



**DEPARTAMENTO DE FISICA APLICADA III  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

---

**RELAJACION DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTRICA  
EN CONDUCTORES IONICOS CRISTALINOS**

---

**MEMORIA**

**que presenta**

**CARLOS LEON YEBRA**

**para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas**

**Director**

**Jacobo Santamaría Sánchez-Barriga**

**Madrid, Junio 1997**

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría expresar mi agradecimiento al profesor Jacobo Santamaría, director de este trabajo, por su confianza en mí a lo largo de estos años. Estoy realmente orgulloso de haber podido trabajar a su lado y de haberle tenido como maestro.

Quiero también expresar especial agradecimiento hacia el profesor Francisco Sánchez Quesada, pues él es en gran medida responsable de que en mí surgiera la idea de realizar este trabajo, de que quisiera realizarlo en el grupo que él dirige, así como de que me permitiera hacerlo. El fue quién sembró la semilla de este trabajo, al comenzar el camino que yo he podido seguir. Enseñó primero al que ha sido director de este trabajo, y después me enseñó a mí. Tengo dobles motivos para considerarle mi maestro.

Agradecerle al profesor Germán González-Díaz sus siempre enriquecedoras discusiones sobre temas científicos....o no tan científicos. Y por supuesto por las estupendas cenas que organiza todos los veranos en su jardín (aunque ésto quizá se lo debiera agradecer más a su mujer).

A la entonces becaria y hoy ya profesora María Luisa Lucía, por su amistad y especial colaboración durante estos años. Siempre estuvo dispuesta a invertir su tiempo en facilitarme las cosas.

Al profesor Ignacio Mártel, por estar siempre dispuesto a ayudarme y su capacidad para hacer sencilla cualquier explicación.

Me gustaría agradecer en general a todo el Departamento de Física Aplicada III el haberme acogido entre ellos, así como todas las enseñanzas recibidas durante la realización de este trabajo.

Quiero manifestar mi agradecimiento al profesor Jesús Sanz por brindarme la oportunidad de colaborar con su grupo de investigación. Gracias también a Miguel Ángel París por su generosa ayuda en todo momento. Tanto a Jesús como a Miguel Ángel les agradezco sus fructíferas discusiones científicas conmigo y su inestimable participación en este trabajo.

Gracias también a Alejandro Várez, por su amistad, por ayudarme cómo lo ha hecho durante todos estos años y por todo el tiempo que a veces le he robado. Lo cierto es que se llega a sufrir un poco trabajando con él, pero sin duda al final merece la pena.

A los profesores Miguel Alario y Emilio Morán. A Fla, Ulises y en general a todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica que me han prestado su colaboración y ayuda a lo largo de estos años.

A la Dra. Leticia María Torres, responsable del grupo de investigación de la Universidad Autónoma de Nuevo León con el que mantenemos estrecha colaboración. Agradecerle especialmente la estancia que pude realizar junto a su grupo en Monterrey, (México). Ella y en realidad todos los miembros de su grupo consiguieron que dicha estancia no pudiera ser más agradable. Sobre todo Azael y Jorge, que me invitaban continuamente a tomar Bohemias y Tecates. Y gracias a Jorge por, además de beber cervezas conmigo, haber realizado una importante labor para ayudarme en mi trabajo.

Al profesor Petr Melnikov, con el que tuve la suerte de poder trabajar durante su estancia en España. Gracias por sus enseñanzas, por su ayuda y también por su amistad.

Al profesor Marco Antonio López de la Torre, por sus ánimos, sus sugerencias, y su disposición a ayudarme en todo momento.

A Silvia García, José Luis Hernández y Jaime Martín, mis primeros compañeros en el laboratorio, por su amistad, apoyo, por muchos buenos ratos, y sobre todo por mostrarme el camino. He tenido mucha suerte de llevarles delante.

A Nieves, Leles, María, Félix, Miguel Ángel, Diego y Zouhair, que me acompañan todavía hoy en el trabajo diario. Agradecerles también a ellos los buenos ratos y el estar siempre dispuestos a ayudarme.

A Esther, Guillermo y Luis Ripoll, por su apoyo administrativo y logístico. Y a Pablo y Fernando, siempre detrás de que todo funcione correctamente en el laboratorio.

A mis compañeros de Telefónica, en especial a Eugenio. Son muchas horas a su lado durante todos estos años como para que no tengan algo que ver con este trabajo.

A mi amiga Nieves. No sé muy bien por qué. No me ayudo mucho en este trabajo. De todos modos se lo agradezco porque sé que le gustará.

A mi amigo Pedro. Y también a Cristina. Con ella he comido menos, pero sin duda mis charlas de sobremesa con ellos me han ayudado mucho durante estos años.

A mis abuelos. A mi madre. A mi hermana y a mi hermano. A Eduardo.

Y mi muy especial agradecimiento a M<sup>a</sup> Ángeles. Por su infinita paciencia. Por su tolerancia para conmigo. Por sus constantes ánimos. Siempre estuvo a mi lado, cuando las cosas fueron bien, y cuando no fueron tan bien. Ella ha sido sin duda mi apoyo fundamental durante estos años.

Y por último, gracias al director de este trabajo. Ya sé que se lo agradecí al principio, ¿y qué? Quiero volvérselo a agradecer. Agradecerle su seguimiento constante, sus enseñanzas, y su especial dedicación, fruto de todo lo cual ha surgido este trabajo. Gracias Jacobo.

Gracias a todos.



**A mi madre,  
y a la memoria de mi padre.**

**A María de los Ángeles.**

## ÍNDICE

<b>Presentación</b>	<b>i</b>
<b>Prólogo. Sobre la universalidad propia de los procesos de relajación</b>	<b>v</b>
El tiempo característico de una relajación	vi
¿Y si el tiempo de relajación no es una constante? Las distribuciones de tiempos de relajación	viii
Influencia de los efectos cooperativos en la relajación de un sistema	xiii
<b>Relajación de la conductividad en conductores iónicos</b>	<b>1</b>
Los sólidos conductores iónicos	1
Procesos de relajación en los conductores iónicos. Fenomenología	2
Modelos de relajación en sólidos conductores iónicos	7
Modelos circuitales	10
Objetivo y presentación del trabajo	17
<b>Métodos de análisis de la relajación de la conductividad eléctrica</b>	<b>23</b>
La conductividad eléctrica en los sólidos conductores iónicos	23
Formalismos de conductividad y formalismo de permitividad. Análisis en el dominio de la frecuencia	27
Formalismo del módulo eléctrico. Análisis en el dominio del tiempo.	28
La función de Havriliak-Negami. Cómo obtener una expresión analítica para la distribución de tiempos de relajación	30

<b>Análisis de la conductividad iónica en los sistemas <math>\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3</math>, <math>\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2</math> y <math>\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3</math> (YSZ)</b>	<b>39</b>
$\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$	40
Descripción experimental	40
Resultados experimentales y discusión	41
Análisis de la conductividad en el dominio de la frecuencia	41
Análisis en el dominio del tiempo	42
Los exponentes $n$ y $\beta$ . Relación entre la función de Havriliak-Negami y la función de Kohlrausch-Williams-Watts	46
Conductividad dc y energías de activación	48
$\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$	50
Descripción experimental	50
Resultados experimentales y discusión	52
YSZ	56
Descripción experimental	56
Resultados experimentales y discusión	57
Análisis de la respuesta temporal	57
Análisis en el dominio de la frecuencia	60
Conductividad dc y energías de activación	62
Relación entre los procesos de conducción ac y conducción dc	65
El límite $n \rightarrow 1$ a bajas temperaturas	68
La función de Havriliak-Negami y la fuerte dispersión a baja frecuencia	70



<b>Relajación de la conductividad eléctrica en el sistema</b>	
<b><math>\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3</math> (<math>0 \leq x \leq 1</math>)</b>	<b>75</b>
Introducción	75
Resultados experimentales y discusión	76
Estructura y composición	76
Relajación de la conductividad	79
Conductividad dc y energías de activación. Dependencia con el contenido de litio	81
Hipótesis de doble ocupación	83
Análisis del exponente n	85
<b>Relación entre la relajación de la conductividad eléctrica y la relajación spin-red en conductores iónicos</b>	<b>93</b>
Introducción	93
Descripción experimental	96
Relajación de la conductividad eléctrica. Dependencia no-Arrhenius de la conductividad dc	96
Relajación spin-red. Comparación con la relajación de la conductividad eléctrica	99
Relajación no exponencial y conductividad dc no-Arrhenius. Dos características frecuentes de los vidrios, presentes en un sólido cristalino	103
<b>Conclusiones</b>	<b>107</b>
<b>Epílogo. Normalización universal para la relajación de la conductividad</b>	<b>E.1</b>
<b>Publicaciones y participación en congresos</b>	

# Presentación

Me gustaría, antes de nada, poner de manifiesto que durante los años de trabajo que han conducido hasta la escritura de esta memoria, se han realizado muchas cosas que finalmente no tendrán hueco en este documento. Ahora bien, aunque los resultados y discusión que se presentan no son más que un pequeño porcentaje del trabajo total de estos años, el resto del tiempo no fue en absoluto malgastado. Bien al contrario, todo ese trabajo que no se menciona siquiera en la memoria, fue en su totalidad muy importante y necesario para poder llegar a los resultados aquí presentados. No obstante, si quisiera enumerar y describir brevemente el conjunto de la actividad realizada, antes de comenzar la memoria propiamente dicha.

El trabajo comenzó en el año 1991, con el diseño, preparación y montaje del equipo experimental necesario para la caracterización eléctrica de materiales mediante la técnica de espectroscopia de admitancias. Lo primero fue el diseño y fabricación de un zócalo adecuado para la colocación de los materiales y que permitiera medir en un amplio margen de temperaturas. Dicho zócalo ha permitido medir, controlando la temperatura, entre 140 K y 650 K. Los analizadores de impedancia utilizados, modelos HP4284A y HP4192A, permiten su control automático a través del interfaz IEEE 488 (HPIB), por lo que el siguiente paso fue el diseño y realización del software necesario para el control de la instrumentación, y la automatización de la adquisición de datos.

Los primeros materiales que se caracterizaron fueron unos diodos de silicio y un conocido conductor iónico como Na-*b*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;; ellos permitieron familiarizarse en el uso de la técnica y comenzar a trabajar en la interpretación de los resultados.

## *Presentación*

Se realizó un programa informático para la obtención de la parte real de la admitancia a partir de la parte imaginaria, y viceversa, diseñando un algoritmo que permitiera la obtención numérica de las transformaciones de Kramers-Kronig. La finalidad de este programa era, por un lado, comprobar la fiabilidad de los datos experimentales, pues éstos deben satisfacer las transformaciones de Kramers-Kronig, mientras que además, por otro lado, el uso de estas transformaciones permite separar la conducción dc de la respuesta dieléctrica propiamente dicha, lo cual es de especial utilidad, por ejemplo, en el caso de la caracterización de uniones pn.

Asimismo se dedicó mucho tiempo para conseguir familiarizarse en el uso de programas informáticos ya existentes (LEVM, Boukamp) para el ajuste de los resultados experimentales en términos de una descripción circuital. Y en el uso e interpretación de las diferentes representaciones para los datos de admitancia. Por ejemplo, la parte real e imaginaria de la capacidad en función de la frecuencia, la parte real e imaginaria de la admitancia en función de la frecuencia, el diagrama de admitancia, el diagrama de impedancia, el diagrama de Cole-Cole, etc... Todo ello permite obtener información sobre los tipos de mecanismos que influyen en la respuesta en frecuencia del sistema, la identificación de posibles efectos de bloqueo de los portadores de carga en las fronteras de grano o electrodos, etc.

Y mientras tanto se seguían caracterizando distintos materiales:

- algunos dispositivos de unión pn (diodos en InP y Si, células solares, heterouniones CdTe/CdS). La espectroscopia de admitancias permite la caracterización CV y CF de las uniones, así como identificar y caracterizar la presencia de posibles niveles dentro del gap debidos a trampas o a estados interfaciales en el caso de heterouniones.

- distintos superconductores de alta temperatura crítica como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  y  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , que al ser litiados por inserción química presentan conductividad iónica debida a la movilidad del litio.

