

ANÁLISIS DE RELAJACION DIELECTRICA EN CERAMICAS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA Y MODULO ELECTRICO

O. Alvarez-Fregoso, J.A. Chávez Carvayar* and M. Díaz Hernández.

*Inst. de Inv. en Materiales, *Fac. de Ciencias, UNAM.
Cd. Universitaria, Apdo. Postal 70-360, México 20, D.F.
Coyoacán, C.P. 04510, México.*

Se analizaron las pérdidas dieléctricas de titanato de indio por medio de una combinación de técnicas espectroscópicas. En este trabajo se describe el desarrollo técnico-experimental que permite analizar las pérdidas dieléctricas y los tiempos de relajación por medio de una combinación de espectroscopías. Para ilustrar el método se usaron muestras cerámicas de titanato de indio (In_2TiO_5) elaboradas por la técnica de polvos sinterizados. Los resultados muestran la magnitud de la dispersión dieléctrica ($\Delta\epsilon$) en función de las frecuencias, en el intervalo de 5 Hz a 13 Mhz, para una temperatura de caracterización de 703 °C.

INTRODUCCION

Las características de relajación dieléctrica a bajas frecuencias (5 Hz-13 MHz) en cerámicas semiconductoras, magnéticas, ferroeléctricas e iónicas, así como en materiales amorfos y compuestos vítreos, están relacionadas con las pérdidas dieléctricas en las cuales la contribución debida a la conductividad DC es frecuentemente la mayor fuente de pérdida. Por esta razón es normal el sustraer la contribución DC de la conductividad a la pérdida dieléctrica total, este proceso impide el obtener valores exactos de la permitividad a bajas frecuencias por lo que es necesario usar técnicas alternativas como son: la espectroscopía del módulo eléctrico e impedancia compleja [1-4].

Las características dieléctricas para un material, usando el formalismo de la impedancia compleja Z^* están dadas por [3]:

$$Z^* = Z' - iZ'' = \frac{M^*}{i\omega C_0} \\ = \frac{1}{i\omega C_0 \epsilon^*} = \frac{R}{1 + (i\omega\tau_z)^{1-\alpha_z}}, \quad 0 \leq \alpha_z \leq 1, \quad (1)$$

donde ϵ^* es la constante dieléctrica compleja, ω es la frecuencia angular, $C_0 = \epsilon_0 A/d$ es la capacitancia geométrica del material por caracterizar, ϵ_0 la permitividad del vacío, A el área del material y d la distancia entre los electrodos, R es el valor de la impedancia real en la

intersección con el eje Z' , τ_z es el tiempo de relajación evaluado en el máximo del semicírculo de impedancias, α_z es el parámetro que mide la dependencia de la componente de impedancia compleja respecto a la frecuencia y M^* es el módulo eléctrico complejo, que está dado por:

$$M^* = M' + iM'' \\ = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{1/\epsilon_\infty}{1 - (i\omega\tau_m)^{1+\alpha_m}}, \quad 0 \leq \alpha_m \leq 1, \quad (2)$$

donde ϵ_∞ es la permitividad a altas frecuencias, τ_m es el tiempo de relajación evaluado a la frecuencia a la cual la pérdida del módulo eléctrico M'' es máxima, i. e. $\omega\tau_m = 1$. La permitividad relativa compleja ϵ^* está dada por:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\left(\epsilon'' + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}\right) \\ = \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} + \epsilon_\infty, \quad 0 \leq \alpha \leq 1, \quad (3)$$

donde σ es la conductividad DC, τ es el tiempo de relajación obtenido del valor de la frecuencia a la cual la pérdida dieléctrica alcanza su máximo, i.e. $\omega\tau = 1$, α es el parámetro que mide la dependencia de la componente imaginaria respecto a la frecuencia ($\alpha = 0$ reduce la ec. (3) a la ecuación de Debye) y $\Delta\epsilon$ es la magnitud de la dispersión dieléctrica.

Los tiempos de relajación τ_z y τ_m se obtienen en el máximo del semicírculo de impedancias y módulo eléctrico complejos, cuyos centros se encuentran localizados por abajo de los ejes reales correspondientes, en las cantidades: $\tan \frac{\pi}{2} \alpha_z$ y $\tan \frac{\pi}{2} \alpha_m$ respectivamente. Evaluando las ecuaciones (1) y (2) en sus máximos correspondientes se tiene que [5]:

$$Z^* = R \left\{ 1 + \frac{(\Delta\epsilon/\epsilon_\infty) \cos \frac{\pi}{2} \alpha}{2(1 + \sin \frac{\pi}{2} \alpha)} + i \left(1 + \frac{\Delta\epsilon/\epsilon_\infty}{2} \right) \right\}^{-1} \quad (4)$$

y

$$M^* = \frac{1}{\epsilon_\infty} \left\{ 1 + \frac{\Delta\epsilon}{2\epsilon_\infty} - i \left(1 + \frac{\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_\infty} \cos \frac{\pi}{2} \alpha}{2(1 + \sin \frac{\pi}{2} \alpha)} \right) \right\}^{-1} \quad (5)$$

