

# PROCESOS TÉRMICAMENTE ESTIMULADOS EN EL SISTEMA CERÁMICO FERROELÉCTRICO $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$

A. C. GARCÍA-WONG<sup>a</sup>, Y. GONZÁLEZ-ABREU<sup>a</sup>, A. PELÁIZ-BARRANCO<sup>a</sup> †, Y. GAGOUB<sup>b</sup>, P. SAINT-GRÉGOIRE<sup>c</sup>.

a) Facultad de Física-Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana. San Lázaro y L, Vedado. La Habana 10400, Cuba; pelai@fisica.uh.cu †.

b) University of Picardie Jules Verne, LPMC, 80039 Amiens Cedex, France.

c) University of Nîmes, Department of Sciences and Arts, 30021 Nîmes cedex 01; ICGM (UMR CNRS n° 5253), C2M, 34095 Montpellier cedex 05, France.

†autor para la correspondencia.

El trabajo presenta el análisis y la discusión de los procesos térmicamente estimulados presentes en la cerámica ferroeléctrica  $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$ . Se abarca el estudio desde la temperatura ambiente hasta la temperatura correspondiente a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica. Se analizan los resultados correspondientes a la corriente piroeléctrica y a mecanismos de conducción debido a la presencia de vacancias de oxígeno.

This paper presents the analysis of the thermally activated processes of  $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$  ferroelectric ceramics. The study has been carried out from room temperature to the ferroelectric-paraelectric phase transition temperature. The results corresponding to the pyroelectric current and the conduction mechanisms related to the oxygen vacancies are analyzed.

**Palabras Clave.** Efecto piroeléctrico 77.70.+a; Conductividad eléctrica 72.20.-i; Materiales ferroeléctricos 77.84.-s.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevas aplicaciones en la industria ha sido posible gracias a los estudios realizados en diversos tipos de materiales, como es el caso de los materiales ferroeléctricos, los cuales son utilizados en sensores electromecánicos, donde controlan los mecanismos de seguridad en sistemas de entrada, en los interruptores de luz que responden a sonidos o movimientos, en diversas partes de los automóviles, en sonares, velocímetros, sistemas de visión nocturna, amplificadores de baja y alta impedancia, entre otras múltiples aplicaciones[1-3].

Entre los estudios más abordados en estos materiales se encuentra el relativo al fenómeno piroeléctrico, que ha derivado en un número importante aplicaciones, como por ejemplo los detectores piroeléctricos[4], los cuales son empleados en la detección de polución, el análisis de plasmas y gases, las pruebas electrónicas y la robótica, los detectores de incendios y de intrusos, los interferómetros, la alineación de láseres y el control de su potencia, los dosímetros, etc[5].

Una variación de la temperatura (T) en estos sistemas produce un cambio en la magnitud de la polarización eléctrica, induciéndose una separación de las cargas y una diferencia de potencial[5]. Este fenómeno se manifiesta con la aparición de una corriente eléctrica (I) entre los electrodos del material y es conocido como piroelectricidad. Al analizar el comportamiento de la corriente con la temperatura, se observa un incremento de la corriente hasta un valor máximo y su

posterior decrecimiento hasta la temperatura de transición ( $T_m$ ) donde desaparece la polarización del material y por consiguiente debe anularse la corriente. Este tipo de comportamiento no es generalmente observado de manera independiente en los estudios experimentales de diversos materiales ferroeléctricos, evidenciándose valores de corriente no nula en  $T_m$  y por encima de ella[5]. Este hecho está dado con la activación de todos los procesos en el material con la temperatura, incluyendo los procesos conductivos, que pueden solaparse con la respuesta piroeléctrica.

Es por ello que en los estudios que se realizan se hace necesario separar las diferentes contribuciones para una adecuada interpretación de lo que sucede en el material en cuestión. Tratándose del análisis de la dependencia de la corriente con la temperatura en un amplio intervalo de temperaturas, que involucra todos los procesos que son activados con la variación de temperatura, se hablará entonces de un comportamiento más general que la corriente piroeléctrica, la corriente térmicamente estimulada.

Un proceso térmicamente estimulado (PTE) es aquel donde un material se calienta de forma controlada mientras que una o varias de sus propiedades físicas se registran de forma continua. Si el parámetro que varía es medido y analizado en función del tiempo o la temperatura, la curva que resulta nos puede brindar información sobre el proceso que ocurre en el sistema durante el calentamiento[6].

