

ESPECTROMETRIA DIELECTRICA Y CONDUCTIVIDAD AC EN UN CONDUCTOR IONICO DE OXIDO DE ZIRCONIO

A. Rabdel Ruiz Salvador, Manuel Prieto, Geonel Rodríguez, Eduardo Pérez, Eduardo Peón,
IMRE, Universidad de La Habana, Cuba. Floirán Fernández, Antonio Berazain, Eliecer González,
Facultad de Ciencias ISPEJV

RESUMEN

En este trabajo se mide la corriente de despolarización isotérmica (Espectrometría Dieléctrica en el Dominio del Tiempo) y la conductividad AC en $0.85(\text{ZrO}_2)0.15(\text{CaO})$. Los resultados obtenidos han sido analizados en términos de la teoría de la Respuesta Dieléctrica Universal (RDU). Se encuentra una ley potencial fraccionaria para la conductividad AC y la presencia de cluster en el material.

ABSTRACT

Isothermal depolarization current (time domain dielectric spectroscopy) and AC conductivity have been performed on $0.85(\text{ZrO}_2)0.15(\text{CaO})$. The results have been analyzed using the Universal Dielectric Response (UDR) theory. A fractional power law and the presence of clusters have been found in the material.

INTRODUCCION

El óxido de zirconio estabilizado es bien conocido como conductor iónico por sus amplias aplicaciones en la industria [1,2]. Por ello es de esencial importancia el estudio de sus propiedades dieléctricas [3] y de transporte [4].

La conductividad AC y la respuesta dieléctrica de conductores iónicos ha sido analizado por muchos autores considerando una relajación tipo exponencial [5]. En este trabajo se demuestra que la respuesta es potencial.

PARTE EXPERIMENTAL

El material estudiado, $0.85(\text{ZrO}_2)0.15(\text{CaO})$ se obtuvo por coprecipitación de oxisales de zirconio y calcio. Sinterizado 48 horas a 1823 K.

Un análisis cualitativo de rayos X mostró picos muy finos y la no presencia de fases secundarias.

Se utilizó una celda plano paralela, de diámetro 12 mm y grosor 2 mm, con electrodos de platino en ambas mediciones.

Las mediciones de la corriente de despolarización fueron realizadas, luego de aplicar un voltaje de polarización de 5 V durante 20 min, en un rango de temperatura de 548 a 773 K. La medición de la corriente fue realizada con un circuito de medición-amplificación de corrientes muy bajas, microamperes, el cual está acoplado a una computadora lo que permitió adquirir datos en el rango de 0.001 a 100 segundos.

La medición de la conductividad en función de la frecuencia se realizó utilizando un microvoltímetro selectivo, en el rango de temperatura de 748 a 823 K y en el intervalo de frecuencias de 25 Hz a 100 KHz.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados experimentales de la corriente de despolarización isotérmica se presentan en una curva normalizada con respecto a la temperatura, como es usual en estos casos [6].

La Figura 1 muestra las curvas normalizadas, tomando como referencia la curva $\log I$ vs $\log t$ para $T = 623$ K, para las temperaturas 673, 698, 723, 748 y 773 K (curva 1) y para las temperaturas 548, 573, 598 y 623 K, tomando 623

K como referencia (curva 2). La temperatura ha sido indicada por medio de puntos de referencia.

La ordenada de los puntos de referencia en función de la temperatura responde a una ley tipo Arrhenius con energías de activación de 77,8 y 163,2 kJ/mol para los procesos representados en la curva (1) y (2) respectivamente.

La respuesta dieléctrica correspondiente a la despolarización en el intervalo de temperatura de 548-623 K en los marcos de la RDU se comporta como un proceso gobernado por portadores de carga, con valores de n y p de 0.31 y 0.82, mientras que para el intervalo 548-623 K se corresponde con un proceso dipolar con valores de n y m de 0.18 y 0.48.

Tomando en cuenta las energías de activación obtenidas, la energía de activación de la difusión de las vacantes libres (que es 66.0 k J/mol [7]) y la naturaleza de los procesos de polarización, se asume: el proceso de la curva 1 originado por la polarización de las vacancias libres y el de la curva 2 por la polarización de los clusters de asociados cation - vacante. La figura 2 muestra las curvas en escala log -log de la conductividad AC $[1/(\Omega \text{ cm})]$ en función de la frecuencia cíclica para las temperaturas 748, 773, 798 y 823 K respectivamente. Estas curvas tienen una forma común, un primer intervalo independiente de la frecuencia que caracteriza la conducción DC y a partir de una frecuencia (ω_{c1} que representa la frecuencia de saltos de la conductividad DC) aparece una dispersión. Las curvas presentan un punto de inflexión en una frecuencia mayor que ω_{c1} , lo que indica que existe otro proceso de relajación. Este punto de inflexión aparece a una frecuencia que denominamos ω_{c2} y a partir de esta frecuencia se observa una respuesta lineal en escala log-log.