- y compuestos del tipo  $\text{MeLn}(\text{CrO}_4)_2$ , donde Me representa a un metal alcalino (Li, Na, K o Rb) y Ln una tierra rara (La, Eu o Lu), y que presentan conductividad iónica debido a la movilidad de los iones alcalinos.

Para el análisis detallado de los efectos de bloqueo se realizaron unas medidas sobre unas muestras de YSZ policristalino, otras muestras de monocristal, e incluso otras crecidas en película delgada. El análisis de estos resultados permitió después, como se muestra en la memoria, llegar mucho más lejos.

Fruto de la colaboración con el Dpto. de Química Inorgánica de la U.C.M. nacen colaboraciones con otros grupos, como el grupo de Resonancia Magnética Nuclear del Instituto de Materiales del C.S.I.C., y como la División de Estudios Superiores de la Facultad de C.C. Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en Monterrey (México).

La colaboración con el grupo de Monterrey permite la realización de una estancia en su centro de investigación durante la que se preparó e instaló un montaje experimental análogo al montado aquí para realizar las medidas. Desde el zócalo hasta el software para el control de la instrumentación y la automatización de la adquisición de datos. Sólo que esta vez con un analizador de impedancias HP4285A que permite llegar hasta 30 MHz, frecuencias a las que no es sencillo medir la admitancia de una muestra sin que surjan problemas.

En los últimos dos años, aproximadamente, se han realizado medidas sobre varios sistemas, fundamentalmente conductores iónicos, como el  $\text{Na}_{x-\delta}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ , la continuación de la caracterización de la serie de cromatos dobles de tierra rara y alcalino mencionada anteriormente, y, sobre todo, del sistema  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$  (con  $x$  entre 0 y 1).

Para el análisis de la relajación de la conductividad, y fundamentalmente para su aplicación al caso de conductores iónicos, se han desarrollado programas informáticos de tratamiento de datos que permiten obtener las magnitudes y parámetros necesarios para describir el proceso de relajación tanto en el dominio de la frecuencia como en el dominio del tiempo.

El trabajo realizado sobre el conductor iónico  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$  ha permitido además estudiar el efecto de la correlación entre los iones de litio sobre la conductividad eléctrica,

## *Presentación*

dependiendo del contenido en litio de las muestras, así como la comparación de los resultados experimentales obtenidos por RMN y conductividad eléctrica.

Consecuencia de todas estas distintas tareas realizadas desde el comienzo del trabajo relacionado con esta tesis doctoral son las publicaciones que se enumeran al final de la memoria. Estas publicaciones han despertado el interés de ilustres científicos como el profesor A. K. Jonscher (Royal Holloway, Londres) y el profesor K. L. Ngai (Naval Research Laboratory, Washington), fruto de lo cual se han derivado colaboraciones.

Como se menciona al principio, el trabajo que se presenta en esta memoria no es más que una pequeña parte de todo el trabajo realizado durante estos últimos años y que se ha descrito brevemente en los párrafos anteriores. Pero sí que es la parte de mayor relevancia y por tanto la que se ha elegido para presentar y ser defendida como tesis doctoral.

# Prólogo

*For quite a while I have set for myself  
the rule if a theoretician says “universal”  
it just means pure nonsense.*

- WOLFGANG PAULI

## ***Sobre la universalidad propia de los procesos de relajación.***

Hace más de cien años que Friedrich Kohlrausch reconocía dos tipos de comportamientos que parecían repetirse a menudo en la respuesta dinámica de sistemas físicos bien diferentes, incluso ante perturbaciones externas también de distinta naturaleza. Parecía existir cierta “universalidad” en dichos comportamientos y quizá fuera él el primer investigador en percatarse de ello <sup>1</sup>. El encontró, por ejemplo, en 1863, que la relajación mecánica de una fibra de vidrio podía caracterizarse por una función de relajación de la forma  $\Phi(t) = \exp(-(t/\tau)^\beta)$ , donde  $0 < \beta < 1$  y  $\tau$  representa un tiempo de relajación característico <sup>2</sup>. La misma función que utilizó su padre, Rudolph Kohlrausch, nueve años antes para describir la relajación de la carga en una botella de Leyden. Esta función con forma de exponencial estirada es hoy conocida como función de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), y es observada experimentalmente con tanta frecuencia que, a veces, y sólo medio en broma, la función exponencial ideal ( $\beta=1$ ), recibe el nombre de “exponencial no estirada”. Sin embargo, como ya indicaba Friedrich Kohlrausch, otros sistemas son mejor caracterizados por una simple función potencial,  $\Phi(t) \propto (t/\tau)^{-\alpha}$ , con  $0 < \alpha < 2$ , y a la que se conoce como ley de Curie-von Schweidler (CvS). Esta segunda ley

no es tan frecuente como la primera, pero ambas descripciones matemáticas se utilizan a menudo como aproximación al comportamiento real en muchos modelos <sup>3</sup>.

Pero si ésto ocurre en el dominio del tiempo, por supuesto que la “universalidad” también aparece cuando se analiza la respuesta de distintos sistemas en el dominio de la frecuencia. Para describir esta respuesta se utiliza la función susceptibilidad,  $\chi(\omega)$ , que no es mas que la transformada de Fourier de la derivada temporal de la función de relajación, es decir,  $\mathbf{c}(\omega) = \mathbf{F}[-\dot{\Phi}(t)]$ . Puede rápidamente observarse como tanto la función KWW como la CvS tienen una derivada temporal que, para tiempos cortos, puede aproximarse como potencial ( $\dot{\Phi}(t) \propto t^{b-1}$ ), dando lugar a un comportamiento también potencial en frecuencia de la forma  $\chi(\omega) \propto (j\omega)^{-\beta}$ . Este comportamiento en frecuencia ha sido recientemente bautizado por A. K. Jonscher como “respuesta dinámica universal” <sup>4</sup>. El hecho es que esta ley se encuentra experimentalmente en multitud de fenómenos de distinta naturaleza. Su rango de validez se extiende a varias décadas en frecuencia por debajo del infrarrojo; a materiales amorfos, policristalinos, monocristales o vidrios; a materiales inorgánicos, orgánicos, incluso a sistemas biológicos. Y se observa en experimentos tan dispares como la espectroscopia de admitancias, la resonancia magnética nuclear, la dispersión inelástica de neutrones, etc., etc...<sup>5</sup>.

Pero, ¿cómo es posible que sistemas tan distintos respondan de un modo similar ante perturbaciones tan diferentes? ¿Qué mecanismos influyen en la respuesta dinámica de dichos sistemas? ¿Cuál es el origen de la “universalidad” encontrada, tanto en la respuesta temporal como en la respuesta en frecuencia?

### ***El tiempo característico de una relajación.***

En principio, un sistema físico ideal que pueda describirse mediante una ecuación diferencial lineal de primer orden del tipo

$$dy/dt = -y/\tau$$

debe necesariamente comportarse de acuerdo a una ley de Debye, es decir, la desaparición de una perturbación externa debe conducir a un proceso de relajación

exponencial con un tiempo de relajación característico  $\tau$ . En el dominio de la frecuencia, la susceptibilidad resulta ser  $c(\omega) = (1 + j\omega\tau)^{-1}$ . En estos sistemas existe una fuerza interna que restaura el equilibrio ( $y=0$ ), y la tasa o ritmo de cambio es proporcional a la desviación respecto a la posición de equilibrio. Pero como ya se comentaba al inicio, esta respuesta de Debye es extremadamente inusual, bien porque la descripción del sistema requiera de una ecuación diferencial de mayor orden, bien por no ser estrictamente lineal, o bien por intervenir en el proceso efectos cooperativos o propios de una colectividad, que requieren de una descripción más compleja. En el dominio del tiempo se observan funciones de relajación no exponencial (KWW o CvS) mientras que en el dominio de la frecuencia, las respuestas suelen describirse por funciones empíricas como la función de Havriliak-Negami,  $c(\omega) = (1 + (j\omega\tau)^a)^{-g}$ , o la función de Cole-Davidson,  $c(\omega) = (1 + j\omega\tau)^{-b}$ , que dan cuenta de las dependencias potenciales en frecuencia de la susceptibilidad <sup>4</sup>.

Pensemos un poco más en la ecuación diferencial anterior y en el significado físico del tiempo de relajación  $\tau$ . Supongamos que dicha ecuación describe el proceso de desintegración de una muestra de material radiactivo, donde la variable  $y$  representa la cantidad de material radiactivo aún existente. La solución a la ecuación diferencial nos proporciona  $y = y_0 e^{-t/\tau}$ , donde  $y_0$  es la cantidad de muestra presente en el instante  $t=0$ . Por tanto el tiempo  $\tau$  es aquel en que la cantidad de muestra ha descendido a una fracción  $1/e$  de la cantidad inicial. Pero esto no nos aclara mucho sobre el significado físico de la constante de tiempo  $\tau$ . Veámoslo de otro modo: en realidad podemos decir que la probabilidad de desintegración de un átomo particular en el instante  $t$  viene dada por la distribución de probabilidad  $P(t) = 1 - e^{-t/\tau}$ . La densidad de probabilidad para el proceso será  $dP/dt = \tau^{-1} e^{-t/\tau}$ . La función que proporciona la probabilidad de desintegración en un instante dado  $t$  para los elementos que han sobrevivido hasta dicho instante se conoce como tasa de fallo o tasa de relajación y se expresa como

$$I(t) = \frac{dP/dt}{1 - P(t)} = \frac{1}{\tau}$$



Es decir, que la tasa de fallo resulta ser constante y el tiempo de relajación  $\tau$  es el inverso precisamente de dicha tasa. Lo más importante es analizar las implicaciones de que  $\tau$ , y por tanto la tasa de relajación del sistema, sean independientes del tiempo transcurrido. El sistema no tiene en absoluto memoria sobre lo que sucedió en instantes anteriores. El pasado no afecta en modo alguno a la dinámica del proceso. Si uno calcula la probabilidad de que un átomo determinado llegue a seguir existiendo transcurridos  $T$  segundos desde el instante inicial obtiene un valor  $p$ ; bien, pues si transcurrido un tiempo cualquiera  $t_0$  desde el instante inicial, uno calcula la probabilidad de que los átomos supervivientes en dicho instante  $t_0$  lo sigan siendo  $T$  segundos después, esta probabilidad vuelve a valer  $p$ . En términos de duración de vida se puede expresar como que la esperanza de vida no depende del tiempo ya vivido. Ilustrémoslo con otro ejemplo: supongamos que la probabilidad de tener un accidente en coche durante un trayecto dado suficientemente largo se puede caracterizar por una distribución exponencial tal que al salir existe un 50% de probabilidad de tener un accidente antes de los 100 primeros kilómetros. Recorridos 80 km, por ejemplo, sin tener el accidente, existirá igualmente un 50% de probabilidad de tener el accidente en los 100 km siguientes. Y exactamente lo mismo si hemos llegado a recorrer 10.000 km. La probabilidad de sufrir el accidente no dependería de la distancia recorrida desde el inicio del trayecto. Evidentemente, no es un buen ejemplo; pero ¿y si el coche fuera el único vehículo circulando por la carretera y además estuviera guiado por un piloto automático que no necesitara descansar?

