

# CARACTERIZACION DE MATERIALES POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

Raúl Valenzuela, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México

## RESUMEN

La Espectroscopia de Impedancias permite la resolución (separación) de las diferentes contribuciones a la impedancia total de un material. Esta resolución está basada en el hecho de que la constante de tiempo para cada proceso es diferente. En algunos casos, sin embargo, parece que no existe una sola constante de tiempo para un proceso determinado, sino que debido a cuestiones estructurales, se presenta una distribución de constantes de tiempo. En este trabajo, se presentan diagramas de Cole-Cole de ferritas de Ni-Zn policristalinas, en las que, mediante diversas condiciones de sinterización, se han obtenido diferentes tamaños de grano, y diferentes distribuciones en dicho tamaño. Se observa que los semicírculos asociados con los granos ("bulk") y con las fronteras de grano se pueden resolver sólo en los casos en que la distribución de tamaños es estrecha. Se presenta así mismo, una revisión de la extensión de la Espectroscopia de Impedancias a los materiales ferromagnéticos. En este caso, se obtiene la resolución de los procesos de magnetización asociados con las paredes ferromagnéticas, así como el asociado con la precesión de espines (resonancia ferromagnética).

## ABSTRACT

Impedance Spectroscopy allows the resolution (separation) of the different contributions to the total impedance of a material. Such a resolution is based on the differences in the time-constant for each polarization process. In some cases, however, it appears that, due to microstructural reasons, there is not a single time-constant, but a distribution of time-constants. In this paper, we present Cole-Cole plots of polycrystalline Ni-Zn ferrites with different grain sizes and different grain size distributions, obtained by means of diverse sintering conditions. The direct resolution of semicircles associated with grains from those associated with grain boundaries is only possible for tight grain size distributions. We present also a review on the extension of impedance spectroscopy to the case of ferromagnetic materials. It is shown that the magnetization processes associated with domain walls and with spin resonance can be resolved.

## INTRODUCCION

La Espectroscopia de Impedancias (EI) [1] está basada en la posibilidad de separar las diferentes contribuciones a la respuesta de impedancia de un material, mediante la medición de dicha respuesta en un intervalo amplio de frecuencias. A muy bajas frecuencias, en las que todos los procesos de polarización contribuyen a la impedancia, el valor total de ésta corresponde a la suma de todos los procesos.

A medida que la frecuencia de excitación aumenta, los procesos de polarización más lentos (con una constante de tiempo  $\tau$  más grande) dejan de ser capaces de seguir al campo, y por tanto, dejan de contribuir al valor total de la impedancia. A altas frecuencias, sólo los procesos con una dinámica muy rápida subsisten. Cuando un proceso deja de seguir al campo, se dice que ocurre una dispersión, y además de tener una frecuencia característica, puede ocurrir también que tenga un carácter bien definido. En muchos casos, el carácter de la dispersión puede ser de gran ayuda para el estudio del proceso de polarización que se investiga.

Los dos procesos de dispersión más simples son la relajación y la resonancia. Como en muchos otros aspectos de la EI, es muy útil recurrir a la represen-

tación de los fenómenos por medio de circuitos equivalentes, para obtener una visión clara. Una relajación se obtiene por medio de un circuito equivalente RC paralelo. La frecuencia de relajación corresponde a la condición de igualdad de impedancia en ambos brazos del circuito, es decir,

$$R = 1/\omega_x C \quad (1)$$

en donde R y C son los componentes del circuito equivalente y  $\omega_x$  es la frecuencia angular ( $\omega_x = 2\pi f_x$ ).

En una gráfica de la parte real de la impedancia, la dispersión se presenta como una disminución paulatina de  $Z_r$ ; la frecuencia de relajación corresponde al punto en el que la impedancia tiene como valor  $Z_{r0}/2$ , en donde  $Z_{r0}$  es el valor de  $Z_r$  a bajas frecuencias. En las gráficas de la parte imaginaria de la impedancia como función de la frecuencia, la relajación aparece como un máximo, centrado en  $\omega_x$ . Así, se obtiene un semicírculo en el plano complejo o gráficas Cole-Cole.

Para la dispersión de tipo resonante, es necesario un circuito equivalente RLC. La frecuencia de resonancia  $\omega_s$  se expresa como:

$$\omega_s = (1/LC)^{1/2} \quad (2)$$

En una gráfica de la parte real de la impedancia en función de la frecuencia, se observa un aumento importante de  $Z_r$  al aproximarse a la frecuencia de resonancia, seguida de un descenso vertical que cruza el eje de las frecuencias, y un regreso asintótico hacia este mismo eje. La frecuencia de resonancia corresponde al punto  $Z_r = 0$ . La impedancia imaginaria pasa por un máximo estrecho para  $\omega_s$ . En el plano complejo, se observa un círculo completo.