Esta respuesta del material corresponde con una ley potencial prevista por la teoría RDU que es del tipo [7].

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + \text{const } \omega^n,$$

donde: σ es la conductividad, $\sigma(0)$ es la conductividad DC, ω es la frecuencia angular y n es el exponente fraccionario.

En la Tabla 1 aparecen la conductividad DC $[1/(\Omega \text{ cm})]$, ω_{c1} y ω_{c2} [1/s] y n para las temperaturas 748, 773, 798 y 823 K.

Los valores de n no corresponden con los obtenidos regularmente para sólidos sino que se acercan a los propios de líquidos; evidenciando un comportamiento iónico, para ese intervalo de frecuencias y temperaturas.

Tabla 1: Conductividad DC $[1/(\Omega \text{ cm})]$, ω_{c1} y ω_{c2} [1/s] y n para las temperaturas 748, 773, 798 y 823K.

T[K]	$\sigma(0)[1/\Omega\text{cm}]$	$\omega_{c1}[1/s]$	$\omega_{c2}[1/s]$	n
748	9,48 E - 8	2325	12500	0.18
773	1,53 E - 7	2630	25000	0.18
798	2,61 E - 7	2940	39300	0.17
823	3,84 E - 7	3450	62450	0.17

De la Tabla 1 se obtiene que los parámetros presentados son térmicamente activados. La energía de activación de la conductividad DC es 101.0 kJ/mol y se calculó siguiendo una respuesta tipo Arrhenius para la aproximación del caminante aleatorio [8]:

$$\sigma T = \text{Const exp } (-E_a/kT),$$

donde:

E_a es la energía de activación para la conducción DC y k es la constante de Boltzman.

La energía de activación correspondiente al proceso de relajación caracterizado por ω_{c2} se obtuvo ajustando $(\sigma(\omega)-\sigma(0))$ a una respuesta tipo Arrhenius, siendo esta de 95,4 kJ/mol.

La presencia de clusters en el material se refuerza con el valor de energía de activación obtenido para la conductividad DC, 101.0 kJ/mol, ya que responde a la ecuación [9] $E_a = E_{ad} + a * E_{dis}$, donde E_{ad} es la energía de activación de la difusión, E_{dis} es la energía de disociación de los clusters y a es una función del tipo de cluster.

El valor de la energía de activación del proceso caracterizado por ω_{c2} es asociada a una relajación del borde del grano, pues esta energía es ligeramente menor a la energía de activación de la conductividad DC 95,4 vs 101,0 kJ/mol y

$\log(I/I_r)$

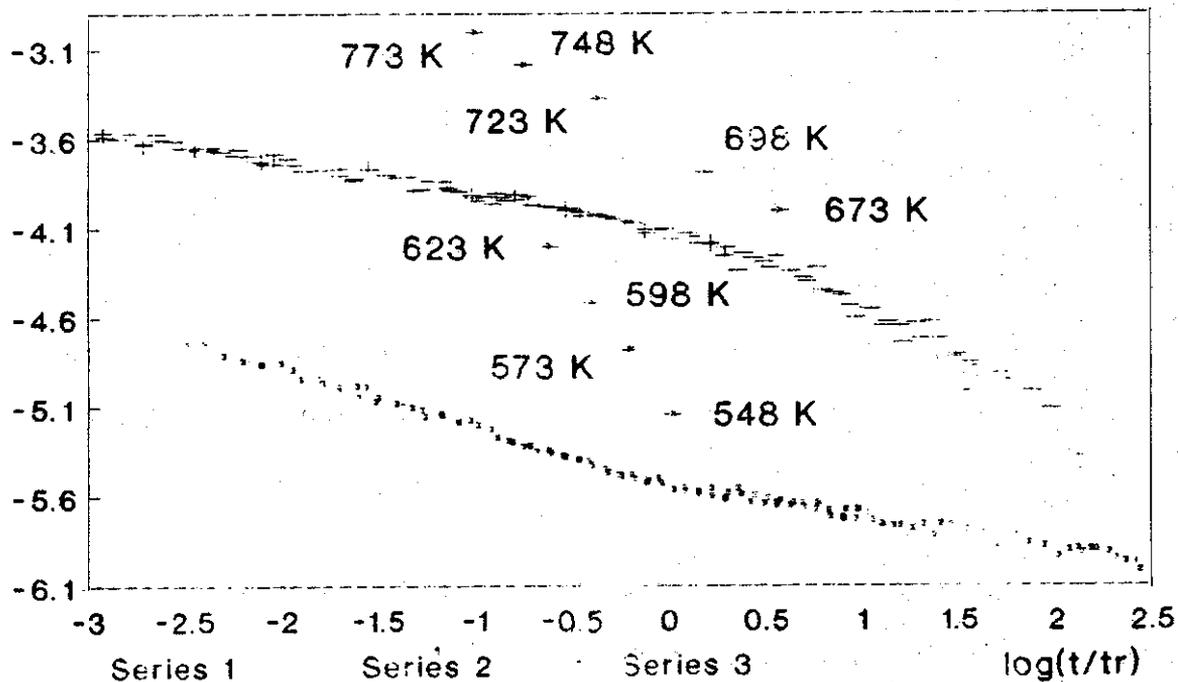


Figura 1. Curvas normalizadas Log I - Log t para dos series de temperaturas. La serie 3 representa los puntos de referencia de las temperaturas.

