

# Propiedades dieléctricas de una nueva familia de óxidos complejos del tipo $\text{Li}_2\text{ABO}_4$

A. Huanosta

*Instituto de Investigaciones en Materiales,  
Universidad Nacional Autónoma de México,  
04510 México, D.F.*

María A. Castellanos R., Margarita Chávez M.

*División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química,  
Universidad Nacional Autónoma de México,  
04510 México, D.F.*

A.R. West

*University of Aberdeen,  
Department of Chemistry,  
Meston Walk, Aberdeen AB92UE, Scotland.*

(Recibido el 23 de mayo de 1989; aceptado el 14 de diciembre de 1989)

**Resumen.** En este trabajo fueron investigadas las propiedades dieléctricas de la nueva familia de óxidos complejos  $\text{Li}_2\text{ABO}_4$ : A = Zn, Mg, Fe, Co; B = Zr, Hf. La caracterización se llevó a cabo utilizando el método de análisis ac. Para el análisis de datos, de la respuesta eléctrica del material, se usó la técnica de impedancias complejas. Prácticamente todas las gráficas de impedancias complejas se ajustaron a arcos circulares y por otra parte, la conductividad en función de la temperatura mostró un comportamiento de Arrhenius aceptable. Las mediciones se hicieron en el intervalo de frecuencias 5 Hz-13 MHz, desde temperatura ambiente hasta 750°C. El análisis mostró que estos materiales son básicamente semiconductores electrónicos, con pequeña evidencia de conducción iónica a base de  $\text{Li}^+$ . Por otra parte se encontró que el nivel de conductividad depende de la naturaleza del ion metálico B; ésta es más grande para el Co y menor para el Zn.

PACS: 72.20.Dp

## 1. Introducción

A partir de la síntesis del compuesto  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  [1], quedó abierta la posibilidad para una investigación amplia de síntesis y caracterización de compuestos que pudieran integrar una familia completa del tipo  $\text{Li}_2\text{ABO}_4$ . El óxido  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , de celda unitaria tetragonal, es isoestructural con el  $\text{LiFeO}_2\alpha$ . Una investigación sistemática ha permitido sintetizar varios compuestos del tipo  $\text{Li}_2\text{ABO}_4$ , donde A:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,

Compuesto	a (Å)	c (Å)	c/a	Color
Li <sub>2</sub> CoHfO <sub>4</sub>	4.2101	8.929	2.121	Negro
Li <sub>2</sub> FeHfO <sub>4</sub>	4.188	8.996	2.148	Ocre
Li <sub>2</sub> MgZrO <sub>4</sub>	4.209	9.145	2.173	Blanco
Li <sub>2</sub> FeZrO <sub>4</sub>	4.193	9.003	2.147	Ocre
Li <sub>2</sub> ZnHfO <sub>4</sub>	4.206	9.129	2.17	Blanco
Li <sub>2</sub> ZnZrO <sub>4</sub>	4.208	8.952	2.127	Blanco
Li <sub>2</sub> CoZrO <sub>4</sub>	4.2342	8.934	2.11	Negro
Li <sub>2</sub> CuZrO <sub>4</sub>	4.1630	9.404	2.259	Verde
Li <sub>2</sub> CuHfO <sub>4</sub>	4.1405	9.4229	2.276	Verde

TABLA I. Fórmula completa de los óxidos complejos y sus parámetros de red.

Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y B: Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, el trabajo de síntesis y análisis cristalográfico de esta nueva familia de óxidos complejos será reportado por separado [2].

El interés en la determinación de las propiedades físicas de estos compuestos surge de la posibilidad de que estas propiedades se modifiquen cuando las distintas parejas, A<sup>2+</sup>/B<sup>4+</sup>, de cationes sean intercambiados en la estructura Li<sub>2</sub>ABO<sub>4</sub>.

Particularmente, en este trabajo se han investigado las propiedades dieléctricas de varios de los compuestos de esta familia de óxidos complejos. Las características de conducción eléctrica de estos nuevos compuestos fueron determinadas a través de su respuesta a un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable, es decir, a través de la técnica de análisis ac.

Mediante el análisis de espectroscopia de impedancias, como también se conoce, es posible saber si los portadores de carga son electrones o iones y también es posible separar el comportamiento eléctrico de los granos cristalinos y fronteras de grano, cuando los materiales se investigan en forma de pastillas o tabletas sinterizadas. Los experimentos fueron realizados en función de la temperatura. También se investigó aquí la posibilidad de que estos materiales presentaran comportamiento ferroeléctrico.

