



Efecto del Tamaño de Grano Sobre las Transiciones de Fase Ortorrómbica \rightarrow Tetragonal y Tetragonal \rightarrow Cúbica en Titanato de Bario.

O. Hernandez, J. Bornacelli, M. Diaz, E. Chavez, J. C. Tróchez, E. Ortiz

*Grupo Física de Materiales, Facultad de Ciencias Básicas
Universidad del Atlántico, Km. 7 Vía a Puerto Colombia, Barranquilla-Colombia*

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 15 de Oct. 2008; Publicado en línea 5 de Ene. 2009

Resumen

Se estudió el efecto del tamaño de grano sobre las temperaturas de transición de fase ortorrómbica \rightarrow tetragonal, T_{ot} , y tetragonal \rightarrow cúbica (ferroeléctrica \rightarrow paraeléctrica), T_c , en muestras de titanato de bario ($BaTiO_3$), usando calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta última temperatura también se obtuvo a partir de medidas de la constante dieléctrica en función de la temperatura, usando la técnica de espectroscopía de impedancias (IS). Los resultados indican que los valores de T_c obtenidos (para cada tamaño de grano) cuando la muestra forma y no forma parte de un circuito eléctrico externo, usando las técnicas IS y DSC respectivamente, son iguales. También se observó que al aumentar el tamaño de grano se incrementan tanto las temperaturas y entalpías de transición como sus respectivas histéresis térmicas. Estos resultados están en acuerdo con la hipótesis de Arlt et al. [G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, J. Appl. Phys. **58**, 1619 (1985)] en que sistemas con mayor tamaño de grano exhiben mayores tensiones internas, requiriendo así mayor energía térmica para producir la transformación ferroeléctrica \rightarrow paraeléctrica. Esta hipótesis podría también ser aplicada a la otra transición estructural (ortorrómbica \rightarrow tetragonal).

Palabras claves: $BaTiO_3$, efecto de tamaño de grano, transición de fase estructural, T_c .

Abstract

The grain-size effect on phase transition temperatures orthorhombic \rightarrow tetragonal, T_{ot} , and tetragonal \rightarrow cubic (ferroelectric \rightarrow paraelectric), T_c , of barium titanate samples ($BaTiO_3$) was studied by using differential scanning calorimetric technique (DSC). This last temperature was also measured by using impedance spectroscopic technique (IS). The results indicate that the obtained values of T_c (for each grain size sample) when the sample forms and it does not forms part of an external electric circuit, by using IS and DSC techniques, respectively, are equal. On the other hand, it was observed that while the grain size increases the temperatures and enthalpies transitions as well as their thermal hysteresis increases. These results are in agreement with the Arlt et al. [G. Arlt, D. Hennings, and G. of With, J. Appl. Phys. **58**, 1619 (1985)] hypothesis that systems with greater grain size exhibit greater internal tensions, thus requiring greater thermal energy to produce the ferroelectric \rightarrow paraelectric transformation. This hypothesis could also be applied to the other structural phase transition: the orthorhombic \rightarrow tetragonal one.

Keywords: $BaTiO_3$, Grain-size effect, structural phase transition, T_c .

© 2009 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Las propiedades físicas del $BaTiO_3$ (BT) cerámico dependen de parámetros tales como tamaño de grano, densidad de masa y defectos estructurales. La dependencia de estas

propiedades con el tamaño de grano en los cerámicos se conoce como efecto de tamaño de grano (grain-size effect) [1]. El estudio de este efecto en el BT cerámico es muy importante para el diseño de dispositivos eléctricos de esca-

las micro y nanométricas tales como memorias ferroeléctricas y capacitores cerámicos de multicapas. En 1976, Kinoshita y Yamaji [2], observaron que cuando el tamaño de grano decrece de 53 a 1.1 μm la temperatura de Curie, T_c , que corresponde a la temperatura de la transición de fase tetragonal → cúbica ($T \rightarrow C$), $T_{T \rightarrow C}$, disminuye de 122 a 120 $^\circ\text{C}$. En 1989, Uchino et al. [3] predicen la existencia de un tamaño de grano “crítico” de 0.2 μm para el cual T_c disminuye hasta la temperatura ambiente. Entre las hipótesis propuestas para el efecto del tamaño de grano en cerámicos, en los últimos años sólo dos han ganado mayor aceptación: la presencia de un campo eléctrico de despolarización en el compuesto y la existencia de tensiones internas de grano. Shih et al. [4] desarrollaron una teoría basada en el campo de despolarización que parece soportar lo reportado por Uchino et al. [3]. Por otra parte, los trabajos de Arlt et al. [5], sugieren que el efecto de tamaño de grano sobre la temperatura de la transición de fase ferroeléctrica → paraeléctrica es debido a tensiones internas de grano. Tura et al. [1] midieron T_c en BT cerámico mediante técnicas calorimétricas y eléctricas (pirocarga) y no observaron ninguna diferencia en los resultados. Con esta evidencia concluyeron que las tensiones internas de grano son el principal efecto de tamaño de grano en BT cerámico.

