

CONDUCTIVIDAD Y TRANSICIONES DE FASE EN SISTEMAS FERROELECTRICOS

R. López Noda, A. Peláiz Barranco y F. Calderón Piñar, Facultad de Física, Instituto de Materiales y Reactivos para la Electrónica, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba

RESUMEN

En los sistemas ferroeléctricos generalmente se determina la temperatura de transición partiendo del estudio de la permitividad dieléctrica con la temperatura. Sin embargo, mediante el estudio de la conductividad eléctrica y su dependencia potencial con la frecuencia se puede determinar el parámetro s , que está asociado a las interacciones que se manifiestan en el compuesto, y que debe por ello ofrecer información cuando estas cambien, sobre todo alrededor de una temperatura de transición. Este trabajo presenta el estudio realizado para varios sistemas ferroeléctricos con relación al comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura para un amplio intervalo de frecuencias, especialmente alrededor de la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica. Se presenta una evaluación teórica preliminar a partir de la aplicación del modelo de Debye.

ABSTRACT

In ferroelectric materials the transition temperature is usually determined by the study of the temperature dependence of the dielectric permittivity. However, by the study of the electric conductivity and its potential dependence with the frequency it is possible to determine the parameter s , which is associated to the interactions manifested in the material. Therefore, it should offer information when these change, mainly around a transition temperature. This paper presents the results for some ferroelectric materials concerning the behavior of the electric conductivity with temperature for a wide frequency range, especially around the ferroelectric-paraelectric transition temperature. A preliminary theoretical evaluation is presented applying the Debye's model.

INTRODUCCION

Los cristales ferroeléctricos [1,2] son materiales caracterizados por una polarización espontánea que puede variarse con la aplicación de un campo eléctrico (polarización reversible). Este fenómeno es cooperativo, es decir, la polarización espontánea de una celda unidad interacciona con las adyacentes orientándolas en el mismo sentido. Desde su descubrimiento, la ferroelectricidad se ha convertido en uno de los fenómenos más apasionantes de la física del estado sólido, aunque durante años el fenómeno sólo fue observado en un número limitado de cristales: sal de Rochelle, di-hidrógeno fosfato de potasio, titanato de bario y un grupo de compuestos isomorfos con estos cristales [1]. Actualmente, el número de cristales ferroeléctricos conocidos se ha incrementado a tal punto que la ferroelectricidad aparece como un fenómeno mucho más conocido y su desarrollo ha devenido por la necesidad de materiales funcionales.

Este grupo de materiales se caracteriza por una dependencia con la temperatura que muestra una transición desde una fase ferroeléctrica a una fase paraeléctrica a una temperatura de transición (T_m), típica de cada material [2]. En la fase ferroeléctrica los dipolos están orientados en determinada dirección de manera espontánea en ausencia de campo eléctrico aplicado y el material se compone de regiones con una polarización uniforme, conocidas como dominios; en la fase paraeléctrica

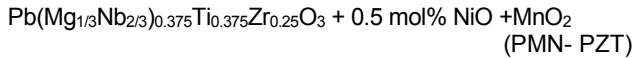
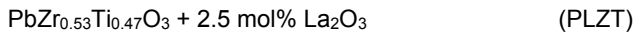
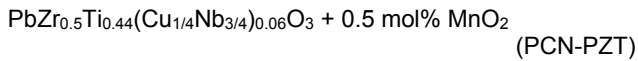
desaparece la polarización espontánea y la estructura de dominios.

Es conocido, que en los sistemas superconductores se mide la conductividad eléctrica para determinar la temperatura superconductor, mientras que en los ferroeléctricos y ferrimagnéticos se determina la temperatura de transición analizando la permitividad dieléctrica y la permeabilidad magnética con la temperatura, respectivamente. Sin embargo, mediante el estudio de la conductividad eléctrica y su dependencia potencial con la frecuencia se puede determinar el parámetro s , que está asociado a las interacciones que se manifiestan en el compuesto, y que debe por ello ofrecer información cuando estas cambien, sobre todo alrededor de una temperatura de transición de un estado ordenado a uno desordenado, como sucede en los materiales ferroeléctricos y ferrimagnéticos.

