

PROPIEDADES DIELECTRICAS DE MATERIALES FERROELECTRICOS EN EL INTERVALO DE FRECUENCIAS DE 100Hz – 2GHz

J. de los Santos* y J. A. Eiras, Grupo de Cerámicas Ferroeléctricas - Departamento de Física, Universidad Federal de São Carlos - UFSCar -, São Carlos, SP, Brasil

RESUMEN

Alta estabilidad de los parámetros dieléctricos con la frecuencia y bajas pérdidas dieléctricas, son características deseadas para el uso de materiales ferroeléctricos en dispositivos de microondas en la región de altas frecuencias (sistemas inalámbricos de comunicación). Además, particularidades en las propiedades físicas de estos materiales, como por ejemplo, una relajación dieléctrica en torno de la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica para frecuencias de microondas, los hacen muy interesantes para ser investigados en ese intervalo de frecuencias. Estudios recientes, en la región de microondas, han sido llevados a cabo para un intervalo amplio de temperaturas, usando el método de reflectometría. En este sentido, la permitividad dieléctrica es obtenida a partir de los coeficientes de reflexión real e imaginaria (Γ' , Γ'') medidos en función de la frecuencia. Sin embargo, debido al hecho de que los ferroeléctricos presentan alta permitividad existe una gran dificultad para medir el coeficiente de reflexión en esos materiales, ocasionando una pérdida de precisión en las medidas. Además, resonancias propias del sistema pueden ocurrir dependiendo de la presión que se aplica al colocar la muestra. En este trabajo se presenta un nuevo dispositivo que está siendo implementado, con el objetivo de eliminar estos efectos. La caracterización dieléctrica es llevada a cabo mediante un analizador de red. Son presentados resultados para cerámicas de BaTiO₃ en un intervalo de frecuencia de 100Hz-2.0GHz. La relajación, que se observa alrededor de 800 MHz, fue estudiada en temperaturas entre 300K-450K.

ABSTRACT

High stability of dielectric parameters, such as real and imaginary component of dielectric permittivity (ϵ' , ϵ'') and low dielectric losses ($\tan \delta$) in a wide range of frequency, have led to a rising interest the use of ferroelectric materials in the high frequency region for microwave devices (e.g. wireless communication systems). Physical properties particularities, especially a dielectric relaxation around the ferroelectric-paraelectric transition temperature, for the microwave frequencies, make them very interesting to be investigated in that frequency region. Recently, microwave dielectric studies have been performed in a wide temperature range mainly by using the reflectometric method. In this method the reflection coefficients (Γ' , Γ'' : real and imaginary component, respectively) versus frequency are measured, and the complex dielectric permittivity ($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$) was obtained after further calculations. However, for high dielectric permittivities, as in ferroelectric materials, the real and imaginary parts of the reflection coefficient become difficult to measure with increasing frequency and the dielectric response is governed mainly by resonance effects of the system, which lead to camouflage the real dielectric behavior of the sample under test. This work presents an alternative technique for the dielectric dispersion measurement of high permittivity materials (specially ferroelectrics) that is being implemented to reduce these additional effects. Dielectric characterization was made by using a Network Analyzer HP-8719C. The obtained results, for BaTiO₃ ceramics, are presented in a frequency and temperature ranges of 100Hz-2.0GHz and 300K-450K, respectively. Dielectric relaxation was observed for a frequency around 800 MHz.

INTRODUCCION

La creciente necesidad de alta velocidad de transmisión de datos y el uso de los materiales como dieléctricos resonantes, ha originado el interés de su estudio en la región de frecuencias de GHz, y promovido la investigación de nuevos materiales cerámicos dieléctricos en frecuencias de microondas [1,2,3]. La naturaleza de la dispersión dieléctrica de los materiales cerámicos en altas frecuencias, en el rango de 10^6 Hz – 10^9 Hz ha sido estudiada desde 1940 [4], aunque sólo en los últimos 15 años se ha

prestado especial atención a las propiedades de los materiales relajadores, de especial interés desde el punto de vista físico [5]. Entre ellos se destacan los materiales ferroeléctricos, que presentan peculiaridades en las propiedades dieléctricas tales como, el carácter de relajación de la polarización [6,7,8]. Estas propiedades pueden ser investigadas analizando la dependencia de la permitividad dieléctrica real e imaginaria en función de la frecuencia, en un amplio intervalo. El sistema ferroeléctrico BaTiO₃ (titanato de bario) fue uno de los primeros en mostrar el fenómeno de relajación dieléctrica en la

