

# Comportamiento dieléctrico de los compuestos: $Tb_XEu_{1-X}Ta_3O_9$ , para $X = 0, 0.5, 0.75, 1$

A. Ibarra Palos, M.E. Villafuerte Castrejón y A. Huanosta Tera  
*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México*  
*Apartado postal 70-360, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F., Mexico*

Recibido el 26 de febrero de 1998; aceptado el 30 de mayo de 1998

En este trabajo se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancias y circuitos equivalentes para la determinación de los principales parámetros eléctricos de los compuestos  $Tb_XEu_{1-X}Ta_3O_9$ , con  $X = 0, 0.5, 0.75, 1$ . La dependencia de la conductividad respecto a la temperatura se discute en términos de gráficas de Arrhenius. Se reportan y discuten otros parámetros eléctricos como las energías de activación para conducción y la constante dieléctrica.

*Descriptores:* Espectroscopía de impedancias; tantalatos con estructura tipo perovskita; soluciones sólidas; cerámicas dieléctricas

To determine the main electrical parameters of  $Tb_XEu_{1-X}Ta_3O_9$ :  $X = 0, 0.5, 0.75, 1$ , impedance spectroscopy technique assisted by equivalent circuits was carried out. From the Arrhenius plots (which were obtained from impedance results) the dependence of the conductivity as a function of temperature is discussed. In addition, the activation energy and dielectric constant are reported.

*Keywords:* Impedance spectroscopy; perovskite structure tantalates; solid solutions; dielectric ceramics

PACS: 77.84; 72.20

## 1. Introducción

Los compuestos  $TbTa_3O_9$  y  $EuTa_3O_9$  presentan estructura tipo perovskita [1]. Una característica especial de su celda unitaria es que los lantánidos ocupan estadísticamente  $2/3$  de los sitios dodecaédricos típicos de esa estructura, además de presentar otros huecos vacantes en otras posiciones [2, 3]. Esto favorece la posibilidad de que ocurra movimiento de portadores de carga iónicos a través de estos sitios, por lo que resulta interesante realizar estudios de conductividad en este tipo de sistemas. Además, entre estos compuestos, existe una solución sólida continua con fórmula general:  $Tb_XEu_{1-X}Ta_3O_9$ . Nuestro interés inmediato es determinar el efecto de la participación mixta de las dos tierras raras en las propiedades eléctricas.

Una técnica de análisis utilizada frecuentemente en la investigación de propiedades eléctricas de materiales cerámicos es la espectroscopía de impedancias. En este caso se analiza la respuesta eléctrica del material sujeto a un campo eléctrico dependiente del tiempo [4, 5]. Se hace uso de modelaje en términos de elementos discretos  $R$  y  $C$  para generar circuitos equivalentes que permitan el análisis de los parámetros eléctricos involucrados. Los resultados que se presentan aquí se refieren a las composiciones correspondientes a  $X = 0, 0.5, 0.75, 1$ .

## 2. Experimental

Las muestras estudiadas, se obtuvieron por reacción en estado sólido, en hornos de atmósfera libre. Para realizar las pruebas de conductividad se utilizaron muestras sinterizadas

en forma de pastilla (1 mm de espesor y 1.2 cm de diámetro), con electrodos metálicos construidos en las caras planas de las muestras. Se utilizó pasta y laminilla de oro en la fabricación de los electrodos. Las mediciones se hicieron en un horno vertical con cámara de atmósfera normal. El intervalo de temperaturas investigado fue desde  $300^\circ\text{C}$  hasta  $850^\circ\text{C}$ , la temperatura experimental se registró colocando un termopar a 4–5 mm de distancia de la muestra. Cada medición se obtuvo a temperatura constante, dejando el horno a temperatura fija no menos de 1 h para estabilización. Se usó un analizador de impedancias HP4192A de Hewlett Packard, controlado por una PC, en el intervalo de frecuencias 5 Hz–13 MHz. El voltaje aplicado fue 1 V, en todos los casos.

## 3. Resultados y discusión

En principio, es posible utilizar los formalismos de impedancias, admitancias, permitividad o módulo complejo para comenzar con el análisis de los resultados. Sin embargo, el hecho de que la información obtenida en este caso se aprecia mejor en el plano de impedancias, favorece la utilización de éste formalismo para determinar el comportamiento de los parámetros eléctricos. En la Fig. 1 se muestra una familia de curvas en el plano  $Z''$  vs.  $Z'$ , para el caso  $X = 1$  a  $T = 806, 704$  y  $648^\circ\text{C}$ ;  $X = 0.75$  a  $T = 805, 728$  y  $642^\circ\text{C}$ ;  $X = 0.50$  a  $T = 812, 702$  y  $650^\circ\text{C}$ ;  $X = 0$  a  $T = 800, 700$  y  $617^\circ\text{C}$ . La forma casi semicircular de estas curvas sugiere de inmediato la posibilidad de que pueda ser utilizado un circuito RC en paralelo como circuito equivalente. Así resulta muy fácil el cálculo de los parámetros  $R$  y  $C$ . Es decir,  $R$  es el valor de