Una curva típica consiste en uno o más picos, cada uno relacionado con un proceso microscópico activado térmicamente. Los parámetros de estos procesos microscópicos suelen ser determinados a partir del número, forma y posición de los picos[6].

El primer paso en el análisis de una curva experimental de un PTE es encontrar una interpretación física de los posibles procesos que suelen ocurrir en el material en cuestión, determinando el modelo que mejor describe dicha curva. El segundo paso es el análisis de la curva en términos del modelo escogido, para evaluar los parámetros de cada proceso y de esta forma caracterizar al material.

En este trabajo se presenta el estudio realizado en la cerámica ferroeléctrica de titanato de plomo modificado con samario, utilizando dos métodos: el método del ascenso inicial y el método de la forma del pico. Ambos métodos fueron implementados en Mathematica con el objetivo de determinar, a partir de las curvas experimentales I-T, los valores de energía de activación para la evaluación de los procesos que se evidencian en el material en el estado ferroeléctrico.

## MODELOS TEÓRICOS.

### Método del Ascenso Inicial.

El método del ascenso inicial consiste en el tratamiento de la curva de corriente térmicamente estimulada en un intervalo de temperaturas inferior a la temperatura correspondiente al máximo del pico. Para esta región se considera que la corriente (I) presenta una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura (T) dada por la siguiente expresión[6]:

$$I = Ae^{-E_a/k_B T} \quad (1)$$

donde A es una constante,  $E_a$  es la energía de activación, T es la temperatura y  $k_B$  es la constante de Boltzmann[7].

Al graficar  $\ln I(T)$  vs.  $1/T$  para un intervalo pequeño de temperaturas, donde se cumple la condición de ascenso inicial según la ecuación (1), se debe esperar una línea recta con pendiente  $m = -E_a/k_B$ , la cual nos da una vía inmediata para el cálculo de la energía de activación[6, 7].

En el programa implementado en Mathematica se creó una función que separa los datos experimentales en intervalos donde solo se encuentre un pico. Se obtienen las pendientes que ajustan a los valores de  $\ln I(T)$  vs.  $1/T$  para cada intervalo previamente escogido, comenzando con los dos primeros valores del intervalo hasta el último, incrementando los puntos experimentales de uno en uno. Con estos valores de pendiente se calculan las energías de activación, así como los valores de desviación estándar en cada caso[7].

Para escoger el valor de la energía de activación, asociado al proceso en cuestión, se toma en cuenta el criterio que la desviación estándar no varíe notablemente al ir aumentando el número de puntos[7].

El método del ascenso inicial posee una ventaja importante comparado con otros métodos; en el intervalo de ascenso inicial las mediciones resultan dependientes solamente de la temperatura y no de la razón de calentamiento. Esto permite utilizar una razón de calentamiento relativamente pequeña, eliminando o reduciendo los problemas relacionados con diferencias de temperaturas entre la muestra y la punta del termopar, o gradientes de temperatura en la muestra[6].

### Método de la Forma del Pico

Existen varios métodos para el cálculo de la energía de activación en los cuales se analiza la forma del pico[6,8]. En ellos se utilizan los puntos que corresponden a la temperatura en el máximo de intensidad de la corriente, es decir la temperatura del pico ( $T_p$ ), y las temperaturas en las que la intensidad máxima de la corriente a ambos lados de la curva es la mitad ( $T_1$  y  $T_2$ ). Las expresiones reportadas para el cálculo de la energía de activación dependen en cada caso del intervalo de temperatura utilizado. La Figura 1 muestra un ejemplo de una dependencia I vs T, donde se señalan los correspondientes parámetros de interés para el análisis mediante el método de la forma del pico, teniéndose  $\varphi = T_p - T_1$ ,  $\delta = T_2 - T_p$  y  $\omega = T_2 - T_1$ .

De acuerdo a la forma de los picos, que representan los distintos procesos térmicamente estimulados, se han establecido diferentes clasificaciones, destacándose las referidas a picos de primer orden y segundo orden[6]. Esta clasificación se establece a partir de los valores de  $\delta$  y  $\varphi$ . Para un pico de primer orden debe cumplirse que  $0.7 \leq \delta/\varphi \leq 0.8$ ; mientras que para un pico de segundo orden debe cumplirse  $1.05 \leq \delta/\varphi \leq 1.2$ [6].

