnica empleada para investigar el comportamiento de los portadores de carga, en materiales policristalinos, así como también aquellas propiedades intrínsecas que puedan influenciar la conductividad de estos sistemas.

Esta técnica se está convirtiendo en un instrumento cada vez mas socorrido en la investigación de materiales, principalmente debido a que no involucra más que mediciones eléctricas realmente sencillas. El aspecto importante de esta técnica es la conexión directa que, frecuentemente, existe entre el comportamiento de un sistema real y el de un modelo idealizado. El modelo, en este caso, se construye de componentes eléctricos discretos en el cual el investigador solamente tiene que comparar los datos experimentales, frecuentemente en términos de impedancias, con las curvas generadas por el o los circuitos equivalentes elegidos para representar los procesos físicos que tengan lugar en el sistema que se está investigando.

En especial, en sistemas cerámicos policristalinos esta técnica resulta ventajosa debido a que; la respuesta eléctrica de las diferentes secciones que componen el material como granos, fronteras de grano e interfases electrodo/material, exhiben diferente dependencia de la frecuencia en cada caso. Así, la posibilidad de separar el comportamiento eléctrico de los diferentes componentes de un sistema policristalino, a través del análisis de mediciones dependientes de la frecuencia, permite determinar características eléctricas propias de cada uno de ellos.

En este trabajo se tiene interés en describir, las características que hacen de un sistema cristalino un ferroelectrico y la aplicación de la técnica de espectroscopía de impedancias para determinar dichas características. La idea se basa en analizar la respuesta eléctrica de un sistema cerámico policristalino sujeto a un campo eléctrico alterno. Actualmente es posible hacer este tipo de estudios en un intervalo de frecuencias muy amplio, desde mili-Hertz hasta frecuencias arriba de Giga-Hertz.

El comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase puede describirse matemáticamente por una función compleja tal como la impedancia, Z , o la admitancia, Y . Esta circunstancia ofrece la posibilidad de pensar en proponer un modelo a base de circuitos eléctricos, elaborados con elementos RC, ordinarios, que simulen adecuadamente el comportamiento eléctrico de un sistema tan complejo como lo sería un sistema policristalino.

II. ANTECEDENTES TEORICOS

II.A. RESEÑA HISTORICA DE LOS MATERIALES FERROELECTRICOS

Al principio la ferroelectricidad fue considerada como un comportamiento único en la sal de Rochelle. Desde su descubrimiento hace 35 años la ferroelectricidad puede ser considerada uno de los fenómenos cooperativos mas generalmente encontrados en la naturaleza .

Todo comenzó en 1921 con el descubrimiento del peculiar comportamiento dieléctrico observado en el eje α de los cristales de la sal de Rochelle; en la búsqueda e investigación que se llevó a cabo sobre este fenómeno, cualquier desviación de la composición química correcta del tartrato de sodio y potasio tetrahidratado (sal de Rochelle) destruía el fenómeno. Gradualmente la convicción generalizada fue que se trataba de uno de esos accidentes de la naturaleza restringidos únicamente a esa sal.

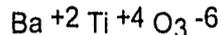
Una década despues al volver a retomar este tema con el descubrimiento de la ferroelectricidad en el fosfato de potasio, KH_2PO_4 , el cual fue considerado como otro sistema existente de cristales ferroeléctricos. Un sistema consistente fue este, ya que no solamente todos los compuestos isomorfos mostraban ferroelectricidad, sino que los compuestos elaborados con amonio tambien presentaban similaridad de comportamiento. Solamente veinte años después se hizo obvio que los compuestos de amonio son en realidad antiferroeléctricos en lugar de ferroelectricos.

Actualmentente los fosfatos y arsenatos tetragonales presentan uno de los sistemas mas limpios de ferroeléctricos conocidos hasta ahora, y la teoría de Slater sobre ferroelectricidad es una de las teorías más claras sobre el tema hecha hasta ahora [3]. Después de este descubrimiento transcurrió otra década sin grandes progresos hasta la mitad de la década de los 40's cuando fue descubierto simultáneamente tanto en los Estados Unidos como en la U. R. S. S, el titanato de bario [4].

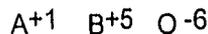
En esos días la existencia de un enlace de hidrógeno en la sal de Rochelle había sido considerada como una de las condiciones, aunque no suficiente, para que ocurriera el fenómeno. La ferroelectricidad presentada por el titanato de bario fue una desviación radical de esta hipótesis, ya que el titanato de bario no presenta en su composición al hidrogeno.

Sin embargo, la investigación sobre la ferroelectricidad del titanato de bario fue postergada otra década mas (el que los países descubridores se encontraran en medio de la segunda guerra mundial fue un motivo mas que suficiente para este abandono). Eventualmente este compuesto fue considerado único y actualmente mas de un centenar de compuestos ferroelétricos con titanato de bario se han sintetizado.

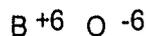
El comienzo de la investigación de este descubrimiento se inició al reconocer que las valencias pueden ser decisivas en esta clase de ferroelétricos. En el titanato de bario (BaTiO_3) las valencias involucradas son :



Teniendo en mente la neutralidad de cargas, se puede pensar en otro tipo de neutralidad como



como los niobatos o tantalatos, que pueden ser tanto ferroelétricos como antiferroelétricos. El siguiente paso fue considerar la eliminación del compuesto A dando paso a la siguiente formulacion



que dio como resultado el WO_3 . Considerando todo esto, el origen de la ferroelectricidad fue encontrada en el octaedro formado por el oxígeno, aunque existe una condición, de que el ión en el centro del octaedro debe tener una configuración como de gas noble. Hasta el momento, esta condición nunca ha sido violada, sin embargo, aun se desconoce por que tiene que ser así.

Posteriormente a mitad de los cincuentas, como resultado de una búsqueda sistemática de nuevos ferroeléctricos, el sulfato de guanidina de aluminio hexahidratado fue descubierto. Sus cristales isomorfos no presentan altas temperaturas de Curie; y la descomposición del cristal produce la pérdida de la ferroelectricidad.

En 1949, Debye mencionó la posibilidad de que el trioxano comience siendo ferroeléctrico, ya que al momento de la cristalización presenta polarización espontánea [5].

II.B. CARACTERISTICAS Y AGRUPACION DE LOS MATERIALES FERROELECTRICOS

Algunas de las características de los materiales ferroeléctricos que los distinguen del resto de los piroeléctricos es la movilidad de la polarización espontánea. El término espontánea se refiere a que la polarización no tiene un valor de cero en ausencia de un campo eléctrico. Ya que este tipo de materiales presentan un cambio en la dirección de la polarización espontánea cuando se aplica el campo eléctrico; además de que la ferroelectricidad debe definirse en términos de las propiedades observadas que acompañan a la polarización; siendo de las más importantes la histéresis y la no linealidad entre la polarización y el campo eléctrico aplicado. Otra importante propiedad asociada con la ferroelectricidad es una temperatura crítica, conocida como punto de Curie, en la cual ocurre una transición de fase pasando de una fase ferroeléctrica (a bajas temperaturas) a una fase no ferroeléctrica a altas temperaturas. La polarización espontánea es una función decreciente de la temperatura y desaparece al pasar la temperatura de Curie.

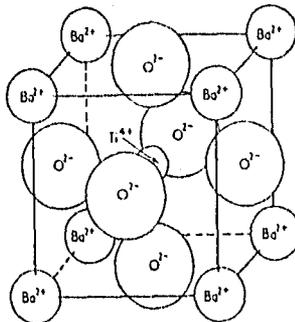
Grupos de materiales ferroeléctricos

Los materiales ferroeléctricos pueden ser agrupados en varias clases basados en la estructura o composición de los materiales.

Las clases más antiguas son las que están formadas por las sales dobles del ácido tartárico, sobresaliendo el $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sal de Rochelle) y el $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Estos materiales presentan estructuras complejas, así como elementos estructurales íntimamente ligados con la ferroelectricidad pero que aun no han sido determinados. Un denominador común en esta estructura es la unión del ión tartatro con el enlace O-H-O.

Este enlace también es importante en la segunda clase de ferroeléctricos, los fosfatos y arsenatos alcalinos dihidrogenados. El fosfato de potasio dihidrogenado es el representativo de esta clase.

Una tercera clase la integran materiales que tienen en común una estructura donde la unidad básica es el octaedro de iones oxígeno, con los cationes insertados en los espacios entre los iones oxígeno. Esta clase incluye ciertos compuestos con estructuras perowusquitas como el titanato de bario. [6]



Celda unitaria del Titanato de Bario

Un grupo de materiales tipo perowusquita ha sido caracterizado por presentar una constitución de capas cristalinas de perowusquita separadas por capas de Bi_2O_2 , llamadas fases de Aurivillius. A grandes rasgos, la estructura de estos materiales, puede ser vista como bloques de perowusquita de la forma $(A_{n-1}B_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$ donde n es la "anchura" del bloque perowusquita en el octaedro, A es generalmente Bi^{3+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ o una combinación que pueda entrar en los sitios del octaedro, y B es un catión pequeño disponible para la coordinación en el octaedro tal como Ti^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} o una combinación de estos iones, separados por una capa intermedia de Bi_2O_2 .

En la actualidad hasta 60 compuestos han sido sintetizados y un gran numero de ellos se han encontrado que son ferroeléctricos, caracterizados por la altas temperaturas de Curie y baja permitividad relativa presente a temperatura ambiente, estudios dieléctricos efectuados por Fang (1961), Subbarao (1962), Hutchison (1977) y Mercurio (1992) para materiales de capa simple y $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$ y $n = 5$ han reportado las respectivas temperaturas de Curie para estos materiales, por ejemplo, se ha reportado el valor de 530 °C de la temperatura de Curie para el $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (Subbarao, 1962); por ultimo, cabe destacar que materiales como estos con $n > 5$ son raramente observados. [7]

Recientemente una cuarta clase ha sido añadida, en la cual el constituyente crítico es la aparición del ión amonio. La ferroelectricidad de los miembros de esta clase puede ser el resultado de las propiedades del enlace N-H-O, o algún otro enlace de hidrogeno que involucre al grupo N-H. Esta clase incluye al sulfato de aluminio de guanadina hexahidratado y compuestos similares formados al remplazar los iones Al^{3+} y SO_4^{2-} ; también incluye a las verdaderas aluminas con formulacion $\text{MAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, donde M es un ion amonio sustituido. De todos estos materiales, el titanato de bario es el que ha recibido mas atención, debido a su resistencia mecánica, la estabilidad relativa que tiene frente a la atmósfera y a cambios en la temperatura y la facilidad con la cual es fabricado en sus complejas formas como cerámico lo han hecho muy valioso desde el punto de vista practico. Unido a eso posee una estructura cristalina simple, comparado con otros ferroeléctricos, así que es particularmente útil para el desarrollo de una teoría interpretativa de la ferroelectricidad.

II. C. PROCESOS DIELECTRICOS

En algunas aplicaciones es más importante el comportamiento eléctrico del material que el comportamiento mecánico y este es el caso de los compuestos ferroeléctricos. Para seleccionar el tipo de material usado en aplicaciones eléctricas y electrónicas se debe entender como se producen y controlan las propiedades tales como conductividad y comportamiento dieléctrico. Y estos comportamientos eléctricos se encuentran influenciados por la estructura del material, su procesamiento y el medio ambiente al que se encuentra expuesto.

Las propiedades eléctricas de metales y semiconductores, como la conductividad, son el resultado del movimiento de electrones libres; sin embargo, hay muchas clases de materiales donde los electrones de valencia están fuertemente ligados al núcleo atómico y por lo cual la conductividad electrónica es prácticamente imposible. Aunque en ciertos cristales que presenten impurezas, la conductividad puede ocurrir por medio de difusión de átomos, o más correctamente iones, a través del cristal. Estos iones tendrán una menor movilidad que los electrones, debido al efecto Hall, el cual es proporcional a la velocidad de arrastre de la carga, la cual es mucho menor para cristales que para semiconductores.[8]

La conductividad en materiales metálicos o semiconductores se puede expresar por medio de la definición de resistencia como

$$V = IR$$

donde V es la diferencia de potencial (volts), I es la intensidad de corriente (amperes) y R es la resistencia al paso de la corriente (ohms). La R es una característica de los materiales, y se puede relacionar con la resistividad y la geometría del material de la siguiente forma.

$$R = \rho l/A = l / \sigma A$$

l es la longitud del conductor (m), A es el área transversal (m^2) del mismo, ρ es la resistividad eléctrica ($\Omega \text{ m}$), σ es la conductividad eléctrica ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$) y es el recíproco de ρ .

La conducción en materiales iónicos (debida al movimiento de los iones), necesita de una energía mayor que la requerida para el movimiento de los electrones, por eso, la mayoría de los compuestos iónicos se comportan como aislantes. En los materiales iónicos la movilidad de los iones se puede expresar como

$$\mu = nqD/kT$$

y la conductividad como

$$\sigma = nq \mu$$

donde μ es la movilidad ($m^2/V m$), D es el coeficiente de difusión, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, q es la carga y n es la valencia del ion. La movilidad tiene un valor mucho menor para iones que para electrones debido a que la conductividad también tiene un valor pequeño. [9]

Las impurezas y las vacancias en el material ayudan a incrementar la conductividad; las vacancias son necesarias para la difusión en los del tipo sustitucional cristalina. También las altas temperaturas incrementan la conductividad debido a que se incrementa la velocidad de difusión.

II. D. Procesos de polarización

Otra forma de describir estos materiales es haciendo notar que los electrones están tan estrechamente ligados a los átomos, que a temperaturas normales ellos no pueden ser deslocalizados por vibraciones térmicas o con campos eléctricos ordinarios. Las cargas positivas y negativas en cada parte del cristal pueden ser consideradas como centradas en el mismo punto, y así no es posible la conductividad. Cuando un campo eléctrico es aplicado al cristal, los centros con carga positiva son ligeramente desplazados en la dirección del campo y los centros con carga negativa son desplazados en la dirección opuesta. Esto produce un dipolo local, y el proceso de inducción de dipolos en el cristal es llamado polarización. La facilidad con que ocurre la misma determina el comportamiento del material dieléctrico. Por lo tanto, la aplicación de un campo eléctrico causa la formación y el movimiento de los dipolos, además cualesquiera de los dipolos permanentes que existan en el material quedan alineados con el campo. [10]

Si analizamos la respuesta del material a un campo eléctrico puede ser útil aun cuando no haya transferencia de carga, estos efectos son representados por las propiedades dieléctricas del material. Dos aplicaciones de los materiales dieléctricos son los aislantes y los capacitores eléctricos. Otras características de los dieléctricos son la electrostricción, la piezoelectricidad y la ferroelectricidad. Muchas de sus propiedades se obtienen debido a la polarización, u orientación de los dipolos cargados eléctricamente, por la presencia de un campo eléctrico externo. El ordenamiento atómico y la estructura cristalina influyen fuertemente en este comportamiento.

La polarización electrónica ocurre cuando el campo distorsiona el ordenamiento electrónico en un átomo, concentrándose los electrones en el lado del núcleo que está cercano al extremo positivo en el campo. El átomo actúa como un dipolo inducido temporal. Este efecto es pequeño y temporal.