En este trabajo se presenta el estudio realizado para varios sistemas ferroeléctricos basados en PZT con relación al comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura para un amplio intervalo de frecuencias, especialmente alrededor de la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica, con vistas a evaluar la transición a partir del análisis de conductividad. Se expone una evaluación teórica preliminar para abordar esta problemática.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo se emplean varios sistemas ferroeléctricos, obtenidos mediante técnicas cerámicas convencionales [3-4], cuyas expresiones nominales son las siguientes:



Los datos experimentales fueron obtenidos a partir de la técnica de espectroscopia de impedancias, mediante la cual es posible analizar propiedades dieléctricas de regiones intragranulares e interfaciales en materiales policristalinos, sus interrelaciones y su dependencia con variables controlables como la temperatura, la frecuencia y el voltaje aplicado [5]. Esta técnica está caracterizada por la medición y análisis de la respuesta eléctrica del material bajo estudio sometido a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. El análisis puede ser auxiliado por una o más de las funciones relacionadas con la fenomenología involucrada a saber: impedancia ($Z^* = Z' - jZ''$), admitancia ($Y^* = 1/Z^*$), permitividad ($\epsilon^* = 1/j\omega C_0 Z^*$) o módulo complejo ($M^* = 1/\epsilon^*$) [6-9]. Mediante su uso, los fenómenos “dc” y “ac” pueden ser entendidos y las contribuciones individuales pueden ser separadas de la impedancia total.

La información experimental de carácter dieléctrico se obtuvo mediante un analizador de impedancias Hewlett-Packard 4192A controlado por una computadora. Las mediciones fueron efectuadas isotérmicamente desde la temperatura ambiente hasta superiores a 600 °C, en un intervalo de frecuencias desde los 5 Hz hasta los 13 MHz y aplicando un voltaje de 1 V a las muestras.

A partir de los valores de impedancia real (Z') e imaginaria (Z''), obtenidos mediante este montaje experimental, se determinó la conductividad eléctrica

mediante la expresión (1) [3,10-11], siendo f.g el factor geométrico de las cerámicas (área/espesor).

$$\sigma(\omega) = f.g. \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad (1)$$

Es conocido que diferentes respuestas experimentales en el rango de frecuencia de los materiales dieléctricos son gobernadas por leyes potenciales. Una de las más importantes es la ley potencial para la conductividad eléctrica (σ), dada por la expresión (2):

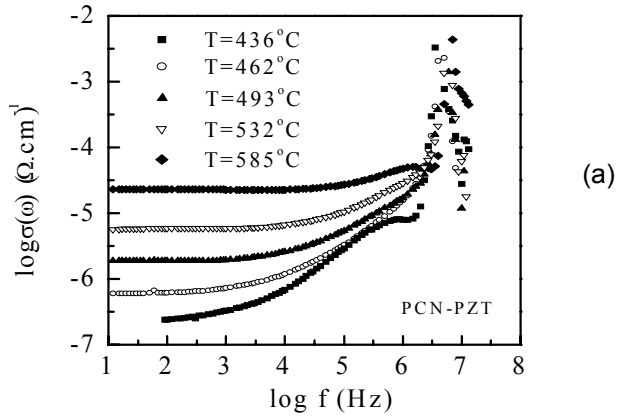
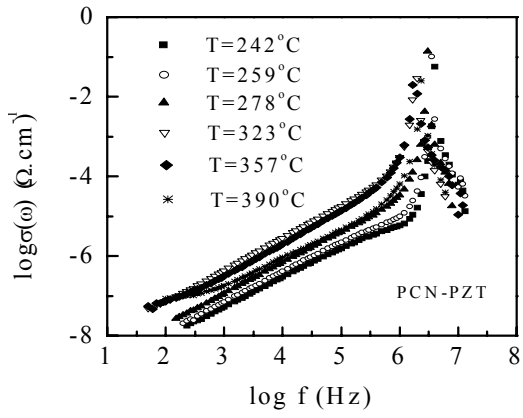
$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s \quad (2)$$

donde A, ω y s son, respectivamente, el factor pre-exponencial, la frecuencia y el exponente de la potencia. Esta es la conocida ley potencial universal de Jonscher [10-11], donde $\sigma(0)$ es la conductividad “dc” que se presenta a bajas frecuencias de manera independiente de la frecuencia, pero dependiente de la temperatura [12]. Por su parte, el término $A\omega^s$ es debido a los fenómenos de relajación y es dependiente de la frecuencia; s varía en el intervalo $0 < s < 1$ y es un parámetro dependiente de la temperatura.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Sistema PCN-PZT

La Figura 1 muestra la dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia en el plano log-log para diferentes temperaturas que abarcan desde el estado ferroeléctrico al paraeléctrico para el sistema PCN-PZT. Para bajas temperaturas, las curvas experimentales exhibieron sólo un comportamiento “ac”, quizás debido a los límites de frecuencia de nuestra técnica de medición y no porque no exista para tales temperaturas la componente “dc”. A medida que aumentó la temperatura la componente “dc” comenzó a manifestarse y alrededor de 500 °C una región independiente de la frecuencia bien definida antecedió la respuesta dependiente con la frecuencia [13]. Así, a medida que la temperatura aumenta, la componente “ac” aparece a más altas frecuencias como normalmente ha sido observado en otros sistemas estudiados [14].



