

# Caracterización eléctrica de un compuesto no sinterizado de la unión $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-CuO}$

María A. Castellanos-Román

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química  
04510 México, D.F., Mexico

A. Huanosta-Tera

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México  
Apartado postal 70-360, 04510 México, D.F., Mexico

Recibido el 3 de abril de 2000; aceptado el 31 de mayo de 2000

Se describe la dependencia de la conductividad dinámica y de bulo respecto a la temperatura, en el intervalo 200–850°C, de un compuesto no sinterizado de la unión  $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-CuO}$ , cuya fórmula particular es  $\text{Li}_{2(1-x)/3}\text{Ti}_{(1-x)/3}\text{Cu}_x\text{O}$  [1]. Este compuesto exhibe una reacción de exsolución a temperaturas menores a 950°C. La fuente más probable de portadores de carga electrónica se atribuye a un comportamiento dinámico del grupo  $\text{TiO}_y$ . La conductividad dinámica sigue un comportamiento descrito por la relación  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$ . La dependencia de la temperatura de los parámetros, tiempo de relajación,  $A$  y  $s$ , es sensible a la reacción de exsolución que ocurre en el material. Particularmente interesante resulta el hecho de que el parámetro  $s$  refleja la temperatura a la cual ocurre la reacción.

*Descriptores:* Compuesto no sinterizado; reacción de exsolución; conductividad dinámica; dieléctrico; conductividad de bulo

The dynamic and bulk conductivity behavior of a nonsintered compound of the system  $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-CuO}$ , are analyzed as a function of temperature in the 200–850°C interval. The compounds can be described [1] by  $\text{Li}_{2(1-x)/3}\text{Ti}_{(1-x)/3}\text{Cu}_x\text{O}$ , they exhibit an exsolution reaction below 950°C. A dynamic behavior of the group  $\text{TiO}_y$  is considered the most probable source of electronic charge carriers. Frequency dependent conductivity follows a well defined power law curve,  $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s$ . Temperature dependence of conductivity relaxation time,  $A$  and  $s$  are sensitive to the exsolution reaction occurring in the material. It is particularly interesting that the parameter  $s$ , in an unusual manner, reflects the temperature at which the reaction is reached.

*Keywords:* Non-sintered compound; exsolution reaction; dynamic conductivity; dielectric; bulk conductivity

PACS: 82.30.Lp; 76.60.Es

## 1. Introducción

En la investigación de propiedades dieléctricas de materiales cerámicos, comúnmente se analiza la respuesta eléctrica de una muestra sinterizada, expuesta a un campo eléctrico dependiente del tiempo. La solución sólida, cuya fórmula es  $\text{Li}_{2(1-x)/3}\text{Ti}_{(1-x)/3}\text{Cu}_x\text{O}$  [1],  $0.125 \leq x \leq 0.175$ , denominada en este trabajo la fase-A, es estable a temperatura ambiente y presenta límites de estabilidad superior e inferior a 1273 y 1173 K, (1000 y 900°C), respectivamente. En la Fig. 1a se muestra la parte del diagrama de fases donde se ubica la fase-A. A temperaturas menores a 900°C, esta fase sufre una reacción de exsolución, que produce  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  y  $\text{CuO}$ . Este hecho constituye una dificultad para obtener muestras sinterizadas de estos compuestos y poder estudiar la dependencia de la temperatura de sus propiedades eléctricas. Por lo cual se utilizó, en este trabajo, una muestra no sinterizada para obtener la información eléctrica a diferentes temperaturas.

Los formalismos que pueden usarse [2] para este tipo de estudios son: impedancias ( $Z^*$ ), admitancias [ $Y^* = (Z^*)^{-1}$ ], permitividad relativa [ $\epsilon^* = (j\omega C_0 Z^*)^{-1}$ ] y módulo eléctrico [ $M = (\epsilon^*)^{-1}$ ]. La elección de uno de ellos puede depender del interés particular o de las características

de la respuesta eléctrica del sistema físico bajo estudio. Se seleccionaron los formalismos de impedancias y admitancias para realizar el análisis de la respuesta eléctrica del material. Los datos, utilizados para la caracterización eléctrica, corresponden a una muestra sintetizada en la composición  $x = 0.152$ .