$\log(\sigma)$

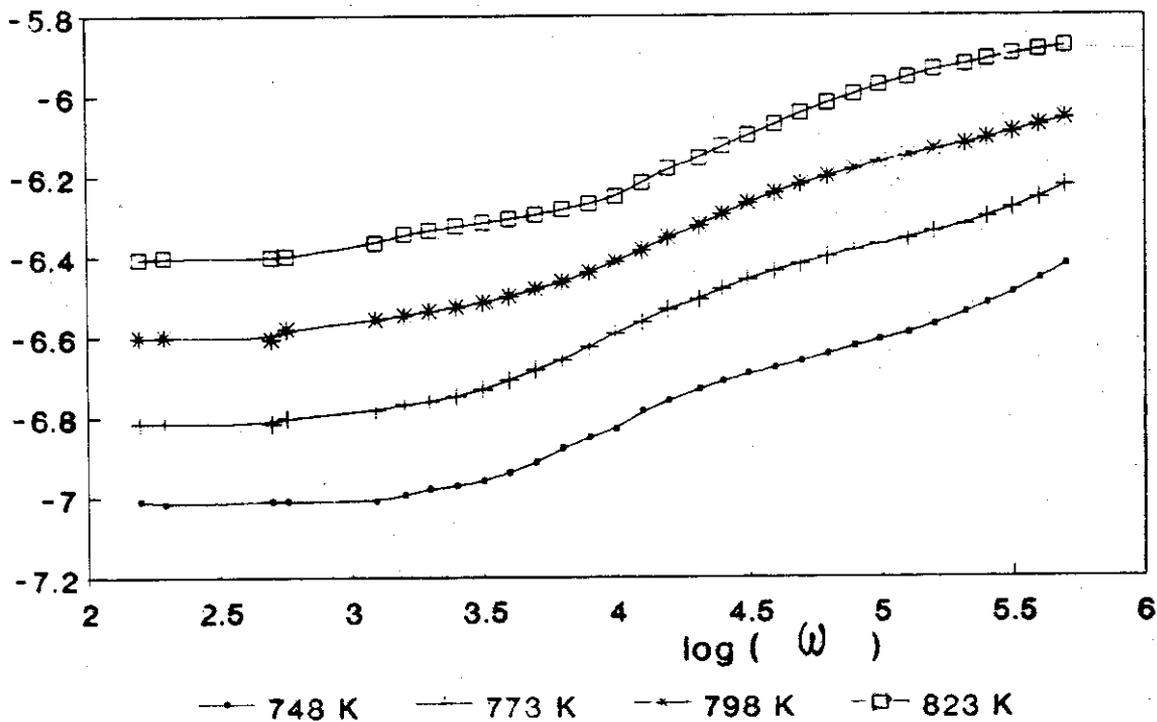


Figura 2. $\log \sigma - \log \omega$ para las temperaturas medidas.

ambos son procesos de saltos de portadores iónicos, pero en el caso de la conductividad DC el proceso está dominado por la contribución de la interfase electrodo -electrolito - ambiente.

CONCLUSIONES

La Espectrometría Dieléctrica constituye una importante vía de caracterización de los conductores iónicos, dando información acerca de los procesos de acumulación de carga y la presencia de clusters en el material.

La medición de la conductividad AC permite obtener de manera sencilla los valores de la conductividad DC, la frecuencia de saltos de la interfase y borde de grano, además que estos son procesos caracterizados por saltos correlacionados.

La combinación de ambas técnicas ha permitido discernir que el proceso de polarización que tiene lugar en el material a temperaturas entre 548 y 623 K es originado por las vacantes libres, mientras que a temperaturas mayores es dominado por los clusters.

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento al Dr. Jesús

Alpizar y al Lic. Ernesto González por la valiosa ayuda brindada.

REFERENCIAS

- [1] (1981): Adv. Ceram. 3.
- [2] (1988): Adv. Ceram. 24.
- [3] HROBAR, H. (1988): Phys. Status Solidi A. 235.
- [4] STEELE, B.C.H. (1985): Br. Ceram. Proc. 45.
- [5] BADWAL, S.P.S. (1987): J. Mater. Sci. 3231.
- [6] JONSCHER, A.K. (1983): Dielectric Relaxation in Solids, Chelsea Dielectric Press.
- [7] KILNER, J.A. et al. (1982): Solid State Ionics, 237.
- [8] SZABO, G. (1984): Szuperionos Vezetok. Budapest.
- [9] KROGER, F.A. (1966): J. Am. Cer. Soc. 215.