

Espectroscopía de impedancias de las soluciones sólidas de $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$

F. CORREA-MIRANDA, M^a E. VILLAFUERTE-CASTREJÓN, A. HUANOSTA-TERA
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P.70-360
Ciudad Universitaria, 04510, México D.F. México

En este trabajo se describe el comportamiento dieléctrico de la solución sólida $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$, en un amplio intervalo de composiciones. Se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancias y circuitos equivalentes para la determinación de los principales parámetros eléctricos. Los experimentos se realizaron isotérmicamente desde temperatura ambiente hasta temperaturas superiores a 800°C, aplicando un campo eléctrico alterno, en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz. La dependencia de la conductividad respecto a la temperatura se discute en términos de representación tipo Arrhenius. El comportamiento ferroeléctrico se analiza a través del comportamiento de la constante dieléctrica en función de la temperatura. Las concentraciones molares de Mn en la solución sólida $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$ que aquí se reportan, van desde 5% hasta 60% molar. Se encontró una dependencia, decreciente, del valor de la temperatura de Curie para contenidos crecientes de Mn. Los resultados sugieren que los responsables principales de la conducción eléctrica son electrones.

Palabras clave: ferroelectricidad, soluciones sólidas, capacidad, portadores electrónicos

Impedance spectroscopy of the solid solutions $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$

In this work the electrical behavior of the $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$ solid solution in a wide composition range, is reported. For determination of the mean electric parameters, impedance spectroscopy and equivalent circuits techniques were used. Measurements were carried out from room temperature to 800°C, applying an ac field in the frequency range 5 Hz to 13 MHz. Variation of the conductivity with temperature is discussed in terms of Arrhenius like graphs. The ferroelectricity is analyzed through the dielectric constant behavior with temperature. Mn concentration in $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$ solid solutions reported here, are from 5% to 60% mol. A decrease of the Curie temperature was observed with increasing Mn contents. Results suggest that the main carriers, responsible of the electric conduction, are electrons.

Key words: Ferroelectricity, solid solutions, capacity, electron conductivity

1. INTRODUCCION

El LiTaO_3 ha sido estudiado extensamente en los últimos años debido a las interesantes propiedades ópticas y eléctricas que presenta (1), por lo que este material se considera excelente candidato para un gran número de aplicaciones tecnológicas. Desde la década de los ochenta el enfoque principal en los estudios realizados sobre este compuesto se centró en los efectos producidos por la introducción de diversos cationes en la red de LiTaO_3 (2,3). La influencia de esta substitución se refleja en las propiedades ferroeléctricas y ópticas.

Por otra parte el LiTaO_3 , al igual que el LiNbO_3 , son compuestos que forman soluciones sólidas con diferentes cationes, desde monovalentes hasta hexavalentes. $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$ es una extensa serie de soluciones sólidas, cuyo límite de solubilidad es el mayor entre los publicados hasta la fecha, admite en la red hasta 63% en mol de Mn^{2+} (4). En este trabajo se estudian las propiedades dieléctricas de varios especímenes de esta solución sólida.

Se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancias para analizar la respuesta eléctrica de los compuestos. El aspecto relevante de esta técnica es que se puede construir un modelo

que simule la respuesta eléctrica de un sistema cerámico policristalino, simplemente utilizando elementos R y C discretos (5). Las curvas de dispersión de frecuencias generadas por el modelo permiten una primera aproximación a la interpretación de las curvas experimentales y, en consecuencia, es posible describir las propiedades eléctricas del sistema estudiado. En la figura 1 se muestra el diagrama de fases y las composiciones de los especímenes estudiados.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

La síntesis de los compuestos se hizo por reacción en estado sólido. Los reactivos usados fueron Li_2CO_3 (Baker, 99.5%), Ta_2O_5 (Aldrich, 99.99%) y MnO (Ventron, 99%). Los compuestos se prepararon en proporción molar, aproximadamente 4g en cada caso. Las propiedades eléctricas se midieron en muestras sinterizadas, durante 5 días a 1050°C, en forma de pastillas, de aproximadamente 13 mm de diámetro y 1-2 mm de espesor. En las caras planas de las muestras se construyeron electrodos a base de pasta y laminilla de oro. Las laminillas se sujetaron a las terminales de platino de un portamuestras