***¿Y si el tiempo de relajación no es una constante? Las distribuciones de tiempos de relajación.***

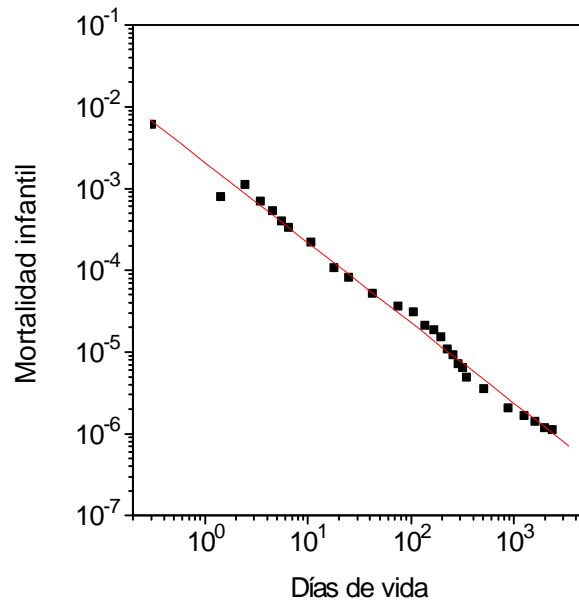
Pensemos ahora en algunos ejemplos cotidianos en los que el tiempo de relajación  $\tau$  no es constante. Ejemplos de sistemas que no podrían caracterizarse mediante una respuesta de tipo Debye. Supongamos que queremos caracterizar la evolución temporal de una población humana, por ejemplo, los nacidos en un país determinado en el año 1997. Durante los primeros años de sus vidas y en concreto durante los primeros días y meses se producirá un número de fallecimientos muy alto,

derivados de los problemas relativos al parto y a factores genéticos, accidentes infantiles, etc. El hecho es que al principio de sus vidas la tasa de fallo o mortalidad será alta e irá disminuyendo al pasar el tiempo. Así hasta llegar a la adolescencia donde podría decirse que la tasa de mortalidad se mantiene prácticamente constante. Después enseguida se observará que la tasa de mortalidad comienza a crecer con la edad, debido al progresivo envejecimiento de la población. ¿Qué implica todo esto sobre el tiempo característico  $\tau$ , el inverso de la tasa de mortalidad, si expresamos la evolución de la población mediante la ecuación  $dy/dt = -y/\tau$ ? Pues sencillamente que  $\tau$  no es constante sino que es una función de  $t$ : en los primeros años de vida aumenta progresivamente, durante la adolescencia se mantiene aproximadamente constante y luego comienza a disminuir con la edad.

Este comportamiento se traduce en que al nacer, exista, pongamos por caso, un 50% de probabilidad de morir antes de cumplir los 50 años; cuando se tienen cinco años de vida exista un 50% de probabilidad de morir antes de los 60, con lo que la esperanza de vida a esa edad sea de 55 años, cinco años mayor que al nacer; a los 20 años la esperanza de vida sea también de 55 años; a los 50 años de edad ya sea sólo de 30 años; y la mitad de los que lleguen a vivir 80 años no sobrepase los 85.

La probabilidad para una persona de 50 años de vivir un año más es aproximadamente del 99%, mientras que la probabilidad de sobrevivir un año más para una persona de 80 años es sólo del 90%. Vemos pues como si expresamos la evolución del sistema mediante una exponencial, el tiempo de relajación no será constante sino que dependerá del tiempo:  $y = y_0 e^{-t/\tau(t)}$ .

Otros sistemas que siguen una evolución temporal similar a la de una población humana son los productos fabricados en serie, como los coches o los componentes electrónicos. Al salir de fábrica la tasa de fallo es alta y según pasa el tiempo la tasa de fallo va disminuyendo para las unidades supervivientes. A partir de un cierto momento el desgaste empieza a hacer aumentar la tasa de fallo progresivamente según crece la edad del producto.

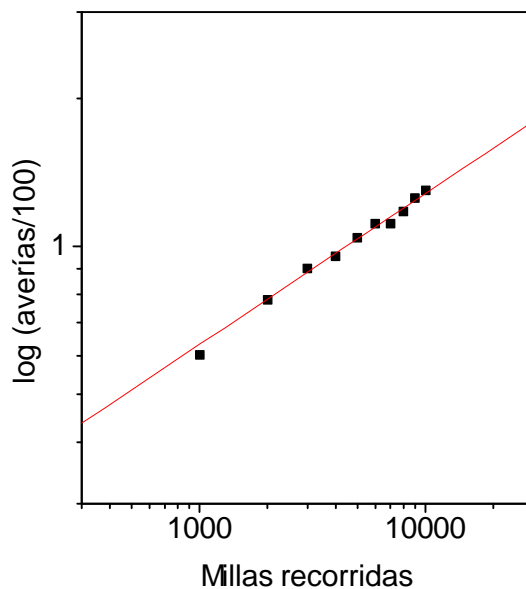


**Figura 0.1** Representación del número de fallecimientos producidos en la población española dentro del año 1975, en función de la edad de los fallecidos. Puede observarse como la tasa de mortalidad disminuye con la edad durante los primeros años de vida, y los datos se pueden ajustar de acuerdo a una distribución de Weibull con  $\beta=0.03$ . (Datos obtenidos del I.N.E.)

Por último, un ejemplo donde el tiempo de relajación del sistema aumenta con el tiempo: supongamos un oficinista al que le llegan papeles a la mesa a un ritmo de uno cada hora. El hombre realiza algunas gestiones antes de poder completar su trabajo respecto a cada uno de los papeles, y una vez terminadas esas gestiones entrega los papeles a otro compañero. Supongamos también que el tiempo esperado para completar el trabajo relativo a cada papel es de una hora. Intuitivamente uno podría pensar que dos horas después de que un papel llegara a la mesa y éste siga estando allí, el tiempo esperado para completar el trabajo asociado a ese papel fuera ya de menos de una hora. Después de todo era de una hora nada más llegar a la mesa. Sin embargo, la experiencia nos dice que si ese papel ya lleva allí dos horas es que debe de existir algún problema con él. De hecho, el tiempo esperado para completar el trabajo será mayor de una hora. Si llegara a estar un día probablemente esté varios días más. Y si llega a la semana...ese papel seguramente saldrá de la mesa en la próxima limpieza anual, en la que será tirado a la basura. En este sistema, el tiempo  $\tau$  que caracterizaría la relajación temporal

aumentaría con el tiempo hasta el límite de un año, período entre las sucesivas limpiezas generales.

¿Y qué tiene todo esto que ver con la “universalidad” que se mencionaba al principio? Bien, supongamos que el sistema se caracteriza por un tiempo de relajación que depende del tiempo de la forma  $\tau \propto t^{1-\beta}$ . Habría que resolver la ecuación diferencial  $dy/dt = -ay/(t^{1-\beta})$ , cuya solución es precisamente la función KWW. ¿Y si fuera  $\tau \propto t$ ? Pues la ecuación diferencial resultante sería  $dy/dt = -a(y/t)$ , cuya solución es la función CvS (en realidad esta ecuación, y por tanto la solución de CvS, presentan un problema de divergencia para  $t=0$ , problema que se resuelve haciendo  $\tau=a+bt$ , y que no resta generalidad al asunto tratado). Vemos pues como se puede interpretar la respuesta no-Debye encontrada experimentalmente en términos de un tiempo de relajación que aumenta con el tiempo, como en el caso de la permanencia de un papel encima de la mesa del oficinista, o en el caso de la evolución temporal de una población cuando ésta es aún de corta edad.



**Figura 0.2** Representación de las averías acumuladas en un conjunto de vehículos Ford durante sus primeras millas recorridas. Se puede observar como los datos se ajustan a una distribución de Weibull, con un  $\beta=0.3$ . La gráfica se ha obtenido a partir de los datos de Simpson, B.H., "Reliability Prediction from Warranty Data", SAE Paper 660060, 1966.

De hecho, estos sistemas pueden ser descritos mediante dichas ecuaciones diferenciales, y a la hora de describir la tasa de fallo experimental encontrada al utilizar unos componentes electrónicos recién salidos de fábrica, o el número de averías en los coches durante sus primeros kilómetros, se encuentra que dicha tasa puede expresarse como  $I(t) = t^{b-1}$ , dando lugar a una distribución de probabilidad con la forma de la función KWW, a la que en teoría de probabilidad se conoce como distribución de Weibull.

En la siguiente tabla se detallan las distribuciones de probabilidad exponencial, gamma y de Weibull, sus funciones densidad, la función tasa de relajación de cada una, así como la transformada de Fourier de la función densidad. Donde aparece \* en la tabla es debido a la no existencia de una expresión analítica para dicha función.

Distribución	$P(t)$	$f(t)=dP/dt$	$I(t)=f(t)/(1-P(t))$	$\mathfrak{S}[f(t)]$
Exponencial	$1 - e^{-t/\tau}$	$t^{-1} e^{-t/\tau}$	$t^{-1}$	$(1 + j\omega\tau)^{-1}$
Weibull	$1 - e^{-(t/\tau)^b}$	$\frac{b}{\tau} (t/\tau)^{b-1} e^{-(t/\tau)^b}$	$\frac{b}{\tau} (t/\tau)^{b-1}$	*
Gamma	*	$\frac{1}{\Gamma(b)\tau} (t/\tau)^{b-1} e^{-t/\tau}$	*	$(1 + j\omega\tau)^{-b}$

Si establecemos la equivalencia entre  $[1-P(t)]$  y la función de relajación de un sistema  $\Phi(t)$ , entonces tendremos que la susceptibilidad  $c(\omega)$  es la transformada de Fourier de la función densidad  $\mathfrak{S}[f(t)]$ . Puede observarse como tanto la distribución de Weibull como la distribución gamma podrían describir un proceso de relajación no exponencial. La primera implicaría una respuesta de tipo KWW, mientras que la segunda daría cuenta de una respuesta de tipo Cole-Davidson. En la base de la distribución

exponencial está la aleatoriedad de los sucesos, la no existencia de memoria en el proceso, mientras que en las otras distribuciones los sucesos no pueden considerarse estrictamente aleatorios.

***Influencia de los efectos cooperativos en la relajación de un sistema.***

Lo cierto es que aún no se ha podido establecer cuál es la causa que da lugar a ese real o aparente “frenado” de la relajación, es decir por qué aumenta el tiempo de relajación  $\tau$  según transcurre el tiempo, pero existe una razón que sin duda es la más argüida como la responsable de este comportamiento en los procesos de relajación. Lo cierto es que sea lo que sea, ya que el tipo de respuesta observada es universal, el origen debe radicar en algo muy general, que no obedezca a características o propiedades concretas del sistema. La fundamentación más frecuente para explicar la no exponencialidad de la relajación es la interacción mutua entre las distintas unidades elementales del sistema, lo que convierte a la relajación en un problema de muchos cuerpos. Los distintos modelos que se han formulado para explicar los procesos de relajación suelen basarse en efectos cooperativos, correlación, etc <sup>5-9</sup>. Recientemente se ha publicado un trabajo en el que se propone que los procesos de relajación pueden describirse entendiendo al sistema como un conjunto de osciladores acoplados por interacciones no lineales <sup>10</sup>. Simulaciones teóricas de este problema llevan a soluciones del tipo de la función KWW.

Existe un problema, conocido como el problema de los filósofos cenando, al que recientemente se ha encontrado respuesta, y cuyo planteamiento y solución pueden asimilarse a los procesos de relajación no exponenciales <sup>11</sup>. Supongamos un grupo de filósofos sentados alrededor de una mesa. Entre cada dos filósofos hay un tenedor y en el centro de la mesa un plato de comida. Todos los filósofos son idénticos y están hambrientos, por lo que desean comer, para relajar el “stress” provocado por el hambre. Cualquier filósofo necesita dos tenedores para poder comer, y sólo puede coger los que tiene a su lado. La solución encontrada garantiza que todos los filósofos comen de vez en cuando. El procedimiento consiste en que cuando un filósofo tiene hambre, intenta

coger uno de los dos tenedores aleatoriamente. Espera a poder cogerlo, y una vez que lo agarra intenta coger el otro. Si está disponible, lo coge, come y deja los dos tenedores sobre la mesa; si no está disponible devuelve el primer tenedor a la mesa. A continuación se repite el mismo proceso. Este procedimiento resuelve el problema y constituye una base para entender los procesos de relajación en sistemas cooperativos. El resultado esencial es que el tiempo de relajación sería constante para el caso de un único filósofo, pero al existir efectos cooperativos entre varios filósofos, el tiempo de relajación con el que se va saciando su hambre se convierte en una función creciente del tiempo.