La microestructura de la muestra estudiada se puede observar en la Fig. 1b. En esta fractografía se aprecia un arreglo compacto de granos cristalinos bien constituidos.

## 2. Descripción experimental

La síntesis de los compuestos estudiados se realizó por reacción química en estado sólido [1]. Las muestras para medir conductividad eléctrica se obtuvieron prensando polvo microcristalino, bajo una presión de 7 ton/cm<sup>2</sup>, para obtener muestras en forma de pastillas de 13 mm de diámetro. Al mismo tiempo que se conformaron las pastillas, se colocaron electrodos de lámina de oro (8 × 8 mm) en las caras planas opuestas de las pastillas. La respuesta eléctrica se obtuvo con un analizador de impedancias de Hewlett Packard HP4192A, controlado por una computadora personal. Los experimentos fueron realizados a temperatura constante, en el intervalo de

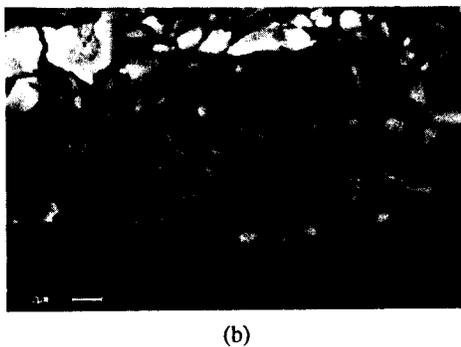
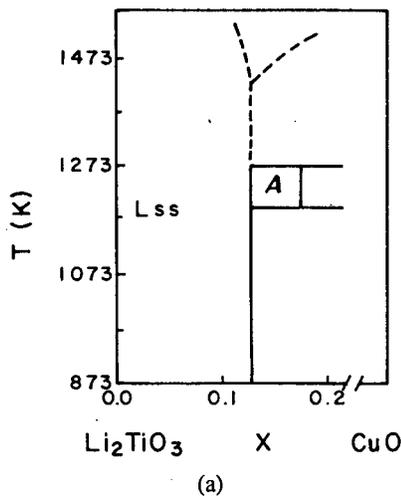


FIGURA 1. a) Sección del diagrama de fases de la unión  $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-CuO}$ , en donde se muestra la fase-A, no estequiométrica, estudiada; b) Fractografía de la muestra no sinterizada. La distribución de tamaño de grano está en el intervalo 1 a  $4\ \mu\text{m}$ , aproximadamente.

200–850°C, en un horno vertical. Se colocó un termopar, de cromel/alumel, a 5mm de distancia de la muestra, para registrar la temperatura experimental. El trabajo de investigación se hizo en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz. El voltaje aplicado fue de un volt.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Conductividad dinámica $\sigma_t(\omega)$

En la determinación de conductividad, a través de espectroscopía de impedancias, ocurren fenómenos de dispersión que podrían quedar ignorados cuando se utilizan técnicas de medición a frecuencias fijas.

La información experimental obtenida de la muestra seleccionada se distribuye, en el plano de impedancias, en dos arcos de círculo. Para obtener el comportamiento dinámico de la conductividad utilizamos la información proporcionada por las componentes real e imaginaria,  $Z'$  y  $Z''$ , de la impedancia, para obtener la parte real de la admitancia ( $Y'$ ) y calcular la conductividad correspondiente, es decir  $\sigma_t(\omega) = gY'$ , donde  $g$  es un factor geométrico (espesor/área de una

