



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“SÍNTESIS, PROPIEDADES FERROELÉCTRICAS Y
APLICACIONES DE LA MANGANITA DE ESCANDIO:
 ScMnO_3 ”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

César Ulises Acevedo Salas



MÉXICO, D.F.

JUNIO 2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: **Profesor:** **José Guadalupe Pérez Ramirez**

VOCAL: **Profesor:** **Manuel Jesús Aguilar Gómez**

SECRETARIO: **Profesor:** **Raúl Alejandro Valenzuela Monjarás**

1er. SUPLENTE: **Profesor:** **Marcos Flores Alamo**

2° SUPLENTE: **Profesor:** **Carlos Cosío Castañeda**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

LABORATORIO DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y MAGNÉTICAS

CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM

ASESOR DEL TEMA: DR. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS

SUSTENTANTE: CÉSAR ULISES ACEVEDO SALAS

Agradecimientos:

Al Dr. Raúl Valenzuela por su asesoramiento, apoyo y valioso consejo, por su amistad sincera... fuente de inspiración para seguir adelante.

A la Dra. Herlinda Montiel por haberme dedicado su tiempo y haber sido guía, indispensable para el logro del presente trabajo.

A mis padres y a mis hermanos, éste trabajo es fruto de su apoyo y todo el mérito que reciba será de ustedes.

A mis grandes amigos y compañeros de la Facultad de Química: Amri, Arturo, Cristobal, Frida, Jessica, Jimena, Marco y Oscar... todos ellos guerreros, enormes seres humanos.

Al grupo de magnéticos: Gaby, Karín, Midori y Raúl... por su amistad y consejo, por los buenos momentos.

A mi banda Estación Jamaica y a mis amigos de la prepa: Daniel y Horacio, por el aprendizaje adquirido juntos y los momentos de ocio.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), que a través del proyecto: IN113908-3 me brindó el apoyo económico necesario para la realización de este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por adoptarme como uno más y brindarme las facilidades necesarias para realizar éste trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a mi querida Facultad de Química, por la formación invaluable, han inculcado en mí la inquietud por el saber científico, en miras del progreso y la construcción de una sociedad mejor preparada, más consciente y más humana.

A los que faltan.

Dedicada a mis padres,

... a vita

*Para Monse,
sin lágrimas, sólo con triunfos*

ÍNDICE

Introducción.....	3
Capítulo 1: Ferroeléctricos y Espectroscopía de Impedancias.....	5
1.1 Materiales ferroeléctricos.....	5
1.1.1 Polarización espontánea.....	5
1.1.2 Manganitas ferroeléctricas.....	7
1.1.3 Piezoeléctricos.....	7
1.1.4 Piroeléctricos.....	8
1.2 Espectroscopía de Impedancias.....	9
1.2.1 Generalidades.....	9
1.2.2 Circuitos equivalentes.....	11
1.2.3 Preparación de la muestra.....	12
1.3 Cálculos y definiciones.....	12
1.3.1 Potencial y corriente alterna.....	12
1.3.2 Formalismos de impedancia, admitancia y módulo.....	13
1.3.3 Elementos eléctricos.....	14
1.3.4 Simulaciones.....	15
Capítulo 2: Aplicaciones.....	18
2.1 Diseño de dispositivos.....	18
2.1.1 Discos o pastillas.....	19
2.1.2 Multicapas.....	19
2.1.3 Dimorfos y unimorfos.....	19
2.1.4 Compositos.....	19
2.1.5 Películas delgadas.....	20
Capítulo 3: Desarrollo experimental.....	21
3.1 Síntesis.....	21
3.1.1 Disolución y evaporación.....	21
3.1.2 Molienda y tratamiento térmico.....	21
3.2 Rayos X.....	22
3.3 Preparación de la pastilla.....	22
3.3.1 Moldeado.....	22
3.3.2 Determinación de la densidad.....	23
3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	23
3.5 Espectroscopía de Impedancias.....	23
3.5.1 Preparación de la muestra.....	23
3.5.2 Mediciones.....	24
Capítulo 4: Resultados experimentales y análisis.....	24
4.1 Síntesis.....	25
4.2 Rayos X.....	25
4.3 Densidad.....	27
4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	28
4.5 Espectroscopía de Impedancias.....	32

Capítulo 5: Espectroscopía de Impedancias: análisis y discusión.....	36
5.1 Temperaturas bajas.....	36
5.2 Temperaturas intermedias.....	36
5.3 Temperaturas altas.....	38
5.4 Análisis de permitividad eléctrica.....	41
Capítulo 6: Conclusiones.....	43
Capítulo 7: Referencias, bibliografía y anexos.....	44
7.1 Referencias y bibliografía.....	44
7.2 Anexo.....	46

Introducción

Un material ferroeléctrico puede definirse como aquel que presenta *polarización eléctrica*, sin necesidad de aplicarle campo eléctrico y por debajo de una cierta temperatura, cuando esta temperatura es mayor a la temperatura ambiente, se dice que la polarización del material es una *polarización espontánea* [1,2].

Algunos materiales policristalinos que son iónicos y tienen baja simetría, presentan este comportamiento, dada cierta temperatura transitan a una nueva fase cristalina en la cual no existe centro de carga eléctrica y los iones de carga positiva se desplazan respecto a los iones con carga contraria generándose un momento dipolar en todo el material, que provoca la *polarización espontánea* [1,2,3].

Las manganitas con tierras raras, de fórmula general: $RMnO_3$ (donde: R=tierra rara), son compuestos de estructuras tipo; perovskita, hexagonal, ortorrómbica o tetragonal, a temperatura ambiente, según sea el tamaño del radio iónico del catión R. Se ha visto [3,4,5] que para radios menores al radio iónico del Tb (R=Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc), la estructura de tipo hexagonal se vuelve más estable y es la que cristaliza. Cuando cristaliza con esta estructura, el material adquiere ferroelectricidad debido a que los cationes R quedan desplazados y los enlaces Mn-O ligeramente rotados [3,4,6], ambos respecto a su posición centrosimétrica, originando la *polarización espontánea*.

La manganita de escandio, con fórmula: $ScMnO_3$, posee estructura hexagonal a temperatura ambiente [7] y se ha visto que presenta ferroelectricidad, por lo que podría ser buen candidato para su uso en aplicaciones ferroeléctricas, como: generadores de ultrasonido, alarmas, sensores de radiación infrarroja, acelerómetros, moduladores, memorias para computadoras, sensores de movimiento y sensores ópticos, entre otros. Además, la $ScMnO_3$ también ha mostrado *acoplamiento magnetoeléctrico* a bajas temperaturas, con una temperatura de transición antiferromagnética cercana a 129 K [4,5,6,8]. Su comportamiento eléctrico aún no ha sido estudiado detalladamente y su temperatura de transición ferroeléctrica tampoco se conoce.

En trabajos recientes [3,4,5,6,7,8,9,10] se han estudiado otras manganitas de ésta familia como: $YMnO_3$, $HoMnO_3$, $TbMnO_3$, $LuMnO_3$, entre otros. Toda esta familia de manganitas presenta acoplamiento magnetoeléctrico a bajas temperaturas, sin embargo, la mayoría de los estudios se han enfocado más en la parte magnética que en la parte eléctrica.

Síntesis, propiedades ferroeléctricas y aplicaciones de la manganita de escandio: ScMnO₃

Es por eso que durante éste trabajo de tesis se acordó hacer un estudio de las propiedades eléctricas de la manganita de escandio. Se sintetizó por el método de coprecipitación con ácido cítrico [4], se caracterizó su estructura con estudios de difracción de rayos X (RX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Las propiedades eléctricas se investigaron por espectroscopia de impedancias (IS), con el fin de modelar un circuito equivalente que reproduzca el comportamiento eléctrico del material.

Capítulo 1. Ferroeléctricos y Espectroscopía de Impedancias

1.1 Materiales ferroeléctricos

Como ya hemos mencionado antes, un material policristalino ferroeléctrico debe mostrar una polarización espontánea en ausencia de campo eléctrico y por debajo de una cierta temperatura llamada temperatura de Curie (T_C), además, es posible revertir el sentido de la polarización con la aplicación de un campo eléctrico en sentido contrario [1,2,3,6,7,9].

Los materiales ferroeléctricos son dieléctricos por naturaleza [1,2,10], es decir, son materiales aislantes que impiden el paso de corriente eléctrica y son capaces de acumular carga en su interior, tienen un comportamiento altamente resistivo y pueden presentar propiedades tales como la *magnetorresistencia gigante* y la *magnetorresistencia colosal*. Además, todos los ferroeléctricos presentan *piezoelectricidad* y *piezoelectricidad*, propiedades interesantes que se basan en la capacidad de aumentar o disminuir la polarización del material con la aplicación de esfuerzos mecánicos (piezoeléctricos) y con cambios de temperatura (piroeléctricos) [1,2,3].

1.1.1 Polarización y polarización espontánea.

Si aplicamos un campo eléctrico a un material dieléctrico la nube electrónica de cada átomo se deformará en dirección del campo (*polarización electrónica*), los cationes serán atraídos hacia el ánodo, los aniones hacia el cátodo (*polarización iónica*) y como consecuencia de esto, se formarán dipolos que tenderán a ordenarse en esa misma dirección (*polarización por dipolos*). En todo el material habrá una *polarización* resultante de la suma de todos los momentos dipolares, que se define como: “la suma de todos los momentos dipolares del material entre su volumen”, tiene unidades de C/m^2 [10,11].

La *polarización* de un material ferroeléctrico es iónica y se dice que es *espontánea* debido a que el material permanece polarizado en ausencia de campo eléctrico. Al pasar por su temperatura de transición, la red cristalina del ferroeléctrico se distorsiona logrando una estructura más estable pero con menor simetría, que posee momento dipolar instantáneo y permanente donde no existe centro de carga eléctrica [1,2,3]. Los iones se desplazan de su posición simétrica respecto a los iones de carga contraria y se disponen dentro de la red cristalina formando momentos dipolares [4,5,6,7,12], que provocan la *polarización espontánea* del material. Ciertas estructuras cristalinas favorecen este fenómeno y son las estructuras de tipo: perovskita (fig. 1.1) y hexagonal (fig. 1.2).

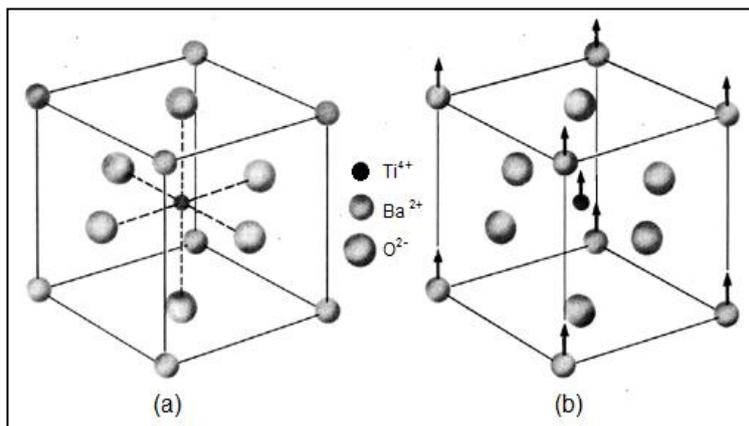


Figura 1.1. Celda unitaria de una perovskita de BaTiO_3 , antes de su transición ferroeléctrica (a) y después de la transición (b).

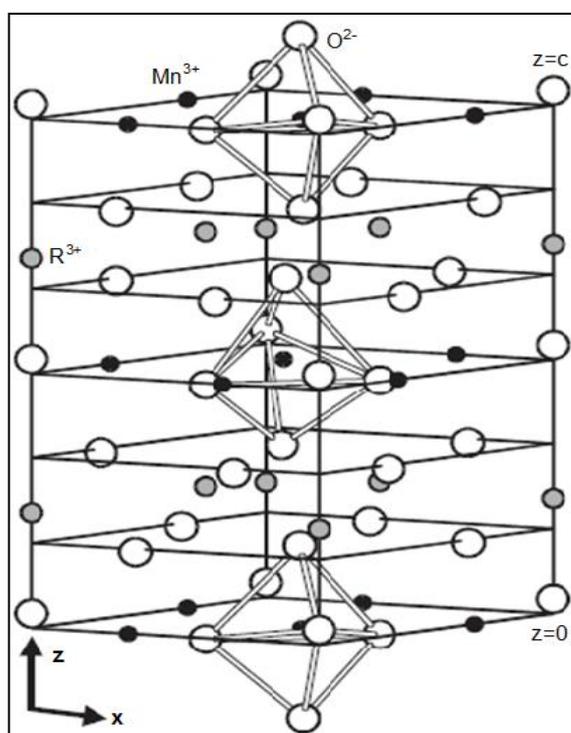


Figura 1.2. Celda unitaria de una manganita hexagonal tipo RMnO_3 en su estado ferroeléctrico [6].

En las últimas tres décadas se ha tenido un gran incremento en el desarrollo de materiales ferroeléctricos [3,7,12,13,14,15], principalmente las perovskitas tales como: titanatos de tipo BaTiO_3 , PbTiO_3 , CaTiO_3 (fig. 4), tipo PLZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), manganitas RMnO_3 dopadas con cationes A^{2+} ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) y niobatos de metales alcalinos. En menor cantidad, se han desarrollado materiales ferroeléctricos con estructura hexagonal,

Síntesis, propiedades ferroeléctricas y aplicaciones de la manganita de escandio: $ScMnO_3$

principalmente manganitas con tierras raras ($RMnO_3$), de las cuales hablaremos a continuación.

1.1.2 Manganitas ferroeléctricas

La red hexagonal de las manganitas ferroeléctricas fue descubierta por Bertaut *et al.* [7,15] y se construye por capas de bipirámides MnO_5 que comparten átomos de oxígeno, formando un arreglo bidimensional en $z=0,1/2,1$ [3,4,6,8,13] tomando en cuenta que “z” es el eje polar (figura 1. 2). Cada capa se encuentra separada una de otra por capas de iones R que se encuentran desplazados de su posición centrosimétrica.

Los parámetros de red encontrados en la literatura para la manganita de escandio [4,7,15], se muestran en la siguiente tabla:

Parámetro	Valor
a (Å)	5.8333
b (Å)	5.8333
c (Å)	11.168
Volumen de celda unitaria (Å ³)	329.13
Grupo espacial	P6 ₃ cm

Tabla 1. Parámetros de red para la manganita de escandio: $ScMnO_3$

La ferroelectricidad mostrada por estas manganitas se debe a que los cationes R se encuentran desplazados y los enlaces Mn-O ligeramente rotados, ambos respecto a su posición centrosimétrica [3,4], originando una polarización espontánea a lo largo del eje z (figura 1.2).

1.1.3 Piezoeléctricos

El fenómeno de la piezoelectricidad se puede entender como la generación de esfuerzos mecánicos en un material debido a la aplicación de un campo eléctrico y viceversa, la generación de un campo eléctrico por la aplicación esfuerzos mecánicos [1,2]. Si aplicamos un esfuerzo mecánico a un policristal ferroeléctrico, provocaremos una deformación en él y con esto, el desplazamiento de los átomos cargados en la red polarizada, produciendo un cambio en la polarización espontánea del material y la

aparición de cargas en la superficie. Si en vez del esfuerzo mecánico aplicamos un campo eléctrico, los dipolos en la red polarizada se reordenarán tratando de seguir al campo, induciendo un campo de esfuerzos que deformará al material macroscópicamente, a éste efecto se le conoce como: *deformación inducida por campo eléctrico* [1,2].

