

HISTERESIS TERMICA EN LA TRANSICION TETRAGONAL-CUBICA DEL TITANATO DE BARIO

J. M. Rivera y J. A. Gonzalo

*Departamento de Física,
Universidad de Puerto Rico*

y
Centro Nuclear de Puerto Rico,*

Mayaguez, P. R. 00708

(Recibido: mayo 20, 1970)

RESUMEN:

Se han realizado medidas de precisión de la constante dieléctrica en función de la temperatura en el intervalo 114-120°C, tanto para temperaturas crecientes como para temperaturas decrecientes, a baja frecuencia. Se ha obtenido un valor $\Delta T = 1.6^\circ\text{C}$ para la "histéresis" térmica entre ambas transiciones, definida como el intervalo entre las temperaturas de transición para ambas series de medidas. La relación $U_0 = 8\pi^2 P_s^2 T_1 / (\epsilon \Delta T)$ permite obtener un estimado de la energía de activación para el desplazamiento de iones, en función de la histéresis térmica. El estimado $U_0 \simeq 6.8 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$ da un valor razonable comparado con estimados plausibles obtenidos por métodos diferentes.

* Operado por la Universidad de Puerto Rico para la Comisión de Energía Atómica de los Estados Unidos.

INTRODUCCION

Las propiedades físicas del titanato de bario han sido estudiadas en gran detalle¹ a lo largo de los últimos veinticinco años debido a su importancia como material ferroeléctrico y a sus múltiples aplicaciones. La estructura cristalina de este compuesto pasa por tres fases ferroeléctricas sucesivas (romboédrica, ortorómbica y tetragonal) antes de alcanzar la fase paraeléctrica (cúbica). Las transiciones romboédrica-ortorómbica y ortorómbica-tetragonal muestran una pronunciada histéresis térmica, esto es, la temperatura de transición es diferente cuando se pasa de la fase menos simétrica a la más simétrica que cuando se procede a la inversa. La Tabla I recoge los datos experimentales correspondientes a estas transiciones. En la transición tetragonal-cúbica, algunas² de las investigaciones previas encontraron indicaciones de una histéresis térmica mucho menor que en las dos transiciones a temperaturas inferiores. El propósito de este trabajo es determinar la histéresis térmica que acompaña a esta transición a través de medidas de la constante dieléctrica, y analizar el valor de dicha histéresis en conexión con las características estructurales y dinámicas de la red cristalina de TiO_3Ba .

Tabla 1

Histéresis térmica en el Titanato de Bario

Propiedad física	ΔT , Transición Romb. - Ortorómbica	ΔT , Transición Ortorómbica-Tetragonal
Constante dieléctrica ^a	17 °C	12 °C
Polarización espontánea ^a	23	26
Campo coercitivo ^b	14	13
Dimensión celda unidad ^c	10	11

^a W. H. Merz, Phys. Rev. 76 (1949) 1221^b H. H. Wieder, J. Appl. Phys. 26 (1955) 1479^c H. F. Kay and P. Vonsdeu, Phil. Mag. 40 (1949) 1019

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las muestras consistieron en pequeñas planchas de TiO_3Ba , monocristal, obtenida por cortesía de "IBM Research Laboratory", Nueva York. El tamaño de las muestras fue $0.10 \times 0.10 \times 0.03 \text{ cm}^3$, con eje ferroeléctrico perpendicular a las caras de mayor área. Los electrodos fueron hechos de "pan de oro" muy delgado adherido directamente a las dos caras principales. El receptáculo para la muestra fue colocado en un envase cilíndrico de aluminio, y situado en un baño de aceite con control de temperatura ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Una pequeña cantidad de SiO_2 dentro del envase de aluminio sirvió para mantener controlada la humedad durante el experimento. La temperatura se midió por medio de un termopar con un potenciómetro Leeds & Northrup. Las medidas de capacidad, para determinar la constante dieléctrica, se realizaron por medio de un puente de capacidades 716-C General Radio, a una frecuencia de 1 kc. Mediante un circuito Tower-Sawyer se obtuvieron ciclos de histéresis sobre la pantalla de un osciloscopio "Tektronix" y se determinó la polarización espontánea en la vecindad de la temperatura de transición.

En la Figura 1 están representados dos series de datos de constante dieléctrica en función de la temperatura, para calentamiento lento ($0.03^\circ\text{C}/\text{min}$) y enfriamiento lento ($0.05^\circ\text{C}/\text{min}$), respectivamente. Se puede observar una histéresis térmica $\Delta T = 1.6 \pm 0.1^\circ\text{C}$. El alto valor de pico alcanzado, $(\epsilon)_{\text{max}} \sim 11.5 \times 10^3$ es indicativo de la calidad de la muestra y de la precisión de las medidas. El valor obtenido para ΔT es similar al observado por Kay y Vonsden² al medir la variación de las dimensiones de la celda unidad, que fue aproximadamente 2°C , utilizando un control de temperatura de menor precisión.