Y no debiera terminarse este prólogo sin mencionar la criticalidad auto-organizada (“self-organized criticality”) <sup>12</sup>. Puede uno enseguida percatarse de que las dependencias potenciales características de los procesos naturales de relajación, tanto en el dominio del tiempo como de la frecuencia, implican la existencia de una invarianza de escala (“scale-invariant phenomena”). Esta invarianza de escala consiste en la similitud encontrada en observaciones distintas, con independencia de la escala de detalle, o unidad, utilizada. La ausencia de una escala fundamental o característica no sólo aparece en las dependencias temporales sino también en muchas dependencias espaciales, dando lugar a lo que se conoce como estructuras auto-similares (“self-similar structures”). Esta fenomenología se relaciona frecuentemente con sucesos de naturaleza fractal o caótica <sup>13</sup>. El concepto de criticalidad auto-organizada se ha introducido en los últimos años y consiste básicamente en que los sistemas extendidos espacialmente evolucionan espontáneamente hacia estructuras apenas estables de estados críticos; se ha propuesto a éste mecanismo como la razón última de muchos fenómenos fractales y auto-similares. Incluso se ha propuesto que la criticalidad auto-organizada podría conducir a un modelo genérico para explicar una gran variedad de fenómenos que presentan en su evolución dependencias potenciales y por tanto invarianza de escala.

En cualquier caso, más de cien años después de los experimentos de los Kohlrausch, padre e hijo, aún hoy sigue abierto el problema de la relajación no

exponencial. El trabajo realizado durante estos últimos años, cuyos resultados más significativos se presentan en esta memoria, está íntimamente ligado a este problema, razón por la que se le han dedicado estas páginas previas. En absoluto se ha pretendido ser riguroso en las explicaciones y planteamientos. El único afán ha sido introducir al lector, ¿de un modo ameno?, en la física subyacente a los resultados experimentales de este trabajo.



**Referencias**

- <sup>1</sup> Kohlrausch F., Pogg. Ann. Phys., **91**, 56, (1854).
- <sup>2</sup> Kohlrausch F., Pogg. Ann. Phys., **119**, 352, (1863).
- <sup>3</sup> Chamberlin R. V., Europhys. Lett., **33**(7), 545, (1996).
- <sup>4</sup> A. K. Jonscher en "*Dielectric Relaxation in Solids*". (Chelsea Dielectric Press, Londres, 1983).
- <sup>5</sup> K. Funke, Prog. Solid St. Chem., **22**, 111, (1993).
- <sup>6</sup> K. L. Ngai, A. K. Jonscher y C. T. White, Nature **277**, 185 (1979).
- <sup>7</sup> K. L. Ngai, Phys. Rev. B **48**, 13481 (1993) (y sus referencias).
- <sup>8</sup> S. R. Elliott y A. P. Owens, Phil. Mag. B, **60**(6), 777, (1989).
- <sup>9</sup> S. R. Elliott y A. P. Owens, Phys. Rev. B, **44**(1), 47, (1991).
- <sup>10</sup> K. Y. Tsang y K. L. Ngai, Phys. Rev. E, **54**(4), 3067, (1996).
- <sup>11</sup> K. L. Ngai y R. W. Rendell en "Relaxation in Complex Systems and Related Topics", (I. A. Campbell y C. Giovannella, Plenum Press, Nueva York, 1990).
- <sup>12</sup> P. Bak, C. Tang y K. Wiesenfeld, Phys. Rev. Lett., **59**, 381, (1987).
- <sup>13</sup> M. R. Schroeder en "Fractals, Chaos, Power Laws: minutes from an infinite paradise", (W. H. Freeman and Company, Nueva York, 1991).

# Capítulo I

## RELAJACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD EN CONDUCTORES IÓNICOS.

### *Los sólidos conductores iónicos.*

En los últimos años se viene manifestando un gran interés por el estudio de la conductividad eléctrica en los sólidos conductores iónicos. Este interés viene motivado, al menos en parte, por la utilidad de estos materiales en la fabricación de baterías de estado sólido, y por la necesidad de mejorar las propiedades y prestaciones que dichas baterías son capaces de ofrecer hoy en día. Aunque puedan existir otros usos y aplicaciones para estos materiales, es ésta sin duda la que hace de ellos un tema de actualidad. Por un lado se intentan encontrar nuevos materiales conductores iónicos que puedan emplearse como electrolitos en la preparación de baterías y, por otro lado, debido a que los mecanismos que subyacen en el proceso de transporte o difusión de los iones en estos materiales no han sido aún establecidos satisfactoriamente, la investigación también apunta hacia lograr un mejor entendimiento de dichos mecanismos para, a posteriori, poder avanzar en la preparación de materiales con mejores propiedades para su aplicación industrial <sup>1,2</sup>.

Es en esta segunda línea hacia donde han ido dirigidos los trabajos realizados durante esta tesis, y por tanto, la que intenta seguir esta memoria en la que se presentarán los resultados más importantes obtenidos. Pero antes de entrar a mostrar y comentar los resultados de estos trabajos, conviene describir el estado del arte tanto a nivel de los principales resultados experimentales como de los diferentes modelos que se proponen para entender el proceso de conducción iónica en sólidos.

En los conductores iónicos sólidos es habitual entender el proceso de conducción como debido a la difusión por saltos de los portadores de carga. Cuando la mayoría de las posiciones ocupadas, o en disposición de ser ocupadas, por los iones móviles están vacías, se habla de los propios iones como portadores de carga, mientras que si es una minoría de dichas posiciones la que está vacía, el papel de portadores de carga se asigna precisamente a dichas vacantes. En cualquier caso, y ya sea el conductor iónico un material vítreo o cristalino, es característico que presenten lo que se conoce como desorden posicional: en estos materiales, el número de posiciones en las que puede colocarse un ion es mayor que el número de iones móviles y resulta imposible determinar una forma óptima de colocar a los iones en dichas posiciones.

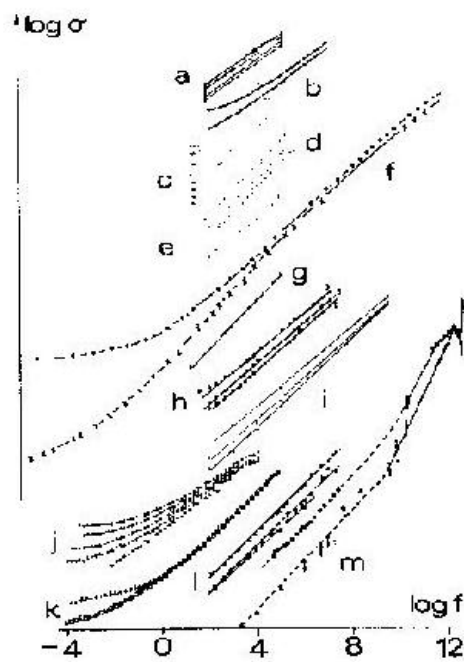
***Procesos de relajación en los conductores iónicos. Fenomenología.***

Cuando se analiza la respuesta en frecuencia de los conductores iónicos ante diversas excitaciones, y se analizan propiedades donde el movimiento de los iones ejerce un papel importante, estos materiales presentan unas características que no pueden explicarse con una concepción del transporte de los portadores de carga mediante simples saltos aleatorios de una posición a otra. Desde hace tiempo se ha propuesto el desorden posicional y la interacción o correlación entre los iones móviles como el origen de las propiedades características observadas en estos materiales<sup>3-8</sup>. El hecho de que se observen comportamientos análogos cuando se analiza la respuesta en frecuencia en la conductividad eléctrica, la resonancia magnética nuclear o la dispersión cuasielástica de neutrones, así como las analogías observadas con independencia de la estructura concreta del material o las posibles diferencias en la interacción entre iones, induce a pensar que el origen de dichos comportamientos debe tener una base muy general.

Los resultados experimentales que apuntan a la existencia de saltos no-aleatorios de los portadores de carga son, por un lado, las dependencias potenciales observadas en las respuestas en frecuencia, por ejemplo de la conductividad eléctrica, y por otro lado, las funciones no exponenciales que describen la relajación temporal de las magnitudes físicas. De acuerdo a una concepción del movimiento iónico en el que únicamente intervinieran saltos de origen aleatorio, la conductividad eléctrica no debería mostrar

dispersión alguna en frecuencia, mientras que las relajaciones en el dominio del tiempo deberían ser perfectamente exponenciales.

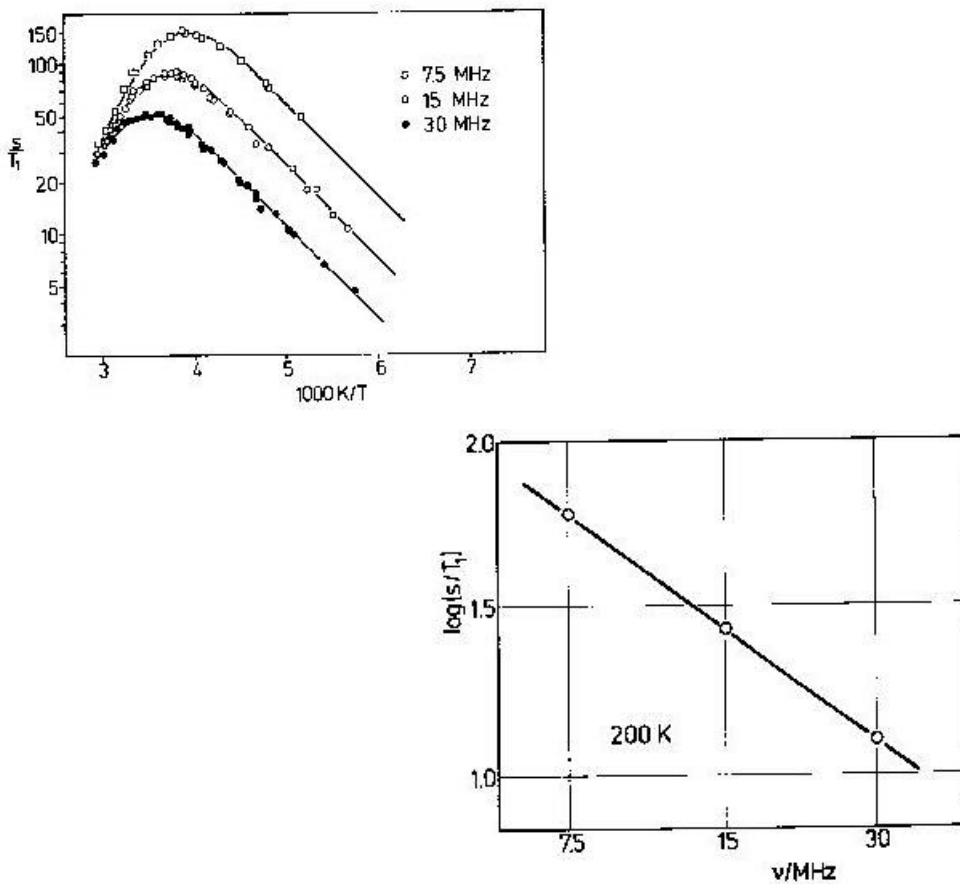
Es frecuente observar como las respuestas en frecuencia de los sólidos conductores iónicos, obtenidas experimentalmente mediante distintas espectroscopias, presentan dependencias potenciales. La más destacable sea quizás la de la conductividad eléctrica, y que resulta a su vez ser la principal característica de lo que se denomina “respuesta dieléctrica universal”. Si se representa gráficamente la conductividad en función de la frecuencia en una escala doble-logarítmica, aparece una región dispersiva caracterizada por una pendiente constante,  $n$ , lo que corresponde a una ley de la forma  $\sigma' \propto \omega^n$ . El exponente  $n$  está siempre restringido al rango  $0 < n < 1$ .



**Figura 1.1** Datos de la parte real de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia para una gran variedad de materiales, presentados en escala doble-logarítmica para apreciar como líneas rectas las dependencias potenciales. Los datos han sido desplazados verticalmente para mayor claridad. La gráfica ha sido tomada del libro “Dielectric Relaxation in Solids”, A. K. Jonscher, Chelsea Dielectric Press, Londres 1983.

Se puede considerar a A. K. Jonscher como el responsable de la denominación “respuesta dieléctrica universal”. En su libro “Dielectric Relaxation in Solids” presenta abundantes ejemplos de estas dependencias potenciales, que, por otro lado, no son exclusivas de los sólidos conductores iónicos, sino que también son frecuentes en la respuesta dieléctrica de polímeros, semiconductores y otros sistemas <sup>9</sup>. La figura 1.1 presenta la dependencia en frecuencia de la parte real de la conductividad eléctrica para distintos materiales, mostrando la generalidad del comportamiento potencial.