La palabra “*electrostricción*” es usada generalmente para describir la *deformación inducida por campo eléctrico*, que a su vez describiría el *efecto piezoeléctrico inverso* (aparición de cargas por la aplicación de un esfuerzo), sin embargo, el *efecto piezoeléctrico inverso* es un efecto de acoplamiento electromecánico primario, donde la deformación causada es linealmente proporcional al campo eléctrico, mientras que la *electrostricción* es un acoplamiento secundario donde la deformación varía proporcionalmente con el cuadrado del valor del campo. Siendo estrictos, se debe hacer una distinción entre el *efecto electrostrictivo*, que explica la deformación inducida por un campo eléctrico y el *efecto piezoeléctrico inverso* llamado también *directo*, mediante la relación de proporcionalidad que hay entre la deformación “*x*” y cada uno de éstos efectos. El *efecto piezoeléctrico inverso* puede expresarse como:

$$x = d \cdot E$$

donde la constante de proporcionalidad “*d*” es la llamada *constante piezoeléctrica*. El *efecto electrostrictivo* puede expresarse entonces como:

$$x = ME^2$$

donde “*M*” es la *constante de electrostricción*.

1.1.4 Piroeléctricos

La piroelectricidad es un fenómeno que nace de la dependencia que hay entre la *polarización* de un material con la variación de temperatura. Cuando la temperatura cambia en un cristal ferroeléctrico, también cambia la polarización espontánea y como consecuencia de esto aparecen cargas en la superficie del material, las cuáles han sido evidencia clara de éste fenómeno [1,2]. El fenómeno de la piroelectricidad fué descubierto hace mucho tiempo en las llamadas “*pedras eléctricas*”. Cuando estas piedras se arrojaban al fuego aparecía un sonido tipo “*cracking*”, consecuencia de la generación de cargas en la superficie que se generaban con el cambio en la polarización de la piedra, al cambiar su temperatura dentro del fuego.

La generación de carga eléctrica asociada al cambio en la polarización espontánea de un material, con la temperatura, es el principio de la piroelectricidad. Al generarse

cargas en la superficie aparece un potencial eléctrico y por ende, una corriente eléctrica llamada: corriente piroeléctrica “ j ”, que dependerá del cambio en la polarización espontánea P_s con la temperatura y del cambio en la temperatura con el tiempo “ t ”:

$$j = -\left(\frac{\partial P_s}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = p\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)$$

al parámetro p se le designa el nombre de: *coeficiente piroeléctrico* [1,2].

1.2 Espectroscopía de impedancias

La técnica espectroscopía de impedancias ha cobrado gran importancia en lo que respecta a la caracterización eléctrica de los materiales, ayudándonos a entender el comportamiento de los portadores de carga en las diferentes regiones del material, como: granos, fronteras de grano, electrodos, etc. Es una técnica cada vez más socorrida en la investigación, ya que las mediciones son muy sencillas y arrojan una gran cantidad de información acerca del comportamiento eléctrico del sistema analizado, además, no solo se pueden estudiar sistemas sólidos sino también sistemas líquidos electrolíticos.

1.2.1 Generalidades

El análisis por espectroscopía de impedancias básicamente consiste en aplicar un voltaje alterno a una muestra dada e ir variando la frecuencia del voltaje en el intervalo más amplio posible, midiendo la impedancia real e imaginaria del material como respuesta a la variación en frecuencia [10,11,16,17,18,19]. Los datos experimentales que se obtienen, portan la contribución a la impedancia de cada región del material en forma de la impedancia total, que se denotará en éste trabajo como: Z^* . Partiendo de ésta información, se pueden obtener diferentes formalismos [10,11,20,21], como: la admitancia compleja (Y^*) y el módulo complejo (M^*). También es posible extraer parámetros como: la permitividad o constante dieléctrica del material (ϵ) y magnitudes de los elementos eléctricos equivalentes al material, como: capacitancias, resistencias e inductancias [11].

Con todo esto, es posible reproducir la respuesta eléctrica del material mediante un circuito equivalente, que se determina haciendo un análisis a la información experimental obtenida [17,18,19,20,21]. Se pueden separar las diferentes contribuciones a la impedancia del material, ya que, a medida que la frecuencia aumenta, los procesos de polarización más lentos dejan de seguir al campo y dejan de contribuir a la impedancia

total, por lo tanto, a frecuencias altas solo los procesos con una dinámica muy rápida subsisten. Cuando un proceso deja de seguir al campo, se dice que ocurre una dispersión a una frecuencia característica y con un comportamiento bien definido, los dos tipos de dispersiones más simples son: la *relajación* y la *resonancia* [10,17,22].

La manera en que se presenta la información es de suma importancia, ya que hay procesos que son más claros en un formalismo que en otro, también puede haber señales que estén traslapadas provenientes de distintas regiones del material [20,21], dando como resultado una señal compuesta (esto ocurre con frecuencia en materiales cuya composición no es homogénea). No es posible hacer un análisis consistente considerando solo la información que arroja un formalismo, debe analizarse en detalle cada uno de los distintos formalismos si lo que se busca es modelar el comportamiento experimental del material con un mínimo error. Los diagramas que más se utilizan para presentar la información obtenida, son los diagramas tipo: Cole-Cole y de Bode [11,17,18,20,21]; en los diagramas Cole-Cole (figura 1.3 izq.) se grafica la parte imaginaria del parámetro de respuesta, en función de su parte real, donde el parámetro de respuesta puede ser: Z^* , Y^* o M^* [17,19,20]. En los diagramas de Bode (figura 1.3 der.) se grafica, ya sea la parte real o la parte imaginaria del parámetro de respuesta, en función de la frecuencia [18,19,20]. Para poder apreciar mejor las dispersiones, estos últimos diagramas suelen verse en escala logarítmica.

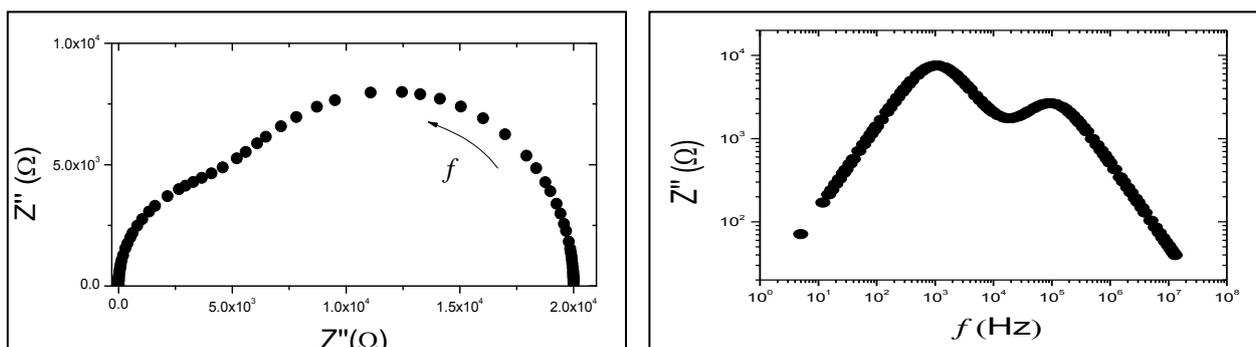


Figura 1.3. Derecha: Diagrama Cole-Cole simulado para un circuito RC en paralelo.
Izquierda: Diagrama Cole-Cole simulado para un circuito RC en paralelo.

En lo que respecta a los materiales ferroeléctricos, se sabe que muestran una variación característica de la capacitancia y por tanto de su constante dieléctrica [16,21], en función de la temperatura, ambos parámetros permanecen constantes a bajas

temperaturas y aumentan súbitamente cuando el material se acerca a su temperatura de transición, mostrando un máximo a dicha temperatura y una caída drástica por encima de ella. Es por eso que los diagramas de capacitancia y constante dieléctrica en función de la temperatura, son bastante útiles para identificar el comportamiento ferroeléctrico y revelar la temperatura de transición ferroeléctrica del material en cuestión.

1.2.2 Circuitos equivalentes

Generalmente se proponen circuitos equivalentes elaborados con elementos resistivos, capacitivos ó inductivos, conectados en serie o en paralelo (figura 1.4), si el material es eléctricamente heterogéneo, habrá que caracterizar la respuesta de cada región individualmente y asignar un elemento eléctrico que la modele [18,20]. Sin embargo, hay ocasiones en las que resulta sumamente complicado asignar los elementos correctos a cada señal sin tener que caer en ambigüedades y en supuestos equívocos, ésta y otras dificultades asociadas a la elección del circuito equivalente, deben tomarse en cuenta. Además, aunque que se haya identificado el circuito equivalente correcto, la muestra para nosotros, seguirá siendo una “caja negra” [20] hasta que se explique la conexión que hay entre los diferentes elementos del circuito y las regiones de la muestra, asociadas a cada uno de ellos.

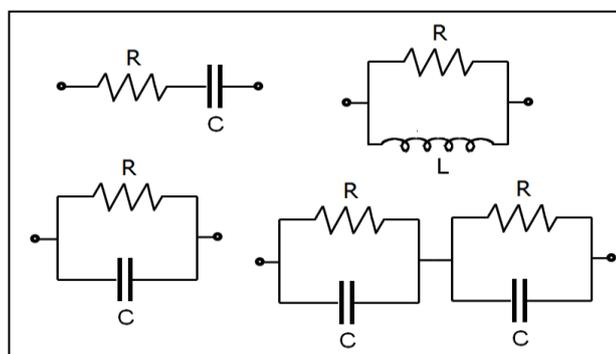


Figura 1.4. Ejemplos de circuitos equivalentes típicos.

Para proponer el circuito equivalente adecuado debemos tomar en cuenta que los elementos resistivos representan trayectorias de conducción, ya sea a través de los granos o a través de las fronteras de grano y que los elementos capacitivos se asociarán a regiones de polarización de carga espacial, en ocasiones con absorción específica y procesos de electrocristalización en los electrodos [16,17]. La teoría de capas (Hsiu-Fung,

1984) [16] explica que si los portadores de carga son iones, entonces no podrán conducirse a través de las fronteras debido a su gran tamaño, y que, la acumulación de carga en las fronteras de grano se lleva a cabo como un sistema de dipolos orientados (figura 1.5). En caso de que los portadores de carga sean electrones, las fronteras de grano podrán permitir su conducción a través suyo y por tanto, no acumularán carga electrónica. Además, es posible que también existan procesos de polarización y transporte de carga en las interfases electrodo-muestra.

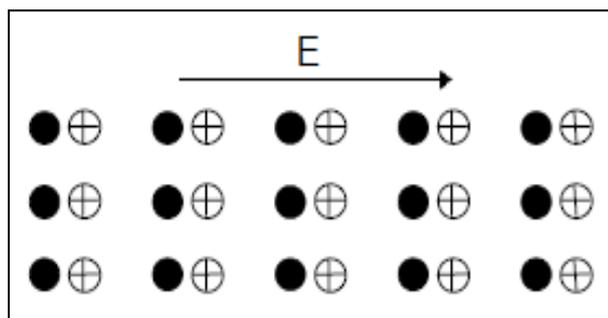


Figura 1.5. Sistema de dipolos orientados en dirección de un campo eléctrico E.

1.2.3 Preparación de la muestra

En el estudio de los materiales cerámicos se tiene con mucha frecuencia que las muestras a analizar se encuentren en forma de polvo. Para llevar a cabo un análisis como el de espectroscopía de impedancias sobre un material sólido, se requiere conformar sistemas rígidos de geometría bien definida a partir de la muestra, para esto se recurre al prensado y sinterizado de los polvos del material en forma de pastilla y, una vez que se tiene la pastilla con dimensiones bien definidas, se deben recubrir sus caras con algún material conductor (generalmente se usa oro o plata) que hará la función de los electrodos, a los cuales se les colocarán contactos que se conectarán directamente al analizador de impedancias.

1.3 Cálculos y definiciones

1.3.1 Potencial y corriente alterna.

Un voltaje o potencial eléctrico alterno puede describirse matemáticamente como una función sinusoidal que tiene la siguiente forma:

$$v = V \sin \omega t$$

donde “ v ” es el valor instantáneo del potencial, “ V ” es el potencial máximo o amplitud máxima del potencial, “ t ” es el tiempo y “ ω ” es la frecuencia angular, que depende de la frecuencia “ f ” por:

$$\omega = 2\pi f$$

La corriente asociada a un potencial alterno también es una función sinusoidal que depende de la frecuencia angular y del tiempo solo que la amplitud máxima y la fase pueden ser distintas. La diferencia de fases entre el potencial y la corriente se conoce como ángulo de fase: ϕ y se debe a la presencia de elementos que desfasan a la corriente del potencial, en el circuito eléctrico. Se sabe que los elementos resistivos no desfasan la corriente, contrario a los elementos inductivos y capacitivos que si lo hacen.

La corriente alterna adquiere la forma:

$$i = I \text{sen}(\omega t + \phi)$$

donde, análogamente al potencial, “ i ” es el valor instantáneo de la corriente e “ I ” es el valor máximo o amplitud máxima de la corriente. Cuando el ángulo de fase $\phi = 0$, se dice que el potencial y la corriente están en fase y no hay elementos en el circuito que desfasen a la corriente del potencial.

1.3.2 Formalismos de impedancia, admitancia y módulo.

La impedancia total Z^* para un circuito de corriente alterna se puede definir mediante la ley de Ohm:

$$Z^* = \frac{v}{i} = \frac{V \text{sen}(\omega t)}{I \text{sen}(\omega t + \phi)}$$

donde Z^* es un número complejo, al cual contribuyen las impedancias individuales de cada elemento presente en el circuito. Como Z^* es un número complejo, tiene una parte real Z' llamada parte resistiva y una parte imaginaria Z'' llamada parte reactiva o reactancia, tal que; $Z^* = Z' + jZ''$, donde: $j = \sqrt{-1}$.

La admitancia Y^* se define con el inverso de la impedancia:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*}$$

que también tiene una parte real y una parte imaginaria; $Y^* = Y' + jY''$.

El módulo M^* depende directamente de la impedancia Z^* , de la frecuencia angular y de un parámetro C_0 , que simboliza a la capacitancia del electrodo portador de la muestra

en el vacío. Como M^* depende de Z^* también tendrá la forma de un número complejo y queda definido de la siguiente manera:

$$M^* = j\omega C_0 Z^* = M' + jM''$$

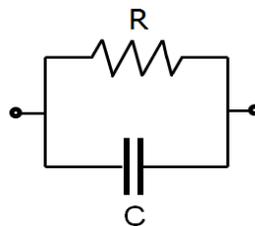
1.3.3 Elementos eléctricos.

Los tres principales elementos de los circuitos eléctricos son: la resistencia R , la capacitancia C y la inductancia L , cada uno contribuye individualmente a la impedancia total con el valor de su propia impedancia: Z_R , Z_C y Z_L , que están definidas mediante las siguientes fórmulas:

$$Z_R = R \qquad Z_C = \frac{1}{j\omega C} \qquad Z_L = j\omega L$$

Para calcular la impedancia total Z^* de un circuito cuyos elementos son conocidos, es necesario saber cómo están conectados los elementos. Si están conectados en serie se sumarán directamente los valores de impedancia para cada elemento, la suma total corresponderá al valor de la impedancia Z^* para el circuito calculado. Si los elementos están conectados en paralelo se sumarán los inversos de la impedancia de cada elemento para obtener el inverso de la impedancia total: $1/Z^*$.