## 2. Parte experimental

Los compuestos se sintetizaron por reacciones comunes de estado sólido. La síntesis se realizó a partir de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reactivo analítico BDH, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> y un óxido metálico, MO, (M: Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>...) reactivos Ventron de 99% de pureza. Inicialmente se prepararon los óxidos Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>HfO<sub>3</sub>, luego cada uno de ellos se mezcló, en proporciones equimolares, con los distintos óxidos metálicos. Después de homogeneizadas las muestras se llevaron a reaccionar en crisoles de platino a temperaturas de 1100–1200°C por 2 a 6 horas. En la Tabla I se muestran los óxidos complejos obtenidos y sus parámetros de red.

Los productos de reacción fueron analizados por difracción de Rayos X, utilizando una cámara de Hägg-Guinier XDC700 Junger Instrument y radiación CuKα1.

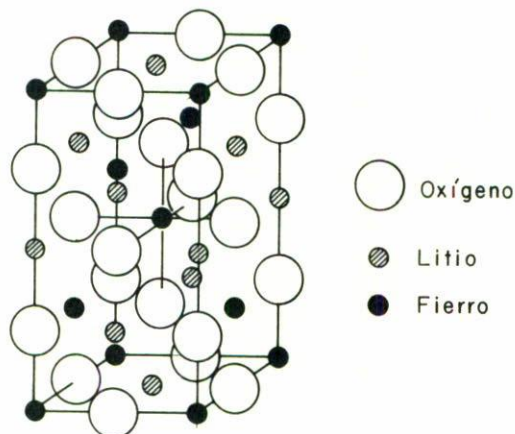
El estándar interno para la corrección de distancias interplanares,  $d$ , fue KCl. Después de la síntesis se fabricaron pastillas de 1 a 2 mm de espesor y 13 mm de diámetro. Las pastillas fueron compactadas a temperatura ambiente aplicando una presión de 2 toneladas por  $\text{cm}^2$  durante 10 minutos como mínimo. Posteriormente las pastillas fueron sinterizadas en horno de atmósfera libre a  $900^\circ\text{C}$  durante 6 a 10 horas.

A las pastillas sinterizadas se les colocaron electrodos de lámina de oro pegados con pasta de oro. El solvente orgánico de la pasta fue eliminado calentando lentamente las muestras hasta  $700^\circ\text{C}$ , permaneciendo a esta temperatura por más de una hora. Las mediciones de impedancias, en función de la temperatura, para la mayoría de las muestras se realizaron en el intervalo de  $250^\circ$  a  $750^\circ\text{C}$ , pero en dos casos las mediciones se hicieron desde temperatura ambiente hasta  $250^\circ\text{C}$ . Para el segundo caso se construyó un horno para bajas temperaturas utilizando un foco de 150 W como elemento calefactor. En todos los casos se garantiza un error no mayor de  $\pm 3^\circ\text{C}$  en las temperaturas reportadas. Para garantizar el equilibrio térmico de las muestras en el momento de hacer las mediciones, éstas se hicieron a intervalos de 2 a 3 horas. El control de temperaturas se hizo con un controlador de alta sensibilidad [3]. El dispositivo experimental utilizado se describe en la Ref. [4]. El analizador de impedancias es el modelo HP4192A de Hewlett Packard controlado por una microcomputadora HP85. El intervalo de frecuencias utilizado fue de 5 Hz a 13 Mhz. El voltaje aplicado fue en todos los casos de 1 volt.

### 3. Resultados y Discusión

El análisis de rayos X permitió determinar que la estructura cristalina de los compuestos  $\text{Li}_2\text{ABO}_4$  es del tipo de óxidos de litio y fierro alfa,  $\text{LiFeO}_2\alpha$ , el cual posee celda unitaria tetragonal y estructura derivada de la estructura de la sal de roca (Fig. 1). En la estructura de estos nuevos óxidos complejos los iones metálicos  $\text{A}^{2+}$  y  $\text{B}^{4+}$  se encuentran distribuidos estadísticamente en las posiciones correspondientes al  $\text{Fe}^{3+}$  del  $\text{LiFeO}_2\alpha$ , mientras que los iones de  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  permanecen ocupando los mismos sitios que ocupan en el  $\text{LiFeO}_2\alpha$ . Por otra parte, vale la pena hacer notar que esta familia de nuevos óxidos complejos tiene la peculiaridad de ser la primera que se conoce con tres cationes ocupando la estructura tipo  $\text{LiFeO}_2\alpha$ .