(b)

Figura 1. Dependencia de la conductividad del sistema con la frecuencia en el plano logarítmico, para diferentes temperaturas, en el sistema PZT-PCN.

Note como la conductividad se va incrementando con la temperatura y por encima de los 323 °C se invierte este comportamiento (Figura 1a). Esta evidencia experimental se obtiene precisamente alrededor de la temperatura de transición reportada para este sistema partir de la técnica tradicional de análisis termoeléctrico ($T_c = 343^\circ\text{C}$) [3]. La disminución de la conductividad se mantiene hasta alrededor de los 400 °C, temperatura a partir de la cual se obtiene nuevamente un incremento de la conductividad con la temperatura.

A partir de la dependencia potencial obtenida, correspondiente a la ley potencial (2), se determinó el exponente s para cada temperatura y su dependencia con esta fue graficada en la Figura 2. Puede apreciarse claramente el incremento de s con la temperatura hasta un valor máximo y luego su disminución hasta las altas temperaturas. Examinando la zona donde se produce este valor máximo del exponente de la ley potencial (2) tenemos que coincide con la temperatura de transición conocida para nuestro sistema.

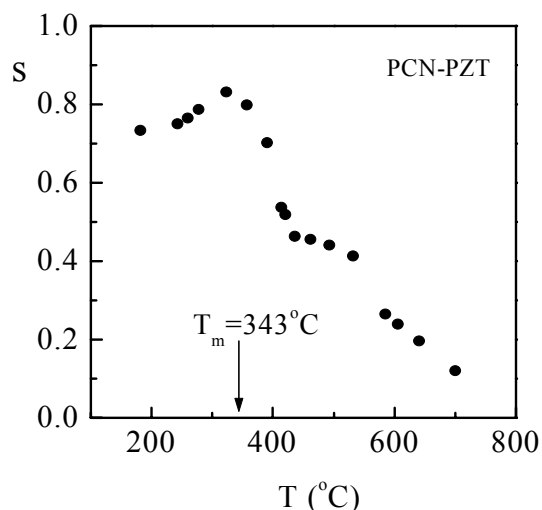


Figura 2. Dependencia con la temperatura para el parámetro s en el sistema PZT-PCN.

Sistema PMN-PZT

Este sistema mostró una dependencia análoga a la mostrada en la Figura 1 para el PCN-PZT. La Figura 3 muestra la dependencia del parámetro s con la temperatura, mostrando nuevamente un máximo alrededor de la temperatura de transición del sistema ($T_m = 220^\circ\text{C}$) [15].

Sistema PLZT

Este sistema, cuya temperatura de transición reportada es $T_m = 265^\circ\text{C}$ [3], mostró igual dependencia a los dos anteriores y el parámetro s nuevamente exhibió un máximo alrededor de T_m (Figura 4).

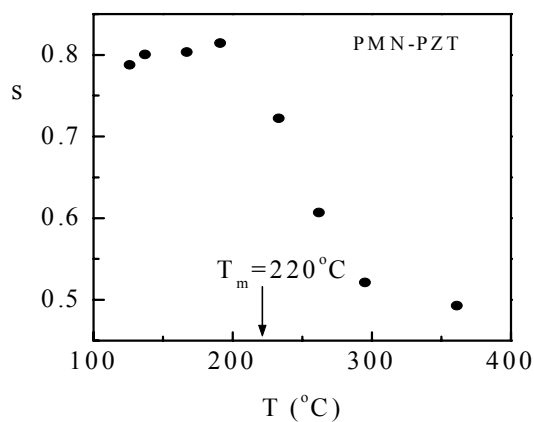


Figura 3. Dependencia con la temperatura para el parámetro s en el sistema PMN-PZT.