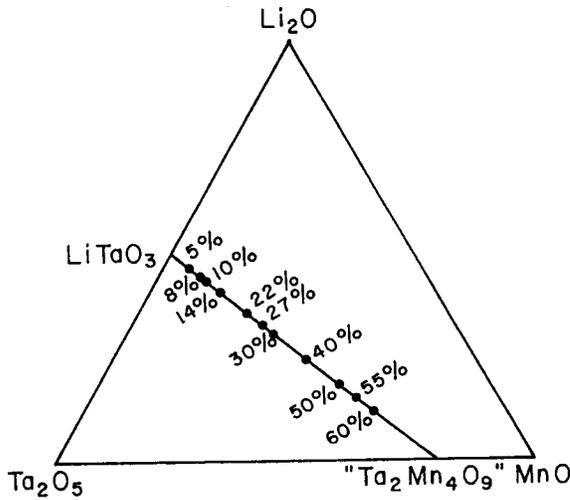


Fig. 1. Diagrama de fases ternario mostrando los especímenes estudiados de la serie de soluciones sólidas $Li_{1-3x}Ta_{1-x}Mn_{4x}O_3$. Aquí se describe el contenido de Mn en mol %.

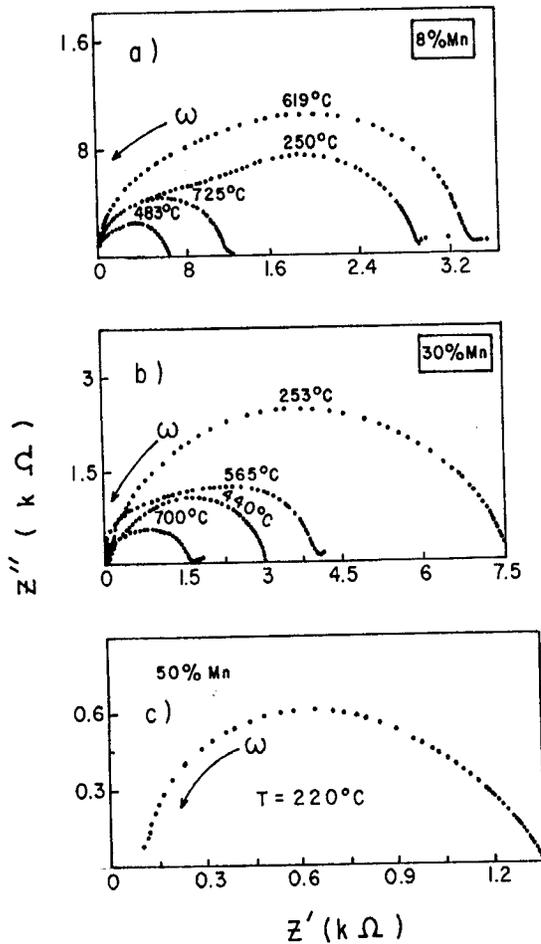


Fig. 2. a), b) Representaciones en el plano de impedancias, a diferentes temperaturas, para dos compuestos representativos de la serie de soluciones sólidas $Li_{1-3x}Ta_{1-x}Mn_{4x}O_3$. c) Representación de impedancias para el compuesto con 50% en mol de Mn, se observa una disminución y pérdida de información en la región de altas frecuencias.

colocado dentro del horno en que se hicieron las medidas. Estas fueron realizadas con un analizador de impedancias HP4192A, controlado con un ordenador personal. El intervalo de frecuencias utilizado fue de 5Hz a 13MHz, con un voltaje aplicado de un voltio, en todos los casos. Los experimentos se hicieron en condiciones isotérmicas, desde temperatura ambiente hasta 830°C. El registro de temperaturas se hizo colocando un termopar a 3-4mm de la muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Debido a que el instrumento de medición utilizado proporciona directamente las componentes real (Z') e imaginaria (Z''), de la impedancia, consideramos pertinente comenzar por describir el comportamiento de las curvas Z'' vs Z' en función del contenido creciente de Mn en las muestras y del incremento en la temperatura.