El sistema que es objeto de estudio, como se verá más adelante, muestra un solo pico bien definido en el intervalo de temperatura de interés. A partir de la curva experimental se obtuvo para dicho pico el valor  $\delta/\varphi = 0.8$ , permitiendo clasificarlo como pico de primer orden. Luego, solo se abordará el método de la forma del pico para picos de primer orden. En este caso se trabajará con una expresión para el cálculo de la energía de activación en función de  $T_1$ ,  $T_p$  y  $\varphi$  para la primera mitad del pico.

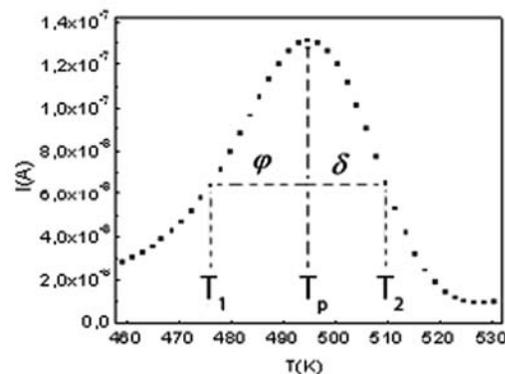


Figura 1: Ejemplo de una curva de corriente térmicamente estimulada. Se señalan los correspondientes parámetros de interés para el análisis mediante el método de la forma del pico.

Según Randall y Wilkins[8], la ecuación que describe las curvas de primer orden viene dada por la expresión:

$$I = -C \left( \frac{dn}{dt} \right) = C n s e^{-E_a/k_B T} \quad (2)$$

donde  $n$  es la concentración de electrones ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $t$  es el tiempo,  $s$  es el factor pre-exponencial ( $\text{s}^{-1}$ ),  $C$  una constante geométrica,  $E_a$  es la energía de activación,  $T$  es la temperatura y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

La solución de esta ecuación diferencial, donde  $\beta$  representa la velocidad de calentamiento, es:

$$I = -C \left( \frac{dn}{dt} \right) \quad (3)$$

$$I = n_0 s e^{-E_a/k_B T} e^{\left[ -\int_0^T \left( \frac{s}{\beta} \right) e^{-E_a/k_B T'} dT' \right]} \quad (4)$$

Evalutando la expresión (4) en  $T_1$  y en  $T_p$ , y luego dividiéndolas entre sí, se obtiene:

$$\frac{1}{2} = e^{\left[ \frac{-E_a}{k_B} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_p} \right) \right]} e^{\left[ -\int_{T_1}^{T_p} \left( \frac{s}{\beta} \right) e^{-E_a/k_B T'} dT' \right]} \quad (5)$$

Integrando por partes y haciendo un desarrollo en el infinito de la exponencial integral se obtiene:

$$\int_{T_1}^{T_p} e^{-E_a/k_B T'} dT' = \left[ T_p \frac{e^{-E_a/k_B T_p}}{E_a/k_B T_p} \right] - \left[ T_1 \frac{e^{-E_a/k_B T_1}}{E_a/k_B T_1} \right] \quad (6)$$

Ha sido previamente reportado que  $s/\beta > 10^7$  [8], lo cual permite asumir que:

$$\left( \frac{T_1}{T_p} \right)^2 \approx 1 \quad (7)$$

Luego, sustituyendo la condición de máximo obtenida de la ecuación (2), la ecuación (6) en la (5), y considerando además lo antes planteado en (7), se obtiene (8):

$$E_a = 1.51 k_B \frac{T_p T_1}{\varphi} \quad (8)$$

Esta expresión permite calcular el valor de la energía de activación considerando la primera parte del pico, a partir de los valores de  $T_1$ ,  $T_p$  y  $\varphi$ .