Ejemplo. Supóngase el siguiente circuito:



Se compone de una resistencia R y una capacitancia C conectadas en paralelo, la impedancia para el elemento R es precisamente el valor de su resistencia: $Z_R = R$, la

impedancia para el elemento C es: $Z_C = \frac{1}{j\omega C}$. La suma de los inversos de cada una de

éstas impedancias dará el valor del inverso de la impedancia total Z^* . Como se observa a continuación:

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + \frac{1}{\frac{1}{j\omega C}} = \frac{1}{R} + j\omega C$$

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1 + jR\omega C}{R}; Z^* = \frac{R}{1 + jR\omega C}$$

para eliminar el número j del denominador, multiplicamos arriba y abajo por el conjugado del denominador, obteniendo así la expresión final para la impedancia total:

$$Z^* = \frac{R}{1 + jR\omega C} \left(\frac{1 - jR\omega C}{1 - jR\omega C} \right) = \frac{R + jR^2\omega C}{1 + (R\omega C)^2}$$

de donde sacamos la parte real Z' y la parte imaginaria Z'' :

$$Z' = \frac{R}{1 + (R\omega C)^2} \qquad Z'' = j \frac{R^2\omega C}{1 + (R\omega C)^2}$$

De ésta manera se pueden resolver los circuitos eléctricos analíticamente, sin necesidad de conocer las magnitudes de los elementos que los conforman. Es posible obtener expresiones matemáticas que caractericen el comportamiento de los circuitos eléctricos y con ellas poder simularlos en una computadora, los valores de R y C pueden ser extraídos del análisis a los datos que arroja el estudio por espectroscopía de impedancias, al sistema que requiera ser caracterizado eléctricamente.

1.3.4 Simulaciones

En las figuras 1.6 y 1.7 se presentan los diagramas Cole-Cole y de Bode simulados para un circuito RC en paralelo, dentro del intervalo de frecuencias de: 5 Hz a 13 MHz. Los valores de R y C , así como el intervalo de frecuencias, fueron extraídos de datos experimentales:

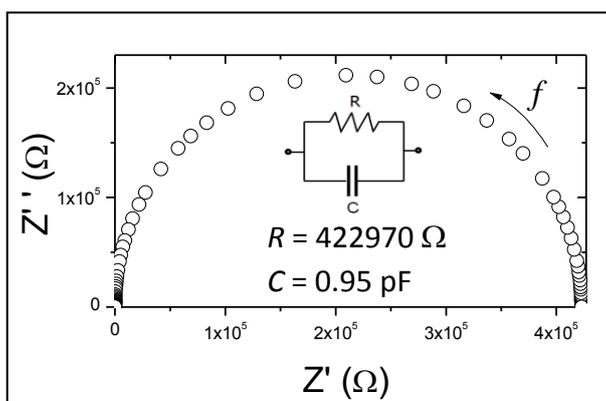


Figura 1.6. Diagrama de Cole-Cole simulado para un circuito RC en paralelo.

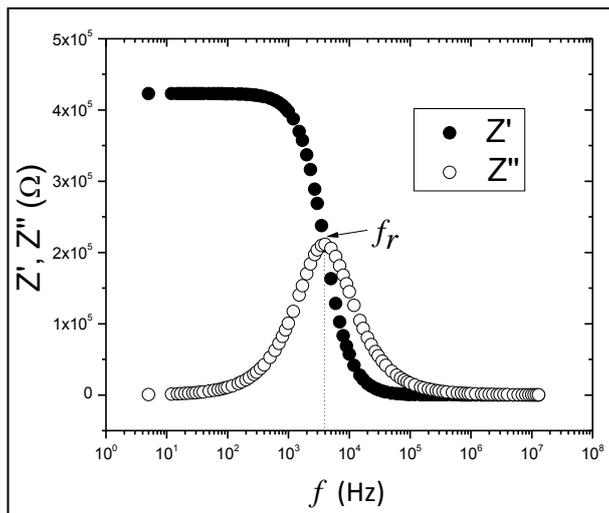


Figura 1.7. Diagrama de Bode simulado para un circuito RC en paralelo.

Este circuito describe un semicírculo perfecto en el plano de impedancias que tiene la particularidad de satisfacer la condición $\omega_r RC=1$ en el máximo de la curva, donde ω_r es la frecuencia angular correspondiente a la frecuencia de relajación; $\omega_r=2\pi f_r$ y la frecuencia de relajación f_r corresponde al valor de la frecuencia en el máximo de la curva. Entonces, si se conoce f_r y se toma como R al diámetro del semicírculo, es posible calcular el valor de C y de la constante de tiempo $\tau = 1/f_r$. La frecuencia de relajación también puede extraerse del diagrama de Bode tomando el punto en el que la curva Z' interseca a la curva Z'' (figura 1.7).

En las figuras 1.8 y 1.9 se muestran los diagramas de Cole-Cole simulados para otro circuito, conformado por dos circuitos RC en paralelo conectados en serie, para diferentes valores de R_n y C_n :

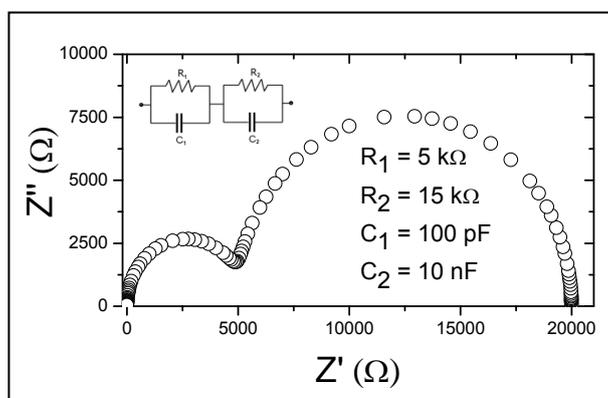


Figura 1.8. Diagrama de Cole-Cole simulado para el circuito mostrado "inset", con R_1 y R_2 distintos.

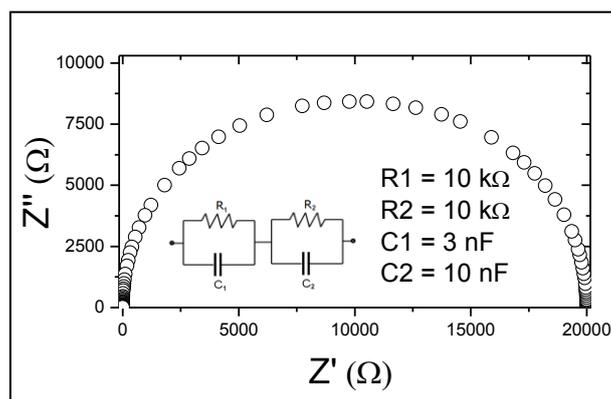


Figura 1.9. Diagrama de Cole-Cole simulado para el circuito mostrado en la figura, con R_1 y R_2 iguales.

La figura 1.9 se muestra con el fin de ilustrar el traslape de señales que puede darse en ciertas condiciones. Los semicírculos se resuelven cuando el valor de las constantes de tiempo $\tau = 1/f_r$ de cada circuito RC son muy diferentes, cuando son similares se resuelve solo un semicírculo aplastado que podría confundirse con la señal de un circuito RC en paralelo.

Capítulo 2. Aplicaciones

Los materiales ferroeléctricos, especialmente los cerámicos policristalinos, tienen una amplia gama de aplicaciones dentro de la microelectrónica en donde se aprovechan sus propiedades como: buenos dieléctricos, piezoeléctricos, piroeléctricos y materiales electroópticos [1,2,3]. Han sido empleados como: capacitores de alta permitividad, memorias ferroeléctricas (FeRAM's), sensores piroeléctricos (sensores de calor), sensores piezoeléctricos (sensores de movimiento), termistores PTC (del inglés: Positive Temperature Coefficient), transductores de señales mecánico/eléctricas y dispositivos electroópticos [1].

Para el uso en capacitores dieléctricos, se aprovecha la alta permitividad de los cerámicos ferroeléctricos en las cercanías a su T_C , pudiendo almacenar mucho más carga que los capacitores convencionales. Para la aplicación en FeRAM's se necesita que el material sea ferroeléctrico a la temperatura de aplicación, así como los piezoeléctricos usados como sensores y actuadores deben tener una T_C que esté por encima de la temperatura ambiente, mientras que para la aplicación en sensores piroeléctricos, se busca que el material tenga una buena dependencia de su polarización espontánea con la temperatura. Además, recientemente ha habido un gran desarrollo de aplicaciones electroópticas para estos materiales, en un futuro cercano serán pieza clave en pantallas y sistemas avanzados de telecomunicaciones [1,2,3].

Los materiales ferroeléctricos que son más usados para la aplicación son: $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ ó PZT, $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ ó PLZT, $PbTiO_3$, $LiNbO_3$ y compuestos PZT con dopantes, se sabe que la presencia de dopantes aceptores de electrones en estos compuestos promueve el endurecimiento piezoeléctrico y viceversa, los dopantes donadores ablandan al material ferroelectricamente [1,2,3].

2.1 Diseño de dispositivos

La fabricación de un dispositivo ferroeléctrico generalmente involucra dos pasos: el diseño y la preparación del material que conformará al dispositivo y, el diseño y la fabricación del dispositivo final. Solo una vez que se ha seleccionado el material y se ha especificado su composición, se puede pasar al siguiente paso, el diseño del dispositivo. Actualmente los diseños más populares son: las multicapas, películas delgadas, multicapas de películas delgadas/gruesas, discos o pastillas y compositos [1,2,3].

2.1.1 Discos o pastillas

Los dispositivos tipo disco o pastilla actualmente no tienen mucha aplicación debido a su pésima relación funcionalidad/tamaño. Sin embargo, aún son de mucha importancia en los experimentos de laboratorio, donde se hace la ciencia básica para la caracterización del material. Una ventaja de éste diseño es que tiene geometría bien definida y se puede adaptar como un capacitor de placas paralelas, para el cual es fácil calcular su constante dieléctrica conociendo el valor de su capacitancia.

2.1.2 Multicapas

Son sin duda el diseño de mayor aplicación en la actualidad, debido a la gran brecha que abren hacia la miniaturización e hibridación de dispositivos, se pueden acoplar cientos de capas de diferentes materiales con propiedades bien definidas, que en conjunto formarán un dispositivo híbrido con propiedades de cada una de sus capas. La estructura de una multicapa ferroeléctrica se compone por capas ultradelgadas de cerámico (de escala nanométrica), alternadas con capas de electrodos, un par de electrodos adyacentes formará una unidad en el dispositivo y cada unidad se conectará en paralelo con los electrodos externos, perpendiculares al conjunto de cientos de unidades.

2.1.3 Dispositivos dimorfos y unimorfos

Se definen dimorfos o unimorfos dependiendo del número de platos cerámicos ferroeléctricos unidos a una cuña elástica. En los dimorfos se unen dos platos, la cuña elástica se deforma y se pandea cuando los platos producen esfuerzos de compresión bajo la acción de un campo eléctrico alterno. Éste efecto puede utilizarse para generar ondas vibracionales en el aire y producir sonido en altavoces, además, es posible también inducir voltaje en los platos a partir de la deformación de la cuña, que generalmente es una hoja metálica dispuesta como sándwich entre los platos piezocerámicos. A pesar de todo, estos dispositivos presentan complicaciones que tienen que ver con una velocidad de respuesta lenta y esfuerzos pequeños, debido al modo vibracional de la cuña.

2.1.4 Compositos

Son cerámicos piezoeléctricos embebidos en una matriz polimérica, el más simple, desde un punto de vista de fabricación, es aquel que se hace mediante la dispersión uniforme de polvos del cerámico en una matriz de polímero. El proceso de fabricación

puede clasificarse en: fundición y enrollamiento. En el primero, los polvos se mezclan con el polímero fundido, mientras que en el segundo, los polvos son enrollados dentro del polímero usando un rodillo caliente.

2.1.5 Películas delgadas

Las aplicaciones de las películas delgadas ferroeléctricas incluyen: memorias, dispositivos acústicos, piezosensores y todo tipo de dispositivos microelectrónicos. Las técnicas de fabricación se clasifican en físicas y químicas;

- a) Técnicas físicas: evaporación por haz de electrones, dc sputtering, sputtering por haz de iones, etc.
- b) Técnicas químicas: Sol-gel, deposición química de vapor (CVD), MOCVD, crecimiento epitaxial, etc.

A pesar de mostrar complicaciones la técnica de sputtering sigue siendo la más comúnmente usada. Dichas complicaciones afectan la estructura de la película, una, debido a las deformaciones en la interfase: sustrato/película, que surgen de los esfuerzos generados con la expansión térmica y otra, debido a la dependencia de la ferroelectricidad con el ancho de la película, ya que existe una anchura crítica de la película donde la ferroelectricidad desaparece. Éste último punto todavía no ha sido estudiado a fondo.

Capítulo 3. Desarrollo experimental

3.1 Síntesis

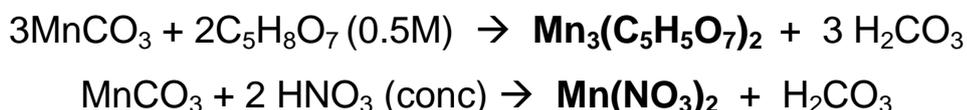
Para la preparación de ScMnO₃ se llevó a cabo el método de preparación descrito por Alonso et. al. [4], tomándose muestras en diferentes etapas del método para corroborar el progreso de la reacción mediante análisis de difracción de rayos X, determinando qué especies desaparecen y cuáles se forman en las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso.

El método de preparación se describe a continuación, en diferentes etapas: disolución, molienda y tratamiento térmico.

3.1.1 Disolución y evaporación

En esta primera etapa se vierten cantidades estequiométricas de MnCO₃ y Sc₂O₃ en un exceso de ácido cítrico: C₅H₈O₇ (0.5M) y se agregan unas gotas de HNO₃ concentrado, la solución resultante se homogeniza con un agitador magnético y se evapora por completo en una parrilla de calentamiento a 70°C aprox., todo esto se hizo en una campana de extracción.

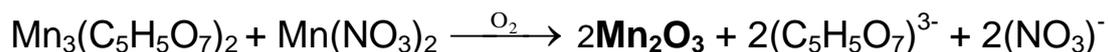
Los ácidos disuelven al MnCO₃ formando las sales correspondientes que precipitan liberando ácido carbónico gaseoso, como lo describen las siguientes reacciones:



El Sc₂O₃ no reacciona, solamente se dispersa en los precipitados.

3.1.2 Molienda y tratamiento térmico

Los precipitados totalmente evaporados de la etapa anterior, que contienen: Mn₃(C₅H₅O₇)₂, Mn(NO₃)₂ y Sc₂O₃, se dejan secar a 50°C durante una noche y después se muelen perfectamente en un mortero de ágata. Una vez molidos se calcinan a 700°C durante unas 6 h (1er tratamiento térmico) para oxidar el manganeso: de Mn²⁺ a Mn³⁺ y eliminar los compuestos orgánicos remanentes, el Sc₂O₃ continúa sin reaccionar. Las reacciones que se llevan a cabo son:



Posteriormente los polvos calcinados: Sc₂O₃ y Mn₂O₃, se llevan a 1100°C durante 48 h (2do tratamiento térmico) para inducir la reacción de estado sólido que formará a la manganita de escandio:



3.2 Rayos X

Se caracterizaron las muestras obtenidas mediante análisis de difracción de rayos X en un difractómetro: BRUKER AXS D8 Advance. Las muestras se radiaron con la radiación K α del Cu ($\lambda=1.5406$ Å), haciendo barridos: de 10° a 70°, en la escala 2 θ , con un paso de 0.017° cada 158.8 s aproximadamente. Para excitar la fuente de Cu se aceleraron electrones con un potencial de 30 kV y una corriente de 40 mA. Los rayos difractados se detectaron con un detector tipo PSD modelo: VANTEC-1, filtrando la señal con un monocromador primario de germanio.