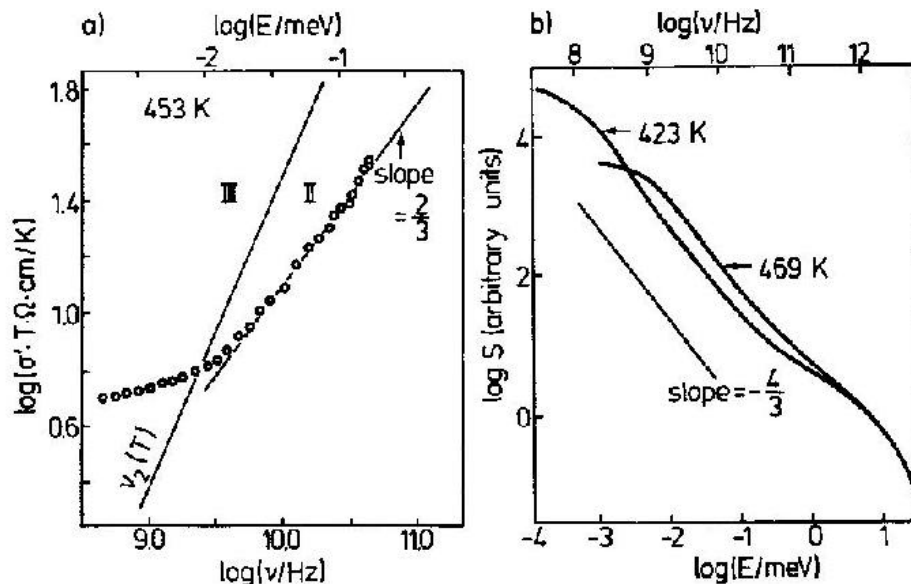
Pero las leyes potenciales no se restringen a la conductividad. Cuando se determinan los tiempos de relajación spin-red ( $T_1$ ) mediante resonancia magnética nuclear en estos materiales conductores iónicos se obtiene frecuentemente que, a baja temperatura, la dependencia en frecuencia sigue la ley:  $1/T_1 \propto \omega^{-(2-n)}$ . Se encuentra



**Figura 1.2.** Dependencia de  $1/T_1$  con la temperatura y con la frecuencia para el sistema  $H_2MoO_3$ . Las gráficas han sido tomadas de K. Funke, “Jump relaxation in solid electrolytes”, Prog. Solid St. Chem **22**, 111, (1993).

además, curiosamente, que el valor del exponente  $n$  es muy parecido al obtenido en la dependencia en frecuencia de la conductividad, lo que sugiere que en realidad pueda ser el mismo <sup>10-18</sup>. Otra espectroscopia como es la dispersión cuasielástica de neutrones también ha permitido observar dependencias potenciales en los espectros característicos de estos materiales <sup>19-21</sup>, dependencias de las que se deducen analogías con las obtenidas por las medidas de conductividad eléctrica o resonancia magnética nuclear.

Se han establecido relaciones entre los resultados de estas tres técnicas experimentales en el caso de que el movimiento se debiera a saltos de naturaleza aleatoria y por tanto no existiera una respuesta dispersiva en frecuencia. Es decir, se conocen relaciones entre las distintas respuestas cuando éstas se corresponden a un modelo de Debye, en el caso de la conductividad, a un modelo Bloembergen-Purcell-Pound (BPP), en el caso de la resonancia magnética nuclear, o al modelo de Chudley-Elliot, para el caso de la dispersión cuasielástica de neutrones. Sin embargo, no está claro si existe o debe existir relación alguna cuando intervienen fenómenos de naturaleza no aleatoria en el proceso de difusión de los iones, aunque resultados experimentales como la aparición de leyes potenciales similares apunten a la existencia de dicha relación <sup>22</sup>.



**Figura 1.3.** (a) Dependencia de la conductividad con la frecuencia en la región de microondas para el  $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{KNO}_3$ . (b) Espectro de dispersión de neutrones obtenido para el mismo compuesto. Las gráficas han sido tomadas de K. Funke, "Jump relaxation in solid electrolytes", Prog. Solid St. Chem **22**, 111, (1993).

Como ya se ha comentado anteriormente, otro comportamiento que se observa experimentalmente es la no exponencialidad de la relajación cuando ésta se describe en el dominio del tiempo. Es habitual que la relajación de la conductividad propia de los sólidos conductores iónicos pueda ser descrita en términos de una función de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW),

$$f(t) = \exp(-(t/\tau)^{\beta}) \quad (1.1)$$

donde el exponente  $\beta$  está comprendido entre cero y uno<sup>23,24</sup>. Esta función, a la que se conoce normalmente como exponencial “deformada” o “estirada”, describe un proceso de relajación cuyo ritmo o tasa de relajación va disminuyendo, haciéndose más lento, conforme aumenta el tiempo. Puede verse ésto fácilmente a partir de la expresión (1.1) sin más que reescribirla como una exponencial de la forma  $f(t) = \exp(-t/\tau)$ ; el tiempo de relajación característico aumentaría con el tiempo ( $\tau \propto t^{1-\beta}$ ). El ejemplo más claro de este tipo de decaimiento quizá sea el encontrado para el campo eléctrico en un conductor iónico cuando se mantiene constante el vector desplazamiento. Supongamos que un conductor iónico se sitúa entre las placas de un condensador, y que se aplica y mantiene un vector desplazamiento constante  $D_0$  entre las placas del condensador desde el instante  $t=0$ . El campo eléctrico en el interior del conductor originará un desplazamiento de los iones en la dirección del campo y, como consecuencia del campo creado por dichos iones, el campo eléctrico en el conductor iónico irá disminuyendo con el tiempo. Podemos escribir  $E(t)=E(0)\Phi(t)$ , donde  $\Phi(t)$  es la función de relajación y habitualmente se describe empíricamente con una dependencia de la forma KWW. Por supuesto, las funciones KWW también son útiles para describir los procesos de relajación observados por resonancia magnética nuclear y dispersión cuasielástica de neutrones.

Se han hecho a menudo intentos de explicar el comportamiento tipo KWW como debido a una superposición de exponenciales con diferentes tiempos de relajación. La existencia de distintos tiempos de relajación suele relacionarse con la existencia de distintas energías de activación para el movimiento de los iones. Sin embargo, ésta descripción, en la mayoría de los casos, no aporta ningún significado físico nuevo y requiere argumentos adicionales para explicar el frenado o ralentización característico de

la relajación. No obstante, recientemente se ha propuesto un modelo de relajación no exponencial que explica la existencia de una distribución de tiempos de relajación en términos de lo que se ha dado en llamar heterogeneidad dinámica, y que ha sido utilizado para describir adecuadamente procesos de relajación en materiales ferromagnéticos o en líquidos cerca de su transición vítrea <sup>25,26</sup>. Este modelo está basado en la existencia, dentro de una muestra macroscópica, de millones de dominios dinámicamente correlacionados (DCDs), de distintos tamaños, y cada uno relajándose exponencialmente con su propio tiempo de relajación.

Por supuesto que la dependencia potencial en frecuencia que, de acuerdo a Jonscher, presenta  $S'(w)$  y el comportamiento tipo KWW para  $\Phi(t)$  no pueden ser válidos exactamente al mismo tiempo. Ambas leyes empíricas suelen describir bien la realidad pero no existe transformación exacta de una de ellas en la otra. Sin embargo sí que están relacionadas. Como podrá verse más adelante, existe una relación directa entre los tiempos de relajación característicos de ambas descripciones, y los exponentes  $n$  y  $\beta$  están relacionados a través de la expresión  $n+\beta \approx 1$ .

### ***Modelos de relajación en sólidos conductores iónicos.***

A la luz de toda esta fenomenología se han propuesto varios modelos para entender el proceso de difusión en los conductores iónicos sólidos. De entre todos ellos merecen especial atención el modelo CM (coupling model) de Ngai <sup>14</sup> y el modelo JRM (jump relaxation model) de Funke <sup>22</sup>. Ambos modelos tienen importantes propiedades en común, aunque quizás sea el frenado inherente al proceso de relajación la característica fundamental que ambos comparten. Este frenado se expresa matemáticamente en ambos modelos por una función casi idéntica. La diferencia más importante entre ambos modelos es probablemente el hecho de que mientras el modelo CM no proporciona una descripción del salto de los iones en el sólido a escalas atómicas de espacio y tiempo, el modelo JRM sí lo hace, mientras que el modelo CM permite deducir magnitudes microscópicas a partir de una descripción más general del proceso de transporte. En este sentido podemos considerar ambos modelos como complementarios.



El modelo CM propuesto por K. L. Ngai utiliza la siguiente aproximación para resolver el problema del proceso de relajación correspondiente al salto de un ion cuando existe interacción con el resto de iones. En primer lugar considera a cada ion vibrando en un pozo de potencial propio. La frecuencia de vibración asociada,  $\nu_{\infty}$ , está determinada por las fuerzas de interacción, en general, con el resto de átomos de la red. El pozo de potencial determina la barrera de energía  $E_a$  que ha de superar el ion para moverse. De esta manera, la tasa de saltos de un ion entre dos sitios está dada por

$$W_0 \equiv \tau_0^{-1} = \nu_{\infty} \exp(-E_a / kT) \quad (1.2)$$

aunque cuando se considera la interacción entre los iones moviéndose se modifica dicha tasa de saltos, pasando a depender del tiempo de la forma

$$W(t) = \begin{cases} W_0 & \text{para } t < t_c \\ W_0(t/t_c)^{-n} & \text{para } t > t_c \end{cases} \quad (1.3)$$

donde  $0 < n < 1$  y el tiempo  $t_c$  es aquel a partir del cual comienza el frenado del proceso de relajación. Este tiempo es típicamente del orden de  $10^{-11}$  -  $10^{-12}$  s. La función de relajación  $\Phi(t)$  puede entonces determinarse a partir de la ecuación:

$$d\Phi(t) / dt = -W(t)\Phi(t) \quad (1.4)$$

de lo que resulta

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau^*)^{1-n}] \quad \text{para } t > t_c \quad (1.5)$$

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau_0)] \quad \text{para } t < t_c \quad (1.6)$$

y además, por la condición de continuidad necesaria de la función de relajación,

$$\tau^* = [(1-n)t_c^{-n}\tau_0]^{1/(1-n)} \quad (1.7)$$

Normalmente se piensa en la energía de activación  $E_{\sigma}$  de la conductividad dc como la energía que representa el pozo de potencial de los iones en el proceso de conducción. Esta energía de activación corresponde además a la determinada para el tiempo de relajación  $\tau^*$  para tiempos suficientemente largos. Sin embargo, según el modelo CM la energía  $E_a$  es realmente la energía asociada a la barrera de potencial para el salto del ion de un sitio a otro, mientras que  $E_{\sigma}$  aparece en el proceso de conducción a

largo alcance como consecuencia del movimiento correlacionado de los iones. Puede determinarse, teniendo en cuenta (1.7), que ambas energías están relacionadas como

$$E_a = (1-n)E_s \quad (1.8)$$

A veces se denomina a  $E_a$  energía de activación microscópica, o de corto alcance, y a  $E_s$  energía de activación macroscópica o de largo alcance. El hecho de que la energía asociada al proceso de conducción dc sea mayor que la energía asociada a la barrera de potencial puede entenderse como una penalización energética que los iones han de superar en su movimiento y que es debida a la interacción mutua entre ellos.

Veamos ahora la explicación al frenado característico del proceso de relajación de acuerdo al modelo JRM propuesto por K. Funke. Consideremos a un ion en su pozo de potencial y rodeado por otros iones móviles, “su vecindad”. Si dicho ion realiza un salto y se desplaza, aparecen dos procesos de relajación diferentes que compiten por tener lugar a continuación: por un lado, el ion que saltó puede realizar un salto de vuelta y todo quedaría como antes; por otro lado, la “vecindad” del ion puede relajarse respecto al nuevo sitio ocupado, reorganizarse para conseguir un mínimo absoluto de potencial en dicho sitio. Por tanto, la barrera de energía que el ion necesita superar para volver atrás va aumentando con el tiempo y da la impresión de que hay una distribución de tiempos de relajación.