### TECNICAS EXPERIMENTALES

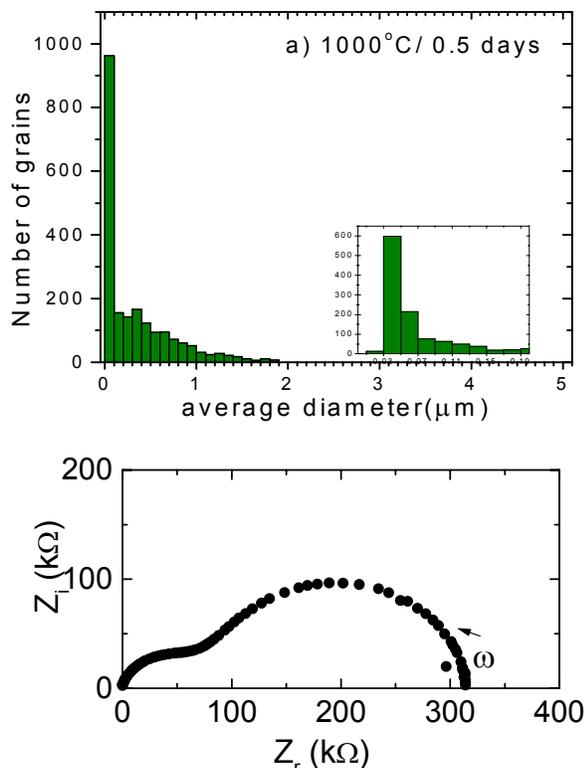
Los resultados de propiedades eléctricas se obtuvieron con ferritas  $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0.50$ ) preparadas inicialmente por coprecipitación, a partir de una solución acuosa de los cloruros [2]. Con objeto de obtener diversas microestructuras, se sometieron a diferentes tratamientos térmicos. La distribución en los tamaños de grano se determinó por medio de microfotografías de microscopia de barrido (Stereoscan 440 Jeol) y el programa Image Pro-Plus® image Analyzer. A las muestras en forma de pastillas, se les colocaron electrodos de oro.

Los resultados de propiedades magnéticas se obtuvieron con muestras de hilos amorfos de  $125 \mu m$  de diámetro y composición  $Co_{68.15}Fe_{4.35}B_{15}Si_{12.5}$ , obtenidos por enfriamiento ultrarápido sobre agua [3]. Se utilizó la técnica de magnetoimpedancia gigante, en la que la corriente AC se hace circular por el material, y la impedancia de origen magnético resulta del acoplamiento entre los dominios magnéticos y el campo AC generado por la corriente.

Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente con un sistema que tiene como pieza principal el analizador de impedancias HP4192A, en el intervalo de frecuencias 5 Hz - 13 MHz, controlado por una PC [4].

### RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

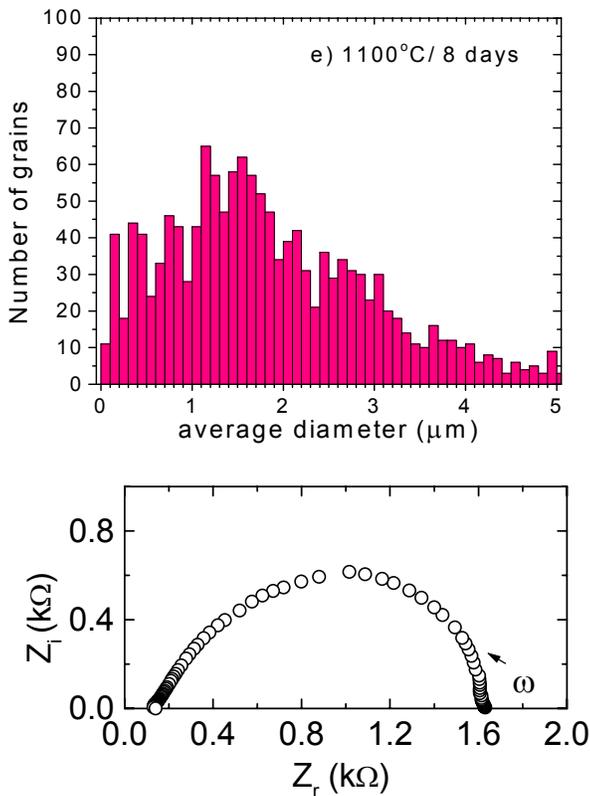
Las muestras de ferrita se comportaron como semiconductores; gracias a que la resistencia eléctrica de las fronteras de grano fue superior a la que puede asociarse a los granos, fue posible obtener resultados que pueden aproximarse a un circuito equivalente formado por dos arreglos RC paralelos, conectados entre sí en serie. Para el tratamiento térmico más corto (1000 °C durante 12 h), se observa en la Figura 1 una resolución clara de los semicírculos asociados con los granos (semicírculos pequeños cerca del origen) por una parte, y con las fronteras de grano (semicírculo grande), por la otra. En la misma figura se presenta el diagrama de frecuencia de tamaños de grano indicando una distribución de dimensiones de grano muy estrecha.