Los difractogramas obtenidos fueron cotejados con la base de datos cristalográfica propia del software del equipo, se buscaron patrones cristalinos de fases que contuvieran: escandio, manganeso u oxígeno y que concordaran con el patrón experimental. En los resultados se presentan las fases cristalinas encontradas para cada uno de los difractogramas obtenidos.

3.3 Preparación de la pastilla

3.3.1 Moldeado

Los polvos de ScMnO₃ sintetizados se molieron en un mortero de ágata hasta formar un polvo fino y homogéneo, agregando 2 gotas de alcohol polivinílico (PVA) como aglomerante. El polvo resultante se moldeó en una prensa CARVER modelo C con un dado de moldeo para pastillas, aplicando una fuerza de 8 ton durante 2 min. La pastilla moldeada se sinterizó a 700°C durante 48 h en aire, para inducir el crecimiento granular de la manganita de escandio y eliminar el aglomerante.

3.3.2 Determinación de la densidad

Una vez moldeada, la pastilla se pesó 5 veces inmersa en agua y 5 veces en aire, las pesadas se efectuaron en una balanza: Mettler Toledo AB104-S, con un densímetro adaptado. La densidad de la pastilla para cada pesada se calculó con la siguiente fórmula:

$$\rho_{pastilla} = \rho_{agua} \left[\frac{W_{aire} - \left(\frac{\rho_{aire}}{\rho_{agua}} \right) W_{agua}}{W_{aire} - W_{agua}} \right]$$

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Muestras de ScMnO₃ en polvo y pastilla se estudiaron con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio: Leyca Steroscan-440. Las muestras se bombardearon con un haz de electrones acelerados mediante un potencial de 20kV y se analizaron los electrones retrodispersados con un detector QBSD (Quadrant Back Scatering Detector). En las micrografías generadas se estudió visualmente la distribución del tamaño de partícula y su morfología, se tomaron micrografías a: 5000, 10000 y 25000 aumentos en cada muestra observada.

3.5 Espectroscopía de impedancias (IS)

3.5.1 Preparación de la muestra

La pastilla moldeada se enmascaró con papel aluminio, dejando secciones circulares expuestas en cada una de las caras (figura 3.1) para recubrirse con oro metálico, el oro fue evaporado de un blanco en una evaporadora de arco eléctrico marca JEOL-JFC1100. Una vez recubierta la pastilla, se retiró el aluminio en su alrededor y se adaptaron contactos de oro en las caras recubiertas, los contactos fueron unidos con pasta de plata coloidal. Finalmente, la pastilla queda adaptada como un capacitor de placas paralelas, como se muestra en la figura 3.1.

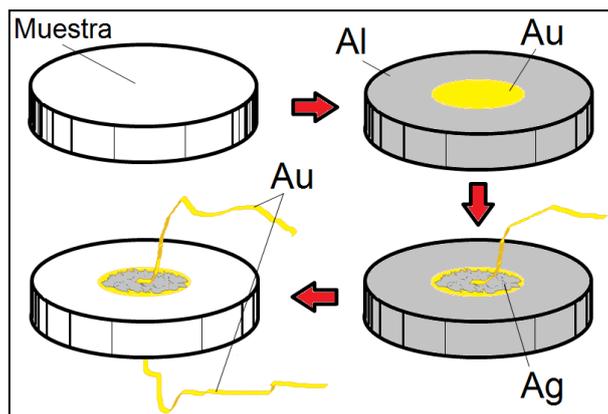


Figura 3.1. Colocación de electrodos en una pastilla muestra, para espectroscopía de impedancias.

3.5.2 Mediciones

La pastilla adaptada en forma de capacitor se conectó a un analizador de impedancias marca HP 4192A y se le aplicó corriente alterna haciendo variar su frecuencia: de 5Hz a 13MHz, se midió la impedancia compleja (Z^*) en noventa puntos del intervalo de frecuencias. Estos mismos barridos se hicieron a diferentes temperaturas: desde 300 K hasta 700 K, midiendo Z^* de igual manera en cada uno de ellos.

Capítulo 4. Resultados experimentales y análisis

4.1 Síntesis

Se prepararon tres lotes diferentes de ScMnO₃, cada lote fue sintetizado de igual manera y con los mismos tratamientos térmicos. En la primera etapa: *disolución y evaporación*, se obtuvo un polvo homogéneo de color café rojizo, en el cual se encuentran mezclados los precipitados de la reacción de disolución y el Sc₂O₃ que no participa en la reacción. Con la molienda y el primer tratamiento térmico (700°C, 6h), se obtuvo un polvo fino color café oscuro que contiene óxidos: Mn₂O₃ y Sc₂O₃, precursores de la reacción de estado sólido. Con el segundo tratamiento térmico (1100°C, 48h) se obtuvo el producto final, un polvo fino de color negro que es manganita de escandio: ScMnO₃.

4.2 Rayos X

Se presentan los difractogramas resultantes del análisis por DRX a muestras tomadas durante la síntesis y al producto final obtenido en tres lotes de preparación distintos, también se presentan los patrones de difracción encontrados en cada difractograma. Las muestras que se analizaron: a) polvo obtenido en la disolución del primer lote (sin tratamiento térmico), b) polvo con tratamiento a 700°C del primer lote, y c) muestras del producto final de los tres lotes, con tratamiento a 700°C y 1100°C.

Difractogramas de las muestras tomadas durante la síntesis:

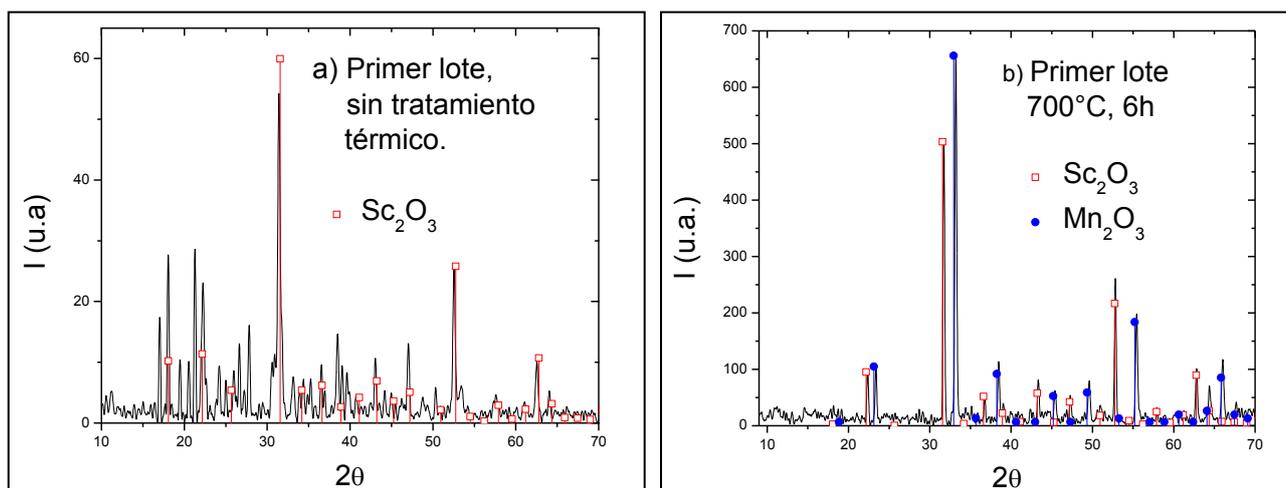


Figura 4.1. Izquierda: Difractograma correspondiente a la muestra “a” del primer lote (polvo evaporado sin tratamiento térmico). Derecha: Difractograma correspondiente a la muestra “b” del primer lote (polvo evaporado con tratamiento a 700°C durante 6h).

El difractograma en la figura 4.1 izquierda, muestra la señal de varias fases cristalinas, de las cuales una corresponde al óxido de escandio: Sc_2O_3 . Las señales sobrantes deben provenir de compuestos orgánicos: citratos y nitratos, formados en la disolución del carbonato de manganeso. El difractograma en la figura 4.1 derecha ya no muestra la presencia de fases orgánicas, debido a que se perdieron por vaporización durante el calentamiento a 700°C , la fase de Sc_2O_3 continúa presente y además se observa una nueva fase de óxido de manganeso: Mn_2O_3 , que se formó durante el tratamiento térmico.

Difractogramas de los productos finales:

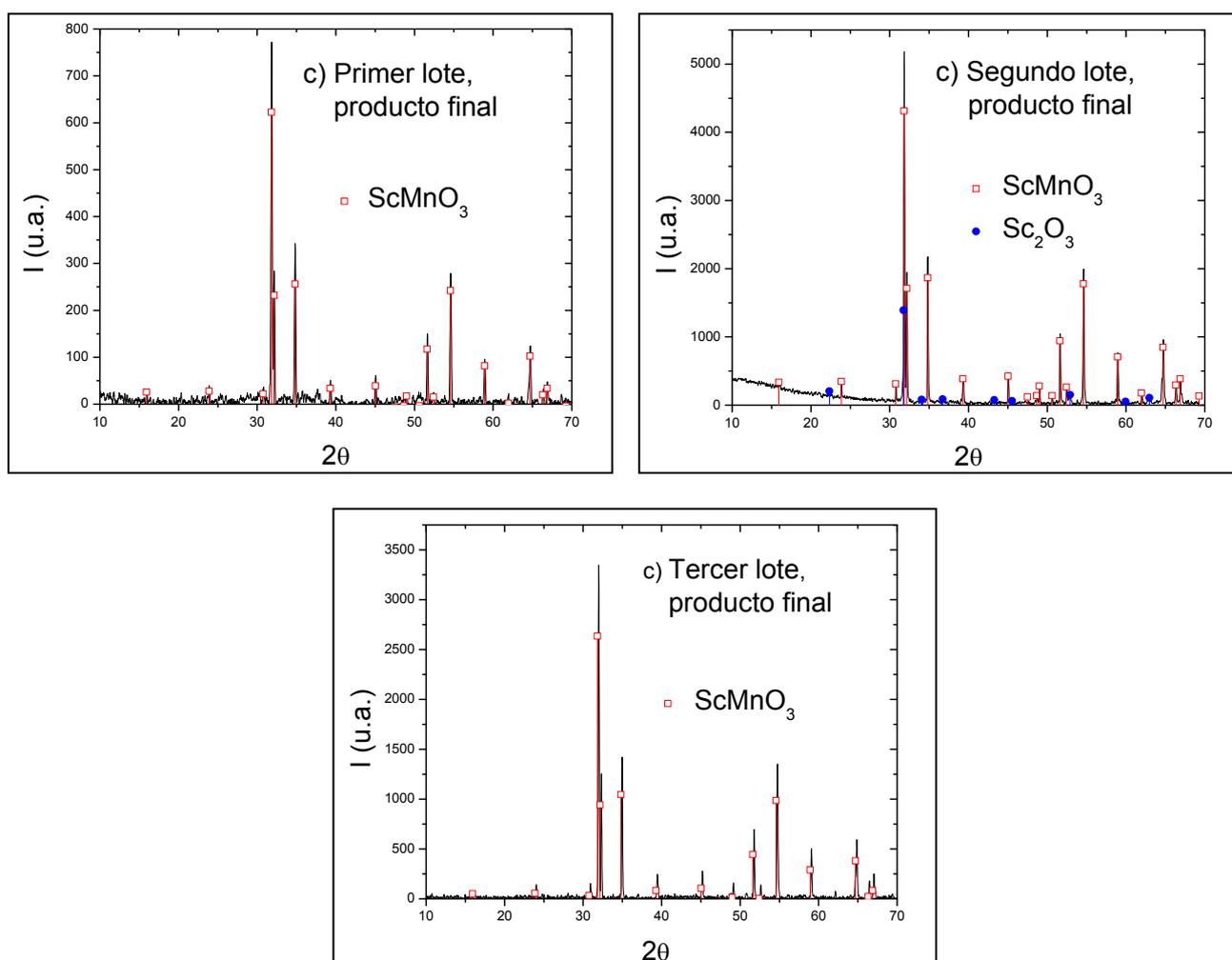


Figura 4.2. Difractogramas correspondientes al producto final (con tratamiento a 700°C y a 1100°C) del primer lote (arriba der.), segundo lote (arriba izq.) y tercer lote (abajo centro).

Síntesis, propiedades ferroeléctricas y aplicaciones de la manganita de escandio: ScMnO₃

Los difractogramas correspondientes a los productos finales del primero y del tercer lote (figura 4.2 arriba izq. y abajo centro) muestran la presencia de una sola fase cristalina que es manganita de escandio: ScMnO₃, producto de la reacción de estado sólido entre los óxidos: Sc₂O₃ y Mn₂O₃, llevada a cabo durante el tratamiento térmico a 1100°C. La fase de ScMnO₃ presente es hexagonal, con grupo espacial P63cm y parámetros de red: a = 5.8286 Å, b = 5.8286 Å, c = 11.1738 Å, α = β = 90° y γ = 120°.

El difractograma correspondiente al producto final del segundo lote (figura 4.2 arriba der.) muestra la misma fase hexagonal de manganita de escandio, pero con cierto porcentaje de impurezas, correspondientes a uno de los reactivos: Sc₂O₃. Esto indica que la cantidad de Sc₂O₃ agregada en la preparación del segundo lote fue mayor a la cantidad estequiométrica.

4.3 Densidad

Se tomaron los polvos del 3er lote, se prensaron en forma de pastilla y se determinó su densidad por el método descrito en la sección 3.3.2.

Se presenta la tabla de resultados para cada una de las cinco pesadas:

W _{agua}	W _{aire}	ρ (g/cm ³)
0,4642	0,6065	3,92419
0,4645	0,6065	3,93248
0,4645	0,6064	3,9346
0,4678	0,6067	4,02154
0,4642	0,6067	3,91998

Tabla 3.3.1. Densidad para las seis pesadas de la pastilla prensada, en agua y en aire.

La densidad promedio de la pastilla:

$$\rho_{exp} = 3.93(4) \text{ g/cm}^3$$

Para contrastar éste resultado se calculó la densidad teórica de la manganita de escandio, haciendo uso de la siguiente fórmula [24]:

$$\rho_{teórica} = \frac{n(\sum A_c + \sum A_a)}{V_C \cdot N_A}$$

Síntesis, propiedades ferroeléctricas y aplicaciones de la manganita de escandio: ScMnO₃

Donde el término: $\sum A_c$ simboliza la suma de pesos moleculares de los cationes en una fórmula estequiométrica, $\sum A_a$ la suma de pesos moleculares de los aniones en una fórmula estequiométrica, n es el número de unidades fórmula en la celda unitaria, V_C es el volumen de la celda y N_A el número de Avogadro.

Para el compuesto ScMnO₃:

$$\sum A_c = MM_{Sc} + MM_{Mn} = (44.96 + 54.94) \text{ g/mol} = 99.9 \text{ g/mol}$$

$$\sum A_a = 3MM_O = 3(15.99 \text{ g/mol}) = 47.97 \text{ g/mol}$$

$n = 6$ unidades fórmula por celda unitaria

$$V_C = 3.29 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$N_A = 6.02 \times 10^{23}$$

La densidad calculada:

$$\rho_{teo} = 4.48 \text{ g/cm}^3$$

La densidad experimental es menor a la densidad teórica calculada, esto sugiere que durante el prensado en la pastilla quedó un cierto volumen espacio vacío, que se traduce en una porosidad de la pastilla apreciable, ésta porosidad puede corroborarse con las micrografías obtenidas por SEM.

4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se presentan las micrografías tomadas al producto final, en polvo; primero y segundo lotes, y en pastilla; tercer lote. Las micrografías fueron tomadas a: 5000, 10000 y 25000 aumentos.