En el programa implementado en Mathematica se utilizó la función anteriormente creada en el método del ascenso inicial que separa los datos experimentales en intervalos donde solo se encuentre un pico. Se calculan los valores de  $T_1$ ,  $T_p$  y  $\varphi$  en cada intervalo previamente escogido, los cuales se utilizan en el cálculo de la energía de activación en cada caso.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El sistema cerámico estudiado fue preparado mediante el método cerámico tradicional [5, 9] a partir de la composición nominal  $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$ . La mezcla y molida de los óxidos de partida de alta pureza fue realizada durante dos

horas en un molino de bolas. Posteriormente los polvos se prensaron y fueron calcinados a  $900^\circ\text{C}$  en atmósfera de aire por 2 horas. Se molieron nuevamente por una hora en un molino de bolas, se prensaron y finalmente se sinterizaron a  $1220^\circ\text{C}$  por 2 horas en un crisol de platino. Electrodo de plata fueron depositados en ambas caras del disco cerámico obtenido a través de un tratamiento térmico a  $590^\circ\text{C}$ .

Para la determinación de la dependencia I-T, las muestras fueron previamente calentadas hasta una temperatura superior a la temperatura correspondiente a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica y luego enfriadas bajo la acción de un campo eléctrico de  $100 \text{ kV/cm}$  (proceso de polarización). Posteriormente el campo eléctrico fue retirado y se cortocircuitó la muestra. Finalmente se inició nuevamente el calentamiento de la muestra y con ello la determinación de la corriente eléctrica para cada temperatura.

La velocidad de calentamiento empleada fue de  $10^\circ\text{C/min}$ , con un control estricto de este parámetro, y un error en la lectura de la temperatura de  $2^\circ\text{C}$ . La técnica experimental se concibió, además, para garantizar un calentamiento homogéneo de la muestra en estudio ( $11.44 \text{ mm}$  de diámetro y  $0.5 \text{ mm}$  de espesor). A través de este procedimiento experimental controlado se obtuvieron datos experimentales confiables.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra los valores experimentales obtenidos de  $I$  vs.  $T$  en un amplio intervalo de temperatura, que abarca desde la temperatura ambiente hasta temperaturas muy superiores a la temperatura de transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica ( $T_m=633 \text{ K}$ ). Como el objetivo es analizar el sistema en estado ferroeléctrico, se limitará el análisis de la curva experimental hasta la temperatura  $T_m=633 \text{ K}$ , región mostrada en la Figura 3.

En la Figura 3 se muestra la dependencia de la corriente con la temperatura en el intervalo desde  $300 \text{ K}$  hasta la temperatura de transición ( $T_m=633 \text{ K}$ ). Se observa un primer pico entre  $450 \text{ K}$  y  $530 \text{ K}$  asociado a la respuesta piroeléctrica del material. Como se mencionó anteriormente, el comportamiento observado en este tipo de materiales se caracteriza por un incremento de la corriente hasta un valor máximo y su posterior decrecimiento hasta la temperatura de transición ( $T_m$ ), donde debe anularse. En la Figura 3 se observa que este tipo de comportamiento no se manifiesta, evidenciándose un incremento de la corriente en el intervalo de  $540 \text{ K}$  hasta  $633 \text{ K}$  ( $T_m$ ). Por otro lado, al llegar a la temperatura de transición la corriente no se anula, incrementándose para temperaturas superiores a  $T_m$ . Este hecho está dado por la activación de todos los procesos en el material con la temperatura, incluyendo los procesos conductivos, que pueden solaparse con la respuesta piroeléctrica del material en la dependencia I-T [5]. Luego, para este sistema se analizarán dos procesos: 1.- la contribución piroeléctrica (primer pico) y 2.- la contribución asociada a procesos conductivos (segundo ascenso de los valores de la corriente; temperaturas entre  $540$  y  $633 \text{ K}$ ).

Para el cálculo de la energía de activación correspondiente al primer pico, se utilizó primeramente el método del ascenso inicial, obteniéndose un valor para la energía de activación de 0.23 eV. Por su parte, mediante el método de la forma del pico se obtuvo una energía de activación de 1.65 eV. Es evidente que ambos métodos ofrecen valores de energía de activación marcadamente diferentes, que no permiten evaluar adecuadamente el proceso en cuestión.