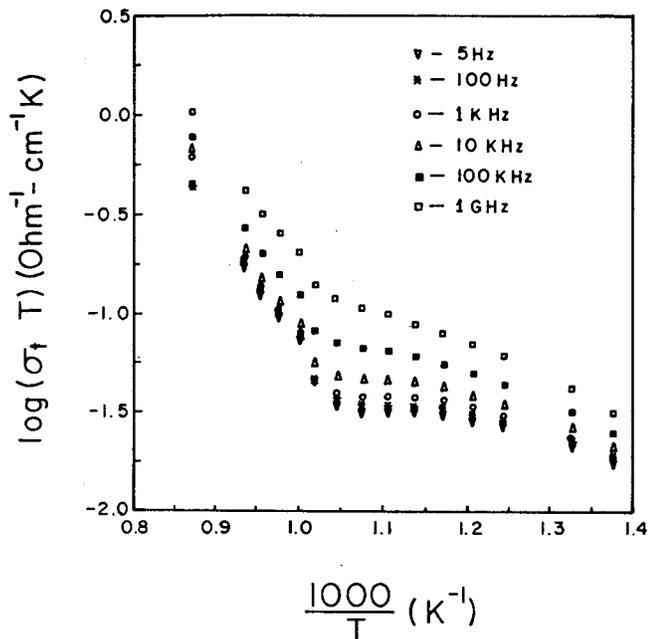


FIGURA 2. Dependencia de la temperatura de la conductividad dinámica. Cada curva se graficó a una frecuencia fija.

cara) de la muestra y  $Y'$  está dada por

$$Y' = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \tag{1}$$

Realmente  $\sigma_t(\omega)$  describe la conductividad total incluyendo, naturalmente, los fenómenos de dispersión que están ocurriendo en la muestra. En la Fig. 2 se observa el comportamiento de  $\sigma_t(\omega)$  en función de la temperatura. Cada una de las curvas exhibe un pronunciado cambio de pendiente. Las curvas se obtuvieron graficando  $\sigma_t(\omega)$  a frecuencias seleccionadas (5 Hz, 0.1 kHz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 MHz). A partir de 500°C se observa un cambio gradual, continuo, en la pendiente de las curvas de Arrhenius, el cual se acentúa a 700°C. Este comportamiento se asocia, en este trabajo, con la ocurrencia de la reacción de exsolución de la fase-A, cúbica, no-estequiométrica. Es evidente la elevada dispersión en la conductividad, en este intervalo de temperaturas. Este comportamiento indica que la conductividad ocurre por un proceso de saltos, en donde los portadores de carga pasan de un sitio vacante a otro, constituyendo una corriente eléctrica.

A frecuencias crecientes los portadores de carga pueden fracasar en su intento por alcanzar un sitio vacante disponible, debido a que el tiempo que dura el impulso eléctrico es cada vez más corto. Esto es, la probabilidad de que un portador de carga regrese [3] a su sitio original aumenta a frecuencias altas. Estos movimientos, localizados y correlacionados, *hacia atrás-hacia adelante* son los responsables de la dispersión observada en la Fig. 2. Este mecanismo también es responsable de que a diferentes frecuencias la energía de activación para conducción sea diferente, como se observa en forma notable en el intervalo 500–700°C.