3.1. Curvas de impedancias para contenido creciente de Mn

Para concentraciones desde 5% hasta 40%, en mol de Mn, en la solución sólida a temperaturas de aproximadamente 200°C, la información experimental en el plano de impedancias sólo aparece en la región de altas frecuencias. En estos casos se observa que la forma de la curva experimental es un incipiente arco de circunferencia que parte del origen de coordenadas. A medida que aumenta la temperatura la forma de la curva se define como una superposición de dos semicírculos en el plano de impedancias. En la figura 2 a, b, c se muestran curvas de dispersión de frecuencias correspondientes al caso de muestras con 8%, 30% y 50% en mol de Mn ($x=0.02$, $x=0.0879$ y $x=0.1670$). En las figuras 2a, b se han seleccionado casos en que se puede apreciar la evolución de las curvas experimentales en función de $T(°C)$. En estas figuras no se incluyen curvas con arcos incipientes, es decir a bajas temperaturas. En la figura 2c, correspondiente a 50% de Mn, solamente se han incluido datos para 220°C, debido a que a temperaturas más elevadas comienza a desaparecer la información de altas frecuencias, las curvas parecen un solo semicírculo. En general, a temperaturas elevadas las curvas tienden a una forma que parece indicar la presencia de un solo semicírculo. Esto se debe a que los mecanismos de conducción involucrados a frecuencias elevadas están dejando de ser detectados (por limitaciones del equipo) a medida que crece la temperatura del sistema, permaneciendo solamente los mecanismos sensibles a bajas frecuencias.

En realidad a medida que aumenta el porcentaje de concentración de Mn, por arriba de 40% en mol, la respuesta eléctrica de las muestras comienza a ser visible desde temperatura ambiente, pero se pierde rápidamente en la región de altas frecuencias conforme la temperatura aumenta, esto es lo que se ha ilustrado en la figura 2c.

3.2. Circuito equivalente y cálculo de parámetros

A pesar de que la resolución de los arcos no se define bien a todas las temperaturas, fue posible proponer un modelo de circuito equivalente que permite, en buena aproximación, una interpretación del comportamiento de las curvas experimentales obtenidas en todo el intervalo de composiciones estudiadas.

das. Permitiendo, en consecuencia, el análisis de las propiedades dieléctricas de los materiales en cuestión.

En la figura 3a se muestra, en el plano de impedancias, una curva obtenida mediante simulación junto a una experimental, para la muestra 8% en mol de Mn.

Para el cálculo de los parámetros eléctricos R y C que deben estar involucrados se hicieron diversas pruebas, antes de la elección final, con diferentes circuitos, los cuales se propusieron por observación directa de las curvas de impedancias. El cálculo propiamente dicho se hizo procediendo de dos formas: a) directamente de las curvas de impedancias, extrapolando intersecciones de las curvas experimentales con el eje real Z' para calcular los valores de R. b) Utilizando el programa de ajuste desarrollado por B. A. Boukamp (6). Las desviaciones entre uno y otro método no son mayores de 4%. Para continuar con el análisis, los valores de R y C obtenidos por el segundo método fueron procesados como se describirá posteriormente.

3.2.1. PROCEDENCIA DE LA RESPUESTA ELÉCTRICA

Un material policristalino puede producir una respuesta eléctrica formada por una sucesión de tres semicírculos en el plano de impedancias. La procedencia de los arcos puede ser asignada (7) dependiendo del valor de la capacitancia (C) asociada con cada arco de círculo, C se calcula de la relación $\omega_{\max}RC=1$, donde $\omega_{\max}=2\pi f_{\max}$, f_{\max} es la frecuencia instantánea en el máximo de la curva. Valores de pF caracterizan semicírculos que describen el comportamiento de los granos del policristal, estos semicírculos se localizan en la región de altas frecuencias. En tanto que nF es un valor propio para fronteras de grano y μF lo sería para una señal que describa procesos a los electrodos, esta última se localiza normalmente a bajas frecuencias.

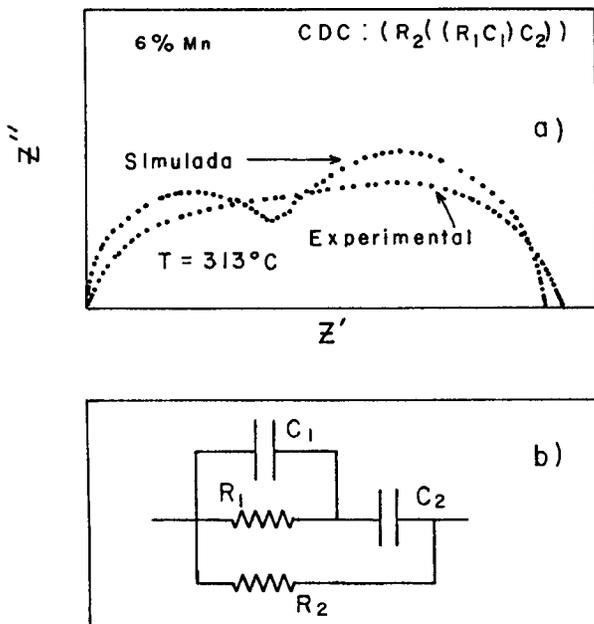


Fig. 3. a) Representación en el plano de impedancias, mostrando tanto el comportamiento experimental como el ajustado por simulación con el programa EQUIVCRT.PAS. b) Esquema del circuito equivalente empleado.