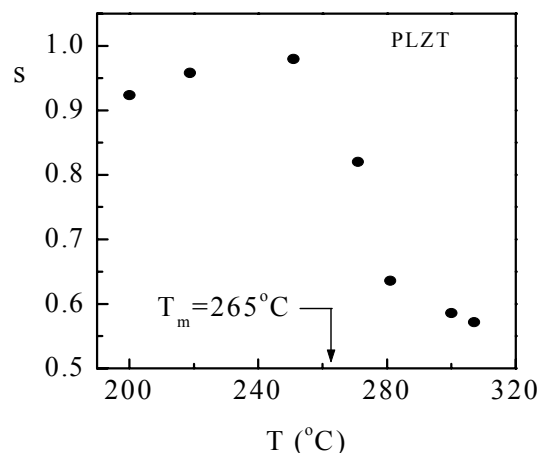


Figura 4. Dependencia con la temperatura para el parámetro s en el sistema PLZT.

DISCUSION

En la literatura este exponente s tiende a mostrar un comportamiento constante o monótonamente decreciente o creciente con la temperatura, pero nunca muestra una transición fundamental en su dependencia [16-19], como se muestra en este estudio para materiales ferroeléctricos. En el estado de transición se requiere energía térmica para eliminar el fenómeno cooperativo responsable de la ferroelectricidad y por otra parte, la barrera de potencial opuesta al movimiento de portadores de cargas debe ser una combinación de un efecto configuracional y electrostático, lo cual probablemente afecta la dependencia de s con la temperatura.

A partir de los estudios experimentales realizados tenemos que el exponente s correspondiente a la ecuación (2) exhibe un punto crítico en la temperatura de transición orden-desorden en transiciones ferroeléctrica-paraeléctrica, conduciéndonos a un comportamiento mucho más generalizado de los análisis "ac" para la caracterización de un grupo de materiales que muestran una transición de un estado ordenado a otro desordenado, que no ha sido reportado anteriormente.

ANÁLISIS TEÓRICO

Modelo de Debye

La permitividad dieléctrica puede expresarse como una función de la frecuencia para una temperatura dada de la forma :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + f(\omega) \quad (3)$$

teniéndose en la región de altas frecuencias $\varepsilon^*(\omega) \sim \varepsilon_\infty$ y en la región de bajas frecuencias $\varepsilon^*(\omega) \sim \varepsilon_s$, tal que $f(0) = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ para $\omega = 0$.

Cuando una muestra está bajo la acción de un campo eléctrico y este deja de actuar, la polarización decaerá exponencialmente según Debye de la forma:

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4)$$

a partir de lo cual se puede obtener la respuesta de frecuencia con la transformada de Laplace de la polarización, teniéndose:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} + i \frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (5)$$

de donde:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (6)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (7)$$

Este modelo asume dipolos no interactuantes (los dipolos sólo interactúan con el campo aplicado y no entre sí), es decir un único tiempo de relajación:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}} \quad (8)$$

donde U es la energía necesaria para orientar los dipolos.

Por otra parte, ε_s varía con la temperatura y ε_∞ no. Asumiendo materiales ferroeléctricos que cumplan la ley de Curie-Weiss, o sea, trabajando con transiciones de fase normales, tenemos:

$$\varepsilon_s = \frac{C}{T - T_m} + 1 \quad (9)$$

donde C es la constante de Curie-Weiss. Así tendremos para la componente de pérdidas:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau \left(\frac{C}{T - T_m} + 1 - \varepsilon_\infty \right)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (10)$$

observándose que alrededor de la transición, donde se cumple la condición $\omega\tau \sim 1$, ε'' muestra un máximo en T_m .

Analicemos ahora en términos de conductividad, para la cual tenemos combinando (2) y (3):

$$\varepsilon''\omega\varepsilon_0 = \sigma_0 + A\omega^s \quad (11)$$

$$s = \frac{\ln \left(\frac{\omega\varepsilon_0\varepsilon'' - \sigma_0}{A} \right)}{\ln \omega} \quad (12)$$

Para sistemas ferroeléctricos, buenos aislantes por naturaleza, la componente directa de la conductividad aparece a $T \gg T_m$, lo cual se muestra en los resultados experimentales aquí expuestos. Por tanto, en el análisis alrededor de la transición, el término σ_0 en (12) puede despreciarse. Así,

$$s = \frac{\ln \left(\frac{\omega\varepsilon_0\varepsilon''}{A} \right)}{\ln \omega} = 1 + \frac{\ln \left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon''}{A} \right)}{\ln \omega} \quad (13)$$