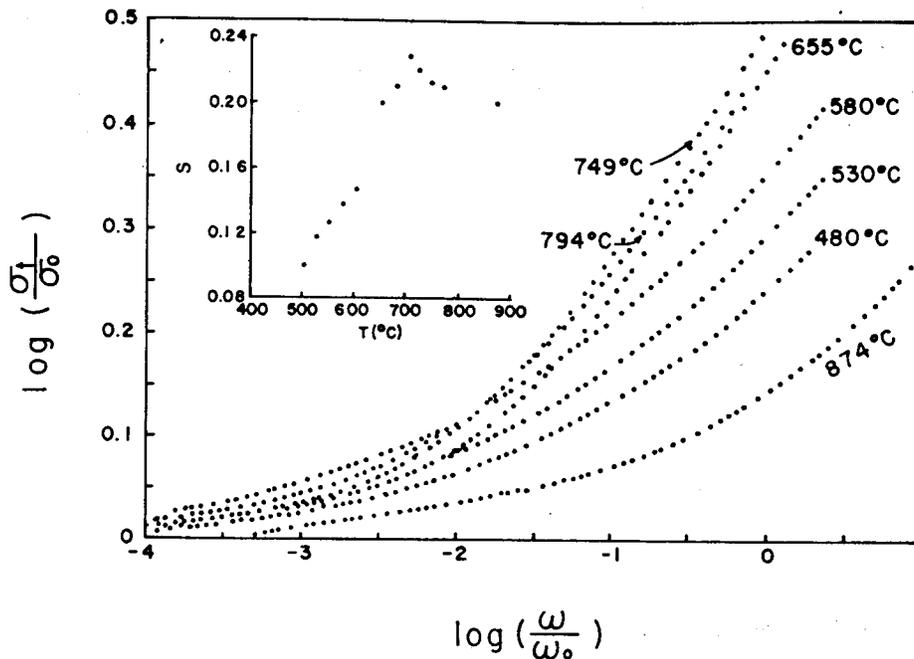


FIGURA 3. Dependencia de la conductividad dinámica respecto a la frecuencia. Las curvas se escalaron utilizando los parámetros  $\sigma_0$  y  $\omega_0$ . En el recuadro se muestra el comportamiento de  $s$ .

Si la temperatura se eleva lo suficiente, entonces las curvas individuales se colapsan en una sola curva, se considera [4] que un comportamiento de esta naturaleza define la componente dc, ( $\sigma_0$ ), de la conductividad. En este trabajo no se alcanzó la temperatura requerida para obtener  $\sigma_0$ . Arriba de 680°C la energía de activación para conducción está en el intervalo 0.52–0.42( $\pm 0.01$ ) eV. Abajo de 550°C es difícil calcular un valor para la energía de activación debido a la falta de información experimental confiable.

En la Fig. 3 se presentan las curvas que describen la dependencia de  $\sigma_t(\omega)$  respecto a la frecuencia. Estas curvas fueron reducidas a través de los parámetros  $\sigma_0$  y  $\omega_0$ . La obtención de los factores de escala se explica posteriormente. Las curvas resultantes se pueden describir [5] por la expresión

$$\frac{\sigma_t}{\sigma_0} = 1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^s \quad (2)$$

Como se menciona en la Ref. 6, para una amplia variedad de vidrios, en cada una de las curvas reducidas los autores calcularon un valor de  $s$  igual a 0.67, ellos concluyeron que el mecanismo de transporte de carga, en todos los vidrios estudiados, era esencialmente el mismo.

Aunque más adelante volveremos a mencionar el comportamiento de  $s$ , aquí señalamos que en nuestro caso todos los valores de  $s$ , obtenidos de las curvas reducidas, son diferentes.

En relación con la dependencia de  $\sigma_t(\omega)$  respecto a la frecuencia, Jonscher [7] propuso que la ecuación  $\sigma_t(\omega) - \sigma_0 = A\omega^s$  describe apropiadamente su comportamiento;  $\sigma_0$  se considera como el componente dc de la conductividad, debido a

que es prácticamente independiente de la frecuencia;  $A\omega^s$  es un término dispersivo que caracteriza fenómenos de relajación;  $A$  es un parámetro dependiente de la temperatura [8].