Las muestras que se estudian en este trabajo produjeron curvas de impedancias en que aparece una combinación de dos arcos de círculo, como se ha hecho ver en la figura 2. Naturalmente existen dos elementos resistivos (R_1 , R_2) y dos capacitivos (C_1 , C_2) combinados en alguna forma. Procediendo como se indicó en el apartado 3.2 fue posible elegir un circuito equivalente.

El circuito que se propuso para realizar todos los cálculos es $(R_2((R_1C_1)C_2))$, de acuerdo con la notación de Boukamp, el cual describe una combinación paralelo-serie de elementos R y C. La figura 3b es una representación esquemática del circuito equivalente.

En nuestro caso, los valores calculados de C_1 son del orden de pF en el semicírculo de altas frecuencias, lo cual indica que la señal corresponde a los granos del material. Aunque todos los valores involucrados de R y C fueron calculados en este trabajo preliminar nos limitaremos a describir el comportamiento dieléctrico de los granos, es decir el interior del grano del material. Entonces, los valores de R_1 , correspondientes al arco de altas frecuencias, se convirtieron a valores de conductividad por medio de $\sigma=t/SR$, donde t/S es un factor geométrico propio de la muestra y R es la resistividad asociada al bulto. Con los datos se trazaron representaciones de $\log \sigma$ vs $(1000/T)$, (Fig 4).

3.3. Propiedades del interior de grano

La forma general de estas representaciones de conductividad es, en esencia, la misma para todos los casos. Considerando el comportamiento desde bajas hacia altas temperaturas las representaciones muestran un comportamiento casi lineal, pero a cierta temperatura se presenta un cambio de pendiente brusco, disminuyendo la conductividad ligeramente. Esto sucede más marcadamente a concentraciones menores

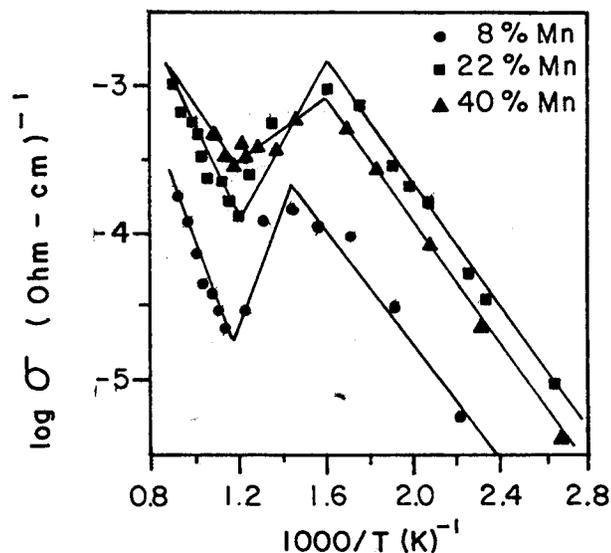


Fig. 4. Representaciones de Arrhenius a tres diferentes concentraciones de Mn. Se observan dos regiones de comportamiento casi lineal separadas por una inflexión (comportamiento anómalo alrededor de T_c).

a 25% en mol de Mn. Posteriormente la conductividad vuelve a crecer exponencialmente en función de la temperatura.

La forma de esta curva sugiere la existencia de dos etapas en el comportamiento de σ , en función de la temperatura, separadas por un comportamiento anómalo alrededor de T_c , como se puede ver en la figura 4. Vale la pena hacer notar que las familias de curvas de impedancias en la figura 2a,b ya sugerían la presencia de un comportamiento no regular en el comportamiento de R_1 . Es decir, el comportamiento normal de la resistividad de un material cerámico, en función de la temperatura, sigue una tendencia de tipo Arrhenius. Los valores de R deberían disminuir al aumentar T , lo cual no ocurre para valores de temperatura relativamente cercanos a T_c .