Es conocido que en este tipo de materiales, que muestran una estructura perovskita, la caída de la polarización espontánea (despolarización) está asociada al movimiento térmico del ion titanio en los sitios B de la estructura[5]. Para este proceso de despolarización se reportan valores de energía de activación del orden de 2 eV<sup>10</sup>. Como ya se discutió previamente, el primer pico observado para el sistema en cuestión no es más que la contribución piroeléctrica, la cual es el resultado del proceso de despolarización del material. Luego, la energía de activación para este proceso debe ser del orden de 2 eV. Sin embargo, se debe tener en cuenta que esta contribución no está aislada de la segunda contribución dada por el incremento abrupto de la corriente hasta temperaturas incluso superiores a  $T_m$  (Figuras 2 y 3). Dado este hecho, los valores de energía de activación pueden estar afectados por esta segunda contribución.

Partiendo de este análisis, se puede concluir que el método del ascenso inicial no ofrece un resultado adecuado para el análisis del proceso en cuestión, ya que ofrece un valor para la energía de activación muy inferior (aproximadamente un orden de magnitud) a lo que debería esperarse para este tipo de proceso. Por su parte, el método de la forma del pico ofrece un valor que está en el orden de lo que debía esperarse, por lo que ofrece un resultado confiable para el análisis del proceso. Es decir, la contribución piroeléctrica tiene una energía de activación de 1.65 eV.

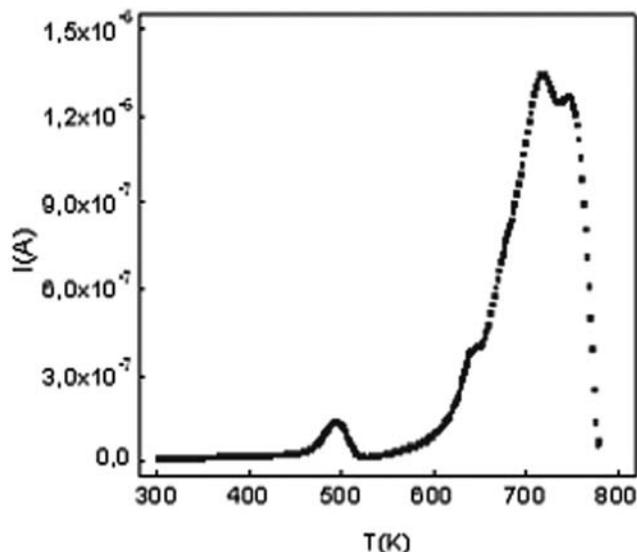


Figura 2. Dependencia de la corriente eléctrica con la temperatura para un amplio intervalo de temperaturas.

Analicemos ahora la segunda contribución, para ver como podría influir en el valor de la energía de activación de la contribución piroeléctrica. Esta segunda contribución, como ya se ha visto, está asociada a procesos conductivos. Como se trata de un intervalo de temperaturas, donde no se define un pico (Figura 3), solo se empleó el método del ascenso inicial. Se obtuvo un valor de energía de activación de 0.86 eV, el cual es del orden de lo reportado previamente para el movimiento de oxígeno mediante un mecanismo de vacancias, las que constituyen los defectos móviles más probables en las estructuras perovskitas [9].

En los sistemas basados en plomo, es conocida la fácil volatilización del PbO a elevadas temperaturas durante la calcinación de los polvos y la fase de sinterización, lo cual conduce a la formación de vacancias de oxígeno y plomo. Las vacancias de plomo requieren valores de energía superiores a 2 eV para ser activadas, mientras que las vacancias de oxígeno pueden activarse con valores de energía entre 0.6 y 1 eV, e incluso inferiores [9]. Luego, para estos sistemas los procesos conductivos estarán caracterizados por las vacancias de oxígeno. Así se puede concluir, que la segunda contribución en nuestro material está asociada a la movilidad de vacancias de oxígeno con una energía de activación de 0.86 eV.

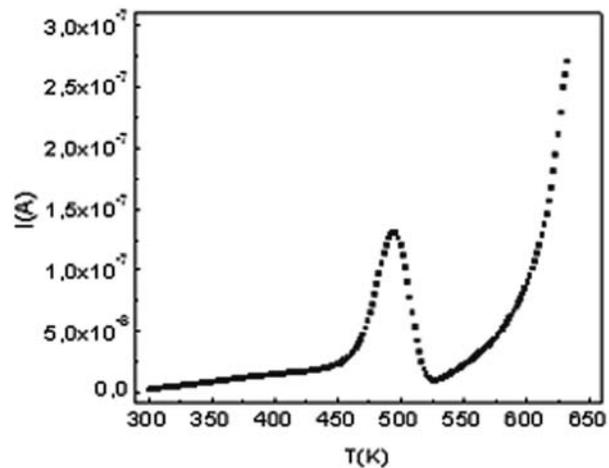


Figura 3. Dependencia de la corriente con la temperatura hasta la temperatura de transición  $T_m = 633$  K.