Por otro lado, la polarización iónica ocurre cuando los enlaces entre los iones están deformados elásticamente por el campo y la carga es redistribuida uniformemente dentro del material. Dependiendo del campo los aniones y los cationes se acercan más o se apartan. Estos dipolos inducidos temporalmente proporcionan una polarización y pueden también cambiar las dimensiones generales del material. Algunos materiales que contienen dipolos naturales proporcionan una polarización molecular y estos giran hasta alinearse con el campo aplicado. Cuando se anula el campo se puede producir una polarización permanente, al permanecer alineados los dipolos. Los dipolos permanentes están presentes en algunas moléculas asimétricas como la del agua y los polímeros orgánicos. Ciertas estructuras cristalinas cerámicas carecen de centro de simetría y también se comportan como dipolos.

El campo externo tiende a orientar los dipolos paralelamente a la dirección del campo, mientras que en ausencia del campo eléctrico los dipolos se orientan al azar a causa de su movimiento térmico, así que el cristal tiene una polarización neta de cero. La polarización de aislantes polares es fuertemente dependiente de la temperatura. Por otro lado, la polarización de cristales no polares es independiente de la temperatura, y en ausencia de un campo externo, no existen dipolos en el cristal.

Otra forma de explicar la presencia de polarización después de que se retira el campo eléctrico se refiere a un alineamiento residual de los dipolos permanentes. Y a los materiales que retienen una polaridad neta cuando se quita el campo se denominan ferroeléctricos. El comportamiento que describe el efecto de un campo eléctrico sobre la polarización se puede ver en la Fig. 1 donde se observa la histerésis ferroeléctrica que muestra el campo eléctrico en la polarización y como se alinean los dipolos.

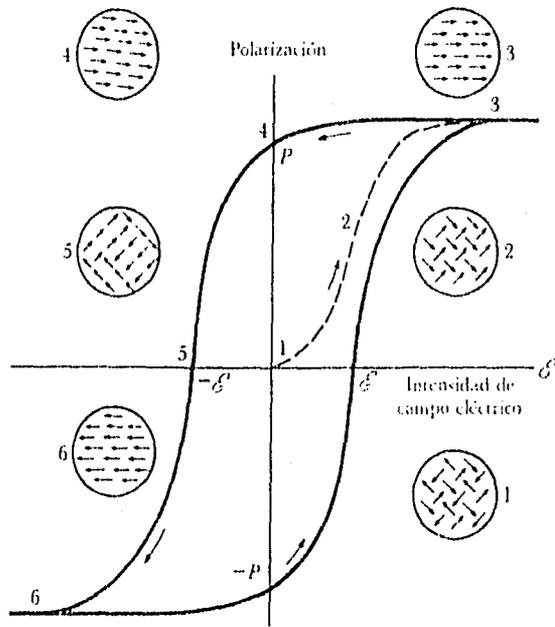


Fig. 1 Efecto del campo eléctrico sobre la polarización. Histerésis.

Tomemos un cristal donde los dipolos están orientados aleatoriamente de modo que no hay una polarización neta. Cuando se aplica el campo, los dipolos comienzan a alinearse con el campo, puntos 1 a 3 de la Fig. 1. Finalmente el campo alinea a todos los dipolos y se obtiene la polarización máxima o de saturación, visto en el punto 3. Cuando se retira el campo, queda una polarización remanente, punto 4, debido al acomodamiento entre dipolos. Y así el material queda permanentemente polarizado.

La capacidad de retener polarización permite al material ferroeléctrico ser de utilidad para conservar información en circuitos para computadoras.

Cuando se aplica un campo en la dirección opuesta, los dipolos deben invertirse. Un campo coercitivo debe ser aplicado para eliminar la polarización y distribuir aleatoriamente los dipolos, punto 5. Si el campo inverso se incrementa, la saturación ocurre con la polarización opuesta, punto 6. Cuando el campo continua alternandose, se genera un ciclo de histerésis, que muestra como varía la polarización del ferroeléctrico con el campo. El área dentro de la curva de histerésis se relaciona con la energía requerida para hacer que la polarización cambie de una dirección a otra.

II. E. Condensadores

Se ha mencionado anteriormente que los materiales cerámicos son empleados como condensadores, los cuales son dispositivos eléctricos utilizados para almacenar carga eléctrica en un circuito. El condensador puede tener varios usos dentro del circuito como acumular carga para evitar daños al resto del circuito, almacenar carga para su posterior distribución, o incluso cambiar la frecuencia de la señal eléctrica. Los condensadores deben tener la característica de que la carga quede en un material polarizado entre dos conductores, dicho material debe polarizarse fácilmente y tener una alta resistividad para impedir que la carga pase de una placa a otra, los materiales dieléctricos satisfacen estas características. Considerando que el modelo estará basado en un circuito integrado por sistemas capacitivos y resistivos es conveniente analizar como se comporta cada uno de estos elementos al aplicar un campo eléctrico. La descripción completa del modelo se efectuará posteriormente

Si se aplica una diferencia de potencial V entre las placas de un condensador, una carga q (Coulombs) de magnitud proporcional a la diferencia de potencial se obtiene y se puede expresar de la siguiente forma:

$$q = CV$$

donde C es la capacitancia. Las unidades para la capacitancia son Coulombs/Volts, o sea Faradios.

La capacitancia depende tanto del material entre las placas como de la forma del dispositivo. Para un condensador simple de placas planas.

$$C = \epsilon A/d$$

donde A es el área de cada placa y d es la distancia entre las placas. La permitividad dieléctrica ϵ es la aptitud del material para polarizarse y almacenar carga. La permitividad relativa o constante dieléctrica, ϵ' , es la relación entre la permitividad del material con respecto a la del vacío ϵ_0

$$\epsilon' = \epsilon/\epsilon_0$$

donde el valor de $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-2} \text{ F/m}$.

La constante dieléctrica depende del material, la temperatura y la frecuencia del campo eléctrico aplicado, y esta relacionada con la polarización, P

$$P = (\epsilon' - 1) \epsilon_0 E$$

donde E es la intensidad del campo eléctrico (V/m)

Las estructuras que deben tener los materiales dieléctricos utilizados como condensadores deben ser aquellas que muestren un alto grado de polarización en un gran intervalo de temperaturas y frecuencias. Por eso la mayoría de los materiales dieléctricos empleados como condensadores son líquidos compuestos por moléculas polares, polímeros o cerámicos.

El titanato de bario, tiene una estructura asimétrica a temperatura ambiente. El ión titanio está desplazado ligeramente del centro de la celda unitaria, causando que el cristal sea tetragonal permanentemente polarizado. En un campo alternante, el ión titanio se mueve de atrás hacia adelante entre sus dos posiciones posibles para permitir la polarización alineada con el campo. La estructura única del cristal y su rápida respuesta al campo aplicado ocasionan que el titanato de bario tenga una gran constante dieléctrica.

Otro factor que interviene en la polarización es la Frecuencia, debido a que los materiales dieléctricos suelen utilizarse en circuitos de corriente alterna, los dipolos deben de ser capaces de cambiar de dirección, a menudo con alta frecuencia. La polarización tanto electrónica como iónica ocurren fácilmente incluso en altas frecuencias, sin embargo moléculas polimerizadas solo se polarizan a bajas frecuencias.

Otro aspecto que debe ser considerado es que cuando se aplica un esfuerzo mecánico a un cristal; si tiene centros simétricos, los átomos son desplazados ligeramente. En este caso el desplazamiento iónico es simétrico, y la distribución de carga dentro del cristal no es alterada apreciablemente por el esfuerzo aplicado. Ahora considerando un cristal con estructura asimétrica los iones se agrupan en pares formando dipolos. Por lo tanto, cuando se aplica el esfuerzo los iones son desplazados en una forma asimétrica, así que el balance original de momentos en el cristal es alterado. a esto se le llama efecto piezoeléctrico. Asimismo cuando un campo eléctrico es aplicado a un cristal piezoeléctrico, un nuevo alineamiento dipolar en la dirección del campo es inducido en el cristal y el resultado es un pequeño desplazamiento atómico produciendo una tensión mecánica . A esto se le conoce como efecto piezoeléctrico inverso.

Este tipo de cristales de estructura polar tienen otra propiedad interesante. Cuando un cristal con esta estructura es calentado, las distancias interatómicas aumentan en forma asimétrica, acompañando a este cambio hay un cambio en la polarización el cristal, creándose una diferencia de potencial dentro del cristal. Esto es el efecto piroeléctrico, que puede ser producido por enfriamiento o calentamiento del cristal.

En las estructuras de algunos cristales piezoeléctricos, los dipolos están permanentemente alineados , es decir, son espontáneamente polarizados (en ausencia de un campo eléctrico externo) a esto se le conoce como fenómeno ferroeléctrico. Hay que hacer notar que tanto la piezoelectricidad como la piroelectricidad son propiedades inherentes del cristal, que requieren solamente que la estructura contenga un eje polar en donde los desplazamientos atómicos pueden ser hechos asimétricamente. [11]

La ferroelectricidad, por otro lado, es un efecto producido en un cristal piroeléctrico el cual contiene dos posiciones yuxtapuestas sobre el eje polar en el cual pueda efectuarse el desplazamiento. La contribución a la polarización de los dipolos en el cristal es dependiente de la temperatura, debido a que el movimiento termico de los átomos se incrementa con la temperatura pero debe existir una temperatura donde se efectuó una transformación en la estructura y esta tenga un arreglo simétrico el cual destruiría los dipolos, y el cristal ya no seguiría siendo ferroeléctrico. Esto es llamado la modificación para de la estructura y en el cristal se dice que es paraeléctrico. A esta temperatura de transición se le llama punto de Curie, en honor de Pierre Curie, quien fue el primer en descubrir el efecto piezoelectrico junto con su hermano en 1880 y que despues estudiara la depencia de los materiales magnéticos con la temperatura. Notaron que la constante dielectrica de los cristales dieléctricos aumenta enormemente cerca del punto de Curie. Y la dependencia de la constante dielectrica con la temperatura en estos materiales es similar a la susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura.[12]

II. F. MODELO DE CAPAS.

Como se ha mencionado antes, de la síntesis de nuevos materiales cerámicos es normal obtener el producto en forma de polvos microcristalinos. De manera que para hacer la caracterización eléctrica de un compuesto nuevo es necesario conformar un sistema rígido, con geometría bien definida, a través de un proceso de sinterizado. Cuando un material pulverizado es compactado a una determinada forma, las partículas se ponen en contacto unas con otras en diferentes lugares, con una extensión importante de espacio poroso entre ellas; para evitar esto se efectúa el sinterizado, el cual es un tratamiento a alta temperatura que provoca que las partículas del material se unan entre sí y se reduzca el espacio poroso entre ellas. Este es un proceso de uso frecuente en la manufactura de componentes cerámicos. Es común hacer este tipo de trabajo con muestras sinterizadas en forma de pastilla o paralelepípedo. Una vez que la muestra tiene forma definida es necesario colocarle, en caras opuestas, algún material que funcione como electrodo. Esto puede ser oro, plata, platino, o algún otro metal, dependiendo de las características propias del material en particular. Así, la configuración final sería electrodo/muestra/electrodo.

El modelaje comienza cuando imaginamos a la muestra formada por un gran número de barras delgadas acomodadas en forma compacta. Fig.2a. Las barras a su vez estarán formadas por los granos microcristalinos que constituyen la muestra. Fig. 2b. En esta figura designaremos con g a los microgranos y con fg a las fronteras de grano. El aplicar un campo eléctrico a los electrodos del sistema puede provocar migración de cargas y/o procesos de polarización en el interior del material. En este modelo, conocido como modelo de capas [14] es relativamente fácil simular estos procesos. Si los portadores de carga son de tamaño atómico, es decir iones, las cargas no podrán salvar la barrera que representa la frontera de grano. Así, la acumulación de carga en la vecindad cercana a las fronteras de grano hace pensar en un sistema de dipolos orientados. En el caso de que los portadores de carga sean electrones entonces las fronteras de grano podrían ser permeables al paso de cargas y no habrá acumulación de portadores en las fronteras de grano. Sin embargo todavía podrían ponerse en marcha mecanismos de polarización electrónica capaces de contribuir a los procesos de relajación dieléctrica comunes en sistemas cerámicos. Entonces la respuesta eléctrica de todo el sistema deberá revelar contribuciones debidas a polarización y transporte de cargas, tanto en el material como en la interfase electrodo/muestra.

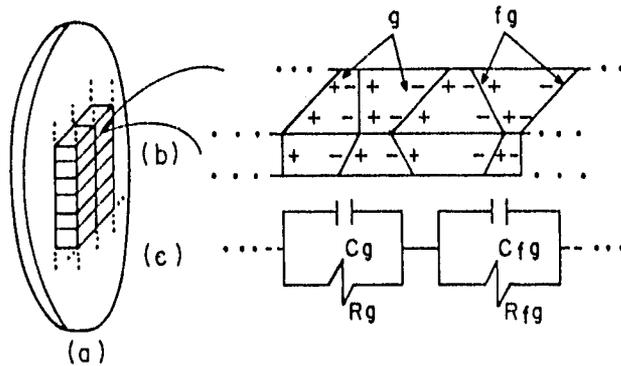


Fig. 2 a, b, c Ilustración esquemática del modelo de capas

El siguiente paso en el modelaje consiste en elaborar el circuito equivalente que permita el análisis detallado de la respuesta dieléctrica del sistema. En este proceso una resistencia (R) representará una trayectoria de conducción, bien a través de los granos o a través de las fronteras de grano. Entonces, una resistencia en particular podría explicar la conductividad del cristal, o alguna transición química o cristalográfica. Elementos capacitivos (C) se asociarán a regiones de polarización de carga espacial y en ocasiones con absorción específica y procesos de electrocristalización en los electrodos [15].

II. G. CONSTRUCCION DEL CIRCUITO EQUIVALENTE

Un punto importante en el diseño del circuito equivalente es que los componentes RC deben conectarse en el orden en que ocurre el proceso físico. Es aquí donde se requiere tener una idea clara del tipo de experimento que se está realizando, también será necesaria una buena dosis de intuición para generar las combinaciones de elementos eléctricos y las interconexiones de combinaciones que mejor simulen el comportamiento experimental del sistema físico. Siguiendo el razonamiento planteado en el apartado anterior, R_g describiría una trayectoria de conducción en los granos del material, la cual debe combinarse en paralelo con C_g , que describe la polarización del mismo grano. Evidentemente estos elementos son físicamente inseparables, la combinación en paralelo refleja este hecho.

Si las fronteras de grano representan una barrera para los portadores de carga entonces R_{fg} puede representar la correspondiente trayectoria de conducción y C_{fg} , en paralelo con R_{fg} , describiría la "polarización" en esa región. Debido a que, granos y fronteras de grano se pueden describir de manera independiente eso significa que los elementos $R_g C_g$ y $R_{fg} C_{fg}$ pueden conectarse en serie. El resultado se ilustra en la Fig. 2c. Sumar todos los elementos RC de granos y fronteras de grano que forman una barra produce el circuito equivalente de esa porción de la muestra.