Una amplia variedad de materiales sigue la relación de Jonscher, tanto que ahora se le reconoce como ley universal. En realidad la expresión (2) es una forma equivalente de la relación de Jonscher. Entonces, aunque en este trabajo no se presentan las curvas, el comportamiento de la conductividad en función de la frecuencia, de los materiales estudiados, sigue el comportamiento de la ley universal. Las curvas  $\log \sigma_t(\omega)$  contra  $\log \omega$  se utilizaron para obtener  $\sigma_0$  y  $\omega_0$ . Para  $\sigma_0$  se tomó el criterio de Hunt [9], límite  $\sigma_t(\omega \rightarrow 0)$ . El argumento es: a bajas frecuencias, la probabilidad de que un portador de carga salte a un sitio vacante es alta, lo cual incrementa la presencia de portadores no localizados en el mecanismo de conducción. Esta es, esencialmente, una característica de la conductividad dc pura. Mientras que  $\omega_0$  es la frecuencia donde la conductividad deja de ser independiente de la frecuencia, pasando a una dependencia de tipo potencial ( $\omega^s$ ).

El comportamiento del exponente  $s$  es controversial, se comporta de diversas formas [3, 6, 10–13], en función de la temperatura: *i*) constante, *ii*) decrece cuando  $T$  crece, *iii*) mostrando un mínimo en función de  $T$ . Pero siempre en el intervalo  $0 < s < 1$ . En la Fig. 3 se ha insertado una gráfica del comportamiento de  $s$  en función de  $T$ . Evidentemente  $s$  muestra un crecimiento rápido hasta alcanzar un máximo, alrededor de 700°C, éste se presenta precisamente en la región donde la curva de la Fig. 3 cambia de pendiente. Después de 700°C,  $s$  decrece. La dependencia de  $A$  respecto a la

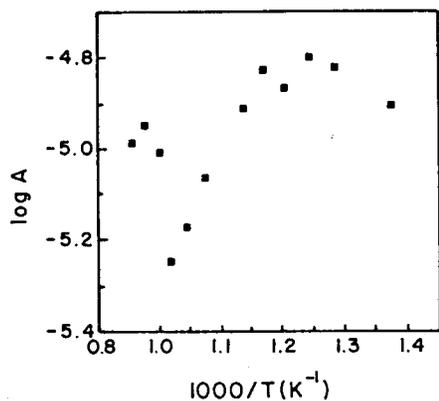


FIGURA 4. Dependencia de la temperatura del parámetro A.

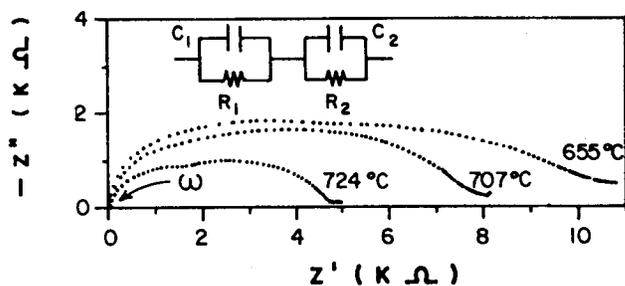


FIGURA 5. Curvas de impedancias, características de la respuesta eléctrica del compuesto estudiado. Se incluye el circuito equivalente utilizado.

temperatura se muestra en la Fig. 4; este parámetro también exhibe una gran dependencia de la reacción de exsolución que se está llevando a cabo en la muestra. También se han hecho intentos por asignar un significado físico [13, 14] a  $s$ . Una conclusión interesante de Elliott y Henn [14] es: en materiales que conducen por iones, el efecto de  $T$  sobre  $s$  es casi despreciable para estructuras cristalinas rígidas, pero el efecto es importante para estructuras flexibles.

Es posible adelantar la conclusión de que el comportamiento de  $s$  está reflejando la naturaleza poco estable de la fase-A; probables cambios estructurales y electrostáticos en la reacción de alta temperatura. Es probable que exista una estrecha relación del comportamiento de  $s$  con las fuerzas de interacción entre los átomos que forman a los compuestos. Aunque se requiere una mayor cantidad de trabajo sistemático para llegar a una conclusión definitiva, no obstante aquí señalamos que el parámetro  $s$  podría ser útil para monitorear reacciones químicas en estado sólido.