En este trabajo se examina el efecto de tamaño de grano en las temperaturas de transición de fase ortorrónica → tetragonal ($O \rightarrow T$) y $T \rightarrow C$ en BT cerámico. Además se miden los valores de T_c para cada tamaño de grano, cuando las muestras forman y no forman parte de un circuito eléctrico externo, usando las técnicas IS y DSC, respectivamente, para investigar cual de las dos hipótesis arriba indicadas sustenta los efectos de tamaño de grano sobre T_c en el BT cerámico.

2. Detalles Experimentales

Las muestras cerámicas de BT fueron sintetizadas en el Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del IPN Unidad Queretaro usando el método sol-gel y sometidas a una temperatura de 1280 $^\circ\text{C}$ por 20 h, para eliminar impurezas. Las medidas de DSC sobre muestras de BT cerámico con tamaños de grano de 35 μm y 2 mm, respectivamente, se obtuvieron usando un equipo TA-Instruments DSC-2920. La velocidad de calentamiento fue de 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ en el rango de temperatura -40 – 170 $^\circ\text{C}$. Como gas de purga se usó nitrógeno de alta pureza (1.5 ppm de agua y 2.7 ppm de oxígeno) con un flujo de 60 ml/min. Las medidas de la constante dieléctrica en función de la temperatura se obtuvieron usando un equipo Solartron 1260, un horno tubular y un control de temperatura Eurotherm 2408. Estas medidas se realizaron a una velocidad de calentamiento promedio de 3 $^\circ\text{C}/\text{h}$ desde 90 $^\circ\text{C}$ hasta 150 $^\circ\text{C}$ usando un rango de frecuencias $1 \times 10^2 - 1 \times 10^6$ Hz. La constante dieléctrica se obtuvo para la frecuencia de 1×10^4 Hz.

3. Resultados y Discusión

Las figuras 1 y 2 muestran los termogramas DSC obtenidos durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento de dos muestras cerámicas de BT con tamaños de granos de 35 μm y 2 mm, respectivamente. Las primeras y las segundas endotermas corresponden a las transiciones de fase estructural $O \rightarrow T$ y $T \rightarrow C$, respectivamente. De estos resultados se observa que $T_{T \rightarrow C}$ aumenta al aumentar el tamaño de grano, en acuerdo con la literatura [1–5]. Por otra parte las medidas también muestran un comportamiento similar para la temperatura de la transición $O \rightarrow T$, $T_{O \rightarrow T}$. Durante el enfriamiento se registra dos exotermas correspondientes a las transiciones $C \rightarrow T$ y $T \rightarrow O$, respectivamente. Las temperaturas a las cuales ocurren estas transformaciones inversas difieren a las obtenidas en ciclo de calentamiento, es decir las transiciones de fase presentan histéresis térmica que se caracterizan por la diferencia de temperatura de transición que denotaremos ΔT . Las Figuras 3 y 4 muestran la dependencia con la temperatura del recíproco de la parte real de la constante dieléctrica en muestras de BT cerámico para tamaño de grano de 35 μm y 2 mm, respectivamente. Los resultados presentan un pico cuya temperatura corresponde a la temperatura T_c . Por encima de esta temperatura en la fase paraeléctrica de BT cerámico, el inverso de la constante dieléctrica varía linealmente con la temperatura, siguiendo el comportamiento típico Curie-Weiss.

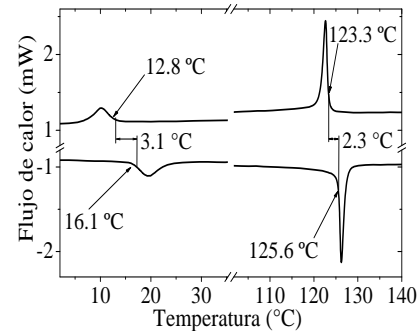


Fig.1 Termograma DSC de una muestra cerámica de BT con 35 μm de tamaño de grano.

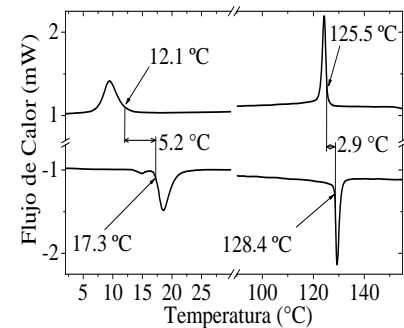


Fig.2 Termograma DSC de una muestra cerámica de BT con 2000 μm de tamaño de grano.