con los centro de los semicírculos localizados en:

$$\tan \frac{\pi}{2} \alpha_z = \frac{\Delta\epsilon/2\epsilon_\infty [\cos \frac{\pi}{2} \alpha / (1 + \sin \frac{\pi}{2} \alpha)]}{1 + (\Delta\epsilon/2\epsilon_\infty)} \quad (6)$$

y

$$\tan \frac{\pi}{2} \alpha_m = \frac{\Delta\epsilon/2\epsilon_\infty}{1 + (\Delta\epsilon/2\epsilon_\infty) [\cos \frac{\pi}{2} \alpha / (1 + \sin \frac{\pi}{2} \alpha)]} \quad (7)$$

Combinando (6) y (7) se tiene que:

$$\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_\infty} = \frac{2 \tan \frac{\pi}{2} \alpha_m (1 + \tan \frac{\pi}{2} \alpha_z)}{1 - \tan \frac{\pi}{2} \alpha_z \cdot \tan \frac{\pi}{2} \alpha_m}, \quad (8)$$

que nos indica que conociendo y evaluando experimentalmente los máximos y los centros de los semicírculos de la impedancia y el módulo eléctrico complejos, se pueden determinar tanto los tiempos de relajación τ_z y τ_m como la dispersión dieléctrica $\Delta\epsilon$ evaluada de α_m y α_z sin necesidad de sustraer el valor de la conductividad DC. Además, al conocerse $\Delta\epsilon/\epsilon_\infty$, se puede evaluar α y en consecuencia τ con lo cual la dispersión y la relajación dieléctrica en función de la frecuencia quedan determinadas.

DESARROLLO Y DISCUSION

Las cerámicas de titanato de indio (In_2TiO_5) se elaboraron por la técnica de polvos al mezclar TiO_2 (99.2%) con In_2O_3 (99.99%) en proporciones molares 1:1. Los polvos se mezclaron en seco y se elaboró una pastilla a 4 ton/cm² de presión que se llevó a reaccionar a una temperatura de 1200°C /72 h en un crisol de platino en una atmósfera de aire. El horno de reacción tiene una

desviación de $\pm 20^\circ\text{C}$. Las cerámicas se molieron en un mortero al grado de polvo fino y se hicieron las muestras en forma de pastilla con un diámetro de ~ 6.5 mm y un grosor de 1.5 mm. Las pastillas se sinterizaron a 1000°C por 8 h y se les colocaron electrodos a base de pasta y lámina de oro. Los rayos-X del material reaccionado indican que el patrón de difracción coincide con el compuesto In_2TiO_5 . Las mediciones de impedancia y módulo eléctrico se hicieron con un analizador de impedancias LRC modelo HP 4192 A controlado por una microcomputadora HP 85, usando un horno tubular con control automático de temperatura y una celda de caracterización con electrodos de platino y termopares de Pt:Pt 10% Rh. Para cada temperatura de medición se mantuvo la estabilidad térmica de la muestra por 2 h, por lo cual se tuvo una desviación no mayor a 3°C. Las mediciones se efectuaron isotérmicamente en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz con un voltaje aplicado de 1 V_{pp}.

La Fig. 1 muestra una curva típica de impedancia compleja para la temperatura de caracterización de 703°C. Cada punto de la gráfica está en función de la frecuencia. El centro del semicírculo está localizado en $\tan \frac{\pi}{2} \alpha_z = 0.2003$ y el máximo de frecuencia está a 400 kHz, por lo cual se tiene un tiempo de relajación $\tau_z = 3.98 \times 10^{-7}$ seg.

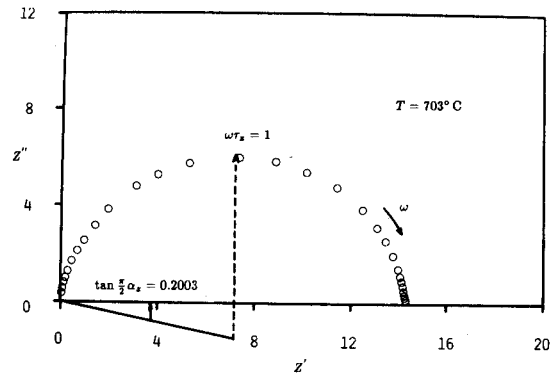


Fig. 1 Curva típica de impedancias.