### 3.2. Conductividad de bulto

La espectroscopía de impedancias tiene la virtud de que permite separar la respuesta eléctrica de las diversas regiones —granos, fronteras de grano— de la muestra. En la Fig. 5 se presentan curvas de dispersión de frecuencias, típicas, en el plano de impedancias. En estas gráficas, el arco de altas frecuencias contiene información proveniente de los granos

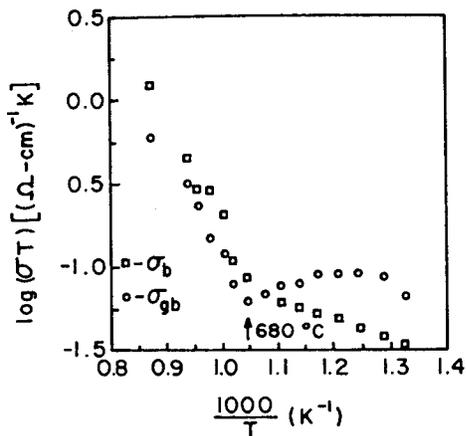


FIGURA 6. Dependencia de la conductividad, respecto a la temperatura, del bulto y de las fronteras de grano.

del material. Esta afirmación se apoya en el hecho de que, el valor de la capacitancia ( $C$ ) asociada a esta región de la curva es del orden de 50 pF, el cual es un valor típico [15] para comportamiento eléctrico del bulto. El término bulto se maneja en la literatura especializada para referirse a propiedades de masa.

El mecanismo para obtener  $C$  se discute a continuación. Primero, siguiendo técnicas normales [16] se calculó el valor de la resistividad,  $R$ , asociado a cada arco de círculo. Segundo, puesto que en el máximo de cada arco se cumple la relación  $2\pi f_{\text{max}}RC = 1$ , donde  $f_{\text{max}}$  es la frecuencia en el máximo de la curva, entonces se obtuvieron los valores de  $C$ . Siguiendo un mecanismo semejante se determinó que el arco de bajas frecuencias describe la respuesta eléctrica de las fronteras de grano. La capacitancia asociada es, en este caso, del orden de nF, el cual es un valor característico [15] de fronteras de grano. En la Fig. 5 se ha incluido el circuito equivalente que modela el comportamiento eléctrico de toda la muestra, éste está constituido por dos mallas RC, en paralelo, conectadas en serie. La dependencia de la conductividad, de granos,  $\sigma_b$ , y fronteras de grano,  $\sigma_{gb}$ , respecto a la temperatura, se muestra en la Fig. 6. Las gráficas fueron construidas utilizando los valores de  $R$  para cada arco de círculo y transformándolos a conductividad,  $\sigma = g/R$ .  $\sigma_b$  exhibe un comportamiento semejante al de las curvas en la Fig. 2, es decir está influenciado por la transformación de  $\text{Li}_{0.5653}\text{Ti}_{0.2826}\text{Cu}_{0.152}\text{O}$  a  $\text{Li}_2\text{TiO}_3 + \text{CuO}$ . La energía de activación, abajo de 500°C, es  $0.72 \pm 0.01$  eV. Mientras que a temperaturas elevadas la energía de activación es  $0.58 \pm 0.01$  eV. Este último valor es comparable al obtenido, para la energía de activación, de la región de altas temperaturas de las gráficas de la Fig. 2.

La gráfica de conductividad para  $\sigma_{gb}$  es más sensible a la temperatura, se aprecian dos cambios de pendiente, uno alrededor de 500°C y el otro muy cerca de 700°C. Entre estos dos valores ocurre un descenso en la conductividad debido a que en esta subestructura existe mayor cantidad de dispersión, lo cual ocasiona el decrecimiento en la conductividad medida.