Ahora, por una parte, si el circuito equivalente de una barrita se expresa en términos de impedancias entonces cada barrita tendrá una impedancia $z_b = z_g + z_{fg}$.

Por otra parte, las barritas quedarán conectadas en paralelo cuando se coloquen los electrodos en la muestra, si se supone que todas las barritas presentan prácticamente la misma impedancia $z_{b1} = z_{b2} = \dots z_{bn} = z_b$ y si designamos por Z_m la impedancia total de la muestra, entonces $1/Z_m = \Sigma(1/z_b)$ describirá la impedancia de la muestra completa. Sustituyendo la expresión para z_b y manipulando algebraicamente se puede obtener una expresión como $Z_m = Z_g + Z_{fg}$, esta expresión es matemáticamente equivalente a la obtenida para la impedancia de las barritas, pero ésta describe la impedancia total de la muestra [16]. En la región de los electrodos podrían ocurrir también procesos eléctricos, o electroquímicos, interesantes, éstos pueden describirse por otra combinación $R_{el}C_{el}$, en paralelo. El argumento que puede justificar esta proposición es el siguiente; podemos pensar que la interfase electrodo/muestra está formada por una superficie metálica cargada y acompañada por una capa de carga de signo opuesto localizada en la primera capa atómica del material. Esta condición se satisface fácilmente en materiales conductores de iones. $R_{el}C_{el}$, en paralelo, se agregaría en serie a los dos elementos anteriores y el circuito equivalente se puede considerar completo. Así, la impedancia total es $Z_t = Z_g + Z_{fg} + Z_{el}$. Si cada uno de los términos que forman Z_t se puede poner en función de elementos R y C, entonces cada uno de ellos tendrá la forma $Z = (1/R + j\omega C)^{-1}$, donde $j = \sqrt{-1}$ y $\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia de la señal, esta función describe un semicírculo en el plano Z'' vs Z' , Z'' y Z' son las partes imaginaria y real de la impedancia. Entonces Z_t describiría, en el plano Z'' vs Z' , tres semicírculos generados por las tres mallas RC, en paralelo, combinadas en serie, Fig. 3. La resolución de los semicírculos depende, naturalmente, de los valores R y C involucrados. En casos extremos donde la resistencia del grano es mucho menor que la resistencia de la frontera de grano y la capacitancia del grano es sensiblemente pequeña, solo un semicírculo puede ser observado. [17]

Para un problema en particular puede ser suficiente el análisis de datos en el formalismo de impedancias, pero, si no fuera el caso, es posible correlacionar otros formalismos para complementar el análisis [18]. Los formalismos adicionales son; admitancias, $Y = Y' + jY''$; permitividad, $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$; módulo complejo, $M = M' + jM''$. Estos están correlacionados por $Y = Z^{-1}$, $M = j\omega C_0 Z$, $\epsilon = -jY/(\omega C_0)$, C_0 es la capacitancia del vacío.

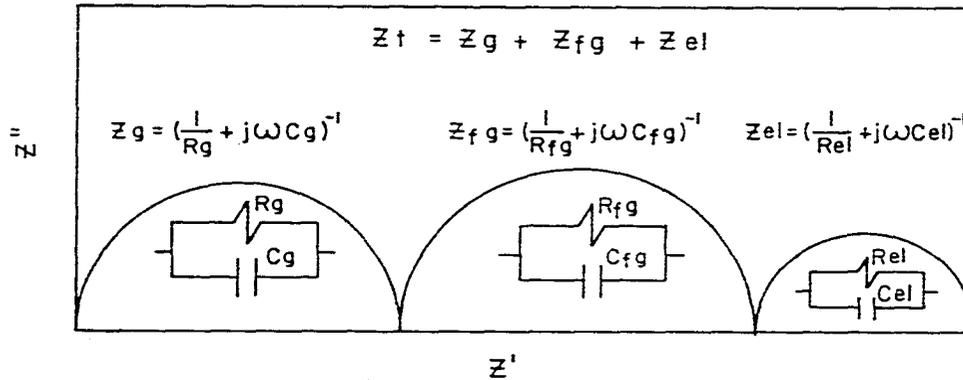


Fig. 3a Representación esquemática de un circuito equivalente representativo de la respuesta eléctrica de un material policristalino, sinterizado en forma de pastilla, con electrodos metálicos en sus caras planas.

II. H. DIFRACCION DE RAYOS X

Una de las herramientas utilizadas más frecuentemente para la investigación de la estructura de la materia es la difracción de rayos X, en este caso en particular es de utilidad para conocer las características de la estructura cristalina.

Esta técnica tuvo su comienzo en 1912 con el descubrimiento de von Laue's de la difracción que sufre un haz de rayos X cuando incide o choca con un cristal, de manera que la difracción puede revelar la estructura del cristal. Al principio esto fue empleado solo para determinar estructuras cristalinas. Sin embargo, mas tarde otros usos fueron desarrollándose y en la actualidad se aplica en problemas de análisis químicos, para el estudio de equilibrio de fases, en la medición del tamaño de partículas y en la determinación de la orientación de un cristal en un agregado policristalino.

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda de $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ y se generan al colisionar partículas de alta energía, como electrones, al chocar con la materia. Los electrones al perder energía debido al choque generan la radiación electromagnética.

La difracción sigue la Ley de Bragg que considera a los cristales constituidos por capas o planos que actúan a manera de espejos semitransparentes. Algunos de los rayos X se reflejan en uno de los planos con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, mientras que otros rayos son reflejados por planos sucesivos.

Tomemos como ejemplo dos haces de rayos X , A y B, como se muestra en la Fig. 4, los cuales se reflejan en los planos adyacentes 1 y 2; para que los haces reflejados A' y B' se encuentren en fase se requiere lo siguiente: el haz formado por BB' tiene que recorrer una distancia mayor comparado con el haz AA' y para que estén en fase A' y B' la distancia abc debe corresponder a un numero entero de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, o espaciamiento (d') y el ángulo de incidencia (θ) , tambien llamado ángulo de Bragg deben estar relacionados con la distancia ab por medio de la siguiente función

$$ab = bc = d' \text{ sen } \theta$$

Así que observando el esquema

$$abc = 2 d' \text{ sen } \theta$$

y a su vez $abc = n \lambda$, donde n es cierto número de longitudes de onda, sin embargo, $n \lambda$ debe ser menor que $2d'$ dado que $\text{sen } \theta$ no puede exceder a la unidad.

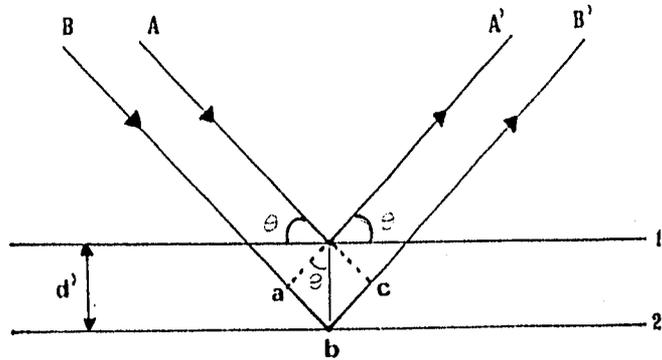


Fig. 4 Deducción de la ley de Bragg para rayos X.

Por lo tanto

$$2 d' \text{ sen } \theta = n \lambda$$

Por conveniencia se escribe como

$$\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

donde $d = d'/n$

A esta última expresión se le conoce como la Ley de Bragg [19]

Para difracción, el valor mas pequeño de n es 1 (un valor de $n= 0$ corresponde al rayo difractado en la misma dirección como fue transmitido y por lo cual no puede ser observado).

Para la mayoría de los cristales d' es del orden de 3 Å o menores [20]. Cuando se cumple esta ley, los haces reflejados se encuentran en fase e interfieren constructivamente. Con ángulos de incidencia diferentes al ángulo de Bragg, los haces se encuentran desfasados y se cancelan mutuamente. En un cristal con miles de planos , la ley de Bragg impone condiciones estrictas a los planos en los cuales puede haber reflexión, ya que si la variación del ángulos es de solo unos grados, se pueden cancelar totalmente los haces reflejados.

Técnicas experimentales con rayos X

Experimentalmente la ley de Bragg puede ser utilizada en dos formas.

i) Usando rayos X de longitud de onda conocida y midiendo el ángulo de incidencia, θ , con lo que se puede determinar el espaciamiento d de varios planos en el cristal; esto se conoce como el análisis de estructura.

ii) Por otra parte se puede usar un cristal con espaciamiento de planos conocido, medir su ángulo θ , y así determinar la longitud de onda de la radiación usada, este es el método de la espectroscopía de rayos X.

Las partes que componen la técnica de difracción de rayos X son esencialmente: una fuente de rayos X (ya sea con radiación monocromática o de longitud de onda variable), la muestra (que se puede encontrar en forma de cristal, polvo o como una pieza sólida) y por último un detector de los rayos difractados (este puede ser una película fotográfica o un contador).

La difracción de rayos X utilizando el método de polvos se describe a continuación, por presentar los siguientes usos. Determinación del tamaño de cristales, estudio de transformación de fases, medición de coeficientes de expansión térmica, estudio de la formación de soluciones sólidas y determinación de la estructura cristalina entre otros. Siendo este último el que nos interesa en particular.

El principio de la difracción de rayos X por polvos se basa en la incidencia de un haz de rayos X de longitud de onda constante o monocromática sobre una muestra finamente dividida, formada por un conjunto de cristales en diferentes planos aleatoriamente distribuidos.

Algunos de estos planos se encontrarán orientados en la misma dirección que el ángulo de Bragg, provocando la difracción para estos cristales. Los rayos que se difractan se pueden detectar por medio de una película fotográfica que rodea a la muestra (método Debye-Scherrer) o a través de un detector móvil, como es el caso del contador Guinier conectado a un difractómetro (que no es más que un graficador de la señal enviada por el contador). En este caso se obtienen una serie de picos que forman un patrón característico que puede ser utilizado para identificar un material. Estos patrones de difracción o difractogramas contienen dos tipos de información importante: el espaciamiento entre picos, d , que sirve para realizar la búsqueda del material estudiado en archivos que contengan patrones de difracción como el "Powder Diffraction File" donde se encuentran más de 30 000 materiales clasificados [21]; el otro factor que interviene es la intensidad de los rayos X reflejados ya que en el análisis cualitativo nos permite conocer que compuestos cristalinos o que fases se encuentran presentes.

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La preparación de las muestras se hizo por vía de reacciones de estado sólido. Los reactivos usados fueron de Johnson Mattheys, de alta pureza, en todos los casos.

Para los compuestos $Sr_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ los reactivos utilizados fueron $SrTiO_3$ y Bi_2O_3 . Antes de pesar las cantidades adecuadas para la preparación de cada compuesto, los materiales fueron sometidos a un tratamiento térmico de aproximadamente 6 horas a $600^\circ C$ en hornos de atmósfera libre. Tanto en los tratamientos térmicos como en la síntesis propiamente dicha se usaron crisoles de alúmina. Luego se mezclaron las cantidades porcentuales, en peso, en morteros de ágata, moliendo cuidadosamente hasta homogeneizar las mezclas. Las pesadas se hicieron en una balanza electrónica con $\pm 0.05mg$ de precisión. Se colocaron los crisoles en hornos convencionales calentando a una rapidez de $200^\circ C/h$, hasta alcanzar $1050^\circ C$. Las muestras permanecieron a ésta temperatura durante 16hs, luego se enfriaron a una rapidez de $100^\circ C/h$. Enseguida se volvió a moler el producto y se repitió el proceso de calentado a $1050^\circ C$ durante 16hs. Este procedimiento se repitió tres veces, para asegurarse de que la reacción fuera completa. En el caso de los compuestos $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$, los reactivos usados fueron Oxalato de Sodio, Bi_2O_3 y TiO_2 , se siguió el mismo procedimiento que en el caso anterior.

Posteriormente las muestras fueron compactadas en forma de pastillas de aproximadamente 1-2 mm de espesor y 12 mm de diámetro. La compactación fue realizada a partir de polvo fino, a temperatura ambiente y aplicando una presión de 5 toneladas sobre cm^2 durante un tiempo de 15 minutos. Posteriormente las pastillas fueron sinterizadas.

El sinterizado (o sinterización) es un tratamiento a temperatura elevada que ocasiona que las partículas se unan entre sí y reduzcan gradualmente el espacio de poros entre ellas, en este caso se realizó durante un periodo aproximado de 50 horas a temperatura de $1050^\circ C$.

Para realizar las pruebas dieléctricas se colocaron electrodos de oro utilizando pasta y laminilla de oro (en forma de pequeñas tiras) a las caras opuestas de las pastillas.

El disolvente de la pasta de oro se evaporó en horno a 600 °C durante 3hs, quedando una capa homogénea delgada que sirvió, al mismo tiempo, para fijar las laminillas de oro, de aproximadamente dos centímetros de longitud. Enseguida, las muestras se colocaron en un horno vertical conectado a un controlador de temperaturas el cual permite fijar la temperatura deseada, construido siguiendo el diseño elaborado por Cabrera E. y colaboradores (1980). Para fijar las muestras dentro del horno se usó alambre de platino, a fin de evitar problemas de degradación a temperaturas elevadas. El arreglo experimental se describe en la Fig. 5. Muy cerca de la muestra (2-3mm) se colocó un termopar utilizado para medir la temperatura de la muestra con errores no mayores de ± 3 °C. La estabilidad térmica de la muestra fue asegurada manteniendo el horno a temperatura fija durante no menos de 60 min antes de cada medición. El intervalo de temperaturas investigado fue de 400 a 800 °C, en todos los casos. Las mediciones eléctricas se obtienen a través de un puente de impedancias, el cual es controlado por una microcomputadora, una lectora de discos, una impresora para obtener listados de los resultados experimentales y una graficadora. El intervalo de frecuencias usado fue de 5 Hz a 13 MHz. El voltaje aplicado, en todos los casos, fue de un volt.

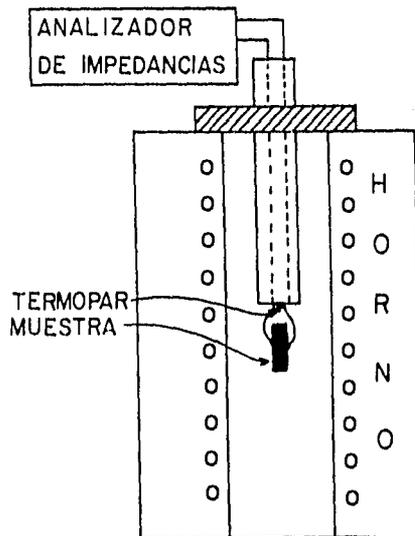


Fig. 5 Dispositivo experimental utilizado.