Respecto a la determinación de las propiedades dieléctricas, en la Fig. 2 se muestran curvas experimentales características en el plano de impedancias complejas,  $Z''$  vs.  $Z'$ . La existencia de un solo semicírculo y un cálculo sencillo para el valor de la capacitancia involucrada en cada caso indica que este semicírculo describe el comportamiento eléctrico de los granos del material policristalino. Experimentalmente se toma el material que se va a caracterizar como si fuera el dieléctrico de un capacitor de placas paralelas. Así, será posible hacer el análisis de las curvas experimentales, en el plano de impedancias complejas, en términos de circuitos equivalentes [4]. En este caso se consideró que el circuito equivalente que podría describir cercanamente la respuesta eléctrica de las muestras debía involucrar sólo elementos  $RC$  conectados en paralelo. Es decir, un semicírculo en el plano complejo

FIGURA 1. Estructura de  $\text{LiFeO}_2\alpha$ .

quedará descrito por una ecuación de la forma

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2},$$

donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$  y  $f$  es la frecuencia instantánea;  $R$  puede obtenerse como el valor de la intersección, en la región de bajas frecuencias, del semicírculo con el eje real. El cálculo de  $C$  puede hacerse utilizando la condición  $\omega_{\max} RC = 1$ , que satisface el máximo del semicírculo. En todos los casos el valor de  $C$ , calculada del máximo del semicírculo, es del orden de pF/cm. Este es el valor característico para los granos del material policristalino [6].

Existen dos casos,  $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$ , en los que las curvas de impedancia muestran efectos de frontera de grano, sin embargo, para la caracterización dieléctrica masiva de estos materiales no es necesario considerar el comportamiento eléctrico de las fronteras de grano.

En la Tabla II se dan los valores de la constante dieléctrica para todos los casos. La constante dieléctrica se calculó de  $\epsilon' = C/\epsilon_0$ ,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$  F/cm y  $C$  pF/cm es la capacitancia obtenida del máximo de las curvas de impedancias.

En ningún caso las curvas experimentales en el plano de impedancias complejas mostraron tendencia a distribuirse sobre una línea vertical, en la región de bajas frecuencias, que pudiera atribuirse a un efecto de polarización a los electrodos, lo cual sería indicio de la presencia de portadores de carga de tamaño atómico. Este hecho lleva a concluir que los portadores de carga son principalmente electrones. No existe conducción iónica considerable en esta familia de óxidos complejos.

El comportamiento experimental de las conductividades se muestra en la Fig. 3, la cual es una representación de Arrhenius. En este esquema puede apreciarse que la distribución de los datos experimentales muestra valores crecientes de la con-

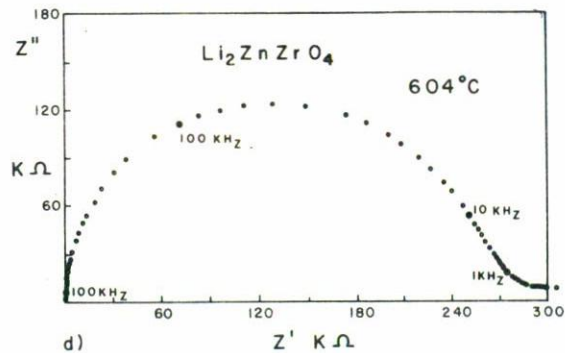
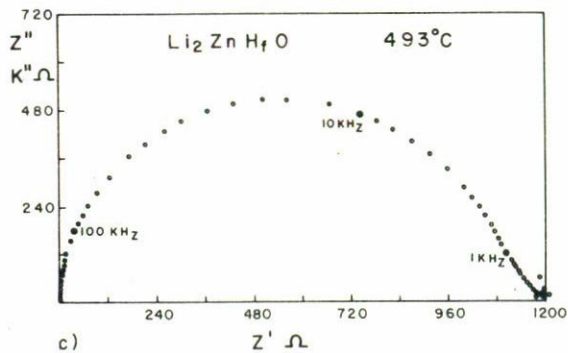
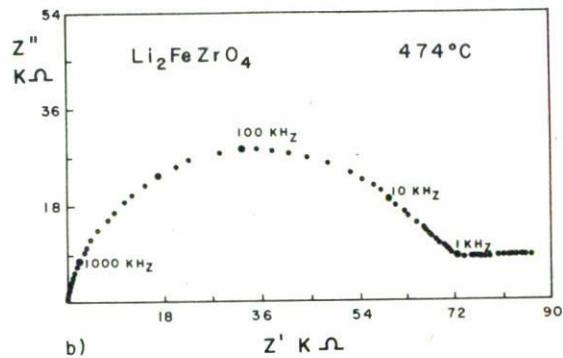
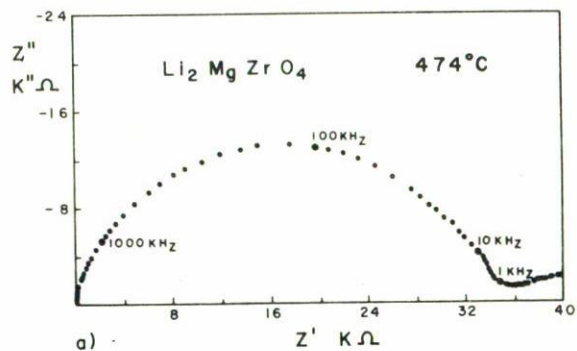