A partir de las medidas de capacidad, C , se calculó la correspondiente constante dieléctrica, usando $\epsilon'_b = tC/\epsilon_0$, donde $\epsilon_0 = 0.08854 \text{ pF/cm}$. Los resultados se muestran en las gráficas de la figura 5a. El máximo que se presenta en estas curvas fue identificado como la temperatura de Curie, T_c , de los compuestos estudiados. En la Tabla I se muestran todos los valores de T_c y los valores de energía de activación para conducción calculada antes ($E_{\sigma 1}$) y después ($E_{\sigma 2}$) del cambio de pendiente en las curvas de la figura 4. Incidentalmente, en el intervalo de cambio de pendiente de la curva $\log \sigma$ vs $(1000/T)$ se localiza la temperatura de Curie en todos los casos.

3.4. Constante dieléctrica dependiente de la frecuencia.

El mecanismo de cálculo para obtener ϵ'_b fue utilizado de manera efectiva hasta muestras con concentraciones del orden de 40% en mol de Mn. Para concentraciones mayores no fue posible usar este método ya que las curvas de impedancias presentaron problemas de apreciación, ver figura 2c.

Así para calcular ϵ' a concentraciones superiores a 40% en mol de Mn, se utilizaron valores de capacidad calculados a diferentes frecuencias fijas. Entonces se trazaron las gráficas con los valores obtenidos de $\epsilon'_b(f)$ en función de la temperatura. Este tipo de gráficas mostró un máximo de $\epsilon'_b(f, T)$, en todos los casos, el cual fue utilizado para determinar T_c .

En la figura 5b hemos seleccionado dos casos que ilustran este método de cálculo. Estos valores de T_c también fueron incluidos en la tabla I.

4. CONCLUSIONES

A través de la técnica de espectroscopía de impedancias fue posible estudiar el comportamiento eléctrico de una serie de soluciones sólidas con fórmula $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$, variando la concentración molar de Mn desde 5% hasta 60% ($0.0127 < x < 0.2140$). El análisis de la respuesta eléctrica en función de la frecuencia y la temperatura nos permitió establecer la dependencia funcional de la conductividad respecto a la temperatura. Se determinó que la conductividad está en un intervalo de $10^{-3.5}$ a $10^{-7} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ para los compuestos de 5% hasta 40% de Mn, en el intervalo de temperaturas estudiado. A concentraciones mayores de Mn no fue posible construir gráficas tipo Arrhenius debido a la pobre resolución de las curvas de impedancias, sin embargo podemos decir que la conductividad aumenta considerablemente conforme se incrementa el contenido de Mn. Por ejemplo, para 50% de Mn a 200°C , $\sigma \approx 1.6 \times 10^{-4} (\Omega\text{-cm})^{-1}$, para el mismo caso a 750°C , $\sigma \approx 1 \times 10^{-2} (\Omega\text{-cm})^{-1}$.