*Email: santos@df.ufscar.br

región de micro-ondas [9,10]. Sin embargo, la aplicabilidad de este sistema fue limitada debido a las altas pérdidas dieléctricas en esta región de frecuencias, y por tanto el estudio de la dispersión dieléctrica se ha extendido hacia otros sistemas [11], entre los cuales se destaca el titanato de bario modificado, con gran potencial para su aplicación en capacitores, actuadores, transductores y dispositivos electroópticos [12,13]. En la Tabla I se presenta algunos valores de permitividad dieléctrica de algunas sustancias obtenidos, para altas $\epsilon(\infty)$ y bajas $\epsilon(0)$ frecuencias [14], a partir del índice de refracción y campos estáticos, respectivamente. Se puede observar una diferencia sistemática entre los valores de altas y bajas frecuencias, característico de sistemas relajadores.

Tabla I. Valores de permitividad dieléctrica de algunas sustancias para altas y bajas frecuencias.

SUSTANCIA	$\epsilon(0)$	$\epsilon(\infty)$
AgBr	13.10	4.62
LiCl	11.05	2.75
MgO	9.80	2.95

Varios modelos han sido propuestos con el objetivo de explicar la dispersión de materiales ferroeléctricos, usando el método de cavidad resonante como técnica principal [5,15]. No obstante, en la región de microondas, los elevados valores de permitividad y pérdidas dieléctrica dificultan las mediciones, motivo por el cual se debe prestar una especial atención al tipo de caracterización, principalmente con la calibración del sistema de medida. Estudios recientes han sido llevados a cabo en un intervalo amplio de temperatura [16] principalmente por técnica coaxial y usando el método de reflectometría, donde puede determinarse la permitividad dieléctrica a partir de los coeficientes de reflexión por medio de las relaciones (1) [14].

$$\epsilon' = \frac{1}{Af} \left[\frac{-2\Gamma''}{(1+\Gamma')^2 + \Gamma''^2} \right] \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{Af} \left[\frac{1-\Gamma'^2 - \Gamma''^2}{(1+\Gamma')^2 + \Gamma''^2} \right]$$

En estas relaciones f es la frecuencia; A es determinada por la impedancia característica ($Z_0 = 50 \Omega$) y las dimensiones de la muestra: $A = 2\epsilon_0 \frac{\pi^2 r^2}{t} Z_0 \cdot \epsilon_0$ es la permitividad del vacío; r el radio, y t la espesura de la muestra. En el caso de materiales de elevada permitividad, la determinación de los coeficientes de reflexión con la frecuencia es afectada

debido a la falta de sensibilidad del sistema de medida empleado y como consecuencia la respuesta real de la muestra puede ser enmascarada. Producto de estas dificultades, relacionadas principalmente con la instrumentación, pocos trabajos focalizando medidas continuas de frecuencias en materiales ferroeléctricos, para la región de microondas se puede encontrar en la literatura. El objetivo de este trabajo es presentar la implementación de una técnica experimental para la caracterización dieléctrica de materiales ferroeléctricos en la región de micro-ondas, usando medidas continuas de frecuencia. La respuesta dieléctrica (comportamiento de los parámetros dieléctricos) con la frecuencia fue obtenida para una cerámica de titanato de bario en el intervalo de frecuencias y temperatura de 50 MHz – 2.0 GHz y 300K-450K, respectivamente.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La caracterización dieléctrica fue llevada a cabo usando un analizador de red HP-8719C, en un rango de frecuencias de 50 MHz to 2 GHz. Para obtener la respuesta dieléctrica del material en estudio, fue empleada la técnica de reflectometría [14]. Para esta técnica, es usado tradicionalmente el método conocido como “sonda coaxial” que se presenta en la Figura 1. Sin embargo para materiales con elevada permitividad dieléctrica, tales como los materiales ferroeléctricos, este método presenta algunas desventajas: a. con el aumento de la frecuencia, el módulo del coeficiente de reflexión $|\Gamma|$ se acerca a la unidad y su fase ϕ tiende a cero. Por lo tanto el grado de dificultad de la medición aumenta y la calidad de los resultados depende en gran medida de las condiciones de calibración inicial del analizador; b. capas de aire en la interfase electrodo-muestra causan grandes errores en la medición si la muestra no es manipulada correctamente y c. para altos rangos de temperaturas, diferentes expansiones (o contracciones) térmicas en la interfase electrodo-muestra, también pueden causar errores en las mediciones, causados tanto por efectos de resonancias como por capas de aires.