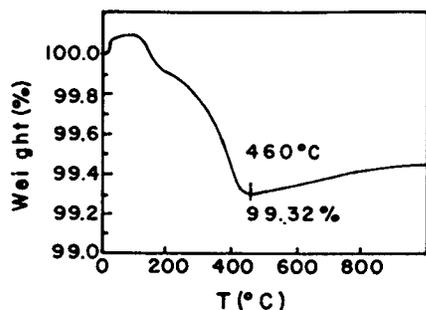


FIGURA 7. La gráfica en esta figura es el resultado de la termogravimetría practicada al compuesto  $\text{Li}_{0.5653}\text{Ti}_{0.2826}\text{Cu}_{0.152}\text{O}$ .

En el curso de este estudio se hizo también una termogravimetría del compuesto; la curva correspondiente se observa en la Fig. 7. El experimento se realizó bajo atmósfera de  $\text{O}_2$  a una rapidez de calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , en un instrumento 2100 de Dupont. En la curva se observa que el contenido de oxígeno decrece hasta cerca de  $500^\circ\text{C}$ . Este resultado ha sido utilizado para explicar la dependencia de la conductividad respecto a la temperatura.

Aquí proponemos que la fuente de portadores de carga es, básicamente, una consecuencia de un comportamiento dinámico del grupo  $\text{TiO}_y$  en su contenido de oxígeno. El grupo  $\text{TiO}_y$  es metálico con una conductividad electrónica considerable [17]. La estructura del compuesto  $\text{Li}_{0.5653}\text{Ti}_{0.2826}\text{Cu}_{0.152}\text{O}$  debe modificar sus enlaces de valencia en el proceso de descomposición hacia  $\text{Li}_2\text{TiO}_3 + \text{CuO}$ , lo cual debe favorecer el comportamiento dinámico del  $\text{TiO}_y$ . Debido a que el contenido de oxígeno disminuye al aumentar la temperatura, entonces el número de electrones en la banda de conducción debe aumentar. Este es el origen de los portadores de carga, hasta alrededor de  $500^\circ\text{C}$ . Arriba de esta temperatura el número de electrones disponibles disminuye, debido a que la estructura comienza a ganar oxígeno conforme la temperatura aumenta. Significa, entonces, que un mecanismo de transferencia de carga metal-metal es el principal responsable de la conductividad observada, al menos hasta  $500^\circ\text{C}$ . Entre  $500$  y  $700^\circ\text{C}$ , el  $\text{TiO}_y$  se vuelve más estable, mientras el compuesto original se está transformando a  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  más  $\text{CuO}$ . De aquí que, en este intervalo de temperatura, la conductividad se incrementa muy poco, como se aprecia en las curvas de la Fig. 2 y la Fig. 6, para  $\sigma_b$ . A temperaturas mayores de  $700^\circ\text{C}$ , portadores de carga térmicamente activados contribuyen a la conductividad total. Debido al intercambio de oxígeno que experimenta el compuesto, en función de la temperatura, es muy probable que exista un pequeño componente iónico en la conductividad total registrada. No obstante, la cantidad de iones  $\text{O}^{2-}$  no parece afectar el carácter predominantemente electrónico de la conductividad.

De la condición  $\omega_{\text{max}}RC = 1$  se obtuvo la constante dieléctrica,  $\epsilon'$ , dada por  $\epsilon' = gC/\epsilon_0$ , ( $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$  F/cm). Este parámetro no cambia mucho respecto a  $T$ , especialmente arriba de  $500^\circ\text{C}$ . Un valor promedio de  $\epsilon'$

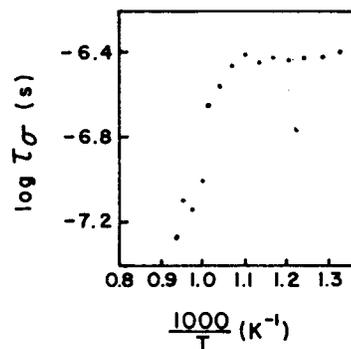


FIGURA 8. Comportamiento del tiempo de relajación en función de la temperatura.