El laboratorio de mediciones de propiedades eléctricas y magnéticas del Instituto de Investigaciones en Materiales de la U.N.A.M. cuenta con el siguiente equipo de Hewlett Packard para realizar las mediciones:

1. Analizador de impedancias Hp 4192A con intervalo de frecuencias A.C. de 5 Hz hasta 13 MHz. El equipo mide simultáneamente impedancia, inductancia, capacitancia, ángulo de fase y factor de disipación , por lo que se tiene un estudio eléctrico completo de la muestra.
2. Micro computadora HP 85 la cual controla el puente de impedancias y permite el análisis de la respuesta eléctrica del material estudiado, mediante programas elaborados en BASIC expresamente para este fin.
3. Impresora de matriz de puntos para obtener listados de la información procesada, utilizando estos para obtener la componente real e imaginaria de la impedancia, la capacitancia, la inductancia y resistencia.
4. Graficadora que permite que la información obtenida pueda ser representada en forma gráfica y localizar los puntos importantes para el estudio.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

IV. A. IMPEDANCIA

La información experimental inicial obtenida se relaciona con el analisis de los datos en el plano de impedancias.

Las curvas de impedancias obtenidas experimentalmente se pueden ver en la Figs. 6 a, b, c y 7 a, b, c donde se aprecian una serie de curvas, en el plano de impedancias, escogidas a diferentes temperaturas. Se muestran todas las composiciones para los dos sistemas estudiados. La forma de las curvas es prácticamente igual en todo el intervalo de temperaturas investigado. Este hecho sugiere la idea de que, el circuito equivalente que se proponga para describir el comportamiento eléctrico de estos materiales debe tener las mismas características en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

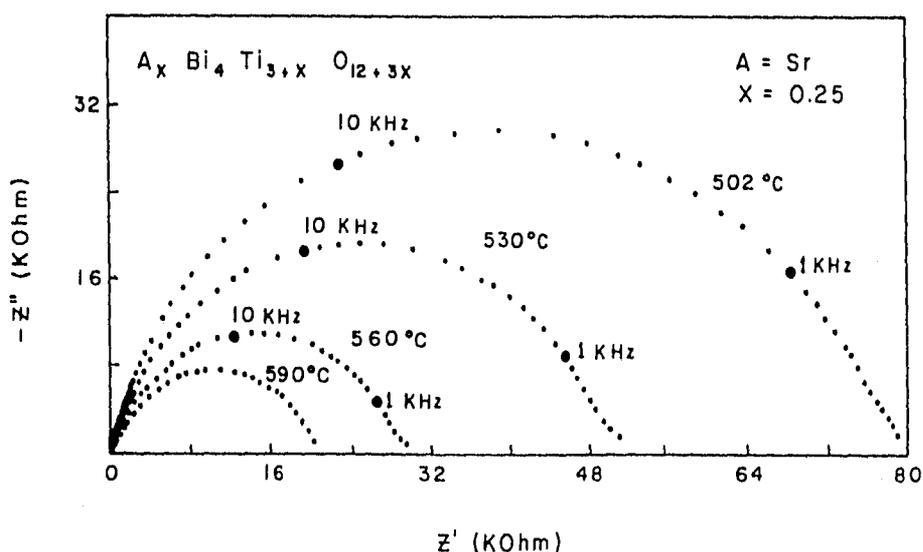


Fig. 6a Dispersión de frecuencias experimentales en el plano complejo Z'' vs Z' para el sistema $Sr_{0.25}Bi_4Ti_{3.25}O_{12.75}$.

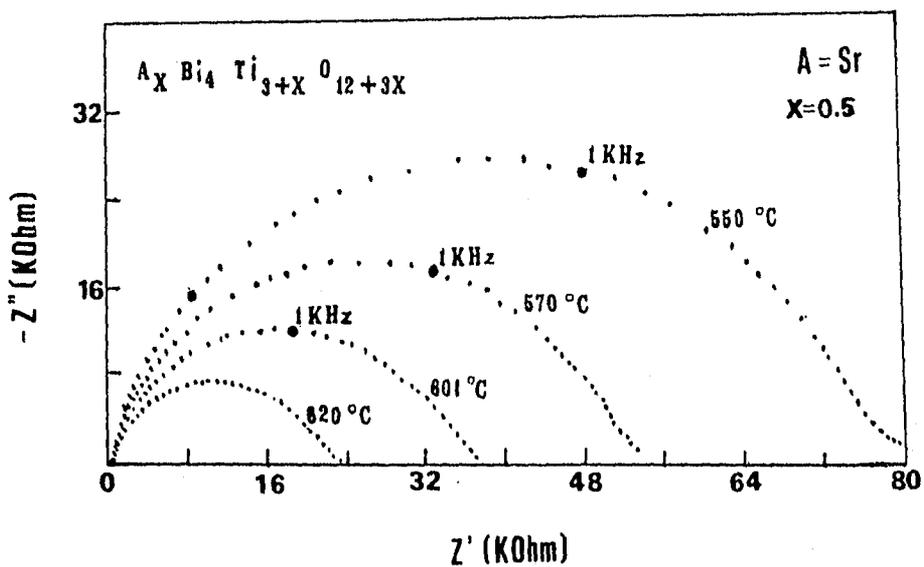


Fig. 6b Dispersión de frecuencias experimentales en el plano complejo Z'' vs Z' para el sistema $Sr_{0.5}Bi_4Ti_{3.5}O_{13.5}$.

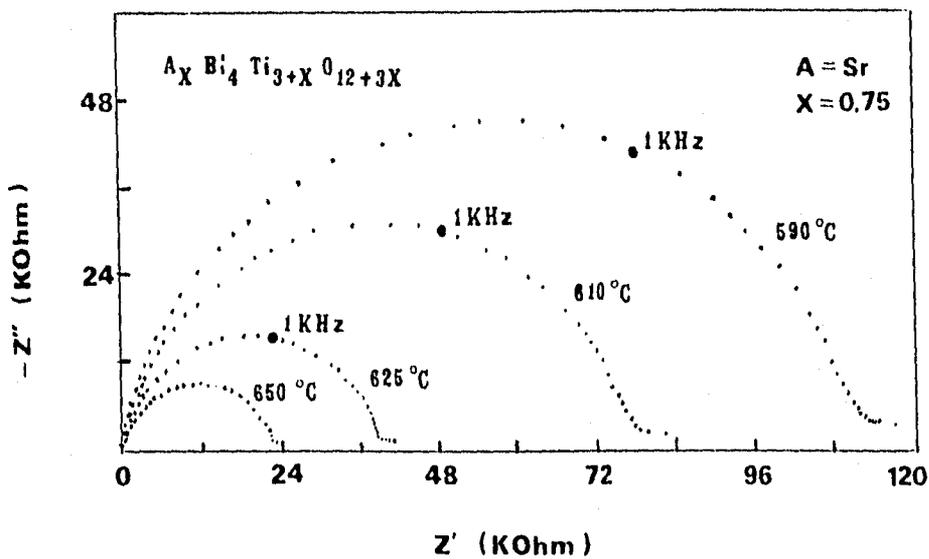


Fig. 6c Dispersión de frecuencias experimentales en el plano complejo Z'' vs Z' para el sistema $Sr_{0.75}Bi_4Ti_{3.75}O_{14.25}$.

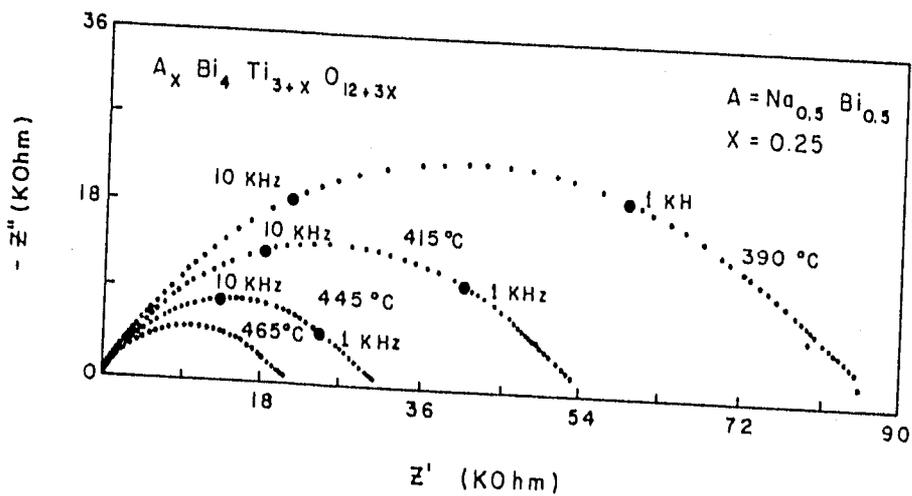


Fig. 7a Dispersión de frecuencias experimentales en el plano complejo Z'' vs Z' para el sistema $Na_{0.125}Bi_{4.125}Ti_{3.25}O_{12.75}$.

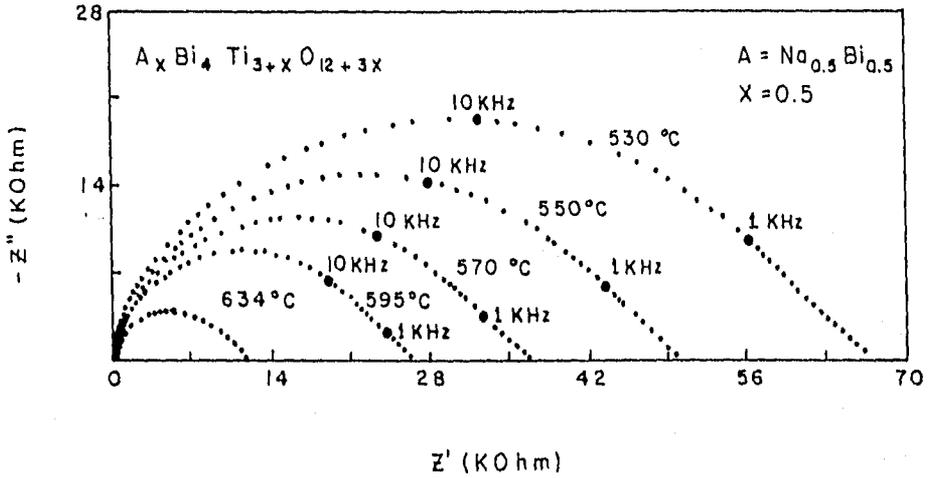


Fig. 7b Dispersión de frecuencias experimentales en el plano complejo Z'' vs Z' para el sistema $Na_{0.25}Bi_{4.25}Ti_{3.5}O_{13.5}$.

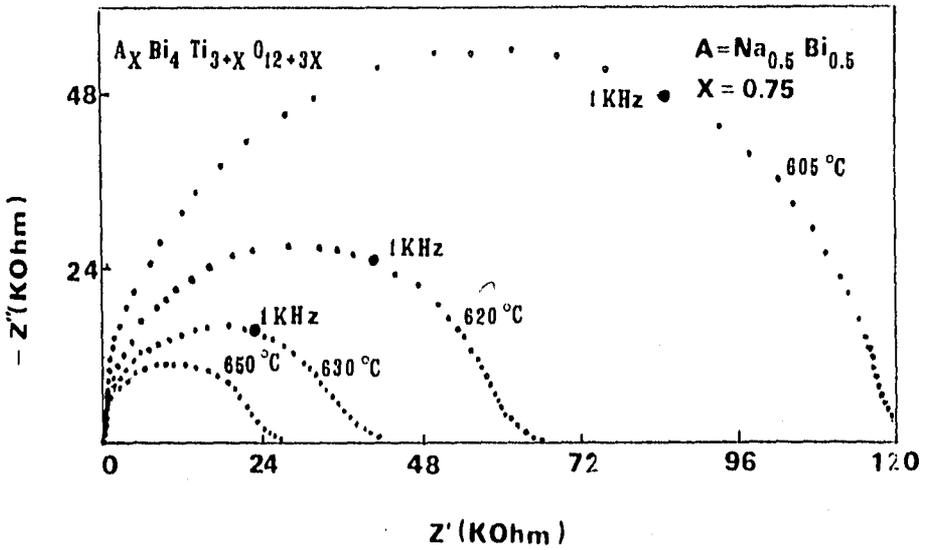


Fig. 7c Dispersión de frecuencias experimentales en el plano complejo Z'' vs Z' para el sistema $Na_{0.375}Bi_{4.375}Ti_{3.75}O_{14.25}$.

El circuito eléctrico que se propone es una combinación RC en paralelo, esta proposición obedece al hecho de que la curva experimental describe una trayectoria aproximadamente semicircular.

Un circuito RC en paralelo sujeto a un campo eléctrico alterno $V(\omega) = V_0 \text{sen}(\omega t)$ quedaría descrito por una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias. En la Fig. 8 se muestra esta curva y la ecuación que la genera, así como el circuito equivalente utilizado. Puesto que la curva de la Fig. 8 satisface la condición $\omega_{\text{max}}RC=1$, en el máximo de la curva, entonces es posible calcular valores de C , si se conoce ω_{max} y R , de tal forma que $C = 1 / \omega_{\text{max}}R$. En la Fig. 8 también se hace notar como puede calcularse R , simplemente encontrando el punto donde la curva de impedancias intercepta el eje real Z' , en la región de bajas frecuencias. Por otra parte $\omega_{\text{max}}=2\pi f_{\text{max}}$, donde f_{max} es la frecuencia en el máximo de la curva experimental.

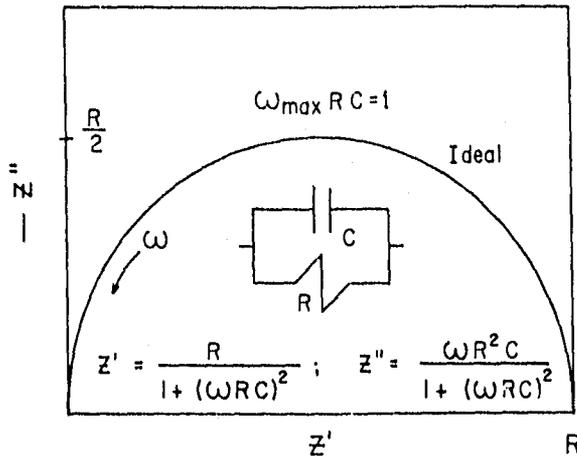


Fig. 8 Circuito equivalente utilizado en el análisis de los datos experimentales y ecuación que la genera.

Una forma sencilla de comprobar si el circuito equivalente seleccionado se ajusta a la curva experimental, es, generando la curva teórica en el plano de impedancias. Esto se hizo sistemáticamente con todas las muestras estudiadas, utilizando un pequeño programa diseñado para generar circuitos equivalentes formados por elementos RC conectados en diversas formas y mostrado en las Figs. No. 9.

Este mecanismo también proporciona una idea de la desviación de las curvas experimentales respecto al comportamiento ideal, el cual sería aquel en que el centro del semicírculo estuviera sobre el eje real Z' , justamente como en la Fig. 8.