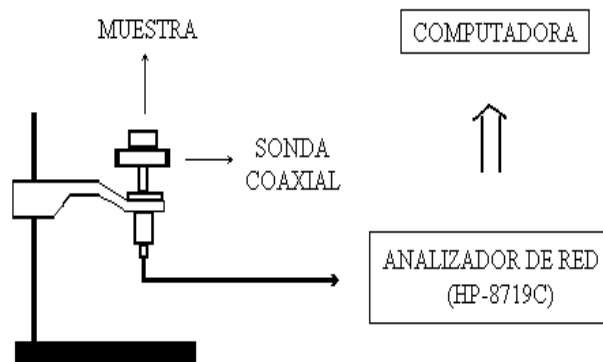


Figura 1. Diagrama experimental para la determinación de la dispersión dieléctrica en microondas usando el método de sonda coaxial.

Estos efectos, originados fundamentalmente para materiales de elevada permitividad, fueron eliminados con la implementación de un método alternativo denominado "línea coaxial", que se muestra en la figura 2. Un soporte de base móvil es sugerido en este trabajo y acoplado al final de la línea coaxial para obtener un mejor control de la posición de la muestra, por ajuste de presión. Para determinar la dependencia del coeficiente de reflexión con la frecuencia fue llevado a cabo un cuidadoso procedimiento de calibración. De este modo se garantiza eliminar efectos originados por reflexiones espurias que pueden resultar de discontinuidades en la línea de transmisión. Tres terminales de impedancia (0Ω , 50Ω and $0 \Omega^{-1}$) correspondientes a coeficientes de reflexión de -1 , 0 y 1 , respectivamente, fueron usadas para la calibración en todo el rango de frecuencia de medición.

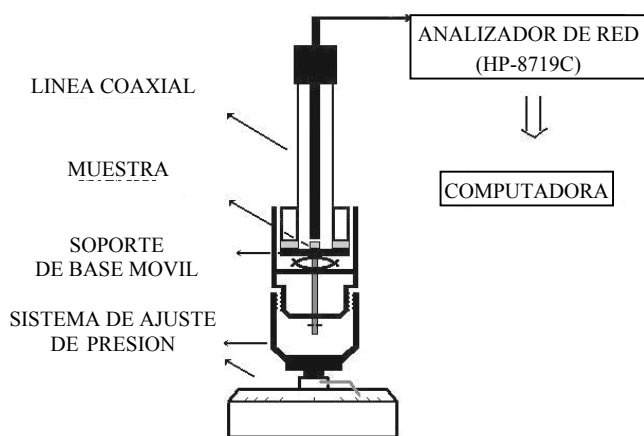


Figura 2. Diagrama experimental para la determinación de la dispersión dieléctrica en microondas usando el método de línea coaxial.

Cerámicas Ferroeléctricas de titanato de bario fueron caracterizadas para un intervalo de frecuencia y temperatura de 50 MHz – 2.0 GHz y 300 K – 450 K, respectivamente. Inicialmente, el sistema fue probado con cerámicas de alumina (Al_2O_3) usado como material de referencia por su bajo valor de permitividad dieléctrica ($\epsilon \cong 8$) y ampliamente encontrado en la literatura (20). Para eliminar las capas de aire intermediarias, un riguroso proceso de pulimento fue llevado a cabo en las superficies de las muestras usando polvo de alumina de $1 \mu\text{m}$ y así garantizar superficies planas y paralelas. Electrodo de oro fue previamente depositado por sputtering sobre las caras de discos con 2.0 mm de diámetro y 0.5 mm de espesura.