es 250. En la Fig. 8 se muestra una gráfica que describe el comportamiento del tiempo de relajación  $\tau_\sigma$ , el cual se calculó de la relación  $\tau_\sigma = 1/(2\pi f_{\text{max}})$ . Abajo de  $670^\circ\text{C}$  se observa un comportamiento casi independiente de  $T$ . Ya que  $\tau_\sigma$  describe el tiempo que gastan los portadores de carga al saltar entre los sitios permitidos de la estructura electrónica, era de esperar que este parámetro se mantenga casi estable hasta cerca de  $700^\circ\text{C}$ . Los sitios que sirven como medio para el proceso de saltos, en la formación de la corriente de cargas, son de la misma naturaleza. A temperatura creciente  $\tau_\sigma$  disminuye, lo cual refleja el cambio en el mecanismo de transferencia de carga, aumentando la conductividad. Las energías de activación involucradas en este caso son:  $0.018 \pm 0.001$  eV y  $0.56 \pm 0.01$  eV, abajo y arriba de  $680^\circ\text{C}$ , respectivamente.

#### 4. Conclusiones

Utilizando mediciones ac, se estableció el comportamiento de la conductividad, en función de la temperatura, de la reacción de exsolución del compuesto  $\text{Li}_{2(1-x)/3}\text{Ti}_{(1-x)/3}\text{Cu}_x\text{O}$ . La conductividad dinámica  $\sigma_t(\omega)$  sigue el modelo de relajación de K. Funke [3], el cual predice que, en el proceso de conducción eléctrica, los portadores de carga saltan entre sitios permitidos (vacantes) para formar la corriente eléctrica. El proceso se da por un mecanismo de transferencia metal-metal, en donde el grupo  $\text{TiO}_y$  juega el importante papel de proporcionar los portadores de carga (electrones). El comportamiento de la conductividad del bulto no sigue un comportamiento lineal, en el esquema de Arrhenius, reflejando los cambios estructurales que está sufriendo el compuesto estudiado. Un comportamiento inusual del parámetro  $s$ , caracterizado por la presencia de un máximo, en la curva  $s$  vs.  $T$ , indica la temperatura a la cual termina la reacción de exsolución del compuesto estudiado.

#### Reconocimientos

Los autores agradecen la asistencia técnica de Guadalupe Calderón Castellanos y Raúl Reyes.

1. En preparación.
2. I.M. Hodge, M.D. Ingram, and A.R. West, *J. Electroanal Chem.* **74** (1976) 125.
3. K. Funke, *Prog. Solid State Chem.* **22** (1993) 111.
4. Lee, B.S. Lim, J.F. Liu, and A.S. Nowick, *Solid State Ionics* **53-56** (1992) 831.
5. D.L. Sidebottom, P.F. Grenn, and R.K. Brow, *J. of Non-Crystalline Solids* **222** (1997) 354.
6. H. Kahnt and Ber. Bunsenges, *Phys Chem.* **95** (1991) 1021.
7. A.K. Jonscher, *Nature* **264** (1977) 673.
8. A.P. Almond, A.R. West, and R.J. Grant, *Solid State Commun.* **44** (1982) 277.
9. A. Hunt, *J. Non-Cryst. Solids* **160** (1993) 183.
10. S.R. Elliott, *Solid State Ionics* **70/71** (1994) 27.
11. A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, (Chelsea Dielectric Press, London, 1983).
12. H. Jain and J.N. Mundy, *J. Non-Cryst. Solids*, **91** (1987) 315.
13. J.C. Giuntini, J. Vanderschueren, J.V. Sanchetta, and F. Henn, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 12489.
14. S.R. Elliott and F.E.G. Henn, *J. Non-Cryst. Solids* **116** (1990) 179.
15. John T.S. Irvine, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West, *Adv. Mater.* **2** (1990) 132.
16. A. Huanosta, *Rev. Mex. Fís.* **2** (1988) 279.
17. J.R. Castles, J.M. Cowley, and A.E.C. Spargo, *Acta Cryst. A* **27** (1971) 376.