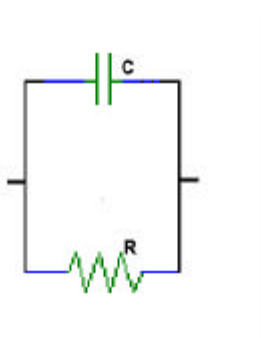
La dispersión observada en la conductividad eléctrica, por ejemplo, puede interpretarse entonces como consecuencia de una secuencia de saltos hacia adelante y hacia atrás. Aquellos saltos hacia adelante en los que a continuación el ion vuelve a su posición anterior dentro de una ventana de tiempos  $T$  no contribuirán a la conductividad para frecuencias menores que  $1/T$ . Sin embargo, aquellos saltos que tengan éxito y logren que su vecindad se reacomode si contribuirán a la conductividad. De este modo, dependiendo de la probabilidad de salto hacia atrás del ion después de cada salto, puede explicarse cualitativamente el hecho de que la conductividad disminuya al disminuir la frecuencia ( $\sigma \propto \omega^n$ ).

El modelo JRM predice, al igual que el modelo CM, una función de relajación exponencial a tiempos cortos, que cambia a una función KWW para tiempos mayores que  $t_c$ . Sin embargo, el modelo JRM predice un cambio adicional de la función de

relajación a una función exponencial, con un tiempo de relajación característico diferente, para tiempos suficientemente largos. Por tanto, sólo para tiempos largos existe una ligera diferencia entre las respuestas descritas por ambos modelos<sup>22</sup>.

**Modelos circuitales.**

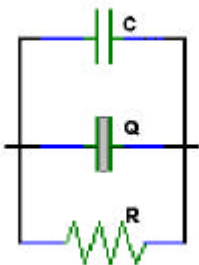
Es muy frecuente también la utilización de modelos circuitales en el análisis del proceso de relajación de la conductividad eléctrica en sólidos conductores iónicos<sup>27-31</sup>. Estos modelos tratan de encontrar un circuito eléctrico adecuado para describir la respuesta eléctrica encontrada en frecuencia, asociando los valores de las resistencias y capacidades utilizadas con propiedades físicas del material. Así pues, en el caso más simple de que el conductor iónico se relajara idealmente, es decir que la relajación fuera de tipo Debye y por tanto la función de relajación fuera una exponencial, el modelo circuital que describiría su comportamiento sería una resistencia y un condensador, ambos en paralelo, como se muestra en la figura 1.4. Este simple circuito describiría el caso de un conductor iónico que no mostrara ninguna dispersión en frecuencia de la conductividad.



**Figura 1.4.** Circuito paralelo RC, utilizado para describir una relajación ideal (de tipo Debye) de la conductividad eléctrica.

Si para un material dado, los datos experimentales de inmitancia frente a frecuencia se ajustaran a este modelo, y una vez tenido en cuenta el correspondiente factor geométrico, el valor de la resistencia encontrado representaría el inverso de la conductividad dc mientras que la capacidad del condensador sería la permitividad del material a altas frecuencias. En el caso más general,

donde exista dispersión, podría entenderse la respuesta de acuerdo también a un paralelo RC, pero donde tanto la resistencia como la capacidad no fueran constantes sino que dependieran de la frecuencia:  $R(\omega)$  y  $C(\omega)$ . Como veíamos anteriormente, es habitual que la conductividad de los conductores iónicos presente dependencias potenciales con la frecuencia, de la forma  $A\omega^n$ , para suficiente alta frecuencia. Para dar cuenta de este comportamiento con la frecuencia en una descripción circuital, sólo con resistencias y condensadores, sería necesario en general la utilización de una complicada red de elementos R y C. (Obsérvese que esta descripción es análoga a la descripción de acuerdo a una distribución de tiempos de relajación.). Sin embargo, la definición de un elemento circuital nuevo, el “condensador universal” <sup>9</sup>, debida a A. K. Jonscher, simplifica enormemente la descripción y por tanto la posibilidad de interpretar físicamente el circuito equivalente. La admitancia asociada al condensador universal es de la forma  $Y(\omega)=Q(j\omega)^n$ , y se le denomina universal porque no sólo es útil en la descripción circuital de la respuesta eléctrica en conductores iónicos, sino prácticamente en la de cualquier material. Puede verse como una resistencia o un condensador pueden interpretarse como casos particulares de condensador universal cuando  $n=0$  y  $n=1$  respectivamente. ( En este sentido, puede establecerse una analogía simbólica entre los modelos circuitales y la representación fotográfica de imágenes: la utilización de redes RC sería equivalente a una descripción de la realidad en blanco y negro, donde podríamos conseguir distintos tonos de grises; mientras que la utilización de los condensadores universales, donde  $n$  puede variar entre 0 y 1, representaría la posibilidad de la fotografía en color.)

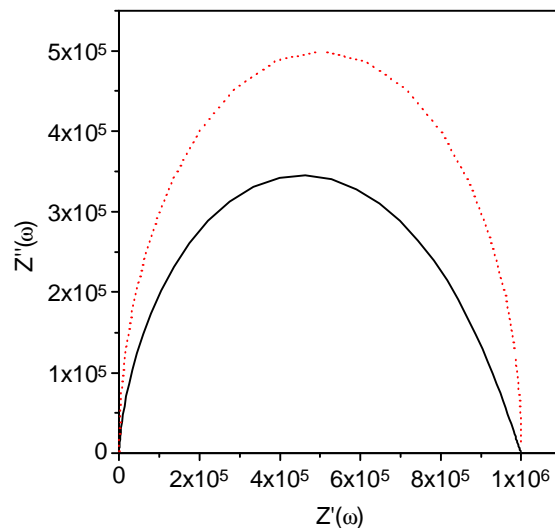


**Figura 1.5.** Circuito paralelo RQC

El modelo circuital más sencillo y que en general describe adecuadamente el comportamiento encontrado en conductores iónicos es el mostrado en la figura 1.5. Al circuito ideal se le ha añadido en paralelo un condensador universal, de manera que de cuenta de la

dispersión potencial encontrada en la conductividad a alta frecuencia: el parámetro  $n$  caracteriza el exponente de dicha dispersión potencial, mientras que el valor  $Q$  da cuenta de la frecuencia a partir de la cual la conductividad deja de ser constante y muestra la dependencia potencial.

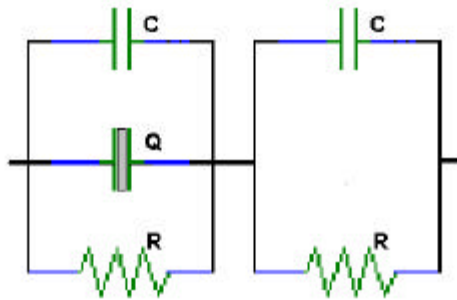
En la descripción de acuerdo a modelos circuitales es frecuente la utilización de una representación, conocida como diagrama de Argand, que consiste en representar la parte imaginaria de la impedancia frente a la parte real, para distintas frecuencias. En la figura 1.6 se presenta este diagrama para el caso de los circuitos de las figuras 1.4 y 1.5.



**Figura 1.6.** Diagrama de Argand para un circuito paralelo RC como el presentado en la figura 1.4 (línea de puntos) y para un circuito paralelo RQC como el de la figura 1.5 (línea sólida). Puede verse que en el primer caso aparece un semicírculo perfecto, pero no así en el segundo, debido a la dispersión de la conductividad.

En el caso de un paralelo RC, esta representación da lugar a un semicírculo, cuyo diámetro coincide en el eje real, mientras que para el paralelo RQC, este semicírculo aparece como inclinado o achatado. En ambos casos, a partir de la extrapolación hacia el corte del eje real a baja frecuencia, se puede calcular el valor de la conductividad dc: basta con invertir el valor de  $Z'$  en dicho corte. Esta representación es útil sobre todo en

el caso de que aparezcan efectos de bloqueo en fronteras de grano o electrodos que se superpongan a la respuesta del material propiamente dicho. Ambas contribuciones están obviamente en serie en un modelo circuital, y es habitual que los resultados experimentales se puedan describir de acuerdo al circuito presentado en la figura 1.7.

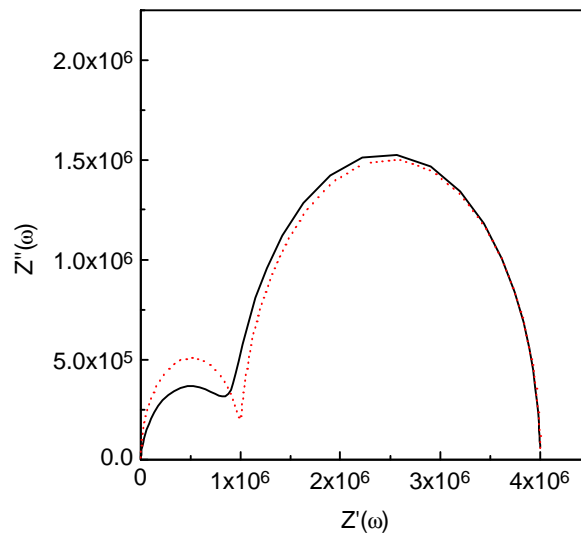


**Figura 1.7.** Modelo circuital que introduce un paralelo RC, en serie con el circuito paralelo RQC que describe la respuesta propia del material, para el caso de que existan fenómenos de bloqueo.

El paralelo RC adicional da cuenta del fenómeno de bloqueo en la barrera, y básicamente, puede entenderse como una relajación adicional, en serie, y con un  $\tau$  (tiempo de relajación) distinto. En la figura 1.8 puede verse el típico diagrama de Argand correspondiente a un circuito como el presentado en la figura 1.7, así como para el caso en que Q fuera igual a cero y por tanto la conductividad del “volumen” del material no presentará dispersión alguna. Se han elegido tiempos de relajación bien diferentes para la relajación del volumen y para la de la barrera, con objeto de que los dos semicírculos aparezcan claramente separados y definidos. Pero aún así, puede observarse como para la simulación realizada para Q distinto de cero, es decir, la respuesta habitualmente encontrada en un conductor iónico, la presencia de los efectos de bloqueo no permite definir claramente el semicírculo debido a la respuesta del material, afectando a la precisión con que puede calcularse el valor de la conductividad dc del conductor iónico.

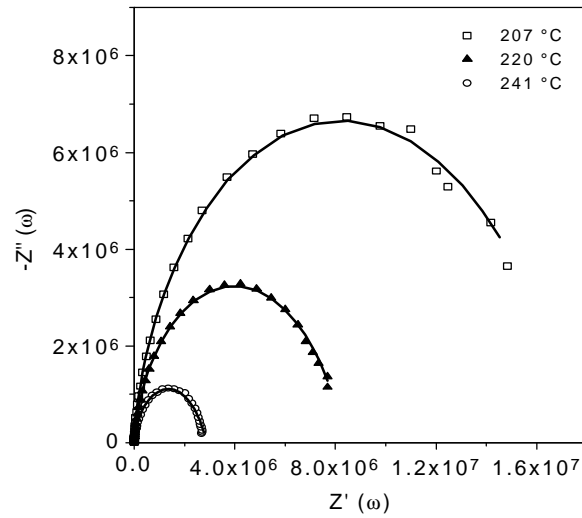
Existen sofisticados programas informáticos que permiten encontrar, por medio de métodos de ajuste por regresión no lineal, los circuitos eléctricos que mejor describen unos determinados resultados experimentales. Entre dichos programas merecen atención

los desarrollados por B. A. Boukamp (Equivalent Circuit) y por J. Ross Macdonald (LEVM). Ahora bien, aunque suele encontrarse una buena descripción utilizando un modelo circuital, pueden existir distintos circuitos igualmente válidos para describir los resultados experimentales, y no siempre es fácil asignar significado físico a los elementos circuitales utilizados<sup>32-34</sup>.