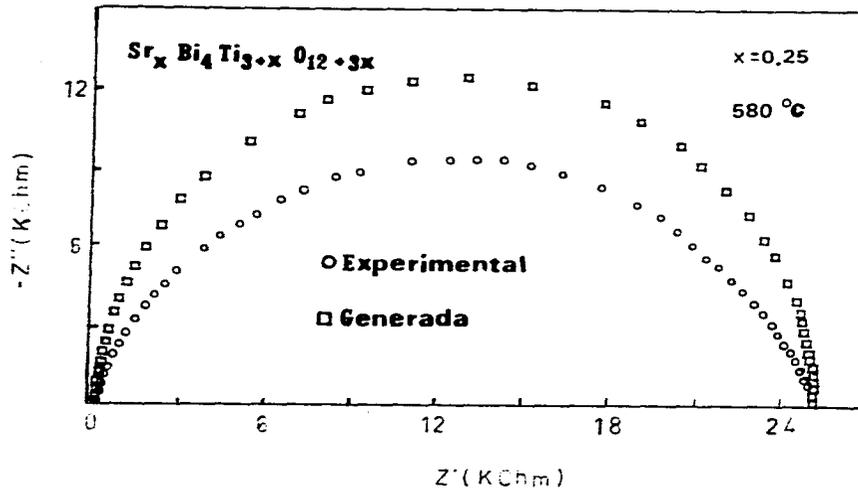


Fig. 9a En este diagrama se ha generado una curva teorica (□) para simular el comportamiento experimental (○) del compuesto $Sr_{0.25}Bi_4Ti_{3.25}O_{12.75}$, a temperatura fija (580 °C).

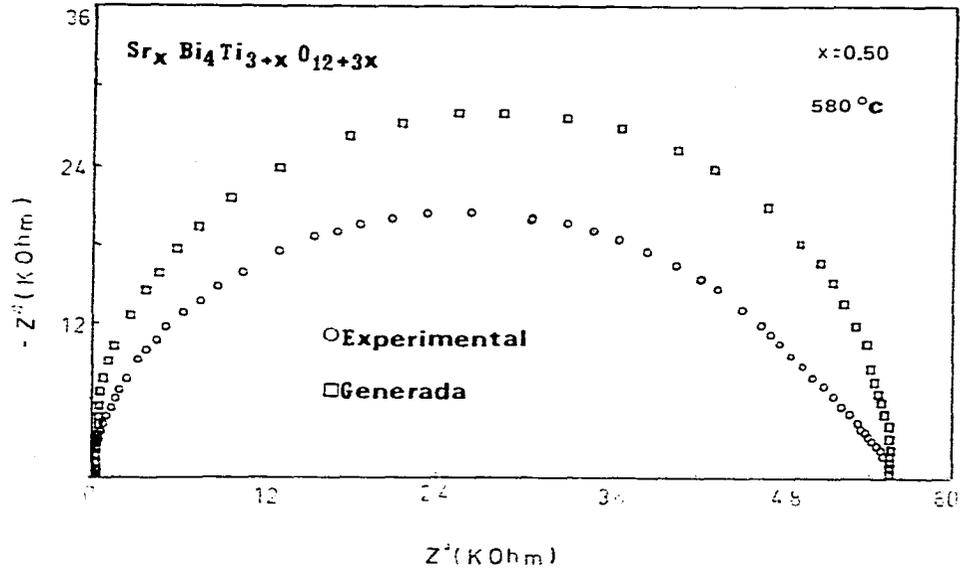


Fig. 9b En este diagrama se ha generado una curva teorica (□) para simular el comportamiento experimental (○) del compuesto $Sr_{0.5}Bi_4Ti_{3.5}O_{13.5}$, a temperatura fija ($580\text{ }^\circ\text{C}$).

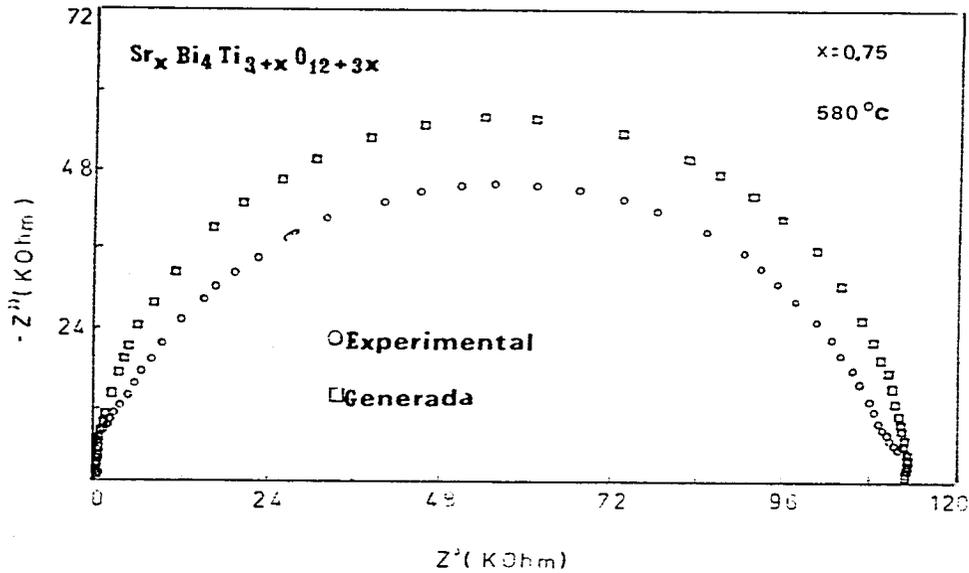


Fig. 9c En este diagrama se ha generado una curva teorica (□) para simular el comportamiento experimental (○) del compuesto $\text{Sr}_{0.75}\text{Bi}_4\text{Ti}_{3.75}\text{O}_{14.25}$, a temperatura fija (580°C).

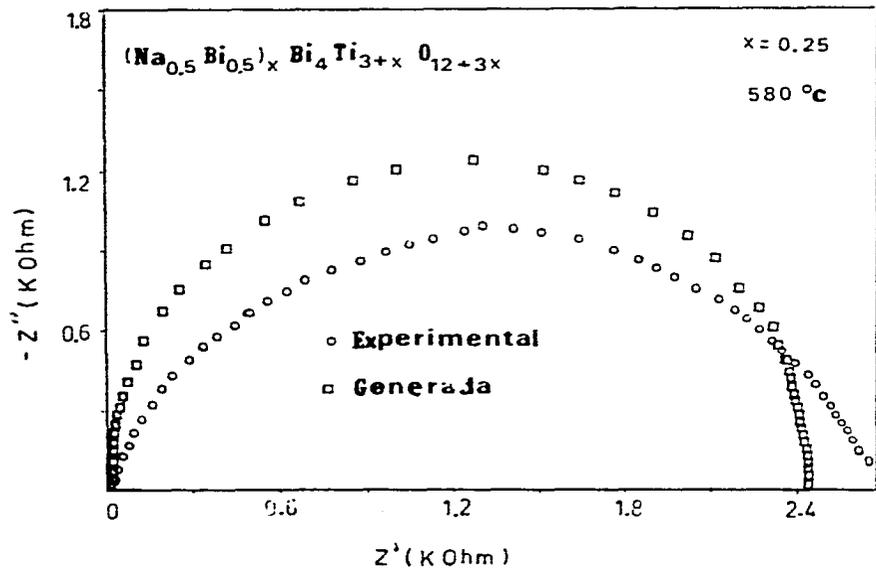


Fig. 9d En este diagrama se ha generado una curva teorica (□) para simular el comportamiento experimental (○) del compuesto $\text{Na}_{0.125}\text{Bi}_{4.125}\text{Ti}_{3.25}\text{O}_{12.75}$, a temperatura fija (580 °C).

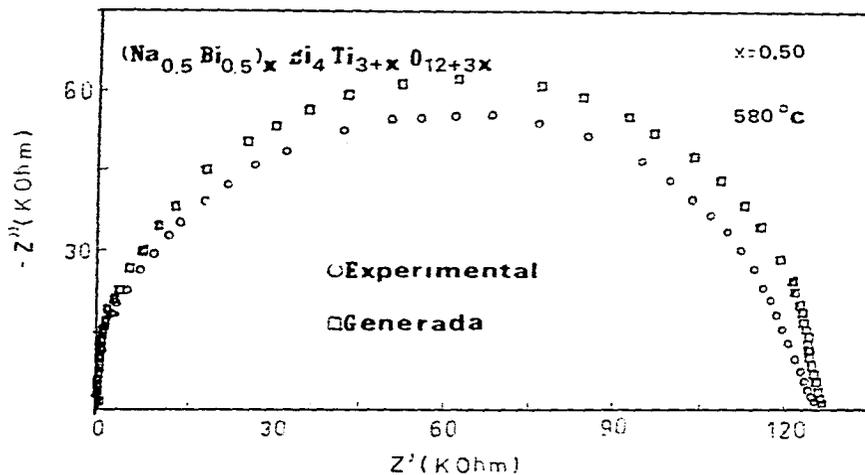


Fig. 9e En este diagrama se ha generado una curva teorica (□) para simular el comportamiento experimental (○) del compuesto $\text{Na}_{0.25}\text{Bi}_{4.25}\text{Ti}_{3.5}\text{O}_{13.5}$, a temperatura fija (580 °C).

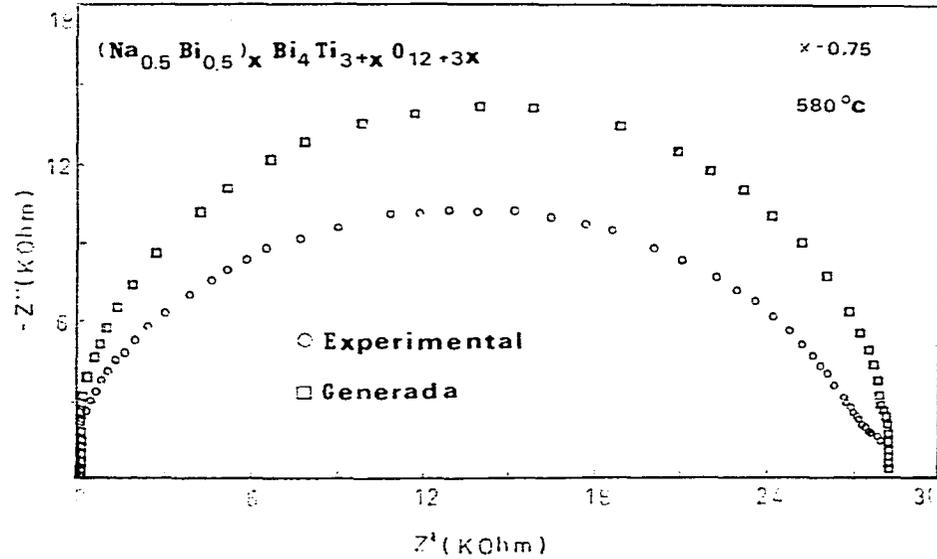


Fig. 9f En este diagrama se ha generado una curva teorica (□) para simular el comportamiento experimental (○) del compuesto $\text{Na}_{0.375}\text{Bi}_{4.375}\text{Ti}_{3.75}\text{O}_{14.25}$, a temperatura fija (580°C).

Siguiendo el mecanismo de cálculo descrito arriba se obtuvieron los valores de R y C de las curvas experimentales, para todas las temperaturas y todas las muestras. (Los valores se encuentran reportados en las tablas I a VI) . Un punto de discusión fue generado por los valores de C obtenidos a bajas temperaturas, los cuales son del orden de nF. Es un hecho, establecido en la literatura [22], que los valores de C son una característica de la región de la muestra a la que corresponda la curva de dispersión que se obtenga experimentalmente (Tabla VII). Valores de C del orden de pF indican que la respuesta experimental corresponde a los granos, o "bulto" como frecuentemente se dice, de la muestra. Si C es del orden nF la curva estará describiendo el comportamiento de las fronteras de grano, pero si C produce valores de μF entonces la dispersión corresponderá al comportamiento de la región de los electrodos.

Los valores calculados, en nuestro caso, no definen claramente la región de donde provienen, el valor de la capacitancia para las muestras es del orden de 0.10 nF a 1.4 nF. Ahora, si se observan cuidadosamente las curvas experimentales, en el plano de impedancias, se podrá notar una pequeña deformación en la región de altas frecuencias. Esto podría sugerir la presencia de otro semicírculo. Se hicieron esfuerzos para intentar resolver la curva en términos de dos arcos de círculo, pero los resultados fueron tan poco convincentes que se decidió adoptar el circuito RC que ya se ha descrito. En la Fig. 10 se puede seguir el procedimiento descrito en los renglones anteriores. Es decir, asumiendo que la curva experimental fue generada por dos mallas RC, en paralelo, conectadas en serie, deberían existir dos capacitancias C_1 y C_2 cuyos valores tendrían que ser diferentes por un factor del orden de 10^{-3} para pensar que podrían proceder de regiones físicamente diferentes de la muestra, a saber, granos y fronteras de grano. Los cálculos realizados produjeron valores del orden de nF, para C_1 y C_2 , muy semejantes, lo cual sugiere que la curva experimental no describe regiones físicamente diferentes. Aunque debido a la pobre resolución de los dos arcos de círculo y el valor tan elevado de la capacitancia, puede significar que las fronteras de grano realmente están influyendo en ese valor.

Evidentemente las curvas, generada (\square) y experimental (\circ), de las Figs. No. 9 no difieren considerablemente, lo cual indica que la selección del circuito equivalente es adecuado. De cualquier forma este ejercicio sirvió para reconocer que la constante dieléctrica de las muestras debe estar influenciada por el comportamiento eléctrico de las fronteras de grano. Esto significa, por supuesto, que las propiedades dieléctricas de los compuestos estudiados deben estar controladas en buena medida por el comportamiento de las fronteras de grano.

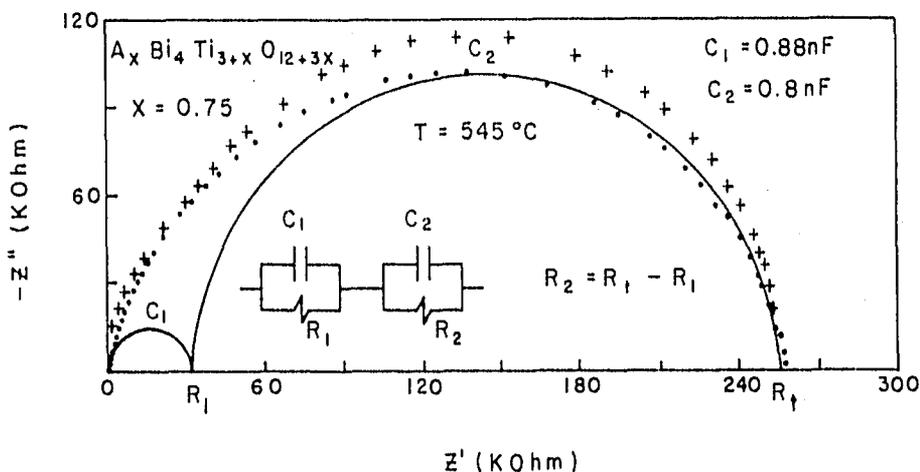


Fig. 10 Representación de una de las curvas experimentales, asumiendo que el circuito esta formado por dos mallas RC en paralelo.

IV. B. CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.

Los valores de R , calculados de las curvas de impedancias, se usaron para construir curvas de Arrhenius, $\log \sigma$ contra $1000/T$. A partir de R se tienen que $\sigma \propto R^{-1}$ para convertir la proporción en una igualdad se introduce una constante Φ el cual es un factor geométrico dado por el cociente entre el espesor de la muestra y el área cubierta de oro de una de las caras, por lo tanto, $\sigma = \Phi/R$. El resultado se muestra en la Fig. 11.