RESULTADOS Y DISCUSION

Como fue mencionado anteriormente, en una etapa inicial el montaje experimental fue probado con un material de baja permitividad dieléctrica para comprobar la eficacia de nuestro sistema, mediante el uso del método de línea coaxial. Los resultados

de dispersión dieléctrica, llevados a cabo con alumina a temperatura ambiente, evidenciaron la presencia de ruidos en la respuesta dieléctrica, atribuidos a la presencia de capas de aire intermediarias y resonancias propias del sistema de medidas. Estos efectos adicionales fueron eliminados mediante un proceso riguroso de pulimento y por variación de presión, controlada por un turquímetro acoplado al final del soporte de base móvil. Así, garantizamos un óptimo acoplamiento entre la muestra y el sistema de medición y por tanto la respuesta dieléctrica es caracterizada solo por la respuesta real del material estudiado. Los resultados concordaron satisfactoriamente con los reportados en la literatura para este material.

Un material ferroeléctrico, con elevada permitividad dieléctrica (>100), fue caracterizado con vistas a evaluar la respuesta de nuestro sistema. En este sentido, en la Figura 3 se muestra la dependencia con la frecuencia de la permitividad dieléctrica real e imaginaria, respectivamente, para una cerámica de titanato de bario. Se puede observar claramente como la respuesta obedece a un comportamiento típico de relajación en este rango de frecuencias, que se corresponde con los resultados observados en la literatura para este material [17]. Se puede observar como en la región de 10^7 a 10^8 Hz la componente real permanece invariante con el aumento de la frecuencia. Por encima de 10^8 Hz, ϵ' disminuye continuamente mientras que la componente imaginaria experimenta un máximo en todo el intervalo de frecuencias. La frecuencia correspondiente al máximo de la componente imaginaria es conocida como frecuencia de relajación (f_r) y está asociada a un determinado mecanismo de polarización activado entorno de esta frecuencia característica.

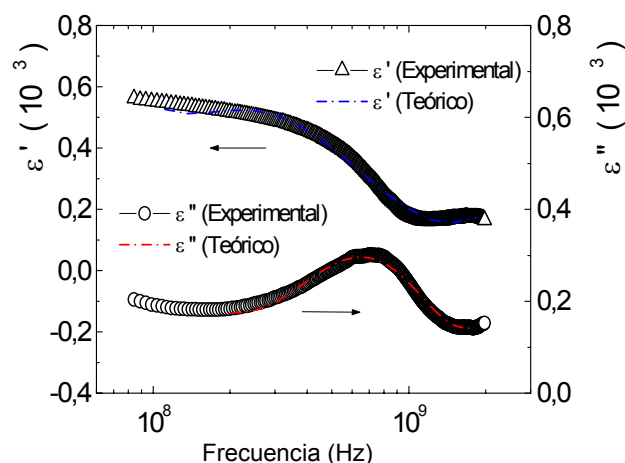


Figura 3. Dispersión dieléctrica del titanato de bario a temperatura ambiente.

Para caracterizar la relajación dieléctrica, las curvas experimentales fueron ajustadas según las relaciones de Debye (2). Esta representación, mostrada en la propia Figura 3, por líneas discontinuas,

evidencia un comportamiento típico de relajación de Debye que concuerda con los resultados experimentales.

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \\ \varepsilon'' &= \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}\end{aligned}\quad (2)$$

donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia de medida; τ es el tiempo de relajación del proceso ($\tau = f_r^{-1}$ siendo f_r la frecuencia de relajación); ε_0 y ε_{∞} son las permitividades dieléctricas de baja ($f \ll f_r$) y alta ($f \gg f_r$) frecuencia, respectivamente. La diferencia $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$ es conocida como intensidad de relajación. Estos parámetros fueron obtenidos a partir de las curvas teóricas, resultando: $f_r = 7 \cdot 10^8$ Hz, $\tau = 1.3 \cdot 10^{-9}$ s, $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty} = 339$ y $\varepsilon_{\infty} = 155$. Es importante señalar que en el intervalo de 10^2 a 10^7 Hz el efecto de relajación no fue observado, para temperatura ambiente.