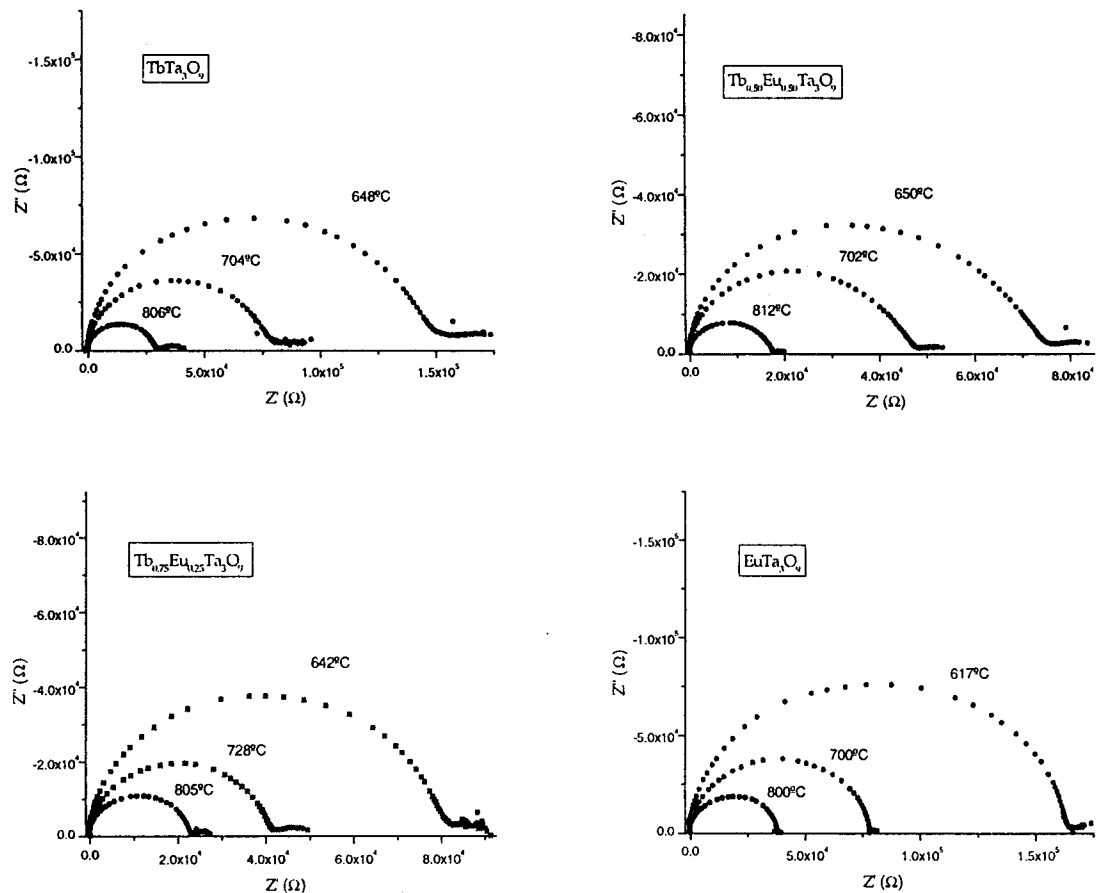


FIGURA 1. Respuesta eléctrica a diferentes temperaturas en la representación de impedancias de las cuatro muestras analizadas.

$Z'$  en el punto de intersección con la curva de impedancias en la región de bajas frecuencias. Ahora, puesto que en el máximo de la curva se cumple que  $C = (2\pi fR)^{-1}$ , entonces el valor de la capacitancia asociada puede obtenerse para cada curva experimental. Procediendo de esta forma se calcularon todos los valores de  $R$  y  $C$ , para todas las temperaturas estudiadas. La conductividad se calculó mediante  $\sigma = f_g/R$ , en donde  $f_g$  es un factor geométrico propio de cada muestra. El resultado de este cálculo se muestra en la gráfica de la Fig. 2a. Es evidente el comportamiento prácticamente lineal de la conductividad en función de la temperatura, lo cual indica un comportamiento de Arrhenius casi ideal. La pendiente de estas curvas se utilizó para calcular la energía de activación asociada al proceso de conducción eléctrica. Una de las ventajas de utilizar la técnica de espectroscopía de impedancias es que la dependencia de la frecuencia de la respuesta eléctrica permite discernir cuales son las regiones de la muestra por las que se mueven los portadores de carga. Así, en el caso de sistemas policristalinos es posible distinguir la respuesta eléctrica de granos, fronteras de grano, segundas fases o fenómenos a los electrodos. Es común encontrar que cada una de estas regiones produzca, como res-