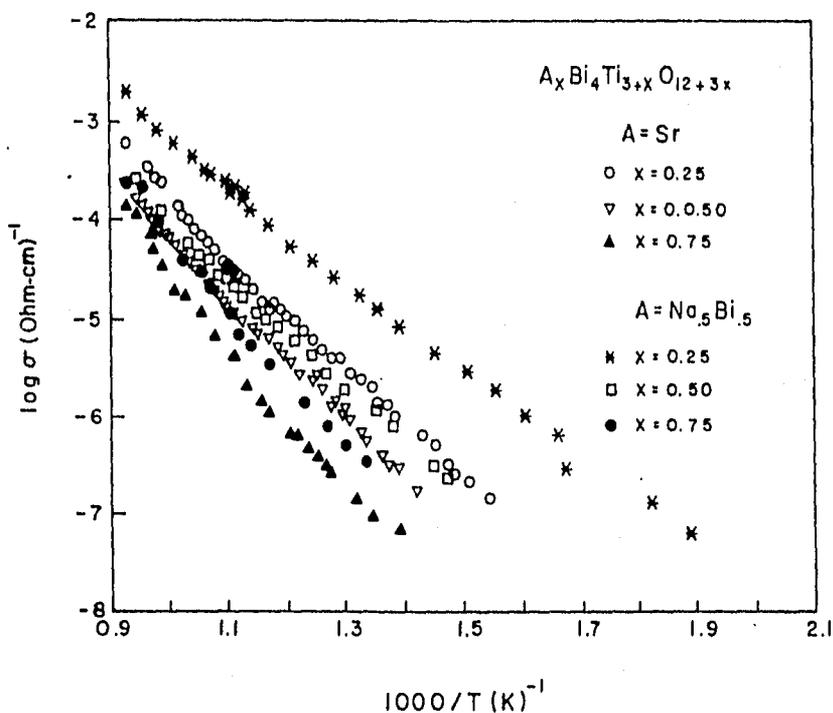


Fig. 11 Comportamiento de Arrhenius, para todas las temperaturas experimentales y todas las muestras estudiadas.

La primera observación es que estas gráficas satisfacen el comportamiento lineal de Arrhenius en dos intervalos de temperatura delimitados con bastante claridad. Además, por una parte, es claro que la conductividad de las muestras es mayor para los valores más pequeños de x , tanto en el caso de $A=\text{Sr}$ como para $A=\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$.

Es decir, para $x=0,25$ los dos compuestos presentan mayor conductividad en todo el intervalo de temperaturas investigado, comparada con la conductividad que presentan cuando $x=0.75$. Esta diferencia no es, sin embargo, muy marcada, a temperaturas del orden de 400°C difieren en aproximadamente un orden de magnitud en la escala logarítmica. Arriba de 700°C la diferencia es menos marcada. Por otra parte, los compuestos con $A=\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ presentan una conductividad relativamente mayor que en el caso de $A=\text{Sr}$. Evidentemente la conductividad de los compuestos estudiados cae en el intervalo 10^{-8} — $10^{-3}(\Omega\text{-cm})^{-1}$, consecuentemente los compuestos estudiados pueden clasificarse como semiconductores pobres.

De las gráficas de Arrhenius se obtuvieron las correspondientes energías de activación para conducción. En la Tabla VIII se muestran los valores de la Energía de activación para conducción, encontrados en los dos intervalos de temperatura considerados. Los valores de E_1 corresponden al intervalo $200\text{-}500^{\circ}\text{C}$ y los de E_2 al intervalo $500\text{-}800^{\circ}\text{C}$.

IV.C. CONSTANTE DIELECTRICA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA, Y COMPORTAMIENTO CURIE-WEISS

Previamente se ha mencionado la utilidad de la constante dieléctrica, ϵ' , para investigar propiedades ferroeléctricas en los materiales. En esta sección se discutirá el comportamiento de este parámetro en función de la temperatura.

Se eligieron dos caminos para este propósito; a) utilizando ϵ' , calculado a partir de la curva de impedancias, usando $\epsilon' = \Phi C / \epsilon_0$, donde C se obtiene del máximo de la curva Z'' vs Z' , y $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$ F/cm. En este caso el parámetro ϵ' es independiente de la frecuencia, por otro lado se usaron valores de la capacitancia, dependiente de la frecuencia, $C(\omega)$, para obtener valores de la constante dieléctrica, en forma semejante al caso anterior, esto es $\epsilon'(\omega) = \Phi C(\omega) / \epsilon_0$.

Se tomó la decisión de analizar tanto ϵ' como $\epsilon'(\omega)$ debido a que existen casos en que el comportamiento de estas variables, en función de la temperatura, no coincide. Es decir, en el caso de materiales ferroeléctricos, por ejemplo, los dos tratamientos pueden producir valores diferentes de T_C . En el caso del LiTaO se ha demostrado (Huanosta y West, 1987) que al graficar $\epsilon'(\omega)$ vs T resulta que el valor de T_C es función de la frecuencia.

IV. C.1. ϵ' independiente de la frecuencia

Para los compuestos con A=Sr los valores de ϵ' calculados se graficaron en función de la temperatura, como se ve en la Fig. 12.

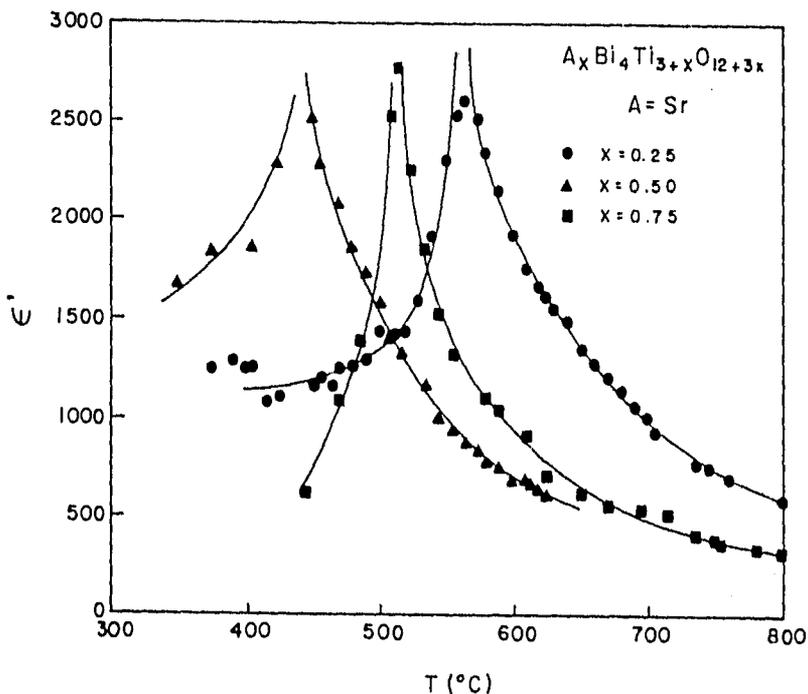


Fig. 12 Dependencia de la constante dieléctrica para $Sr_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$. De estas gráficas se calculo la temperatura de transición ferroeléctrica T_c .

Aunque a temperaturas menores de 500 °C los valores de la constante dieléctrica son relativamente grandes esto puede atribuirse a la polarización por la influencia de las fronteras de grano en el proceso global de movimiento de los portadores de carga. Alrededor de los 600 °C las curvas ϵ' vs T muestran un pico, bastante bien definido. El incremento en el valor de ϵ' fue identificado con el comportamiento ferroeléctrico, clásico, debajo de la temperatura de Curie del material.

En estas curvas, el pico determina el valor de T_C para cada caso. A temperaturas mayores que T_C el valor de ϵ' decrece asintóticamente al eje de temperaturas. Esto sugiere un comportamiento de Curie-Weiss.

Esto significa que ϵ' debe satisfacer la relación $\epsilon' \propto 1/(T-T_0)$. Para investigar este comportamiento se graficó $(\epsilon')^{-1}$ en función de T , para temperaturas arriba de T_C . Fig 13. En todos los casos la relación obtenida fue prácticamente lineal. De estas gráficas se calculó el valor de T_0 , como el valor de la intersección entre la extrapolación de la recta y el eje horizontal.

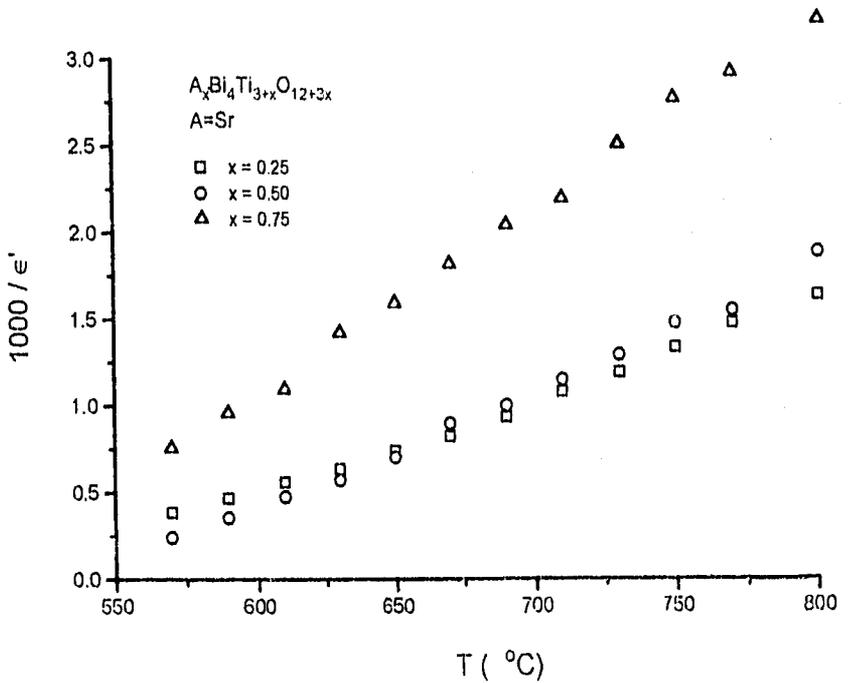


Fig. 13 Grafica del inverso de la constante dieléctrica con respecto a la temperatura, para temperaturas superiores a T_C .

Enseguida se graficó ϵ' vs $1000/(T-T_0)$ y el resultado se muestra en la Fig. 14. Evidentemente se satisface la relación de Curie-Weiss, lo cual corrobora el carácter ferroeléctrico del sistema con $A = \text{Sr}$.

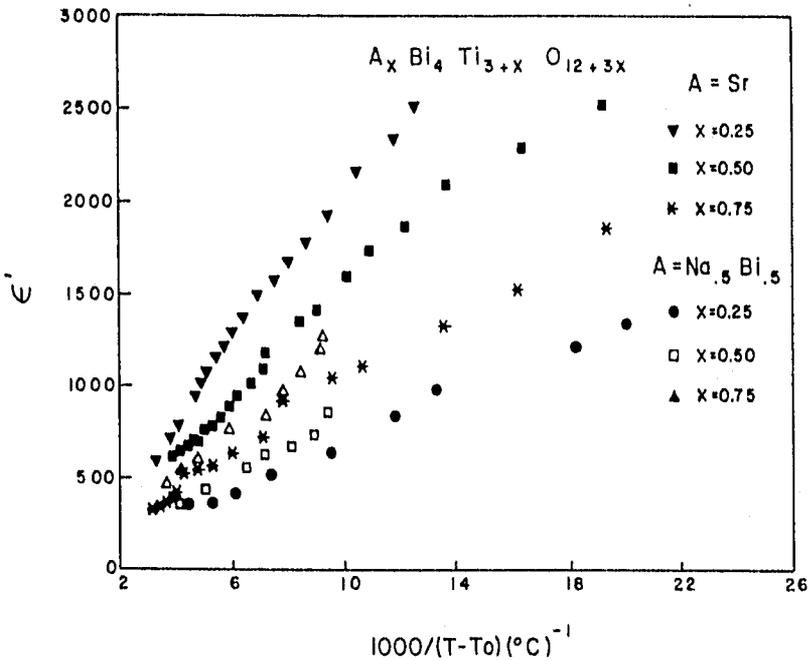


Fig. 14 Comportamiento de Curie-Weiss para los compuestos $\text{Sr}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ y $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$.

Para el caso del sistema con $A=\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ se siguió el mismo procedimiento y los resultados se muestran en la Figs.14 y 15. En la Tabla VIII se muestran los valores de T_C y T_O para todos los compuestos estudiados.

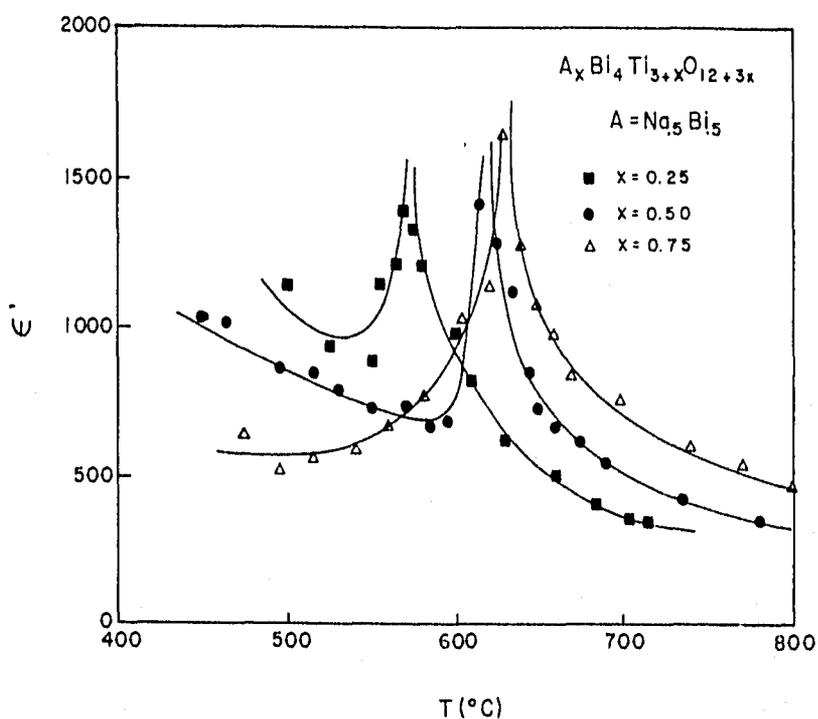


Fig. 15 Gráfica de la constante dieléctrica en función de la temperatura para el compuesto $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$. Los máximos corresponden a la temperatura de Curie, T_C .

IV. C.2. ϵ' dependiente de la frecuencia

Como se ha comentado en la sección experimental, el trabajo de caracterización a través de espectroscopía de impedancias se lleva a cabo en un intervalo amplio de frecuencias (5 Hz - 13 MHz). Por lo cual para calcular los valores de la constante dieléctrica en función de la frecuencia, se eligieron arbitrariamente tres frecuencias fijas 10, 100 y 1000 KHz. Así, se calcularon los valores de la capacitancia $C(10\text{KHz})$, $C(100\text{KHz})$ y $C(1000\text{KHz})$, para todas las temperaturas experimentales, obteniendo los correspondientes valores de $\epsilon'(\omega)$. Con estos valores se construyeron gráficas como las de las Figs 16 a y b.