Por otro lado, las medidas dieléctricas de alta frecuencia también fueron obtenidas para varias temperaturas, desde ambiente hasta 420 K (entorno de T_c), observándose que la relajación dieléctrica no ocurre solamente en la región ferroeléctrica, sino también en la región paraeléctrica entorno de T_c . La Figura 4 muestra la variación de la intensidad y de la frecuencia de relajación con la temperatura. El máximo de $\Delta\varepsilon$ (T) y el mínimo de f_r (T) ocurren en la misma temperatura, que se corresponde con la temperatura de Curie medida en bajas frecuencias.

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares de la caracterización dieléctrica, obtenidos en la región de microondas demuestran que el método propuesto puede ser usado para el estudio de una cerámica ferroeléctrica de alta permitividad dieléctrica, siguiendo el método de medida continua de frecuencia. La fácil configuración geométrica de la muestra y su pequeño tamaño permiten reducir el costo de producción de los materiales a ser caracterizados, así como obtener la dependencia con la temperatura, de la respuesta dieléctrica, hecho que no era posible hasta el momento mediante el uso del método de sonda coaxial. De este modo, podemos extender el intervalo de temperatura de medida en un amplio rango de frecuencias de microondas para el estudio de materiales ferroeléctricos, incluyendo aquellos con permitividad dieléctrica muy elevadas ($\varepsilon \gg 100$).

Temperatura (K)

Figura 4.

REFERENCIAS

1. KAZAOUI, S.; J. RAVEZ and J.L. MIANE (1991): **J. Non-Cryst. Solids** 131-133, 1202.
2. WAKINO, K.; M. MURATA and H. TAMURA (1986): **J. Am. Ceram. Soc.** 69(1), 34.
3. CUTMORE, N.; T. EVANS and D. CRNOKRAK (2000): **Minerals Engineering** 13(7), 729.
4. JONSCHER, A.K. (2001): "Dielectric Relaxation in Solids" (Chelsea Dielectric Press LTD), 62-292.
5. _____ (1999): **J. Phys. D: Appl. Phys.** 32(57).
6. GRIGAS, J.; J. BANYS and R. SOBIESTIANSKAS (1992): **Ferroelectrics** 133, 199.
7. PETZELT, J. et al. (1992): **Ferroelectrics** 133, 205.
8. PERRY, C.H.; B.N. KHANNA and G. RUPPRECHT (1964): **Phys. Rev. A** 135(2), 408.
9. KAZAOUI, S.; J. RAVEZ; C. ELISSALDE and M. MAGLIONE (1992): **Ferroelectrics** 135, 85.
10. MAGLIONE, M.; R. BÖHMER; A. LOIDL and U.T. HÖCHLI (1989): **Phys. Rev. B** 40(16), 11441.
11. LU, Z.G. and G. CALVARIN (1995): **Phys. Rev. B** 51(5), 2694.

12. KAMBA, S. **et al.** (2000): **J. Phys.: Condens. Matter** 12(4), 497.
13. KERSTEN, O. and G. SCHMIDT (1986): **Ferroelectrics** 67, 191.
14. BASSORA, L.A. (1999): “Caracterização dielétrica de materiais ferroelétricos na região de microondas”, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Física, UFSCar, São Carlos-SP – Brasil, (1999).
15. LANAGAN, M.T. **et al** (1988): **Ferroelectrics** 82, 91.
16. MOUHSEN, A.; M.E. ACHOUR; J.L. MIANE and J. RAVEZ (2001): **Eur. Phys. J. Appl. Phys.** 15(2), 97.
17. McNEAL, M.P.; S.J. JANG and R. E. NEWNHAM (1998): **J. App. Phys.** 83(6), 3288.