puesta, un arco de círculo en el plano de impedancias, cuyo valor de capacitancia asociada puede proporcionar el criterio de selección [6]. La respuesta eléctrica de los compuestos estudiados es prácticamente un semicírculo, con valores de capacitancia asociados del orden de pF. Este valor permite asignar tal respuesta a los granos del sistema cristalino [6]. La condición  $C = (2\pi fR)^{-1}$  se ha utilizado aquí con dos propósitos adicionales: calcular el tiempo de relajación  $\tau_\sigma$  y la constante dieléctrica  $\epsilon'$ . En el primer caso se usó como  $RC = (2\pi fR)^{-1} = \tau_\sigma$ . En la Fig. 2b se observa el comportamiento de  $\tau_\sigma$  en función de  $T$ . El comportamiento es, de nuevo, de tipo Arrhenius. En el segundo caso se utilizaron directamente los valores de  $C$  para obtener  $\epsilon' = f_g C / \epsilon_0$ ,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío. Los cálculos producen valores que muestran una dispersión, en función de la temperatura, de aproximadamente  $\pm 7$ , respecto a un valor promedio independiente de  $T$ . Aquí se ha tomado el valor promedio de  $\epsilon'$  para cada uno de los compuestos estudiados. En la Tabla I se muestran los valores de  $\epsilon'$ . En la misma tabla se exhiben los valores de energía de activación asociados al proceso de conducción y al tiempo de relajación de los compuestos estudiados.

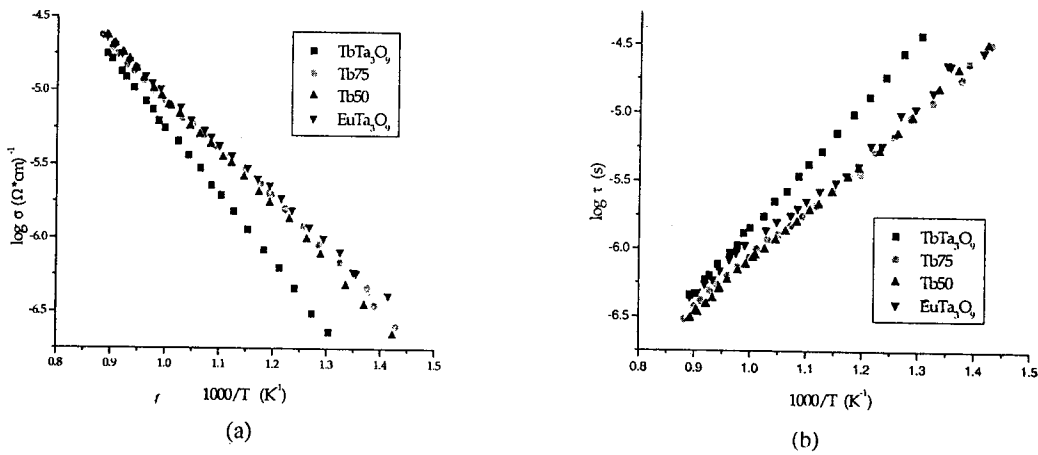


FIGURA 2. (a) Comportamiento de la conductividad en función de la temperatura. (b) Tiempo de relajación.

TABLA I. Energías de activación asociadas a conductividad, tiempo de relajación y constante dieléctrica.

Compuesto	$E_\sigma$ (eV/K)	$E_\tau$ (eV/K)	$\epsilon'_b$
TbTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-0.90695	0.92692	91.690
Tb <sub>0.75</sub> Eu <sub>0.25</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-0.68290	0.70960	87.771
Tb <sub>0.50</sub> Eu <sub>0.50</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-0.73970	0.74581	80.385
EuTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-0.66295	0.69962	109.785

#### 4. Conclusiones

La respuesta eléctrica de los compuestos estudiados es un solo semicírculo, esto implica que las fronteras de grano no participan de manera relevante en el proceso de conducción. Este resultado también indica que los portadores de carga son

electrones, especialmente porque en la región de bajas frecuencias no se manifiesta el proceso de polarización a los electrodos que caracteriza la participación de iones en la conducción. Es decir, a las temperaturas investigadas no se detectó la presencia de conductividad iónica. La dependencia de  $\sigma$  con respecto a  $T$  sigue un comportamiento de Arrhenius. La energía de activación para conducción tiende a decrecer cuando  $X$  decrece. La constante dieléctrica aumenta para  $X$  decreciente. El hecho de que  $E_\sigma \cong E_\tau$  indica que el proceso de conducción se lleva a cabo por un mecanismo de saltos, con una distribución de tiempos de relajación exhibida en la Fig. 2b.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la DGA-PA (UNAM), recibido a través del proyecto PAPIIT No. IN105895.

1. R.M. Hazen, *Sci. Am.* **258** (1988) 74.
2. P.N. Iyer and A.J. Smith, *Acta Crystallogr.* **23** (1967) 740.
3. A. Ibarra-Palos *et al.* *J. Solid State Chem.* **124** (1996) 272.
4. A. Huanosta, *Rev. Mex. Fís.* **34** (1988) 279.
5. E. Perea-Bedolla *et al.* *Ciencia* **46** (1995) 183.
6. J.T.S. Irvine *et al.* *Adv. Mater.* **2** (1990) 132.