DISCUSION

La histéresis térmica se relaciona con la energía de activación (magnitud de la barrera de potencial entre los dos estados reversibles) por medio de la siguiente expresión³:

$$U_0 = 8\pi^2 [P_s^2(T_0)/\epsilon(T_0)] [T_1/\Delta T] \quad (1)$$

donde U_0 = energía de activación; $P_s(T_0)$ = polarización espontánea a T_0 ; $\epsilon(T_0)$ = constante dieléctrica a T_0 ; T_0 = temperatura de transición bajo enfriamiento; T_1 = temperatura de transición bajo calentamiento; $\Delta T = T_1 - T_0$, histéresis térmica. En nuestro caso, $P_s^2(T_0) = 14.6 \times 10^8$ (u. e. s./ cm^2)¹, según medidas de ciclos de histéresis (P-E); $\epsilon(T_0) = 11.8 \times 10^3$, según medidas con el

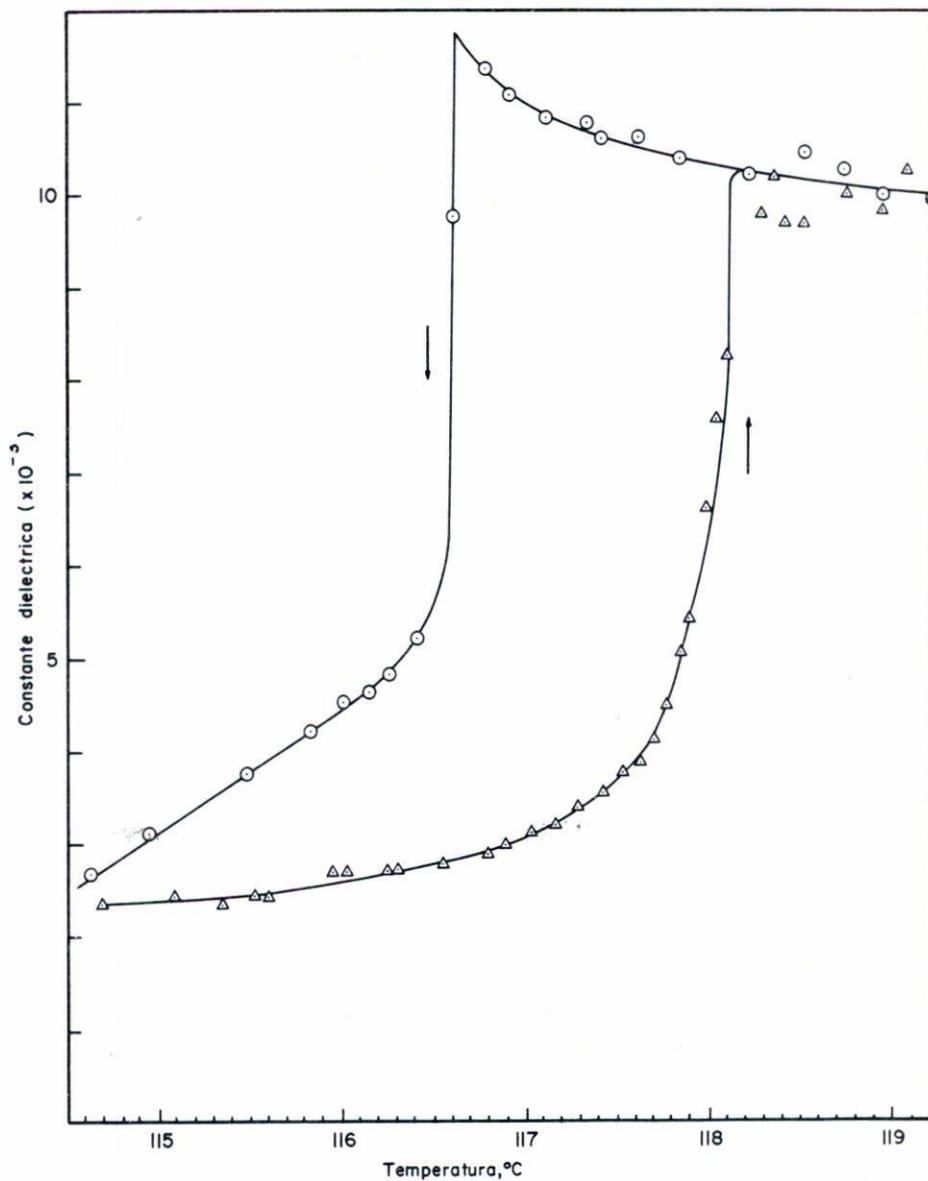


Fig. 1. Constante dieléctrica en función de la temperatura, en la vecindad de la transición, para titanato de bario monocristal. Las flechas indican datos para temperatura ascendente y descendente, respectivamente.