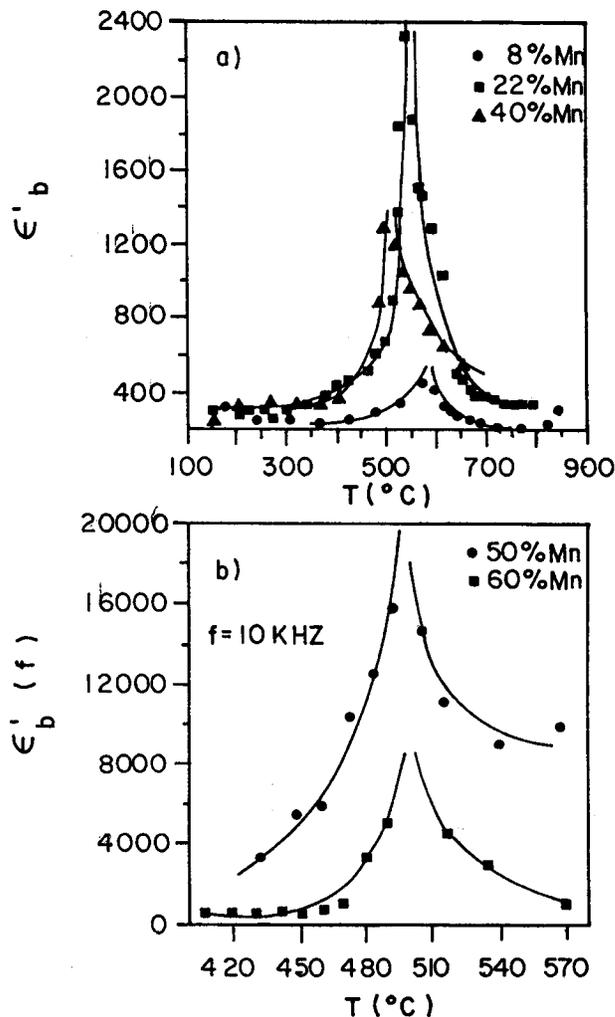


Fig. 5. a) Representaciones de ϵ'_b vs $T(^{\circ}\text{C})$ para compuestos de concentraciones hasta de 40% en mol de Mn, en el máximo de cada curva se determinó T_c . b) Representaciones de $\epsilon'_b(f)$ vs $T(^{\circ}\text{C})$ para compuestos de concentración mayor a 40% en mol de Mn, donde el máximo corresponde a la T_c .

TABLA I
ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN PARA CONDUCCIÓN EN DOS INTERVALOS DE TEMPERATURA (ANTES Y DESPUÉS DE LA T_c) Y TEMPERATURAS DE CURIE PARA TODA LA SERIE DE SOLUCIONES SÓLIDAS $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$

% molar de Mn	$E_{\sigma 1}$ (eV)	$E_{\sigma 2}$ (eV)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)
5	0.446	0.975	615
8	0.459	0.782	595
10	0.441	0.670	580
14	0.523	0.753	565
22	0.398	0.580	540
27	0.485	0.503	530
30	0.455	0.514	520
40	0.417	0.438	510
50	—	—	500
55	—	—	500
60	—	—	500

Un resultado importante en este estudio es que, tanto la temperatura de Curie como la energía de activación para conducción disminuyen cuando la concentración de Mn aumenta.

Aunque en esta nota no se describen los mecanismos de conducción, es probable que los portadores de carga se desplacen por saltos, a través de defectos, dentro de la estructura cristalina. La forma de las curvas de impedancias sugieren que, a bajas temperaturas los portadores de carga implicados en la conducción son electrones principalmente, pero a temperaturas elevadas puede estar participando un componente iónico considerable.

Finalmente una posible interpretación de la disminución en la magnitud de la conductividad alrededor de la T_c , es que en la conductividad total exista un componente debido a corriente de polarización operando debajo de la T_c . De suerte que cuando sobreviene la transformación de fase ferro-paraeléctrica, este componente de corriente se anula disminuyendo la conductividad total, lo cual da origen al cambio de pendiente exhibido a altas temperaturas en las gráficas de Arrhenius de la figura 4.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de DGAPA-

UNAM a través del proyecto PAPIIT-IN105895, así como el apoyo técnico de Esteban Amano y Raúl Reyes. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. Torii, Y., Sekiya, T., Yamamoto, T., Koyabashi, K. y Abe, Y.: Preparation and properties of LiTaO_3 based solid solution with cation vacancies. *Mat. Res. Bull.*, 18 (1983), 12, 1569-1574.
2. Senegas, J. y Zriouil, M.: Etude par RMN de la localisation des cations dans des phases ferroélectriques non-stoechiométriques dérivées de LiTaO_3 . *J. Sol. St. Chem.* 58 (1985), 2, 137-142.
3. Ravez, J., Joo, G.T., Senegas, J. y Hagenmuller, P.: The Ferroelectric Non-Stoichiometric LiTaO_3 -Type Phase. *Proceedings of the Sixth International Meeting on Ferroelectricity, Kobe 1985. Jap. J. of Appl. Phys.* 24 (1985), Supplement 24-2, 1000-1002.
4. Villafuerte-Castrejon, M. E., Azamar-Barrios, J. A. y Batrolo-Pérez, P.: A Study of the Solid Solutions of LiNbO_3 and LiTaO_3 with Mn^{2+} . Submitted to *The J. Sol. St. Chem.*
5. J. Ross Macdonald. Chapter four «Applications of Impedance Spectroscopy» pp 191-316 in *Impedance Spectroscopy*. Ed. J. Ross Macdonald John Wiley & Sons 1987.
6. B. A. Boukam. Chapter four « Program outline » pp 21-36 in *Equivalent Circuit*. Ed University of Twente (University for technical and social sciences, Department of Chemical Technology). University Of Twente.
7. John T. S. Irvine, Derek C. Sinclair and Anthony R. West. « Electroceramic: Characterization by Impedance Spectroscopy». *Ad. Mat.* Vol. 2 No. 3 pp 132'138 1990.