Derivando:

$$\frac{ds}{dT} = \frac{d\varepsilon''}{\varepsilon'' \ln \omega} \quad (14)$$

de donde se demuestra que s tendrá un máximo donde lo tenga ε'' , ocurriendo este, para los ferroeléctricos, en la temperatura de transición (T_m). Sustituyendo (10) en (13) obtenemos una expresión para s:

$$s = 1 + \frac{\ln \left(\frac{\omega\tau\varepsilon_0}{A(1 + (\omega\tau)^2)} \left(\frac{C}{T - T_m} + 1 - \varepsilon_\infty \right) \right)}{\ln \omega} \quad (15)$$

que nos permite evaluar la dependencia teórica de s alrededor de la transición, donde $\omega\tau \sim 1$, para un único tiempo de relajación τ dado por (8):

$$s = 1 + \frac{\ln \left(\frac{\varepsilon_0}{2A} \left(\frac{C}{T - T_m} + 1 - \varepsilon_\infty \right) \right)}{-\ln \tau} = 1 - \frac{\ln \left(\frac{\varepsilon_0}{2A} \left(\frac{C}{T - T_m} + 1 - \varepsilon_\infty \right) \right)}{\frac{U}{KT} - \ln \tau_0} \quad (16)$$

De esta forma tenemos, basados en el modelo de Debye, una expresión para el parámetro s que nos permitirá evaluar la correspondencia de su dependencia teórica con la temperatura y los resultados experimentales obtenidos.

CONCLUSIONES

En este trabajo se han presentado resultados en diversos sistemas ferroeléctricos que muestran como el parámetro s , correspondiente a la ley potencial que rige la dependencia de la conductividad eléctrica con

la frecuencia, exhibe un máximo alrededor de la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica, conduciéndonos a un comportamiento mucho más generalizado de los análisis "ac" para la caracterización de este grupo de materiales. Se analiza cualitativamente como s debe mostrar el referido máximo alrededor de T_m y se plantea preliminarmente un análisis cuantitativo con la aplicación del modelo de Debye, lo cual permitirá en la continuidad del trabajo evaluar las dependencias teóricas de s con la temperatura y sus correspondencias con los resultados experimentales.

REFERENCIAS

1. JONA, F. and F. SHIRANE (1993): "Ferroelectric crystals" (Dover Publications, INC, New York).
2. XU, Y. (1991): "Ferroelectric Materials and Their Applications", editado por Y. Xu (Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands).
3. PELAIZ BARRANCO, A. (1996): "Orientación granular, propiedades dieléctricas y mecanismos de pérdidas en cerámicas ferroeléctricas", Tesis de Maestría, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.
4. _____ (2001): "Propiedades ferroeléctricas y mecanismos de conductividad en cerámicas PZT modificadas", Tesis de Doctorado, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.
5. MACDONALD, J.R. (Ed) (1987): "Impedance Spectroscopy" (John & Sons).
6. ABDUL-JAWAD, S.; A. ALNAJJAR and M. H. ABDALLAH (1997): **Appl. Phys. A** 64, 199.
7. EAST, J. and D.C. SINCLAIR (1997): **J. Mat. Sci. Lett.** 16, 422.
8. HODGE, J.M.; M.D. INGRAM and A. R. WEST (1976): **J. Electroanal. Chem.** 75, 125.
9. SINCLAIR, D.C. and A.R. WEST (1989): **J. Appl. Phys.** 66, 8, 3850.
10. JONSCHER, A.K. (1983): "Dielectric Relaxation in Solids" (Chelsea Dielectrics Press, London).
11. _____ (1977): **Nature** 267, 673.
12. ALMOND, A.P.; A.R. WEST and R.J. GRANT (1982): **Sol. Sta. Comm.** 44, 1277.
13. LEE, W.K.; B.S. LIM; J.F. LIU and A.S. NOWICK (1992): **Sol. Sta. Ionics** 53-56, 831.
14. JONSCHER, A.K. (1981): **J. Mat. Sci.** 16, 2037.
15. PELAIZ BARRANCO, A. (1995): "Sistemas ternarios basados en $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ (PZT)", Tesis de Licenciatura, Facultad de Física, Universidad de La Habana, Cuba.
16. ELLIOTT, S.R. (1994): **Sol. Sta. Ionics** 70/71, 27.
17. FUNKE, K. (1993): **Prog. Sol. Sta. Chem.** 22, 111.
18. HENN, F.E.G.; R.M. BUCHANAN; N. JIANG and D.A. STEVENSON (1995): **Appl. Phys. A** 60, 515.
19. JAIN, H. and J. N. MUNDY (1987): **J. Non-Crystall. Sol.** 91, 315.