**Figura 1.** Distribución de tamaño de grano para un tratamiento térmico de 1000 °C durante 12 h. En el interior, una gráfica expandida. Diagrama Cole-Cole correspondiente.

Después de un nuevo tratamiento térmico (1100 °C durante 8 días), no solamente cambia el tamaño de los granos, sino también su distribución, como aparece en la Figura 2. El diagrama Cole-Cole aparece ahora sin resolución entre los semicírculos. Los valores absolutos de las impedancias han cambiado significativamente, ya que la impedancia real total ha pasado de  $\sim 310 \text{ k}\Omega$  a  $\sim 1.6 \text{ k}\Omega$ . Esto último puede entenderse cualitativamente sobre la base del cambio en trayectoria libre media de los portadores (electrones),  $\lambda$ , ya que para un tamaño de grano muy pequeño,  $\lambda$  es del orden del tamaño de grano, mientras que para granos más grandes,  $\lambda$  puede aumentar considerablemente.

El cambio observado en la forma de los semicírculos, por otra parte, podría explicarse sobre la base de las variaciones en las constantes de tiempo entre los granos y las fronteras de grano. Suponemos que la constante de tiempo (a través de las R y C equivalentes) depende no solamente de las dimensiones, sino también de la distribución de tamaños de grano. Cuando la distribución es muy ancha, puede llegar a darse un traslape entre las contribuciones (granos, y fronteras de grano), de tal modo que no se observe una resolución entre ambos semicírculos.



**Figura 2.** Distribución de tamaño de grano para un tratamiento térmico de 1100°C durante 8 días. En el interior, una gráfica expandida. Diagrama Cole-Cole correspondiente.

La EI puede extenderse al caso de los materiales ferromagnéticos [5,6]. De manera muy similar a los ferroeléctricos poseen una polarización (magnetización) espontánea, presentan dominios y paredes ferromagnéticas, una temperatura de Curie, etc. Desde luego, en vez de electrodos por medio de los cuales se produce un campo eléctrico de excitación, deben usarse embobinados a fin de producir y aplicar un campo magnético sobre la muestra. Otra diferencia importante es que se trata ahora de un circuito de corriente, y no de voltaje, como en el caso anterior. Esto nos indica que, en vez de estudiar la impedancia, resulta mucho más conveniente modificar los datos de impedancia al formalismo complejo de la inductancia, mediante la simple relación,

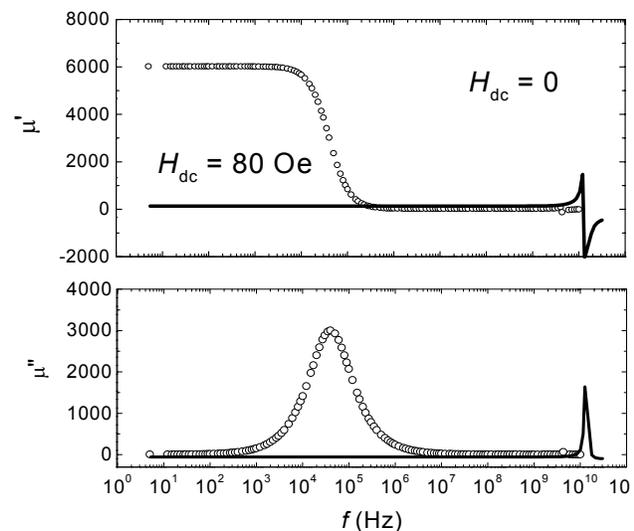
$$L = Z (j / \omega) \quad (3)$$

en donde L y Z son los formalismos complejos de la impedancia y la inductancia, respectivamente, y j es la base de los números imaginarios. Una gran ventaja es que la permeabilidad magnética compleja puede obtenerse directamente de la inductancia, mediante el factor geométrico correspondiente.