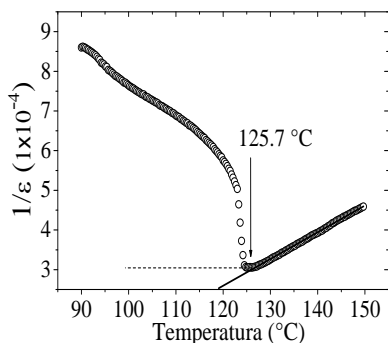


Fig.3 Dependencia de $1/\epsilon$ con la temperatura de BT cerámico con 35 μm de tamaño de grano

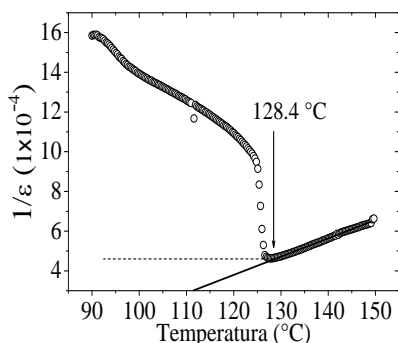


Fig.4 Dependencia de $1/\epsilon$ con la temperatura de BT cerámico con 2000 μm de tamaño de grano.

Tabla No.1 Temperaturas $T_{O \rightarrow T}$, $T_{T \rightarrow C}$, y T_c (obtenida con la técnica IS) con sus respectivas histéresis térmicas ($\Delta T_{O \rightarrow T}$ y $\Delta T_{T \rightarrow C}$) y entalpías de transición ($\Delta H_{O \rightarrow T}$ y $\Delta H_{T \rightarrow C}$) para cada tamaño de grano.

Tamaño de Grano [μm]	35	2000
$T_{O \rightarrow T}$ [$^{\circ}\text{C}$]	16.1	17.3
$T_{T \rightarrow C}$ [$^{\circ}\text{C}$]	125.6	128.4
T_c (IS) [$^{\circ}\text{C}$]	125.7	128.4
$\Delta T_{O \rightarrow T}$ [$^{\circ}\text{C}$]	3.3	5.2
$\Delta T_{T \rightarrow C}$ [$^{\circ}\text{C}$]	2.3	2.9
$\Delta H_{O \rightarrow T}$ [J/g]	0.5	0.8
$\Delta H_{T \rightarrow C}$ [J/g]	1.3	1.5

En la Tabla 1 se registran las temperaturas de transición de fase, sus respectivas histéresis termicas para cada tamaño de grano según las medidas DSC y la temperatura T_c obtenida a partir de las medidas de constante dieléctrica. Las entalpías asociadas a las transiciones de fase ($O \rightarrow T$) y ($T \rightarrow C$), aumentan con el tamaño de grano. Para los dos tamaños de grano la temperatura T_c , obtenida usando la técnica de caracterización eléctrica (IS), coincide con la temperatura

$T_{T \rightarrow C}$ medida usando la técnica térmica (DSC), ver Tabla No.1. Durante la caracterización térmica el BT no formó parte de un circuito eléctrico externo y por tanto el campo de despolarización tiene su máxima influencia sobre la transición de fase. Una situación completamente diferente ocurre en la caracterización eléctrica, para la cual la muestra forma parte de un circuito eléctrico externo permitiendo así la redistribución de cargas eléctricas en el sistema que implica reducción del campo de despolarización. Consecuentemente, si el campo de despolarización tiene una importante influencia sobre la transición de fase ferro-paraeléctrica en BT, como asegura Shih et al. [4], se debe detectar diferencia entre las temperaturas de transición obtenidas usando la técnica DSC, $T_{T \rightarrow C}$, y la técnica IS, T_c . Sin embargo, como se muestra en la Tabla No.1 no hay diferencia entre ellas. Por tanto, este trabajo ayuda a soportar la hipótesis que las tensiones internas de grano, son la principal influencia sobre la temperatura de transición de fase ferro \rightarrow paraeléctrica en BT cerámico, y además sugiere que el efecto de tamaño de grano sobre la temperatura de la transición $O \rightarrow T$, $T_{O \rightarrow T}$, también podría ser justificado bajo esta misma hipótesis.

4. Conclusión

Los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan con la hipótesis planteada por Arlt et al. [5] ya que al aumentar el tamaño de grano en muestras de BaTiO_3 cerámico aumentan las tensiones internas de grano, incrementando así la temperatura e histéresis térmica asociada a la transición de fase estructural $T \rightarrow C$. además, se sugiere que el efecto de tamaño de grano sobre la temperatura de la transición $O \rightarrow T$, $T_{O \rightarrow T}$, también podría ser explicado con la misma hipótesis.

Agradecimientos

Al Dr. Juan Muñoz Saldaña del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Queretaro (México) por suministrar las muestras de BaTiO_3 .

Referencias

- [1] V. Tura, L. Mitoşeriu, D. Ricinşci, C. Harnagea. ANALELE ŞTIINŢIFICE ALE UNIVERSITĂŢII "AL.I.CUZA" DIN IAŞI. Tomul XLIII-XLIVs.I.b.fasc.2 Fizica Solidedor-Fizică Teoretică, 1997-1998.
- [2] Kinoshita, K. and Yamaji, A. – J. Appl. Phys., **47** (1976) 371.
- [3] Uchino, K., Sadanaga, E. and Hirose, T.- J. AM. Ceram. Soc., **72** (1989) 1555.
- [4] Shih, W.Y., Shi, W.H. and Aksay, L.A. – Phys. Rev. B **50** (1994) 15575.
- [5] G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, J. Appl. Phys. **58**, 1619 (1985)