punte de capacidad; $T_0 = 116.6^\circ\text{C}$ y $\Delta T = 1.6^\circ\text{C}$. El resultado es

$$U_0 = 7.1 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3 = 6.45 \text{ kcal/mol} \quad (2)$$

donde se ha utilizado $U_0 \text{ (kcal/mol)} = 0.24 (M/\rho) U_0 \text{ (erg/cm}^3)$ donde M (masa-mol.gramo) = 233 y ρ (densidad) = 6.15, para pasar de unidades c. g. s. a unidades prácticas térmicas.

Por otra parte, es posible obtener, a "grosso modo," un estimado de U_0 , considerando el carácter predominantemente iónico del enlace O-Ti-O. Para obtener el estimado podemos usar la expresión

$$U_0 \sim \frac{1}{2} \left[\frac{q^2}{4\pi l} - \frac{q^2}{4\pi(l + \delta l)} \right] \quad (3)$$

donde q es la carga efectiva, considerada puntual, de los iones de oxígeno ($-2e$) y titanio ($+4e$); $l = 1.86 \text{ \AA}$ y $l + \delta l = 2.17 \text{ \AA}$ indican las dos posiciones posibles para el titanio en el enlace O-Ti-O en la fase tetragonal, según datos de difracción de neutrones⁴; el factor (1/2) procede de considerar el potencial electrostático (exclusivamente) debido a los dos vecinos más próximos. Utilizando los valores numéricos mencionados se obtiene

$$U_0 \sim 9.2 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3 = 8.4 \text{ kcal/mol} \quad (4)$$

que es similar al obtenido a partir de la histéresis térmica. Debe notarse que las suposiciones implícitas en el uso de la expresión (3), tales como cargas puntuales, potencial exclusivamente electrostático, estados de ionización O^{2-} y Ti^{4+} , interacción sólo entre vecinos más próximos, etc., no permiten un cálculo cuantitativamente realista, sino más bien, un estimado del orden de magnitud.

También se puede ensayar un estimado de ΔU a partir de la frecuencia de relajación. Aunque la teoría dipolar no es estrictamente aplicable a BaTiO_3 , sirve para describir adecuadamente el comportamiento de alguna de sus propiedades físicas. La sencilla expresión⁵

$$U_0 \sim kT \ln [(A-1) \Gamma \tau_r] \quad (5)$$

permite obtener U_0 a partir de τ_r ; $k = \text{const. de Boltzmann}$; $T = T_0$; $A = T_c/T$

donde $T_c \sim 126^\circ\text{C}$, temperatura a la que desaparecen los ciclos de histéresis. $\Gamma = \text{const.}$ (valor típico kT/h); $\tau_r =$ tiempo de relajación (aproximadamente $\omega_r = \tau_r^{-1} = 3 \times 10^{10}$ c/s para TiO_3Ba). Con éstos valores

$$U_0 \sim 10.2 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3 = 9.3 \text{ kcal/mol} \quad (6)$$

que está en buen acuerdo cualitativo con los resultados anteriores.

AGRADECIMIENTO

Deseamos expresar nuestro agradecimiento a M. Ribot por su asistencia en la obtención de los datos experimentales.

REFERENCIAS

1. F. Jona and G. Shirane "Ferroelectric Crystals," Pergamon Press, inc., New York (1962).
2. H.F. Kay and P. Vonsdeu, *Phil. Mag.* 40 (1949) 1019.
3. L.C. Niño and J.A. Gonzalo, *Sol. State Comm.* 6 (1968) 427.
4. B.C. Frazer, H. Danner and R. Pepinsky, *Phys. Rev.* 100 (1955) 745.
5. N.R. Ortiz, "Frequency Dependence of the Dielectric Constant in Lithium Three Hydrogen Selenate," (M.S. Thesis) Universidad de Puerto Rico (1966).
6. J.C. Burfoot, "Ferroelectrics" Van Nostrand, London (1967).

ABSTRACT

We have made precise measurements of the dielectric constant as a function of temperature in the interval $114\text{--}120^\circ\text{C}$, for decreasing as well as for increasing temperatures, at low frequency. A value $\Delta T = 1.6^\circ\text{C}$ was obtained for the thermal "hysteresis" between the two transitions, defined as the interval between the transition temperatures for both series of measurements. Using the relation $U_0 = 8\pi^2 P_s^2 T_1 / (\epsilon \Delta T)$, one can get an estimate of the activation energy for the displacement of ions, as a function of the thermal hysteresis. The estimate $U_0 \simeq 6.8 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$ gives a reasonable value if it is compared with plausible estimates obtained by different methods.