Primer lote:

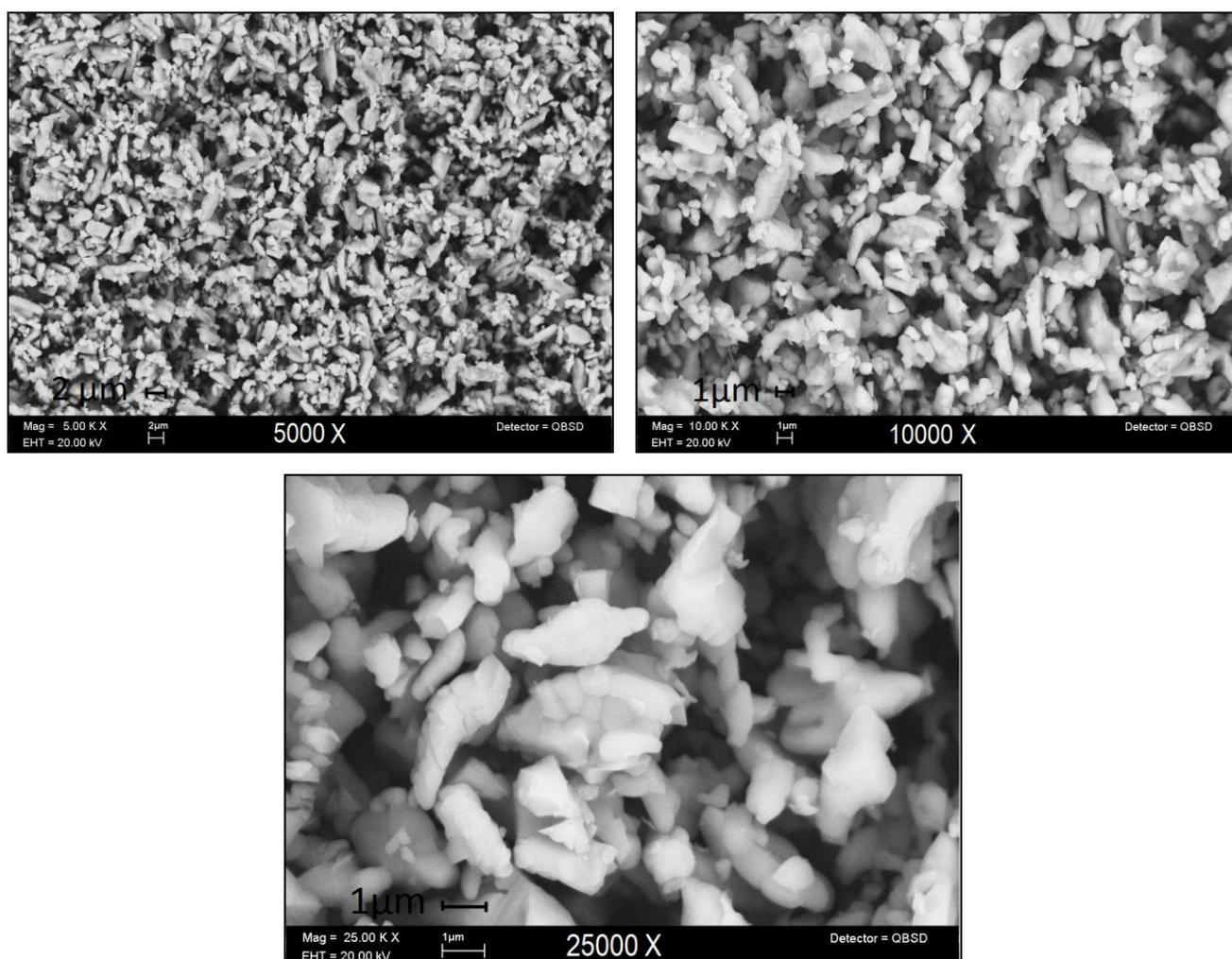


Figura 4.3. Micrografías correspondientes a los polvos del 1er lote. A 5000 (arriba izq.), 10000 (arriba der.) y 25000 aumentos (abajo centro).

En las micrografías a 5000 y 10000 aumentos del primer lote (figura 4.3) se observan partículas de una sola fase con forma aleatoria y distribución de tamaño entre 1 y 4 μm. Éstas partículas se pueden apreciar mejor en la micrografía a 25000 aumentos (figura 4.3), donde se observan fragmentadas por fronteras de grano, que a su vez, definen límites de granos los monocristalinos que las conforman. Los granos monocristalinos observados tienen un tamaño aproximado de 0.5 μm y forma variada.

Segundo lote:

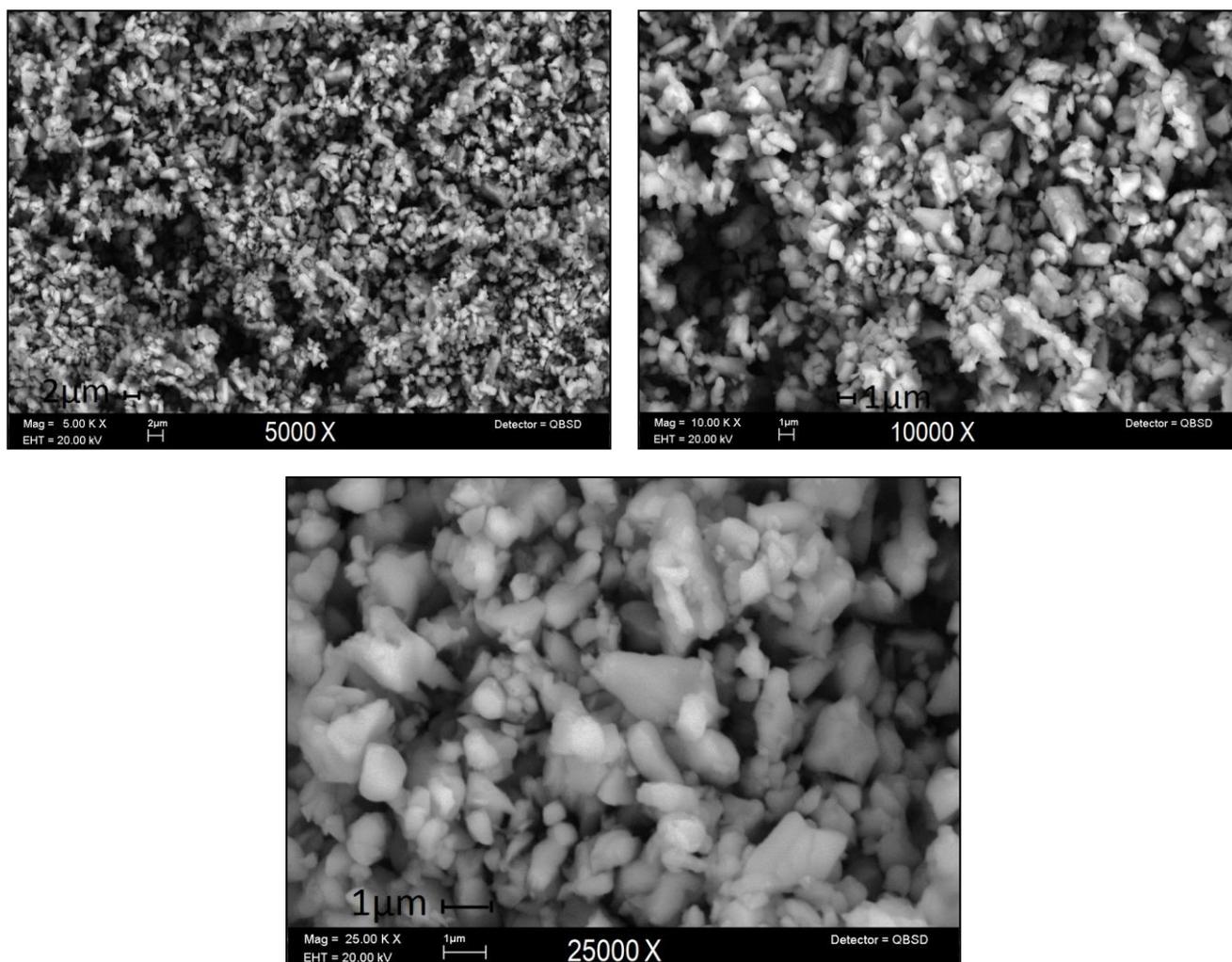


Figura 4.4. Micrografías correspondientes a los polvos del segundo lote.

A 5000 aumentos (arriba izq.), a 10000 aumentos (arriba der.) y a 25000 aumentos (abajo centro).

En las micrografías del segundo lote (figura 4.4) también se observan partículas conformadas por granos monocristalinos, es decir partículas policristalinas, con un menor tamaño (entre 0.5 y 2 μm) y forma más uniforme que en el primer lote. El tamaño de los granos que conforman a las partículas policristalinas del segundo lote continúa siendo de 0.5 μm aproximadamente.

Tercer lote:

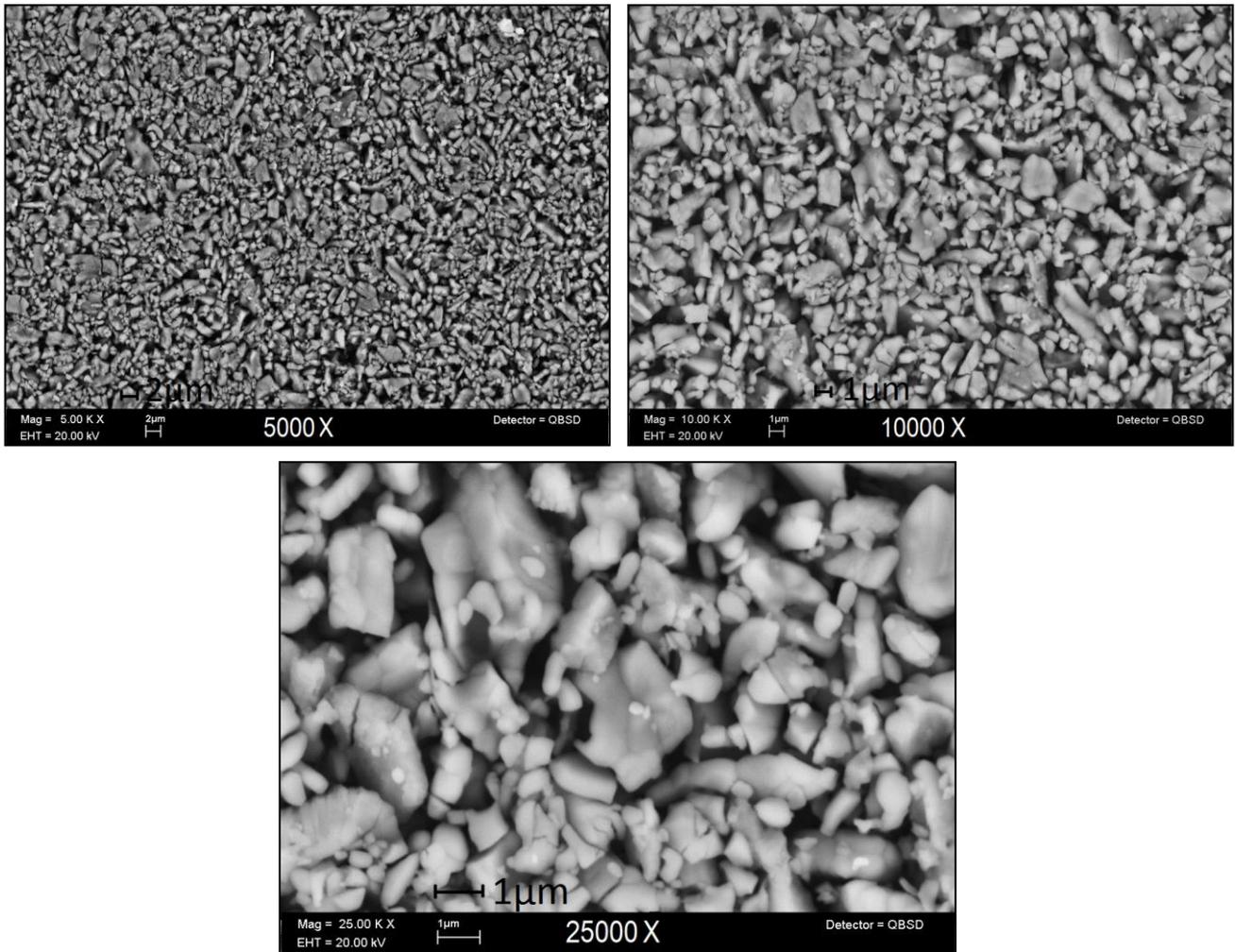


Figura 4.5. Micrografías correspondientes a la pastilla prensada del tercer lote. A 5000 (arriba izq.), 10000 (arriba der.) y 25000 aumentos (abajo centro).

Las micrografías tomadas a la pastilla prensada del tercer lote (figura 4.5) muestran una fase porosa de partículas policristalinas con diversos tamaños y formas, conformadas por granos monocristalinos con tamaño alrededor de 1 μm, también se observan granos aislados de menor tamaño. Los granos monocristalinos observados en el tercer lote son más grandes que en el primero y en el segundo, ésto revela un crecimiento granular resultante del sinterizado a 700°C. Además se observa una cierta porción de espacio no ocupado (regiones más oscuras en la micrografía), que se traduce en una porosidad considerable y un abatimiento de la densidad en la pastilla.

4.5 Espectroscopía de impedancias (IS)

Se presentan los resultados del análisis por espectroscopía de impedancias mostrando la respuesta en frecuencia que presentó la muestra, a la perturbación de un potencial eléctrico sinusoidal. Esta información se muestra por medio diferentes formalismos: primero se presentan los diagramas de tipo Cole-Cole para la impedancia en el intervalo de temperaturas medido (de 310 K a 880 K), posteriormente, se muestran los diagramas de Bode para la impedancia, el módulo y la admitancia para el mismo intervalo, finalmente se muestran los diagramas de la permitividad eléctrica en función de la temperatura.