Ahora, ¿cómo influyen estas vacancias en la contribución piroeléctrica?

Ya se ha discutido como la contribución piroeléctrica está afectada por la segunda contribución, dado que en lugar de continuar disminuyendo la corriente hasta anularse en la temperatura de transición  $T_m$ , se observa un incremento de esta en un amplio intervalo de temperaturas, indicado que el fenómeno piroeléctrico no es independiente, sino que está solapado con los procesos conductivos asociados a vacancias de oxígeno. Esta presencia de vacancias de oxígeno en la red puede deformar los dipolos debido a los iones de  $Ti^{4+}$ , provocando con ello que la energía necesaria para que ocurra el proceso de despolarización[9] del material sea inferior a la reportada para sistemas donde el proceso de despolarización no está afectado por fenómenos conductivos.

## CONCLUSIONES

Se llevó a cabo el análisis de los dos procesos térmicamente estimulados observados en la cerámica ferroeléctrica  $\text{Pb}_{0.88}\text{Sm}_{0.08}\text{TiO}_3$  hasta la temperatura correspondiente a la transición de fase ferroeléctrica-paraeléctrica. Se emplearon dos métodos para este análisis: el método del ascenso inicial y el método de la forma del pico. Para el cálculo se desarrollaron dos programas, empleando Mathematica, que permiten obtener la energía de activación de los diferentes procesos a partir de la dependencia experimental de la corriente eléctrica con la temperatura (corriente térmicamente estimulada).

El resultado para la energía de activación de la primera contribución fue de 1.65 eV, asociado con la respuesta piroeléctrica del material. Para la segunda contribución se obtuvo un valor de energía de activación de 0.86 eV. En este caso se asoció el proceso térmicamente estimulado al movimiento de oxígeno por un mecanismo de vacancias.

Los resultados preliminares de energía de activación han estado en correspondencia con los valores reportados en la literatura, lo cual permite decir que los métodos implementados son confiables para la obtención de los resultados. La continuidad de este trabajo incluirá el empleo de otros métodos para el análisis de las curvas experimentales I vs T, así como el estudio en otras muestras.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (TWAS) por los proyectos Research Grant: RG/PHYS/LA No. 99-050, No. 02-225 y No. 05-043, y al ICTP por el apoyo a la Red Latinoamericana de Materiales Ferroeléctricos. Gracias a Regina de Lahaye Torres por la preparación del sistema cerámico y al MSc. Yuriel Núñez por su orientación en los programas desarrollados. A. Peláiz-Barranco desea agradecer al Conseil Régional Languedoc-Roussillon por la invitación a la Universidad de Nîmes, Francia.

- [1] M. Tyunina, J. Levoska, Appl. Phys. Lett. 88, 262904 (2006).
- [2] J. H. Ko, D. H. Kim, S. Kojima, Appl. Phys. Lett. 90, 112904 (2007).
- [3] X. Zhao, W. Qu, H. He, N. Vittayakorn, X. Tan, J. Am. Ceram. Soc., 89, No. 1, 202 (2006).
- [4] E. Suaste Gómez, Cerámicas Piezoeléctricas (Innovación Editorial Lagares, 2006).
- [5] Y. Xu, Ferroelectric Materials and Their Applications (Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands, 1991).
- [6] M. Venet Zambrano, Caracterización ferroeléctrica y estudios de corriente térmicamente estimulada en el sistema SBN modificado con lantano y titanio. Tesis de Diploma, Facultad de Física, Universidad de la Habana, Cuba (2000).
- [7] R. Chen, G. A. Haber, Chem. Phys. Lett. 2, 483 (1968).
- [8] L. I. Grossweiner, J. Appl. Phys. 24, 1306 (1953).
- [9] A. Peláiz-Barranco, Y. Gonzalez Abreu, R. Lopez Noda, J. Phys. Condens. Matter 20, 505208 (2008).
- [10] M. Maglione, M. Belkaoui, Phys. Rev. B 45, 2029 (1992).