La Fig. 2 ilustra una curva típica del módulo eléctrico complejo para la misma temperatura de caracterización. Cada punto de la gráfica está en función de la frecuencia, pero aquí la frecuencia se incrementa en sentido inverso a la curva de impedancia. El corte a altas frecuencias nos da el valor de ϵ_∞^{-1} , que en este caso es de 6.6×10^{-4} por lo cual $\epsilon_\infty = 1.515 \times 10^3$. El centro del semicírculo se localiza en $\tan \frac{\pi}{2} \alpha_m = 0.1475$ y el máximo de frecuencia a 600 kHz, por lo cual, se tiene

un tiempo de relajación $\tau_m = 2.65 \times 10^{-7}$ seg. Sustituyendo estos valores experimentales en la ec. (8) se tiene que: $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty = 552.83$, por lo que $\epsilon_s = 2068$ y $\Delta\epsilon/\epsilon_\infty = 0.365$. Con estos valores determinamos el centro del semicírculo correspondiente a la gráfica Cole-Cole de la permitividad, i.e., $\tan \frac{\pi}{2} \alpha = 0.27$ con un tiempo de relajación dieléctrica $\tau = (\tau_z \tau_m)^{1/2} = 3.25 \times 10^{-7}$ seg, cuyo máximo se encuentra a la frecuencia de 490 kHz.

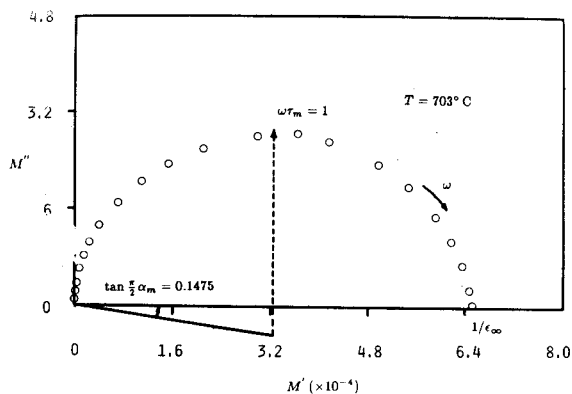


Fig. 2 Curva típica de módulo eléctrico.

La Fig. 3 muestra una curva típica de permitividad dieléctrica para la misma temperatura de la muestra. Los círculos representan los datos experimentales y la línea continua se trazó con los datos obtenidos de las ecuaciones teóricas.

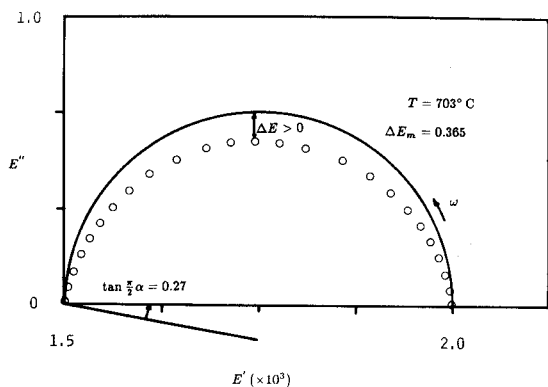


Fig. 3 Curva típica de susceptibilidad eléctrica. La diferencia entre la curva continua y los puntos indica la magnitud de la relajación dieléctrica en función de la frecuencia.

La diferencia entre los puntos experimentales y la curva teórica, representan la pérdida dieléctrica a la frecuencia del punto experimental. Las intersecciones con

el eje de la permitividad real nos dan los valores de la constante dieléctrica estática (ϵ_s) y la constante dieléctrica a altas frecuencias (ϵ_∞). Nótese la concordancia entre los valores "teóricos" y experimentales. Para la situación ideal $\Delta\epsilon = 0$ se tendría que $\tau_z = \tau_m = \epsilon_0 \epsilon_\infty / \sigma$ por lo cual, se obtendría el valor de la conductividad DC de la muestra usando una técnica AC. En cualquier otro caso ($\Delta\epsilon \neq 0$) la determinación de la conductividad DC no es posible.

Es claro que los tiempos de relajación $\tau_z \sim \tau_m$ pero no son iguales, esto es debido a que el tiempo de relajación de la impedancia incluye el efecto de las fronteras de grano, lo cual no afecta el tiempo de relajación del módulo eléctrico que es debido únicamente a los granos.

CONCLUSIONES

Por medio de las espectroscopías de impedancia y módulo eléctrico complejos se determinaron las características de relajación dieléctrica en el intervalo de frecuencias 5 Hz–13 MHz. La magnitud de la dispersión dieléctrica $\Delta\epsilon$ y su variación con la frecuencia fue experimentalmente determinada (Fig. 3) haciendo uso del desarrollo teórico por M. Tomozawa [5]. Este proceso experimental permite estudiar los procesos de relajación y obtener la distribución de los tiempos de relajación (τ, τ_z, τ_m) en función de la temperatura. Trabajo que está actualmente en desarrollo en el IIM-UNAM para aplicarse en semiconductores en películas delgadas, tanto policristalinas como amorfas.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la ayuda técnica de la Dra. Leticia Baños en los análisis y medidas de los patrones de difracción de rayos-X.

REFERENCIAS

- [1] J.O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids* **4**, 357 (1970).
- [2] J.F. Cordaro and M. Tomozawa, *J. Amer. Ceram. Soc.* **64**, 713 (1981).
- [3] I.M. Hodge, M.D. Ingram and A.R. West, *J. Electroanal. Chem.* **74**, 125 (1976).
- [4] R.W. Powers and S.P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 226 (1975).
- [5] Minoru Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids* **33**, 117 (1979).