Diagramas de Cole-Cole ($-Z''$ vs Z'):

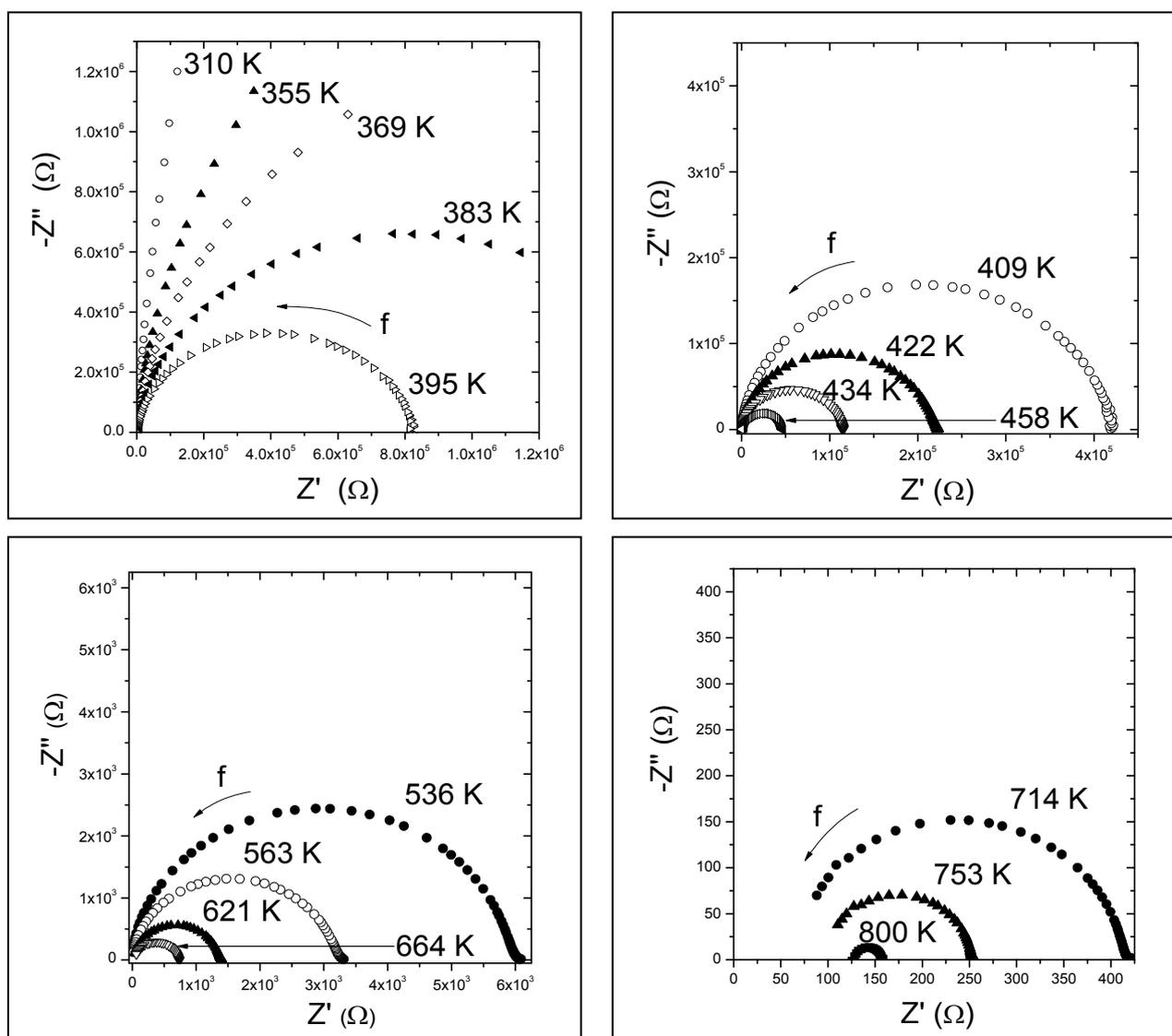


Figura 4.6. Diagramas de Cole-Cole (ó de Nyquist) obtenidos a diferentes temperaturas.

Arriba izquierda: de 310 K a 395 K. Arriba Derecha: de 409 K a 487 K.

Abajo izquierda: de 536 K a 687 K. Abajo izquierda : de 714 K a 800 K.

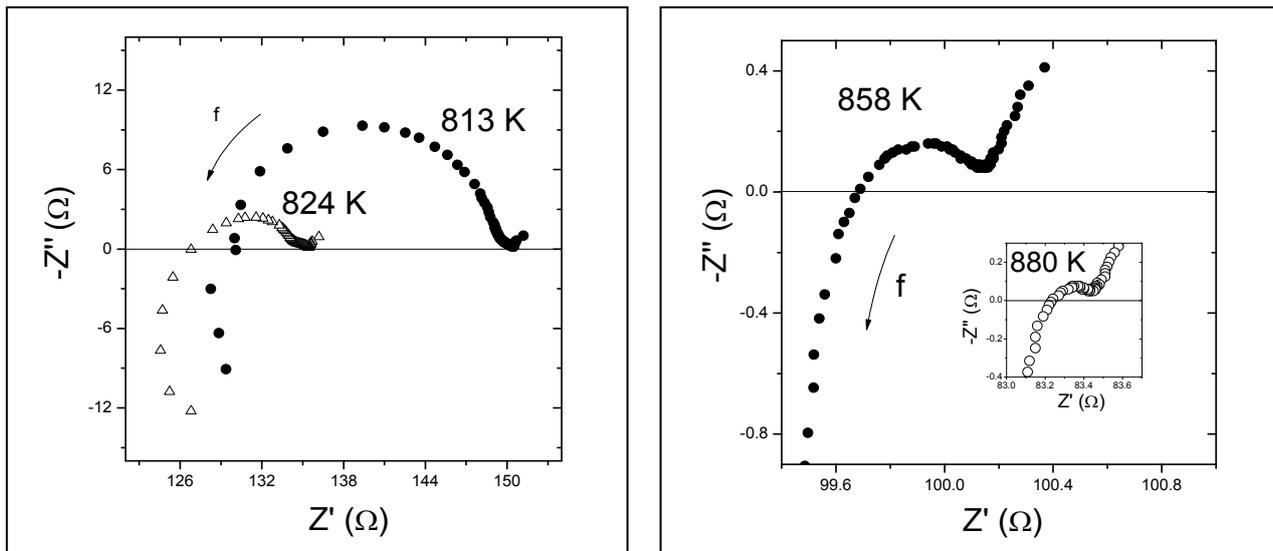


Figura 4.7. Diagramas de Cole-Cole (ó de Nyquist) obtenidos a diferentes temperaturas. Izquierda: 813 K y 824 K. Derecha: 858 K y 880 K.

Diagramas de Bode:

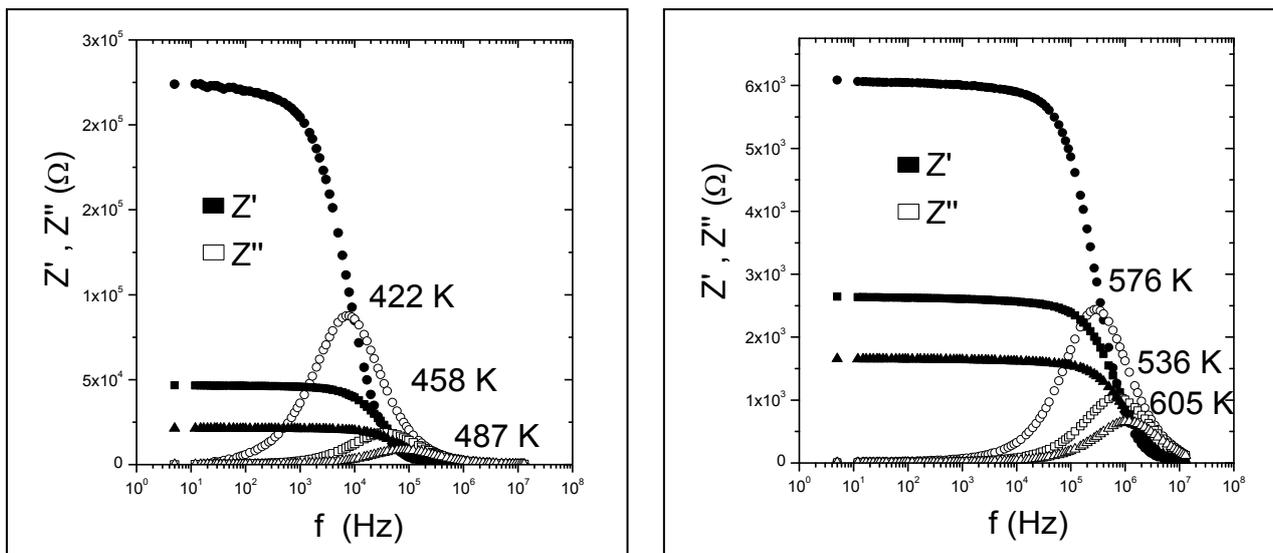


Figura 4.8. Diagramas de Bode para la impedancia real e imaginaria, a diferentes temperaturas. Izquierda: de 422 K a 487 K. Derecha: de 536 K a 605 K.

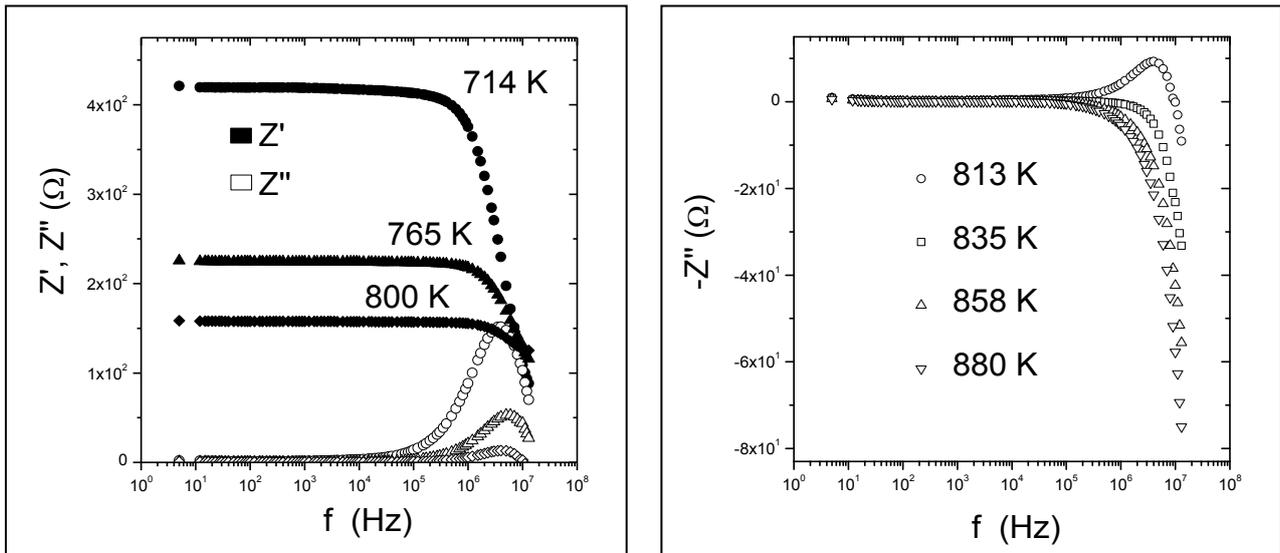


Figura 4.9. Diagramas de Bode para la impedancia real e imaginaria, a diferentes temperaturas. Izquierda: de 714 K a 800 K. Derecha: sólo impedancia imaginaria, de 813 a 880 K, la impedancia real para éstas temperaturas se muestra constante.

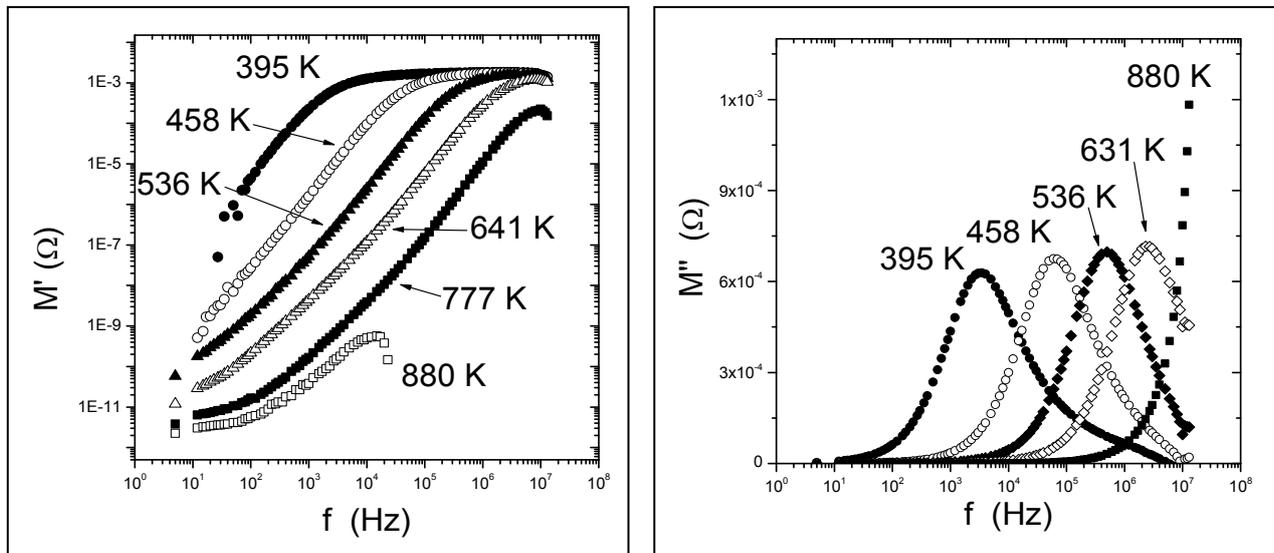


Figura 4.10. Diagramas de Bode para el módulo eléctrico en todo el intervalo de temperaturas. Izquierda: Parte real. Derecha: Parte imaginaria.

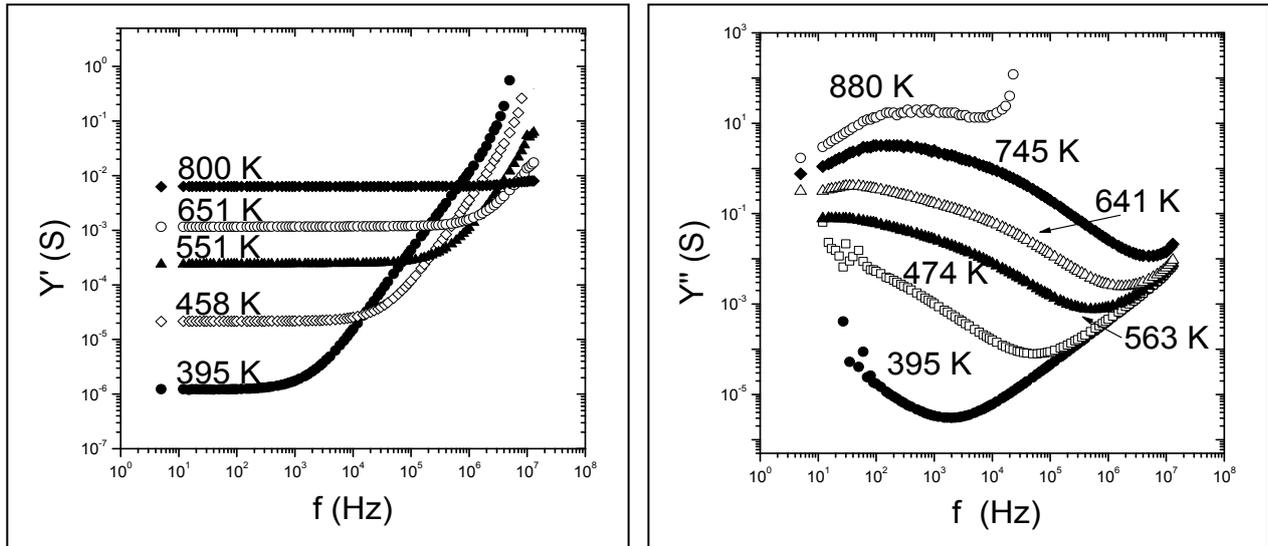
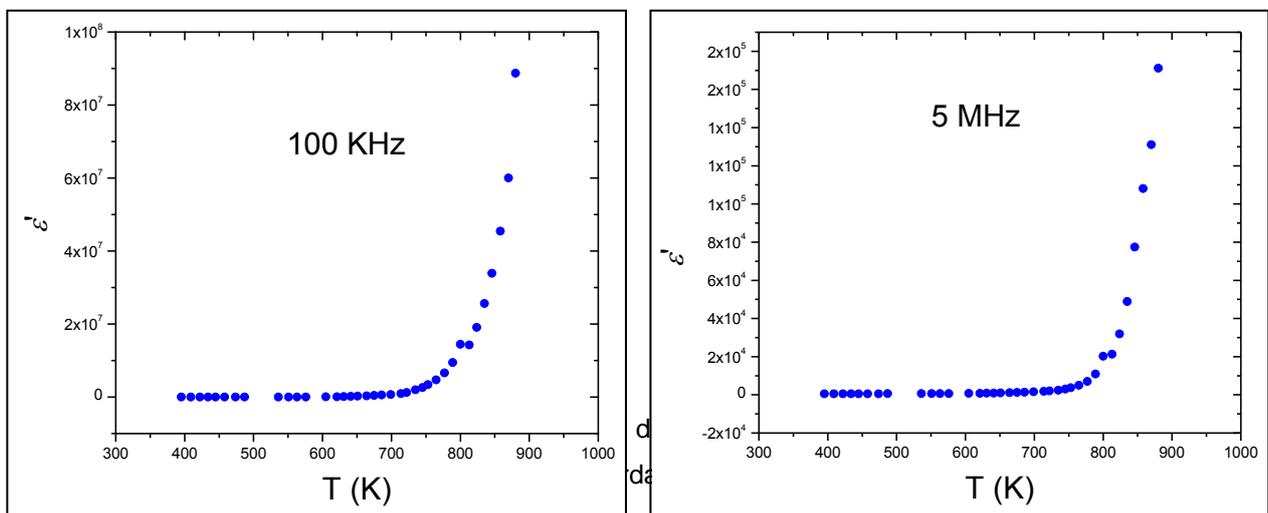


Figura 4.11. Diagrama de Bode para la admitancia. Izquierda: Parte real. Derecha: Parte imaginaria.