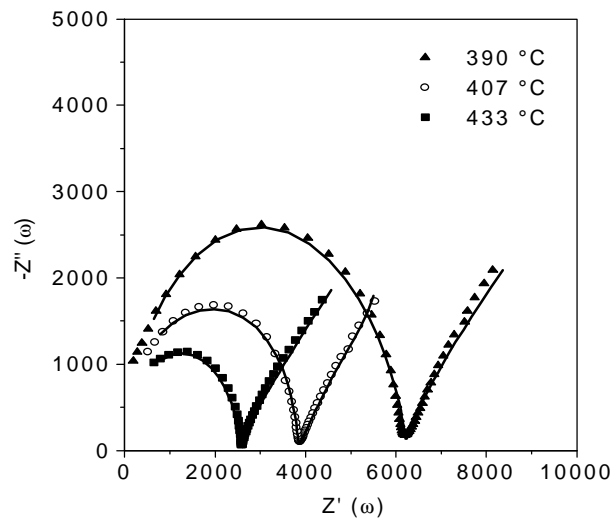


**Figura 1.8.** Diagrama de Argand para un circuito como el de la figura 1.7 (línea sólida) y para uno análogo donde  $Q=0$  (línea de puntos). Puede verse como los efectos de bloqueo afectan a la determinación del semicírculo debido a la respuesta propia del material, sobre todo cuando éste presenta un comportamiento dispersivo de la conductividad.

En la figura 1.9 se presentan unos resultados de un monocristal conductor iónico, concretamente de YSZ. Puede verse, por un lado, como los semicírculos que aparecen en el diagrama de Argand están inclinados, mostrando la no idealidad de la relajación y la necesidad de incluir un condensador universal en su descripción. Por otro lado, a temperaturas suficientemente altas, aparecen efectos de bloqueo en los electrodos; ésto da lugar a que a baja frecuencia se observe el comienzo de otro semicírculo.



(a)

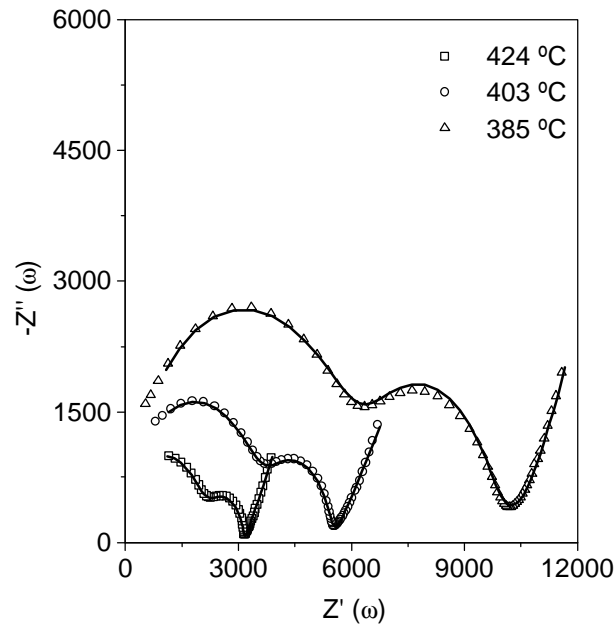


(b)

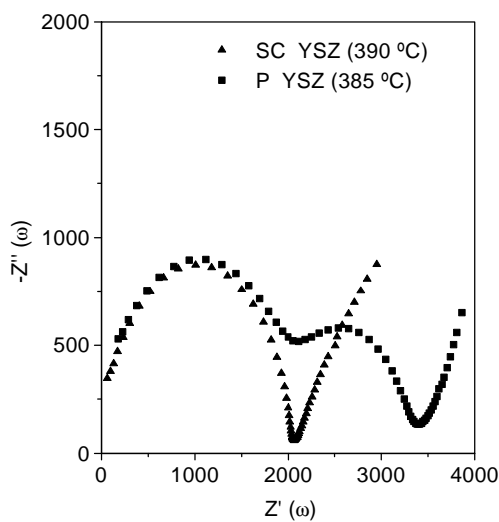
**Figura 1.9.** Diagramas de Argand a distintas temperaturas, y entre 20 Hz y 1 MHz, para una muestra de YSZ monocristalina. (a) Puede observarse como los semicírculos están inclinados, o achatados, indicando la dispersión propia de los conductores iónicos en la conductividad. (b) A suficiente alta temperatura empiezan a aparecer los efectos propios del bloqueo de los iones en el electrodo de la muestra. En ambas gráficas las líneas sólidas representan ajustes a un modelo circuital obtenidos con el programa Boukamp.



En la figura 1.10 se muestran unos resultados del mismo material pero en una muestra policristalina. Esta vez aparece un semicírculo adicional que puede asociarse a la barrera de las fronteras de grano, y que interfiere aún más en la determinación precisa de la conductividad dc del material. La figura 1.11 presenta datos de ambas muestras a una temperatura similar para apreciar mejor este efecto.



**Figura 1.10.** Diagramas de Argand a distintas temperaturas, y entre 20 Hz y 1 MHz, para una muestra de YSZ policristalina. Puede verse un semicírculo adicional debido al efecto de bloqueo de los iones en las fronteras de grano, antes de llegar los iones a bloquearse en los electrodos, lo que puede también verse a suficiente baja frecuencia. Las líneas sólidas representan ajustes obtenidos con el programa Boukamp de acuerdo a un modelo circuital que contempla bloqueo en fronteras de grano y en electrodos.



**Figura 1.11.** Comparación entre los diagramas de Argand para las muestras cristalina y policristalina, donde puede verse claramente el efecto del bloqueo de los iones en las fronteras de grano. Los datos han sido normalizados para su mejor comparación.

**Objetivo y presentación del trabajo.**

La mayor parte del trabajo referido en la bibliografía durante los últimos años en torno al análisis y estudio de la conductividad iónica en sólidos se ha realizado sobre materiales de propiedades vítreas. El análisis de los conductores iónicos cristalinos se ha mantenido algo olvidado. Ello es debido fundamentalmente a la prácticamente inevitable aparición de los efectos de bloqueo en las fronteras de grano presentes en los materiales policristalinos o las dificultades existentes para el crecimiento de un monocristal del tamaño suficiente para aplicaciones tecnológicas. Las propiedades encontradas en el análisis de los procesos de relajación inherentes al mecanismo de difusión o transporte iónico en los vidrios conductores iónicos se han relacionado a menudo con la propia naturaleza vítrea de los materiales. En el trabajo que se presenta en esta memoria se han estudiado los procesos de relajación de la conductividad en varios conductores iónicos cristalinos, con la finalidad de intentar responder fundamentalmente a preguntas como ¿la fenomenología encontrada en los vidrios conductores iónicos tiene algo que ver con el hecho de que sean vidrios?; ¿cuál es el origen de las dependencias potenciales encontradas en la conductividad eléctrica?; ¿son dos mecanismos independientes los procesos de conducción ac y dc observados a tiempos cortos y largos respectivamente?; ¿existe correlación mutua entre los iones móviles, y si existe cómo afecta a la dinámica del transporte?; ¿existe alguna relación entre los exponentes que describen las dependencias potenciales observadas y algún parámetro macroscópico?; en esta misma línea, ¿existe alguna conexión entre las energías de activación de la conductividad eléctrica y la realidad microscópica del material?; y por último, aunque existieran algunas otras preguntas, ¿pueden los procesos de relajación de la conductividad eléctrica y de relajación spin-red ser descritos por una misma función de relajación, aún en el caso de que la difusión de los iones no sea debida a saltos aleatorios?

Para intentar dar respuesta al menos a alguna de estas preguntas elegimos estudiar distintos conductores iónicos cristalinos, aunque el trabajo se realizó esencialmente en torno a tres sistemas concretos:

- titanato de lantano y litio,  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ , con  $0 \leq x \leq 1$ . Al sustituir iones de lantano por iones de litio, estos últimos se pueden trasladar por el material fácilmente

debido a la existencia de vacantes. Este compuesto presenta una estructura perovskita,  $ABO_3$ , donde los átomos de lantano y litio ocupan posiciones A.<sup>35-38</sup>

- cromatos dobles de tierra rara y alcalino, con fórmula química  $MeLa(CrO_4)_2$ , donde La representa a la tierra rara y Me al metal alcalino. Como tierra rara se utilizó lantano, lutecio y europio, mientras que como alcalino, que son los iones móviles del material, se emplearon litio, sodio, potasio y rubidio.<sup>39-43</sup>

- zirconia estabilizada con ytria (YSZ), cuya composición en las muestras que analizamos era  $ZrO_2 - 9.5\% \text{ mol } Y_2O_3$ . Este material conduce por vacantes de oxígeno y es buen conductor iónico aunque a suficiente alta temperatura ( $0.1 \text{ S cm}^{-1}$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Analizamos muestras monocristalinas y policristalinas, pudiendo estudiar en detalle el efecto de las fronteras de grano sobre la conductividad debido al bloqueo de los iones móviles.<sup>44-49</sup>

En el próximo capítulo se describen los métodos utilizados para el análisis de la relajación de la conductividad eléctrica. A continuación, en los capítulos III al V, se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas estudiados, discutiéndolos siempre con el objetivo de ir intentando dar respuesta a las preguntadas formuladas unos párrafos más arriba: en el capítulo III se trata fundamentalmente de dar validez al método de análisis utilizado y presentar las características de cada sistema, aunque para el caso del  $Li_xLa_{2/3-x/3}TiO_3$ , en este capítulo el análisis se limita al caso  $x=0.5$ ; es en el capítulo IV donde se discute en detalle el sistema  $Li_xLa_{2/3-x/3}TiO_3$ ,  $0 < x < 1$ , estudiando el efecto de la distinta concentración de iones de litio sobre la conductividad iónica y su relajación; y en el capítulo V se retoma el sistema  $Li_xLa_{2/3-x/3}TiO_3$  con  $x=0.5$  con el objetivo de comparar la relajación de la conductividad eléctrica y la relajación spin-red en los sólidos conductores iónicos. El capítulo VI trata de recoger las conclusiones más importantes del trabajo desarrollado durante estos años, y resumido en esta memoria. Finalmente, en el Epílogo se discute sobre las analogías entre las propiedades de la relajación de la conductividad en conductores iónicos cristalinos con las propiedades habitualmente encontradas en materiales vítreos.

## Referencias

- <sup>1</sup> P. McGeehin y A. Hooper, J. Mater. Sci., **12**, 1 (1977), y sus referencias.
- <sup>2</sup> C. A. Angell, Chem. Rev., **90**, 523, (1990), y sus referencias.
- <sup>3</sup> A. K. Jonscher, Nature, **267**, 673, (1977).
- <sup>4</sup> K. L. Ngai, A. K. Jonscher y C. T. White, Nature, **277**, 185, (1979).
- <sup>5</sup> A. Bunde, D. K. Chaturvedi y W. Dieterich, Z. Phys. B, **47**, 209, (1982).
- <sup>6</sup> A. Bunde y W. Dieterich, Phys Rev. B, **31**, 6012, (1985).
- <sup>7</sup> R. Hilfer, Phys. Rev. B, **44**(2), 628, (1991).
- <sup>8</sup> R. Hilfer, Phys. Rev. B, **44**(2), 638, (1991).
- <sup>9</sup> A. K. Jonscher en "*Dielectric Relaxation in Solids*". (Chelsea Dielectric Press, Londres, 1983).
- <sup>10</sup> F. Borsa, D. R. Torgeson, S.W. Martin y H. K. Patel, Phys. Rev. B, **46**(2), 795, (1992).
- <sup>11</sup> M. Tatsumisago, C. A. Angell y S.W. Martin, J. Chem. Phys, **97**(9), 6968, (1992).
- <sup>12</sup> K. Funke y D. Wilmer, Europhys. Lett., **12**(4), 363, (1990).
- <sup>13</sup> A. Pradel y M. Ribes, J. Non-Cryst. Solids **131-133**, 1063, (1991).
- <sup>14</sup> K. L. Ngai, Phys. Rev. B, **48**(18), 13481, (1993) (y sus referencias).
- <sup>15</sup> M. Grüne y W. Müller-Warmuth, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **95**, 1068, (1991).
- <sup>16</sup> M. Meyer, P. Maass y A. Bunde, Phys. Rev. Lett., **71**(4), 573, (1993).
- <sup>17</sup> P. Maass, J. Petersen, A. Bunde, W. Dieterich y H. E. Roman, Phys. Rev. Lett., **66**(1), 52, (1991).
- <sup>18</sup> S. R. Elliot y A. P. Owens, Phys. Rev. B, **44**(1), 47, (1991).
- <sup>19</sup> F. Mezei, W. Knaak y B. Farago, Phys. Rev. B, **58**, 571, (1987).
- <sup>20</sup> W. Knaak, F. Mezei y B. Farago, Europhys. Lett, **7**, 529, (1988).
- <sup>21</sup> F. Mezei, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **95**, 1118, (1991).
- <sup>22</sup> K. Funke, Prog. Solid St. Chem., **22**, 111, (1993).
- <sup>23</sup> Kohlrausch F., Pogg. Ann. Phys., **91**, 56, (1854).
- <sup>24</sup> Kohlrausch F., Pogg. Ann. Phys., **119**, 352, (1863).