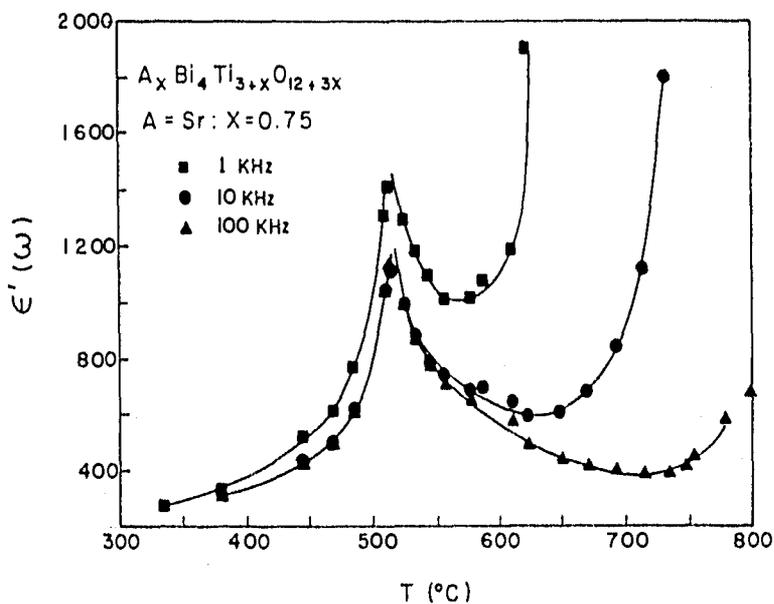


Fig. 16a Dependencia funcional de la constante dieléctrica respecto a la frecuencia y la temperatura. Las curvas corresponden al compuesto $\text{Sr}_{0.75}\text{Bi}_4\text{Ti}_{3.75}\text{O}_{14.25}$ a diferentes frecuencias.

Las gráficas de $\epsilon'(\omega)$ contra T mostraron picos a temperaturas prácticamente iguales a las encontradas con ϵ' independiente de la frecuencia. Del máximo alcanzado en T_c las curvas tienden a un mínimo, que se alcanza rápidamente a bajas frecuencias. Enseguida los puntos experimentales tienden a valores de $\epsilon'(\omega)$ mayores que aquellos obtenidos en la vecindad de T_c . Este comportamiento, a temperaturas elevadas, es conocido en otros materiales ferroeléctricos y es la razón por la cual el comportamiento de Curie-Weiss no se cumple en este caso [23]. En realidad una gran cantidad de materiales cerámicos, no necesariamente ferroeléctricos, tiene la característica de que sus valores de $\epsilon'(\omega)$, a temperaturas elevadas, son valores grandes [24].

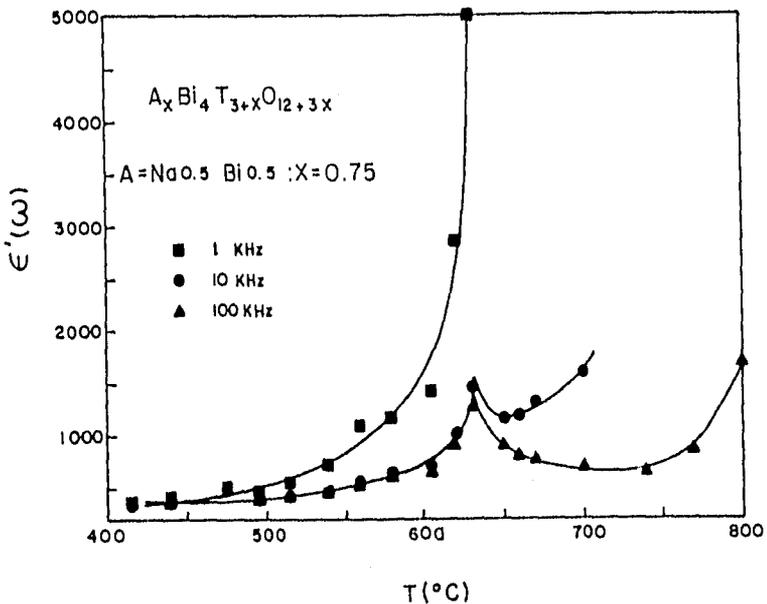


Fig. 16b Comportamiento experimental de la constante dieléctrica en función de la frecuencia y la temperatura. Aquí se muestran las curvas para $\text{Na}_{0.375}\text{Bi}_{4.375}\text{T}_{3.75}\text{O}_{14.25}$ a diferentes frecuencias.

IV. D. SUCEPTIBILIDAD ELECTRICA

El comportamiento de la permitividad, ϵ , describe las propiedades macroscópicas del material dieléctrico, aunque éste no es el único parámetro que puede usarse para tal efecto. La susceptibilidad eléctrica $\chi = \chi' - j\chi''$ también puede ser usada. En realidad los parámetros ϵ y χ sólo difieren en su componente real, es decir $\chi' = \epsilon' - 1$ y $\chi'' = \epsilon''$. Como se sabe, el comportamiento de un material dieléctrico, inmerso en un campo eléctrico, está descrito por el vector de polarización, el cual relaciona la intensidad del campo eléctrico a la susceptibilidad eléctrica, mas bien que a la permitividad. Esta es la razón por la que frecuentemente se refiere a la susceptibilidad en lugar de la permitividad.

Las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad fueron obtenidas para todas las muestras y todas las temperaturas experimentales. En todos los casos se encontró que, tanto χ' como χ'' siguen una dependencia potencial respecto a la frecuencia. Es decir, $\langle \chi'(f), \chi''(f) \rangle \propto f^r$. Este comportamiento ha sido descrito por Jonscher (1981). Este y otros autores, como Dissado y Hill (1979), han desarrollado una interesante aproximación, para interpretar la naturaleza física del fenómeno dieléctrico, en términos de un modelo de interacción de muchos cuerpos.

El parámetro principal en este esquema es precisamente el exponente r . En este trabajo no tenemos intención de hacer el análisis completo de esta teoría. Aunque si mostraremos el comportamiento de $\chi'(f)$ en un intervalo de temperaturas, para uno de los compuestos cercano a T_C . En la fig. 17 se ha graficado $\log \chi'$ vs $\log f$.

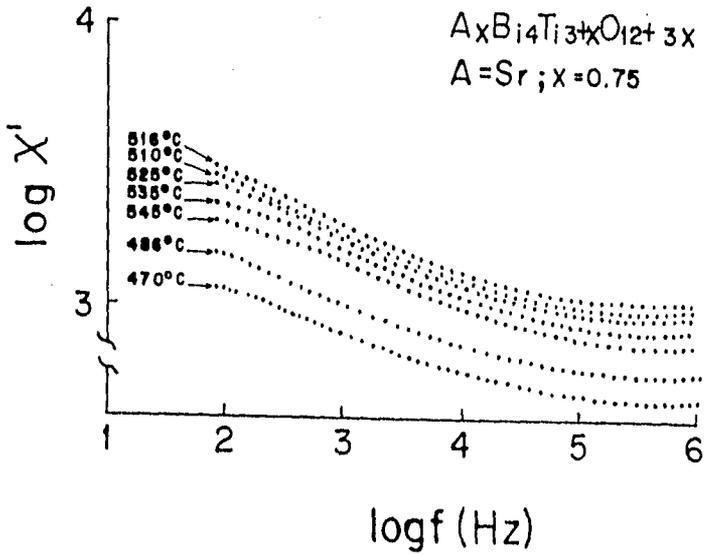


Fig. 17 Comportamiento de la parte real de la susceptibilidad en función de la frecuencia para el compuesto $Sr_{0.75}Bi_4Ti_{3.75}O_{14.25}$. Las temperaturas fueron elegidas alrededor de T_C .

Es posible distinguir dos regiones de comportamiento lineal en estas gráficas. A bajas frecuencias el valor de r es del orden de 0.16-0.2, en la región de altas frecuencias el valor es considerablemente mayor.

En esta figura se aprecia el comportamiento $\chi'(f) \propto f^r$, pero el comportamiento de las curvas experimentales sugiere que el vector de polarización asociado al carácter ferroeléctrico del material alcanza un valor máximo, a la temperatura T_C . Enseguida la polarización se ve disminuida porque el material ha dejado de ser ferroeléctrico. Esto, por supuesto, constituye un camino alternativo para estudiar transiciones ferroeléctricas y comportamiento dieléctrico.

IV. E. CONDUCTIVIDAD DEPENDIENTE DE LA FRECUENCIA, $\sigma'(\omega)$.

Un hecho interesante que debe señalarse es que el mecanismo de transporte principal, utilizado por los materiales estudiados, es un mecanismo de saltos térmicamente activado. Esta afirmación se fundamenta en el comportamiento experimental exhibido por la conductividad dependiente de la frecuencia, $\sigma'(\omega)$, (Dyre, 1988), Fig. 18.

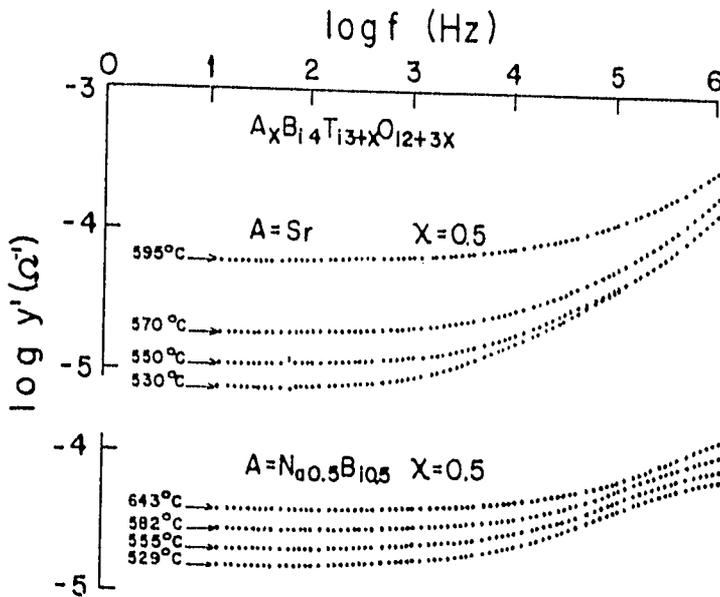


Fig. 18 Dependencia de la conductividad como función de la frecuencia. En la región bajas frecuencias el comportamiento describe el componente dc de la conductividad. A frecuencias del orden de 10^3 Hz comienza a manifestarse el componente ac.

En esta figura se ha graficado el logaritmo de la componente real de la admitancia ($Y=y'+jy''$) en función del logaritmo de la frecuencia, debido a que $\sigma'(\omega)$ es proporcional a $y'(\omega)$. A bajas frecuencias $y'(\omega)$ representa en realidad la componente dc de la conductividad total, en tanto que a frecuencias elevadas $y'(\omega)$ está asociada con la conductividad ac del sistema.

IV. F. TIEMPO DE RELAJACION, τ

El proceso de relajación en materiales dieléctricos puede analizarse en términos de la energía que se requeriría para que un conjunto de dipolos sufriera un cambio de orientación salvando una barrera de potencial. Se ha mencionado, en esta última sección, que el mecanismo de conducción está gobernado por un proceso de difusión. Agregaremos que éste puede describirse en términos de un tiempo de relajación, τ , el cual representaría el tiempo que tarda un portador de carga, o un defecto, en difundirse una cierta distancia promedio, la cual podría ser simplemente la separación entre defectos en una red cristalina. En este ejemplo se calcularon todos los valores de tiempo de relajación para cada una de las muestras estudiadas. Con este parámetro se construyó la gráfica de la Fig. 19. Los puntos experimentales exhiben un comportamiento de Arrhenius aceptable en todo el intervalo de temperaturas. Sin embargo en la vecindad de T_C ocurre una desviación del comportamiento lineal, acompañado de un pequeño incremento en los valores τ , reflejando la transición ferroeléctrica ya descrita. Se sigue que, antes y después de esa temperatura, el fenómeno dieléctrico es térmicamente activado, de acuerdo a una ecuación del tipo $\tau = \tau_0 \exp(-\Delta E/KT)$.

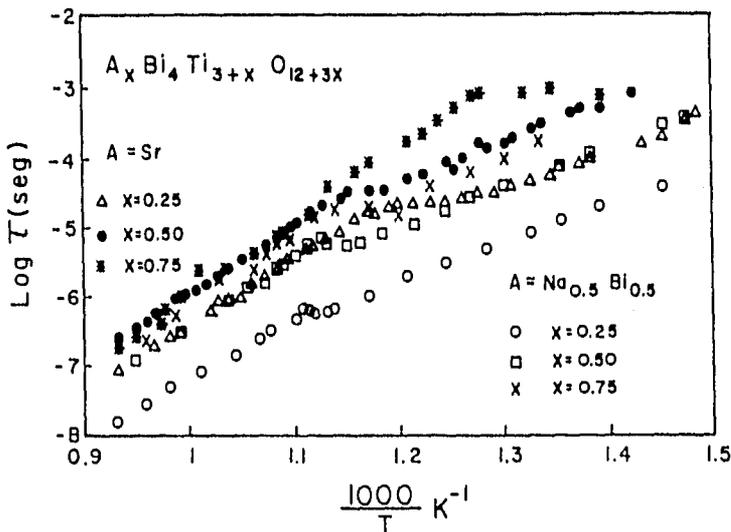


Fig. 19 Comportamiento del tiempo de relajación en función de la temperatura.

V. CONCLUSIONES

La investigación realizada en los compuestos $A_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ con $A=\text{Sr}, \text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$, comenzó con la observación de que las curvas de dispersión, en el plano Z'' vs Z' , las cuales describen cuasi-semicírculos.

Así, la forma de las curvas de impedancias sugirió el uso de un circuito RC en paralelo, el cual fue utilizado para el cálculo de los parámetros R y C. Con frecuencia estas curvas también pueden utilizarse para detectar migración de portadores de carga de tipo iónico en los sistemas cerámicos. En este caso no hay evidencia de movimiento de iones en las redes cristalinas, en caso de que algún ión se esté moviendo la contribución a la conductividad total puede considerarse despreciable. Por lo que, el proceso de conducción debe estar controlado principalmente por electrones.

Se mencionó el hecho de que las curvas de Arrhenius sufren un cambio de pendiente en el intervalo de temperaturas investigado. Este cambio de pendiente coincide aceptablemente con la temperatura de Curie, en todos los casos. Arriba de esta temperatura la conductividad aumenta más rápidamente en función de T. Esto se puede relacionar con el cambio de fase ferro-paraeléctrica que ocurre a esta temperatura y que, aparentemente, favorece la aparición de una región de conductividad intrínseca en la cual puede estar participando un mayor número de portadores electrónicos promovidos por la energía térmica creciente.