FIGURA 2. Curvas experimentales en el plano de impedancias complejas. En cada curva aparece el compuesto y la temperatura correspondiente.

Compuesto	$\epsilon'$	$E_a$ (eV)	$A$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}$ )
$\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$	60	0.631	5.24
$\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$	140	0.767	3.46
$\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$	44	1.236	5.55
$\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$	100	0.969	4.36
$\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$	88	1.107	3.92
$\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$	30	2.261	9.9
$\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$	80	0.307	2
$\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$			
$\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$			

TABLA II.

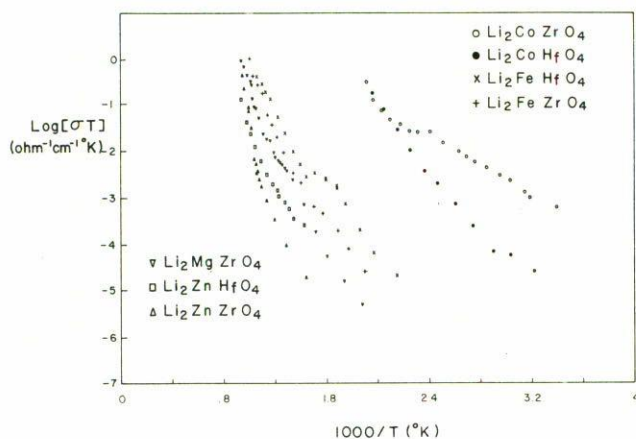


FIGURA 3. Gráficas de Arrhenius de todos los compuestos estudiados.

ductividad, al aumentar la temperatura. Las curvas experimentales muestran dos intervalos de comportamiento *cuasi* lineal, aunque hay una notable desviación en los casos de  $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$  y del  $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$ . Podría pensarse que el cambio de pendiente indicaría un cambio en los mecanismos de conducción o una transformación de tipo cristalográfico. No es el caso, ya se mencionó en un párrafo anterior que el mecanismo de conducción es básicamente por electrones. La posibilidad de una transformación cristalográfica también queda descartada porque hemos comprobado la estabilidad de las fases a las temperaturas de investigación. Así, con la información que tenemos al momento no podemos decir cuál es la razón de la desviación experimental de un comportamiento de Arrhenius ideal. Para el cálculo de la energía de activación adoptamos el criterio de excluir los puntos extremos, en cada caso, y aproximamos a una distribución lineal. Consideramos que esta es una buena aproximación debido a que aquí se ha calculado la energía de activación para conducción y ciertamente el

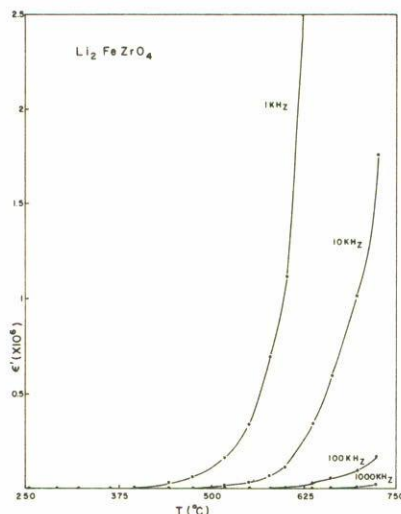


FIGURA 4. Gráfica de la constante dieléctrica  $\epsilon'$  en función de la temperatura, para el  $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ .

mecanismo de conducción es el mismo en todo el intervalo de temperaturas investigado. En términos analíticos, esta distribución lineal de datos puede describirse por una relación de la forma  $\sigma T = A \exp[-E_a/KT]$ , donde  $\sigma$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> es la conductividad,  $E_a$  energía de activación para conducción,  $A$  constante de proporcionalidad,  $K$  constante de Boltzman y  $T$  (°K) temperatura absoluta. En la Tabla II se listan los valores experimentales obtenidos para  $E_a$  y la constante  $A$ , obtenidos en esta aproximación.

A partir de la Fig. 3 se puede deducir que el valor de la conductividad aumenta a partir de la gráfica de Arrhenius del  $\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$ . En este caso, en la región de bajas temperaturas  $\sigma$  es del orden de  $10^{-8}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>, mientras que para  $\text{LiCoZrO}_4$  la conductividad es del orden de  $10^{-6}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> a bajas temperaturas. Para temperaturas elevadas todos los compuestos alcanzan valores de  $\sigma$  del orden de  $10^{-4}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>. Esto implica que esta familia de óxidos complejos podría clasificarse como semiconductores pobres.

Ahora, los datos experimentales se obtienen en forma de listado. Para cada temperatura, en él aparecen las componentes real y compleja de la impedancia, el valor instantáneo de la capacitancia y la frecuencia. Para investigar las características ferroeléctricas en estos materiales se graficaron los valores de la constante dieléctrica instantánea,  $\epsilon'$ , a diferentes frecuencias fijas y en función de la temperatura [7]. Para el caso de  $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ , este tipo de gráfica se muestra en la Fig. 4. La ausencia de un máximo en las curvas  $\epsilon'$  vs.  $T$  significa que no existe comportamiento ferroeléctrico en estos materiales en el intervalo de temperaturas 20 a 700°C.

En la Tabla II aparecen los compuestos  $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$ , de los cuales no se presentan datos experimentales respecto a sus características dieléctricas. Se

les ha incluido en este trabajo debido a que consideramos que sus propiedades dieléctricas deben ser semejantes al del resto de la familia.

#### 4. Conclusiones

A partir de las curvas de impedancias fue posible concluir que no existe conducción de tipo iónico. A partir del análisis de las curvas de Arrhenius se sigue que la conductividad de los óxidos complejos estudiados es muy pobre, aún a temperaturas elevadas, lo cual situaría a estos materiales prácticamente como buenos aislantes. Puesto que las curvas  $\epsilon'$  vs.  $T$  no revelan la presencia de un máximo característico, entonces no existe el comportamiento ferroeléctrico en estos óxidos complejos.

#### Agradecimientos

Agradecemos el apoyo otorgado por el Programa de Colaboración Aberdeen-México a través del Consejo Británico, el apoyo por CONACYT/PVT/EL/NAL/85/271, y la ayuda técnica de E. Amano Toyomoto.

#### Referencias

1. M. Castellanos, A.R. West and W.B. Reid, *Acta Cryst.* C41 (1985) 1707-1709.
2. Enviado a *Z. Kristallogr.*
3. E. Cabrera, R. Espejel y R. Toca, *Rev. Mex. Fis.* 26 (1980) 413.
4. A. Huanosta, *Rev. Mex. Fis.* 34 (1988) 279-295.
5. Hsiu-Fung Cheng, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 1831-1837.
6. A. Huanosta and A. R. West, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 5386-5391.
7. B. Eloudi and F. E. Mouahid, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 241-248.

**Abstract.** Using the ac method, dielectric properties of the new family of complex oxides  $\text{Li}_2\text{ABO}_4$ : A = Zn, Mg, Fe, Co; B = Zr, Hf were investigated. Complex impedance technique was used to analyze the electrical response of these materials. All the complex impedance plots fit well with circular arcs and the temperature dependence of the conductivity showed acceptable Arrhenius type behaviour. The measurement has been made over the frequency range 5 Hz-13 Mhz, from room temperature to 750°C. The materials are essentially electronic semiconductors with little evidence of  $\text{Li}^+$  ion conduction. The level of conductivity depends on the nature of the transition metal ion, B; it is least for Zn and greatest for Co.