Diagramas de permitividad dieléctrica:



El análisis hecho a los resultados presentados en éste apartado, correspondiente a la técnica: espectroscopía de impedancias, se desarrolla en el capítulo siguiente.

Capítulo 5. Espectroscopía de Impedancias: análisis y discusión

El análisis se efectúa considerando primero las temperaturas más bajas, después las temperaturas intermedias y al final las temperaturas más altas en los experimentos.

5.1 Temperaturas bajas: 310 - 395 K

Los diagramas Cole-Cole de $-Z''$ vs Z' , correspondientes a dichas temperaturas muestran una línea de pendiente positiva que parte del origen y se va curvando hacia abajo conforme aumenta la temperatura, hasta llegar a 395 K, donde se completa un semicírculo que corta al eje Z' en: $Z'=0$ y $Z'=R_{eq}$, siendo R_{eq} una magnitud igual al diámetro del semicírculo que representa el valor de la resistencia equivalente de la muestra. Cuando la temperatura es menor a 395 K, el valor de R_{eq} es tan grande que el intervalo de frecuencias de medición (de 5 Hz a 13 MHz) no alcanza los valores necesarios para exponer el semicírculo completo (frecuencias menores a 5 Hz), además, R_{eq} disminuye al aumentar la temperatura por lo que cuando se alcanzan los 395 K, el semicírculo se expone completamente.

La aparición de un semicírculo en un diagrama $-Z''$ vs Z' , es característica del comportamiento eléctrico de un circuito RC en paralelo y, con esto, surge la idea de modelar el comportamiento eléctrico de nuestra pastilla con un circuito de éste tipo. Para eso será necesario simular el comportamiento de éste circuito en función de la frecuencia, con las ecuaciones correspondientes (ver apartado 1.2.4) y los valores de los elementos R y C , extraídos de los datos experimentales.

5.2 Temperaturas intermedias: 395 - 686 K

Los diagramas de $-Z''$ vs Z' siguen mostrando un semicírculo que corta al eje Z' en el origen y en R_{eq} , sin embargo, la curva teórica generada para un RC en paralelo no coincide con la curva experimental (figura 5.1).

Los diagramas experimentales de M'' , Z'' y Y' contra la frecuencia también presentan desviaciones al comportamiento de un RC en paralelo teórico (figura 5.2). La admitancia real Y' en función de la frecuencia, se mantiene constante a frecuencias bajas, hasta llegar a un cierto valor después del cual, comienza a aumentar linealmente con el aumento de la frecuencia (figura 5.2.d). Mientras que, para el circuito RC en paralelo simulado, Y' es independiente de la frecuencia en todo el intervalo de frecuencias, tal como lo predice la ecuación: $Y'=1/R$. Esto sugiere que el circuito equivalente a la muestra, no es

simplemente un circuito RC en paralelo y además, debe poseer un elemento que haga a Y' linealmente dependiente de la frecuencia, en la región de altas frecuencias.

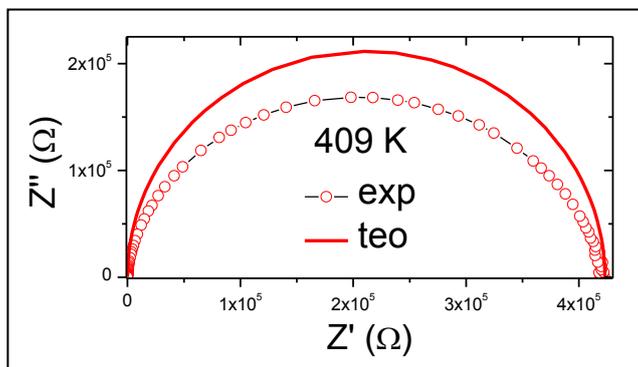


Figura 5.1. Diagrama $-Z''$ vs Z' experimental para 409 K y calculado para un circuito RC en paralelo, los parámetros fueron extraídos del diagrama experimental.

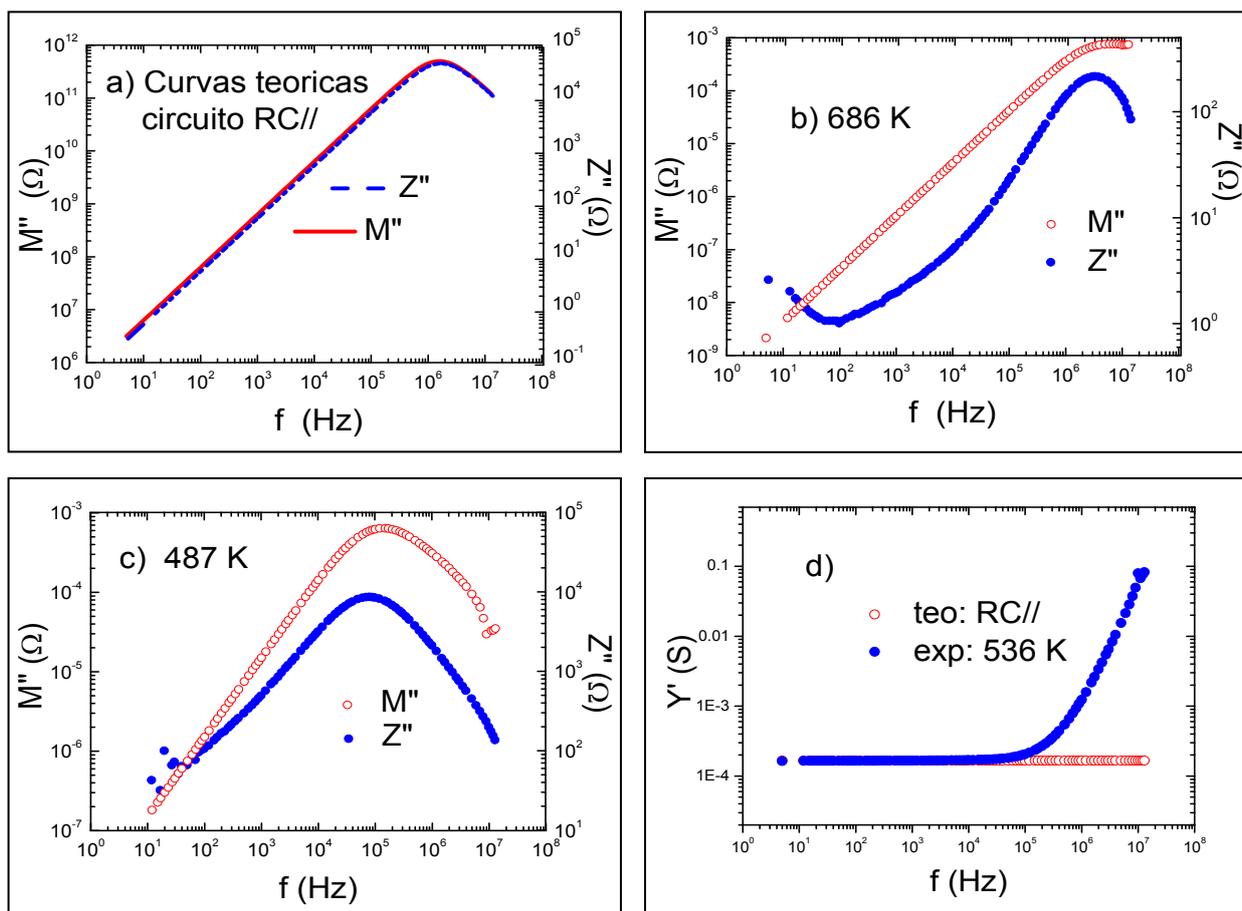


Figura 5.2. a) Diagramas M'' y Z'' vs f , calculados para un circuito RC en paralelo, b, c) diagramas M'' y Z'' vs f experimentales para 686 K y 487 K respectivamente, d) diagrama Y' vs f calculado para un circuito RC en paralelo y experimental para 536 K.

West, Abraham & Sinclair, propusieron un circuito [20] con una combinación de los siguientes elementos en paralelo: R , C y CPE , donde el elemento CPE (“Constant Phase Element”) es un elemento pasivo que no desfasa a la corriente del voltaje aplicado y su impedancia está definida por el inverso de la admitancia: $Y^* = A(j\omega)^n$; $Y^* = A\omega^n[\cos(n\pi/2)+j\text{sen}(n\pi/2)]$. Se simuló el comportamiento eléctrico de este circuito con los valores de R , C y ω extraídos de los datos experimentales usando los formalismos Y' , Y'' vs frecuencia y $-Z''$ vs Z' , partiendo de las expresiones citadas en las referencias [19, 20]. La simulación reproduce muy bien el comportamiento eléctrico de la muestra medida con una notoria desviación a bajas frecuencias (figura 5.3).

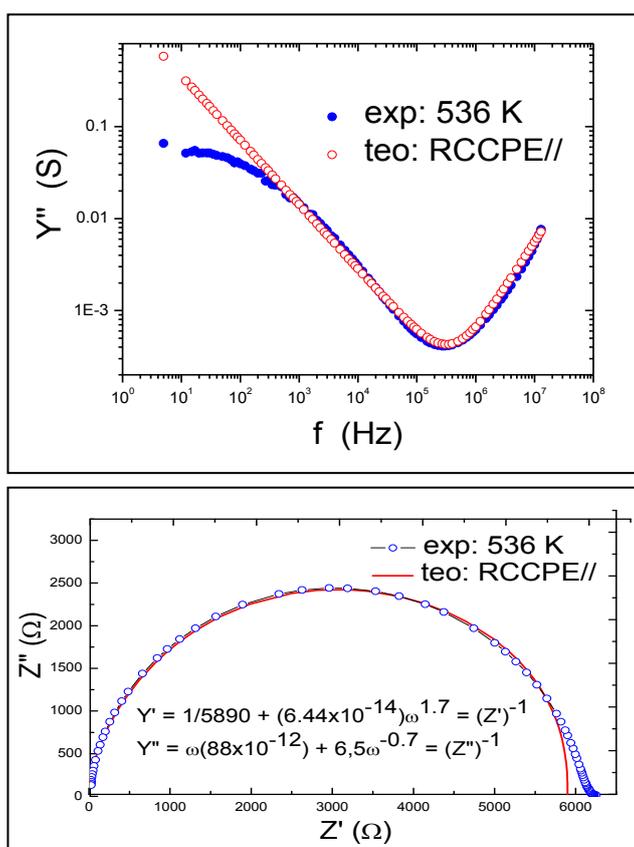


Figura 5.3. Arriba: Y' vs f en escala logarítmica experimental y calculado para un circuito; RCCPE en paralelo. Abajo: $-Z''$ vs Z' experimental y calculado para un circuito; RCCPE en paralelo.

5.3 Temperaturas altas: 686 – 880 K

El semicírculo en los diagramas $-Z''$ vs Z' se muestra desplazado varias decenas de ohms hacia la derecha del eje Z' . Éste desplazamiento puede deberse al efecto de los contactos, cables y electrodos (conexiones), sobre la impedancia real en la región de altas frecuencias. La magnitud del desplazamiento es el valor de la impedancia real en el punto

de altas frecuencias donde el semicírculo corta al eje Z' y representa a la resistencia equivalente R_c de las conexiones (contactos, cables y electrodos).

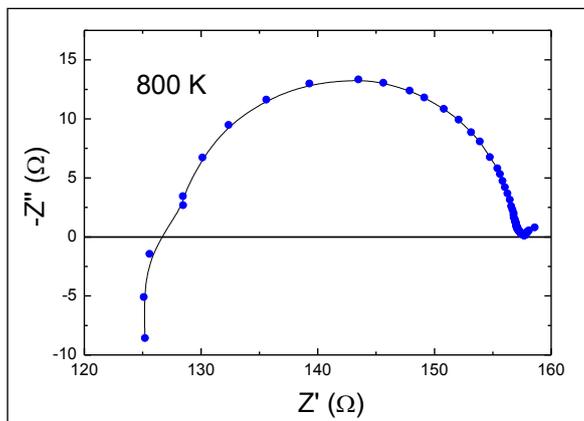


Figura 5.4. Diagrama $-Z''$ vs Z' experimental para 800 K.

También se observa en los mismos gráficos ($-Z''$ vs Z'), después 800 K, que el semicírculo no termina en $-Z''=0$ (figura 5.4), sino que continúa por debajo de éste punto tomando valores negativos de $-Z''$. Esto nos dice que hay una componente inductiva en la impedancia total de la muestra, la cual se revela a altas temperaturas y corresponde a la longitud de los cables que conectan a la muestra con el analizador de impedancias. La impedancia para un elemento inductivo está dada por $Z=1/j\omega L$; nótese que es un valor positivo y que al graficar $-Z''$ vs Z' éste valor se hará negativo dando una señal por debajo de $-Z''=0$.

Es claro que las conexiones aportan una señal más a la respuesta eléctrica de la muestra, dicha señal se hace relevante a altas temperaturas y se puede modelar sumando en serie una resistencia R_c y una inductancia L_c (el subíndice “c” de conexiones) al circuito propuesto en el análisis de temperaturas intermedias.

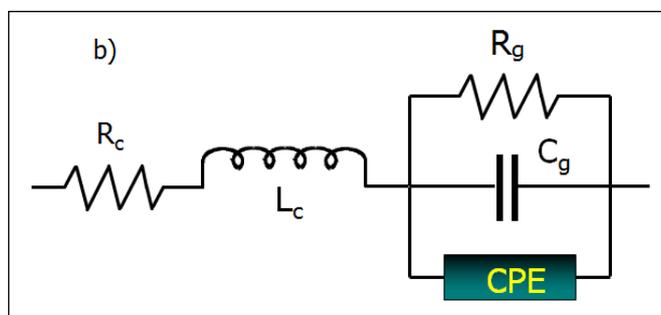
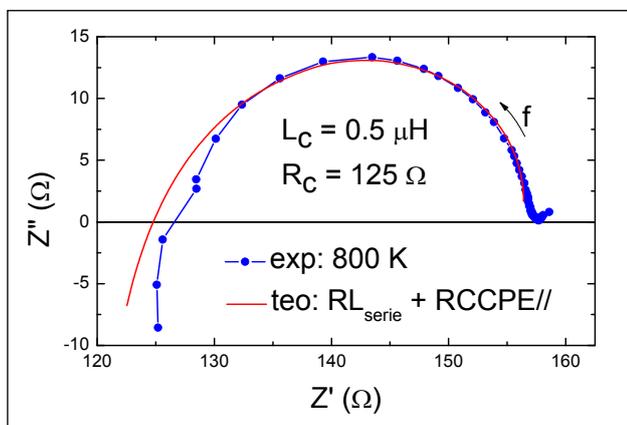


Figura 5.5. a) Diagrama $-Z''$ vs Z' experimental y calculado para el circuito mostrado en b).