Una aplicación interesante de la EI en materiales ferromagnéticos puede tomarse de la llamada

magnetoimpedancia gigante (GMI) [7,8], en la que se hace pasar una pequeña corriente alterna (amplitud  $\leq 10$  mA RMS) por el material ferromagnético mismo. Su respuesta de impedancia depende sensiblemente de la presencia (o ausencia) de un campo magnético DC.

Por su geometría y estructura de dominios, los hilos amorfos ferromagnéticos de composición  $\text{Co}_{68.15}\text{Fe}_{4.35}\text{B}_{15}\text{Si}_{12.5}$  presentan la GMI más sensible. En la Figura 3 se presentan resultados de estos materiales en el intervalo 100 Hz–6 GHz. Los resultados en el intervalo 10 MHz–6 GHz fueron obtenidos por el grupo del Prof. A. Yelon de la Escuela Politécnica de Montreal [9]. Para comprender estos resultados es conveniente recordar que los materiales ferromagnéticos poseen una magnetización espontánea, y que para disminuir su energía magnetostática tienden a formar dominios separados por paredes, los cuales están orientados en todas las direcciones. Con ello, cumplen con la condición de magnetización espontánea a nivel microscópico (dominios), y nula magnetización exterior a la escala de la muestra.



**Figura 3.** Gráficas espectroscópicas de la permeabilidad real e imaginaria para campo magnético nulo (círculos), y para campo magnético de saturación (línea continua).

Para un material ferromagnético, los posibles procesos de magnetización son los asociados con las paredes magnéticas, así como los que dependen de la precesión de los espines. Es de esperarse que el primero de los procesos sea más lento, y por tanto, presente la dispersión a la menor frecuencia, ya que el movimiento de paredes es un fenómeno que depende de un gran número de espines acoplados (el espesor típico de una pared es de 50-300 distancias interatómicas). La precesión de espines, por su parte, se presenta en la mayor parte de los materiales ferromagnéticos estudiados en el intervalo de los GHz, y tiene un carácter de resonancia.

Examinando la Figura 3 puede deducirse que el elevado valor de la permeabilidad real (gráfica superior) a campo cero (círculos) se debe al proceso de movimiento de paredes. Este proceso presenta una dispersión de tipo relajación a aproximadamente 50 kHz, frecuencia a la cual la parte real pasa por la mitad de su valor de bajas frecuencias, y la parte imaginaria pasa por un máximo. El proceso de resonancia de espines a alta frecuencia es prácticamente imperceptible.

Cuando se aplica un campo de saturación, desaparecen todos los dominios y paredes magnéticos, y todos los espines de la muestra se ordenan en la dirección paralela al intenso campo aplicado. En estas condiciones, el único proceso de magnetización activo es el de resonancia de espines, que además, se presenta amplificado con

respecto a la situación de campo nulo. Cuando el material está saturado, la resonancia de espines adquiere un carácter más colectivo, y esto se refleja en un aumento de los efectos observables.

## CONCLUSIONES

Existe un gran número de parámetros estructurales que afectan el valor absoluto de las componentes real e imaginaria de la permeabilidad, así como las dispersiones, tales como la composición, la temperatura, el estado de esfuerzos de tensión y/o torsión, etc. Es decir, una vez determinados los efectos, es posible utilizar estas mediciones para conocer el estado de una muestra en particular. La EI se convierte así en un instrumento de caracterización potente, simple y no destructivo.

## REFERENCIAS

- [1] ROSS MCDONALD, J (1987): **Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems** (Wiley & Sons).
- [2] GUTIERREZ-AMADOR, P. (2001): **Propiedades Eléctricas y Magnéticas de Fronteras de Grano en Ferritas**, Tesis de doctorado en Química Inorgánica, UNAM, México.
- [3] WASEDA, Y.; S. UENO; M. HAGIWARA and K.T. AUSTEN (1990): **Prog. Mater. Sci.** 34, 149.
- [4] VALENZUELA, R.; M. KNOBEL; M. VAZQUEZ and A. HERNANDO (1994): **J. Appl. Phys.** 78, 5189.
- [5] \_\_\_\_\_ (1995): **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 28, 2404.
- [6] VALENZUELA, R. (2001): **Physica B** 299, 280.
- [7] BEACH, R.S. and A. BERKOWITZ (1994): **Appl. Phys. Lett.** 64, 3652.
- [8] PANINA, L.V.; K. MOHRI; K. BUSHIDA and M. NODA (1994): **Appl. Phys. Lett.** 65, 1198.
- [9] CIUREANU, P. et al., (2000): **Proceedings of the 1999 Asia-Pacific Microwave Conference**, 3, 876.