VI. OBRAS CITADAS

- 1 J.E. Bauerle, J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969) 2657
- 2 J. Ross Macdonald, J. of Chem. Phys., 61 (1974) 3977
- 3 West, A. R., "Solid state chemistry and its applications", John Wiley and sons (1985).
- 4 Sachse, H., "Ferroelektrika", Springer Berlin (1965)
- 5 Matthias, B. T., "The search for new materials", Mater Sci. (1981).
- 6 Pepinsky, R., Phys. Rev, 100, 745 (1960).
- 7 Aurivillius, B., Ark. Kemi (1949)1, 463.
- 8 Von Hiffel, A., "Dielectric Materials and applications", John Wiley and sons (1977).
- 9 Idem.
- 10 Askeland, D., "La Ciencia e Ingeniería de los materiales", Grupo Editorial Iberoamericana (1987).
- 11 Idem.
- 12 Dissado, L. A. and R. M. Hill, Nature (1979) 279, 685
- 13 B. T. Matthias,
14. Hsiu-Fung Cheng, J. Appl. Phys. (1984) 56 , 2657.
15. Macdonald, Rose J. (ed.), Impedance spectroscopy, John Wiley and sons (1987).
- 16 Huanosta, A., Rev. Mex. Fís, (1988) 34, 279
- 17 Macdonald, Rose J. (ed.), Impedance spectroscopy, John Wiley and sons (1987).

18 Hodge, I. M., M. D. Imgram and A. R. West, *J. Electroanal. Chem.*, (1976) 74, 125.

19 West, Anthony R. *Solid State Chemistry and its applications*, John Wiley and sons, E.U.A. (1984)

20 Idem

21 Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, U.S.A. (1988)

22 Irvine, J.T., Sinclair, D.C., y West; A. R., *Adv. Mat.*, 2 No.3 (1990), 132

23 Jonscher, A. K., *J. Mater. Sci.* (1981) 16,2037.

24 Jonscher, A. K., *Dielectric Relaxation in solids* Chelsea Dielectrics, London (1983).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFIA

- Aurivillius, B., Ark. Kemi (1949)1, 463.
- Bauerle, J. E., J. Phys. Chem. Solids (1969) 30, 2657.
- Bruce, P. G. and A. R. West, J. Electrochemical Soc.: Solid State Science and technology (1983) 130, 662.
- Cabrera, E., R. Espejel y R. Toca., Rev. Mex. de Fís (1980)26, 413
- Dissado, L. A. and R. M. Hill, Nature (1979) 279, 685
- Dyre, Jeppe C., J. Appl. Phys., (1988) 65, 2456.
- Flores-Ramirez, R., A. Huanosta, E. Amano, R. Valenzuela and A.R. West, Ferroelectrics (1989) 99,195.
- Hsiu-Fung Cheng, J. Appl. Phys. (1984) 56 , 2657.
- Huanosta, A. and A. R. West, J. Appl. Phys. (1987) 61, 5386.
- Huanosta, A., María A. Castellanos R., Margarita Chávez M. y A.R. West, Rev. Mex. de Física, (1990) 36, 258.
- Huanosta, A., Rev. Mex. Fís, (1988) 34, 279.
- Irvine, John T. S., Dereck C. Sinclair and Anthony R. West, Adv. Mater., (1990) 2, 132.
- Hodge, I. M., M. D. Imgram and A. R. West, J. Electroanal. Chem., (1976) 74, 125.
- Jonscher, A. K., J. Mater. Sci. (1981) 16,2037.
- Jonscher, A. K., Dielectric Relaxation in solids Chelsea Dielectrics, London (1983).

Mercurio, J.P., Souirti, A. Manier, M. and Frit, B. , Mat. Res. Bull. (1992) 27, 123.

Rae, A. D., Thompson, J. G., Withers, R. L. & Wills, A. C. (1990) Act. Crystallografy, B46, 474.

Macdonald, Rose J. (ed.), Impedance spectroscopy, John Wiley and sons (1987).

Subbarao, E. C. (1962) J. Phys. Chem. Solids, 23, 665

West, Anthony R. Solid State Chemistry and its applications, John Wiley and sons, E.U.A. (1984)

PIE DE LAS FIGURAS

Fig. 1 Efecto del campo eléctrico sobre la polarización. Histéresis.

Fig. 2 a, b, c Ilustración esquemática del modelo de capas

Fig. 3a Representación esquemática de un circuito equivalente representativo de la respuesta eléctrica de un material policristalino, sinterizado en forma de pastilla, con electrodos metálicos en sus caras planas.

Fig. 4 Deducción de la ley de Bragg para rayos X.

Fig. 5 Dispositivo experimental utilizado.

Figs. 6 Dispersión de frecuencias experimentales en el plano complejo Z'' vs Z' para el sistema $Sr_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$.

Figs. 7 Dispersión de frecuencias experimentales en el plano complejo Z'' vs Z' para el sistema $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$.

Fig. 8 Circuito equivalente utilizado en el análisis de los datos experimentales y ecuación que la genera.

Figs. 9 En este diagrama se ha generado una curva teorica (\square) para simular el comportamiento experimental (O) de cada uno de los compuestos estudiados, a temperatura fija (580 °C). Se muestra también el circuito equivalente.

Fig. 10 Representación de una de las curvas experimentales, asumiendo que el circuito esta formado por dos mallas RC en paralelo.

Fig. 11 Comportamiento de Arrhenius, para todas las temperaturas experimentales y todas las muestras estudiadas.

Fig. 12 Dependencia de la constante dieléctrica para $Sr_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$. De estas gráficas se calculo la temperatura de transición ferroeléctrica T_C .

Fig. 13 Gráfica del inverso de la constante dieléctrica con respecto a la temperatura, para temperaturas superiores a T_c .

Fig. 14 Comportamiento de Curie-Weiss para los compuestos $Sr_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ y $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$.

Fig. 15 Gráfica de la constante dieléctrica en función de la temperatura para el compuesto $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$. Los máximos corresponden a la temperatura de Curie, T_c .

Fig. 16a Dependencia funcional de la constante dieléctrica respecto a la frecuencia y la temperatura. Las curvas corresponden al compuesto $Sr_{0.75}Bi_4Ti_{3.75}O_{14.25}$ a diferentes frecuencias.

Fig. 16b Comportamiento experimental de la constante dieléctrica en función de la frecuencia y la temperatura. Aquí se muestran las curvas para $Na_{0.375}Bi_{4.375}Ti_{3.75}O_{14.25}$ a diferentes frecuencias.

Fig. 17 Comportamiento de la parte real de la susceptibilidad en función de la frecuencia para el compuesto $Sr_{0.75}Bi_4Ti_{3.75}O_{14.25}$. Las temperaturas fueron elegidas alrededor de T_c .

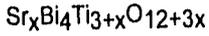
Fig. 18 Dependencia de la conductividad como función de la frecuencia. En la región bajas frecuencias el comportamiento describe el componente dc de la conductividad. A frecuencias del orden de 10^3 Hz comienza a manifestarse el componente ac.

Fig. 19 Comportamiento del tiempo de relajación en función de la temperatura.

SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

R	Resistencia
C	Capacitancia
z	Impedancia
Z _m	Impedancia total
ω	Frecuencia angular
f	Frecuencia de la señal
Z''	Parte Imaginaria de la impedancia
Z'	Parte real de la impedancia
Y	Admitancia
ϵ	Permitividad
M	Modulo complejo
C ₀	Capacitancia en el vacio
λ	Longitud de onda
T _c	Temperatura de Curie
V(ω)	Campo eléctrico alterno
σ	Conductividad
Φ	Factor geometrico
ϵ'	Constante dielectrica
T	Temperatura
χ	Susceptibilidad eléctrica
V	Voltaje
I	Intensidad de corriente
ρ	Resistividad
A	Area transversal
μ	Movilidad de los iones
D	Coefficente de difusión
k	Constante de Boltzman
q	Carga de los iones
n	Valencia del ión
P	Polarización
E	Intensidad del campo eléctrico
d	Espaciamiento entre planos
θ	Angulo de Bragg
l	Distancia entre placas

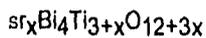
TABLE I



$x = 0.25$

T ($^{\circ}\text{C}$)	R ($\text{k}\Omega$)	f (kHz)	C (nF)
377	2267	0.2	0.35
391	1520	0.29	0.36
399	1296	0.35	0.35
404	1000	0.45	0.35
414	640.0	0.82	0.30
423	510.0	1.00	0.31
449	316.0	1.54	0.33
455	238.0	1.98	0.34
463	192.0	2.41	0.34
465	226.7	2.15	0.33
471	155.7	2.90	0.35
481	129.0	3.50	0.35
489	113.6	3.86	0.36
502	78.9	5.00	0.40
510	80.0	5.00	0.40
518	65.8	6.00	0.40
530	50.8	7.00	0.45
538	42.3	7.00	0.54
551	33.4	7.40	0.64
560	29.4	7.63	0.71
565	26.0	8.40	0.73
574	22.2	10.2	0.70
579	25.0	9.74	0.65
590	21.0	12.6	0.60
601	15.7	18.9	0.54
610	12.8	25.1	0.50
619	10.9	31.3	0.47
628	9.13	40.0	0.44
625	9.90	35.6	0.45
640	8.00	47.8	0.42
650	6.30	66.5	0.38
660	5.28	84.0	0.36
669	4.43	106.6	0.34
678	3.83	180.0	0.32
690	3.06	174.8	0.30
697	2.82	200.0	0.28
707	2.22	275.0	0.26
737	1.30	567.8	0.22
747	1.17	648.4	0.21
760	0.93	878.5	0.19
800	0.52	1881	0.16

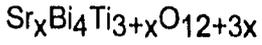
TABLA II



$x = 0.50$

T (°C)	R (kOHM)	f (kHz)	C (nF)
432	1700	0.20	0.48
443	995	0.33	0.48
453	933	0.33	0.52
462	752	0.37	0.57
473	527	0.52	0.58
482	433	0.63	0.58
492	314	0.85	0.60
497	240	1.02	0.65
503	200	1.20	0.66
508	226	1.03	0.68
512	164	1.50	0.65
518	152	1.70	0.62
526	105	2.40	0.63
529	124	1.90	0.68
532	126	2.00	0.63
544	109	2.80	0.52
555	82.0	3.40	0.57
572	56.0	4.90	0.58
581	45.0	5.00	0.71
593	40.7	5.00	0.78
602	35.0	6.40	0.71
614	30.7	8.00	0.65
623	25.2	10.90	0.58
633	20.5	14.40	0.54
643	16.5	19.40	0.50
640	19.5	16.50	0.49
652	14.6	24.95	0.44
660	12.5	30.50	0.42
680	8.73	50.00	0.36
681	9.33	50.90	0.34
691	7.57	67.40	0.31
701	6.13	88.70	0.29
711	5.12	113.50	0.27
719	4.27	142.50	0.26
721	5.12	121.80	0.26
730	4.17	158.30	0.24
740	3.6	188.20	0.23
750	2.57	289.20	0.21
759	2.52	292.40	0.22
770	2.00	385.80	0.21
780	1.69	472.60	0.20
800	1.25	671.70	0.19

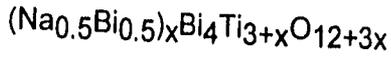
TABLA III



$x = 0.75$

T	R	f	C
(°C)	(KOHM)	(kHz)	(nF)
445	2320	0.21	0.33
470	1730	0.16	0.57
486	1144	0.19	0.73
510	630.0	0.19	1.33
516	520.0	0.21	1.46
525	420.0	0.32	1.18
535	343.0	0.47	0.98
545	258.0	0.77	0.80
557	243.0	0.94	0.70
578	147.0	1.87	0.58
588	112.8	2.57	0.55
612	78.4	4.22	0.48
625	37.6	11.33	0.37
650	23.0	21.20	0.33
672	14.0	39.00	0.29
693	9.40	60.00	0.28
735	4.60	161.00	0.21
749	3.15	252.20	0.20
755	2.18	387.70	0.19
780	1.37	652.00	0.18
800	1.12	832.50	0.17

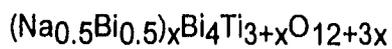
TABLA IV



$$x = 0.25$$

T	R	f	C
(°C)	(KOHM)	(kHz)	(nF)
255	4000	0.05	0.80
275	1900	0.11	0.78
305	880	0.23	0.78
330	400	0.52	0.77
350	241.6	0.85	0.78
370	135.0	1.62	0.73
390	86.6	2.55	0.72
415	54.0	4.26	0.69
445	30.3	8.21	0.64
465	20.0	13.29	0.60
480	14.4	20.00	0.55
505	9.30	34.24	0.50
530	6.30	54.50	0.46
555	4.50	86.92	0.41
580	2.80	170.0	0.33
605	2.00	251.0	0.32
610	1.44	270.0	0.41
620	1.25	293.5	0.43
625	1.22	262.4	0.50
630	1.35	247.2	0.48
635	1.00	369.0	0.43
655	0.89	514.4	0.35
665	0.80	673.6	0.30
685	0.60	1191	0.22
715	0.44	2000	0.18
745	0.32	3410	0.15
770	0.22	5811	0.13
800	0.12	10308	0.12

TABLA V



$$x = 0.50$$

T	R	f	C
(oC)	(kOHM)	(kHz)	(nF)
475	1270	0.93	0.13
495	860	1.70	0.11
515	540	2.56	0.12
540	315	4.10	0.12
560	108	10.57	0.14
580	125	8.00	0.16
605	80.0	9.31	0.21
620	61.6	10.96	0.24
630	37.0	12.69	0.34
640	26.2	23.00	0.26
641	28.7	22.25	0.25
650	24.0	29.65	0.22
659	19.6	40.00	0.20
670	14.0	65.00	0.17
700	10.5	95.70	0.16
740	4.20	300.00	0.13
770	2.00	700.00	0.11
800	1.80	900.00	0.10

TABLA VI



$x = 0.75$

T	R	f	C
(°C)	(kOHM)	(kHz)	(nF)
405	1232	0.43	0.30
415	926	0.55	0.31
450	360	1.37	0.32
464	250	2.00	0.32
494	150	3.94	0.27
513	100	6.00	0.27
530	65.8	9.69	0.25
550	46.6	15.00	0.23
570	34.4	20.00	0.23
585	28.4	27.00	0.21
595	24.8	30.00	0.21
610	27.2	28.00	0.21
616	16.8	21.50	0.44
626	13.5	29.40	0.40
634	10.8	42.20	0.35
643	10.2	58.50	0.27
650	11.2	62.20	0.23
660	7.00	109.20	0.21
675	6.40	129.00	0.19
690	4.80	193.40	0.17
735	2.25	527.90	0.13
777	1.09	1319.40	0.11

TABLA VII

Capacitancia	Fenómeno responsable
10^{-12}	Bulto (Granos)
10^{-11} - 10^{-8}	Frontera de granos
10^{-10} - 10^{-9}	Ferroelectricidad del bulto
10^{-9} - 10^{-7}	Capa superficial
10^{-7} - 10^{-5}	Interfase electrodo-electrolito
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

TABLA VIII

$A_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$	x	E_{a1} (eV)	E_{a2} (eV)	T_c (°C)	T_o (°C)
A = Sr	0.25	0.4360	0.6417	565	494.2
	0.50	0.4831	0.7051	593	540.9
	0.75	0.5406	0.8910	516	483.3
A = (Na ₅ Bi ₅)	0.25	0.2905	0.5107	625	579.9
	0.50	0.4292	0.6838	615	537.0
	0.75	0.5546	0.7965	630	531.2