El circuito equivalente mostrado en la figura 5.5.b reproduce el comportamiento eléctrico de la muestra a altas temperaturas (figura 5.5), sin embargo, la desviación en la región de bajas frecuencias persiste y podría deberse a la señal eléctrica de las fronteras.

Para analizar solamente la señal de los granos y las fronteras, se tomó el valor experimental de $-Z''$ a la frecuencia más alta y se restó a los demás datos en todo el intervalo de frecuencias, para las temperaturas mayores a 800 K.

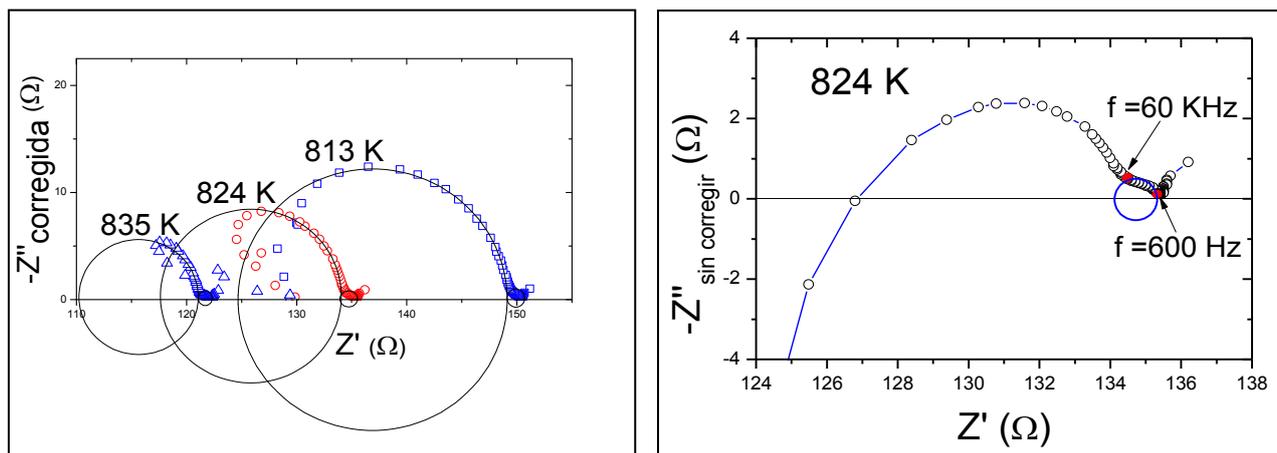


Figura 5.6. Izquierda: $-Z''_{\text{corregida}}$ vs Z' para tres temperaturas distintas.

Derecha: $-Z''$ vs Z' sin corregir para $T=824$ K, obsérvese la señal a bajas frecuencias.

Una vez corregidos los datos eliminando los efectos inductivos de las conexiones, se analizaron las gráficas resultantes. El diagrama de la figura 5.6.izq, muestra que efectivamente desaparecen los puntos por debajo de $-Z''=0$, sin embargo, las señales a bajas frecuencias no se resuelven claramente. Contrariamente en los diagramas de $-Z''_{\text{corregida}}$ vs f , haciendo uso de la escala log vs log (figura 5.7.der), se pueden apreciar dos señales distintas donde la señal a bajas frecuencias se encuentra entre 500 Hz y 100 KHz y la de altas frecuencias por encima de 100 KHz, aproximadamente, esto también se puede apreciar en el diagrama $-Z''_{\text{sin corregir}}$ vs Z' (figura 5.6.der), donde que aparecen dichas señales dentro de los mismos intervalos de frecuencia.

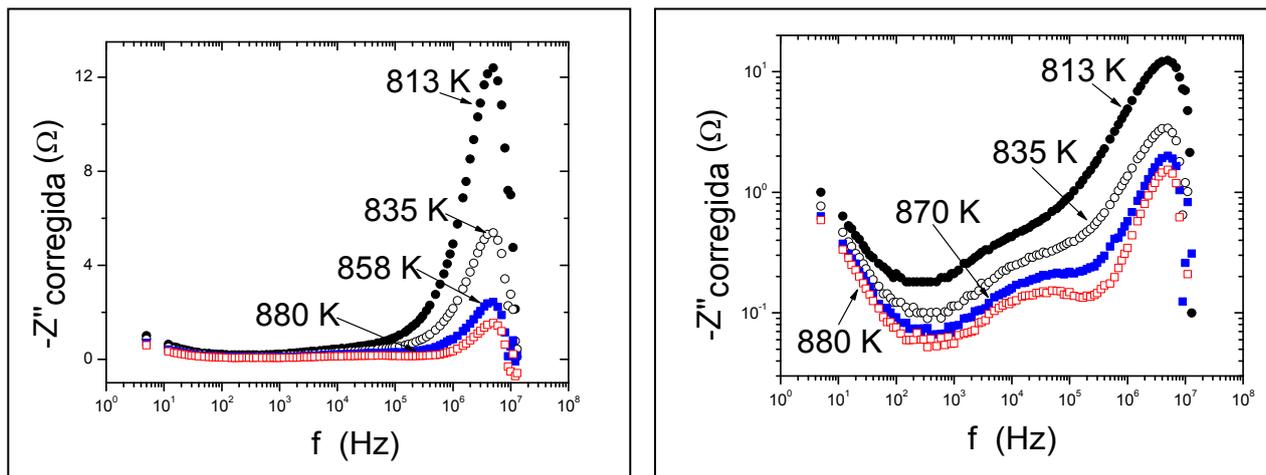


Figura 5.7. Izquierda: Diagrama $-Z''_{\text{correctada}}$ vs f para altas temperaturas. Derecha: Diagrama $-Z''_{\text{correctada}}$ vs f , para altas temperaturas en escala log vs log.

La señal de bajas frecuencias puede modelarse sumando en serie un circuito RC en paralelo, al circuito propuesto en la fig. 5.5, quedando un nuevo circuito que reproduce la señal de la muestra en todo el intervalo de temperaturas. El circuito final quedaría dispuesto como se muestra en la figura 5.8.

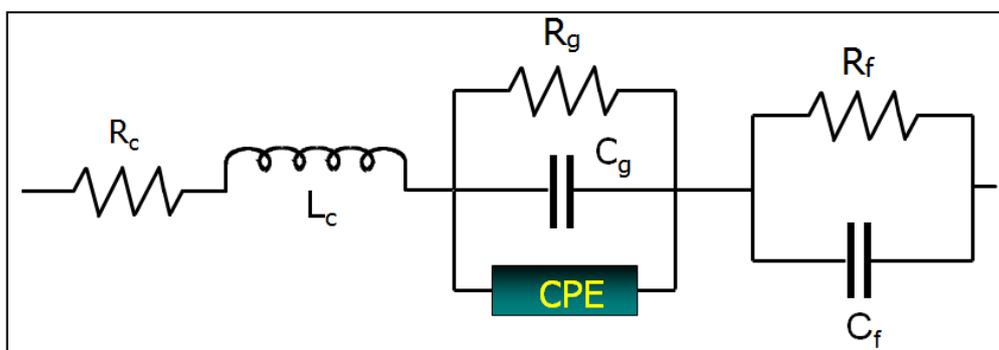


Figura 5.8. Circuito equivalente total de la muestra, determinado a partir del análisis de los resultados de IS. Los subíndices: c, g y f, significan; conexiones, granos y fronteras respectivamente.

5.4 Análisis de la permitividad dieléctrica (ϵ)

En los diagramas de la permitividad eléctrica (ϵ) en función de la temperatura (figura 4.12) se muestra una zona donde ϵ permanece constante y otra, a $T > 800$ K, en la que aumenta bruscamente con la temperatura. Este comportamiento es clásico de un material ferroeléctrico cuando se acerca a su temperatura de transición (T_C), la permitividad en un ferroeléctrico aumenta repentinamente cuando se acerca a su T_C y cae bruscamente

Síntesis, propiedades ferroeléctricas y aplicaciones de la manganita de escandio: ScMnO₃

después de haber transitado por el cambio ferroeléctrico-paraeléctrico. En nuestro caso solo vemos el aumento de ϵ , sin llegar ver el máximo y la caída característica de la transición que revela con precisión la T_C . Sin embargo, el aumento brusco de ϵ con la temperatura, basta para asegurar que el material comienza a sufrir una transición de un estado ferroeléctrico a un estado paraeléctrico y que está por encima y muy cercana a 880 K.

Capítulo 6. Conclusiones

Los difractogramas obtenidos con la técnica de rayos x muestran que se obtuvo la manganita de escandio: $ScMnO_3$, con el método propuesto, la manganita obtenida posee estructura hexagonal y sus parámetros de red concuerdan con los parámetros reportados en la literatura. Las especies cristalinas encontradas durante el proceso de síntesis concuerdan con lo estipulado en la sección 3.1 y se verifican las especies precursoras a la manganita de escandio, los óxidos: Sc_2O_3 y Mn_2O_3 .

Las micrografías SEM revelan porosidad en la pastilla prensada de $ScMnO_3$ y granos monocristalinos con tamaño de 1 μm aproximadamente, mayor al tamaño de los granos en el polvo (0.5 μm) sin prensar ni sinterizar.

Los datos experimentales de IS se analizaron con diferentes formalismos: impedancia, admitancia y módulo eléctrico. Los diagramas Cole–Cole para la impedancia: $-Z''$ vs Z' muestran un semicírculo a altas y bajas temperaturas con la aparición de un segundo semicírculo, de menor diámetro, a altas temperaturas. Éste último semicírculo se adjudica a la señal de las fronteras y, como el diámetro de cada semicírculo es equivalente al valor de resistencia equivalente correspondiente, podemos concluir que la resistencia de las fronteras es menor a la resistencia de los granos.

El circuito equivalente representativo de la pastilla de $ScMnO_3$ medida, se determinó a partir de su respuesta eléctrica a diferentes temperaturas analizando diferentes formalismos. El circuito que reproduce la respuesta eléctrica de la muestra medida, a bajas, medianas y altas temperaturas, se puede dividir en tres secciones diferentes conectadas en serie, cada una con diferentes elementos: la primera corresponde al comportamiento de los cables y los electrodos (conexiones), la segunda al comportamiento de los granos y la tercera al comportamiento de las fronteras de grano. La sección propia de los cables y electrodos se conforma por una resistencia R_c y una inductancia L_c ambas en serie, la sección correspondiente a los granos posee una resistencia R_g , una capacitancia C_g y un elemento CPE_g , todos en paralelo, mientras que la sección de las fronteras de grano posee una resistencia R_f y una capacitancia C_f en paralelo.

Observando el comportamiento térmico de la permitividad real y la capacitancia, podemos concluir que manganita de escandio exhibió propiedades ferroeléctricas y que su transición al estado paraeléctrico comienza cuando pasamos los 800 K con una T_C que está por encima y muy cercana a los 880 K.

Capítulo 7. Referencias, bibliografía y anexos

7.1 Referencias y bibliografía

1.- Uchino K. (2000). *Ferroelectric Devices*.

Marcel Dekker, New York.

2.- Lines M. E. et. al. (1977). *Principles and applications of ferroelectrics and related mat.*

Clarendon Press, Oxford.

3.- Yoon J.G, Song T.K. (2002). *Handbook of thin film materials Vol. 3: Ferroelectric and dielectric thin films*. Editado por Nalwa H. S..Cap. 5, 309-367.

4.- A. Muñoz, J. A. Alonso, et al. (2000). *Phys. Rev. B*. **62**, 9498-9510.

5.- D. G. Tomuta, et al. (2001). *J. of Phys.: Cond. Matter*. **13**, 4543-4552.

6.- M. Fiebig, et al. (2005). *J. of M. and M. M.* 290-291, 883-890.

7.- Bertaut, Forrat, & Fang, P. H. (1963). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **256**, 1958-1961.

8.- Th. Lonkai, D. G. Tomuta, et. al. (2004). *Phys. Rev. B* **69**.

9.- M. Chandra, et al. (2006). *Ferroelectrics*. 345, 45-57.

10.- Grigas J. (1996). *Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics and Related Materials*. Gordon & Breach.

11.- Ross J. Macdonald (1987). *Impedance Spectroscopy, emphasizing solid materials*. John Wiley & Sons.

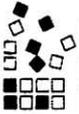
12.- S. C. Abrahams (2001). *Acta Cryst. Sec. B*. **57**, 485-490

13.- N. Aliouane, et al. (2008), *J. of Phys.: Cond. Matter*. 20, 434215.

- 14.- Z. J. Huang, et al. (1997). *Phys. Rev. B.* **56**, 2623-2626.
- 15.- Ph. Coure, E.F. Bertaut, et al. (1966). *Proc. Int. Meeting Ferroelectricity V*, 332-340.
- 16.- E. Perea-Bedolla, E. Amano-Toyomoto, A. Huanosta. (1994). *Ciencia* **46**, 183-196.
- 17.- R. Valenzuela. (2002). *Revista Cubana de Física* **19**, 2, 81-84.
- 18.- R. Valenzuela, A. Huanosta, et. al. (1998). *Appl. Phys. Let.* **73**, 14, 2039-2041.
- 19.- R. Valenzuela, A. Huanosta, et. al. (1999). *Revista Mexicana de Física* **45**,1, 93-95.
- 20.- A. R. West, D. C. Sinclair, et. al. (2003). *J. of Electroceramics* **10**, 165-177.
- 21.- A. R. West, D. C. Sinclair, et. al. (2004). *J. of the European Ceramic Society* **24**, 1439-1448.
- 22.- Jonscher A. K. (1983). *Dielectric Relaxation in Solids*.
Chelsea Dielectric Press, London
- 23.- Valenzuela R. (1994). *Magnetic Ceramics*.
Cambridge University Press.
- 24.- Callister W. Jr. (2001). *Fundamentals of Materials Science and Engineering*.
John Wiley & Sons, Inc.

7.2 Anexo

Las conclusiones preliminares de éste trabajo se expusieron de forma oral en la ponencia: “*Impedance spectroscopy investigation of polycrystalline ScMnO₃*”, presentada en el pasado congreso internacional de materiales: *XVII International Materials Research Congress*, que se llevo a cabo del 16 al 20 de Agosto del 2009, en Cancún Q. Roo. En la página siguiente se anexa el documento que lo avala.



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.

SOCIEDAD MEXICANA DE MATERIALES, A.C.

August 2009

MESA DIRECTIVA

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS
PRESIDENTE

DR. GONZALO GONZÁLEZ
VICEPRESIDENTE

DR. LUIS FUENTES
SECRETARIO

DR. MARIA ELENA VILLAFUERTE
TESORERO

DR. CÉSAR DÍAZ
VOCAL REGIÓN NORTE

DR. ROMEO DE COSS
VOCAL REGIÓN SUR

DRA. MARÍA EUGENIA CONTRERAS
VOCAL REGIÓN OCCIDENTE

DR. GERARDO MARTÍNEZ
VOCAL REGIÓN CENTRO

DRA. OLIVIA GRAEVE
VOCAL ESTADOS UNIDOS

TO WHOM IT MAY CONCERN
Present

This is to state that *Guillermo Álvarez, Herlinda Montiel, Maria del Pilar Gutierrez, Raúl Valenzuela Monjarás, Ulises Acevedo* presented the contribution:

IMPEDANCE SPECTROSCOPY INVESTIGATION OF POLYCRYSTALLINE ScMnO₃

In the *Perovskites: Properties and Potential Applications* Symposium at the XVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 16th to 20th, 2009.

Sincerely,

Luis Enrique Sansores Cuevas
President