- <sup>25</sup> Chamberlin R. V., *Europhys. Lett.*, **33**(7), 545, (1996).
- <sup>26</sup> W. Kleeman, A. Albertini, R.V. Chamberlin y J. G. Bednorz, *Europhys. Lett.*, **37**(2), 145, (1997).
- <sup>27</sup> A. K. Jonscher, *Phil. Mag. B*, **38**(6), 587, (1978).
- <sup>28</sup> A. K. Jonscher, K. L. Deori, J. M. Reau y J. Moali, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1308, (1979).
- <sup>29</sup> D. P. Almond, G. K. Duncan y A. R. West, *Solid State Ionics*, **8**, 159, (1983).
- <sup>30</sup> D. P. Almond, C. C. Hunter y A. R. West, *J. Mater. Sci.*, **19**, 3236, (1984).
- <sup>31</sup> D. P. Almond y A. R. West, *J. Electroanal. Chem*, **133**, 17, (1985).
- <sup>32</sup> J. R. Macdonald en “Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems”, (Wiley-Interscience, Nueva York, 1987).
- <sup>33</sup> B. A. Boukamp y J. R. Macdonald, *Solid State Ionics*, **62**, 131, (1993).
- <sup>34</sup> J. R. Macdonald, *J. Chem. Phys.*, **102**, 6241, (1995).
- <sup>35</sup> Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, M. Ikuta, y M. Wakihara, *Solid State Commun.* **86**, 689 (1993).
- <sup>36</sup> Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, y T. Nakamura, *Solid State Ionics* **70/71**, 196 (1994).
- <sup>37</sup> M. Itoh, Y. Inaguma, W. Jung, L. Chen y T. Nakamura, *Solid State Ionics* **70/71**, 203 (1994).
- <sup>38</sup> A. Várez, F. García-Alvarado, E. Morán y M. A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.*, **118**, 78, (1995).
- <sup>39</sup> I. Bueno, C. Parada y R. Saez-Puche, *Solid State Ionics*, **32/33**, 488, (1989).
- <sup>40</sup> I. Bueno, C. Parada y R. Saez-Puche, I. L. Botto y E. J. Baron, *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 1117, (1990).
- <sup>41</sup> I. Bueno, C. Parada y R. Saez-Puche, A. Monge, C. Ruiz Valero y E. J. Baron, *Second Italian-Portuguese-Spanish Meeting on Inorganic Chemistry (Algarve, Portugal, 1992)* p. IS-6.
- <sup>42</sup> P. Melnikov, I. Bueno, C. Parada, E. Moran, C. León, J. Santamaría, y F. Sanchez-Quesada, *Solid State Ionics* **63-65**, 581 (1993).
- <sup>43</sup> P. Melnikov, C. Leon, J. Santamaria, y F. Sanchez-Quesada, *J. Alloys and Compounds*. En prensa.
- <sup>44</sup> T. H. Etsell y S. N. Flengas, *Chem. Rev.* **70**, 339 (1970).

- <sup>45</sup> P. Abelard y J.F. Baumard, *Phys. Rev. B*, **26**(2), 1005, (1982).
- <sup>46</sup> S. P. S. Badwal, *J. Mater. Sci*, **6**, 1419, (1987).
- <sup>47</sup> S. P. S. Badwal y J. Drennan, *J. Mater. Sci*, **22**, 3231, (1987).
- <sup>48</sup> J. D. Solier, I. Cachadiña y A. Dominguez-Rodriguez, *Phys. Rev. B* **48**(6),3704 (1993).
- <sup>49</sup> F. E. G. Henn, R. M. Buchanan, N. Jiang y D. A. Stevenson, *Appl. Phys. A*, **60**, 515, (1995).



## Capítulo II

### MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LA RELAJACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

#### *La conductividad eléctrica en los sólidos conductores iónicos.*

Como ya se comentaba en el primer capítulo, la técnica de Espectroscopia de Admitancias ha demostrado ser de gran utilidad en el estudio del proceso de difusión iónica y de la relajación de la conductividad eléctrica en los conductores iónicos. Al medir y analizar la conductividad de estos materiales en función de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, se observa un comportamiento dispersivo, alejado de la respuesta ideal de un conductor de tipo Debye que presentaría una conductividad independiente de la frecuencia, de manera que la parte real de la conductividad puede expresarse como:

$$s'(w) = s_0 + Aw^n \quad (2.1)$$

donde  $s_0$  representa la conductividad dc,  $A$  es un parámetro dependiente de la temperatura, y el exponente  $n$  es fraccionario y está comprendido, habitualmente, entre los valores 0.6 y 1<sup>1,2</sup>.

En efecto, es característico de estos materiales la transición de un régimen dispersivo, marcado por una dependencia potencial de la conductividad, a altas frecuencias, hacia un segundo régimen que aparece a bajas frecuencias donde la conductividad es constante. En realidad, es frecuente que la conductividad no sea perfectamente constante, sino que muestre una ligera dependencia, también potencial,



con la frecuencia, de manera que la parte real de la conductividad puede expresarse como:

$$s'(w) = Kw^p + Aw^n \quad (2.2)$$

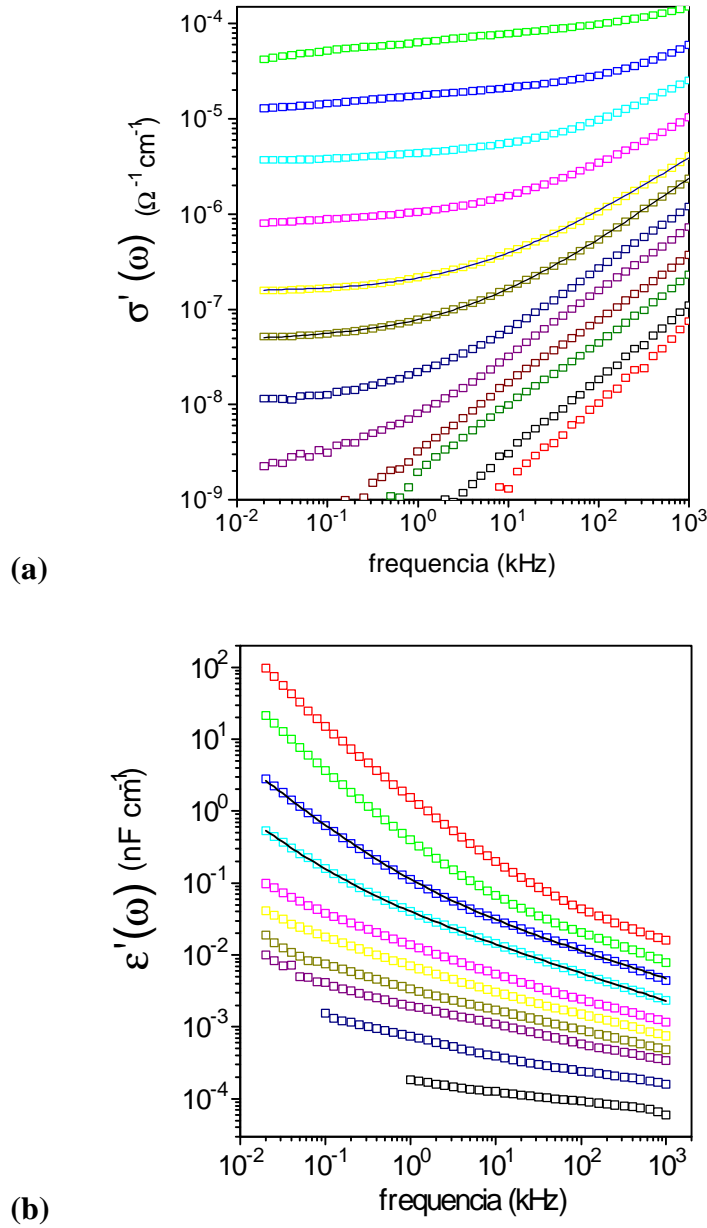
con un exponente  $p$  cuyo valor es próximo a cero (típicamente  $0 \leq p \leq 0.1$ ).

Obsérvese como ésta dependencia potencial de la conductividad a baja frecuencia puede pasar totalmente desapercibida al determinar un valor para la conductividad dc en el dominio del tiempo. Si aplicamos una diferencia de potencial (V) en los electrodos y luego medimos la intensidad de la corriente eléctrica (I) en función del tiempo, la conductividad dc se obtiene a partir de la relación I/V una vez alcanzado el estado estacionario. Ahora bien, si existe una ligera dispersión de la conductividad al medir en función de la frecuencia caracterizada por el exponente  $p$ , en realidad la dependencia temporal de la conductividad para tiempos suficientemente largos será proporcional a  $t^{-p}$  y nunca se alcanzaría el estado estacionario. Lo que ocurre es que para los valores típicos de  $p$  se puede hablar en la práctica de que la conductividad se hace constante. Y como ejemplo piénsese en  $p=0.05$  y que la conductividad transcurridos 10s desde la excitación sea considerada como una verdadera conductividad dc. Para que el valor de la conductividad descendiera a la mitad habría que esperar casi dos semanas después de aplicar la excitación. Es frecuente pues, y no se comete gran error debido a las escalas de tiempo usuales en la práctica, tomar como conductividad dc el valor de la conductividad transcurridos unos cuantos segundos, a partir de los cuales el valor sigue disminuyendo pero ya inapreciablemente.

A este comportamiento dispersivo de la conductividad a baja frecuencia se le conoce como ALFD (siglas en inglés de Dispersión Anómala a Baja Frecuencia), y, realmente, es frecuente que aparezca en los conductores iónicos, aunque su presencia es difícil de determinar a partir de la dependencia en frecuencia de la conductividad, debido a los pequeños valores del exponente  $p$  que pueden caracterizar dicha conductividad a bajas frecuencias <sup>1</sup>. Sin embargo, es fácil observar como, de acuerdo a las relaciones de Kramers-Kronig, la existencia de ALFD implica una dispersión de la parte real de la

permitividad,  $\epsilon'$ , proporcional a  $\omega^{1-p}$ ; es decir, debido al pequeño valor de  $p$ , se observa un fuerte incremento de la permitividad al disminuir la frecuencia.

Para ilustrar este comportamiento, en la figura 2.1 se muestra la dependencia con la frecuencia tanto de la parte real de la conductividad como de la parte real de la permitividad a distintas temperaturas para el sistema  $\text{Na}_{0.875-\delta}\text{Fe}_{0.875}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_4$  con  $\delta=0.20$ . A los datos de permitividad representados se les ha sustraído previamente el valor de la permitividad a altas frecuencias  $\epsilon_\infty$ , con el fin de poder observar más nítidamente el comportamiento potencial a altas frecuencias. Estos datos de la parte real de la permitividad muestran indicios de saturación a baja frecuencia para las temperaturas más altas, lo que probablemente se debe al bloqueo de los iones de sodio, portadores de la carga eléctrica, en las fronteras de grano. En cuanto a la parte real de la conductividad, se puede observar como ésta es esencialmente no dispersiva a baja frecuencia, mientras que aparece un régimen potencial a suficiente alta frecuencia. De nuevo, los posibles efectos del bloqueo de iones surgen a las temperaturas más altas, donde la conductividad deja de ser constante y muestra una ligera disminución al bajar la frecuencia. En todo caso, la posible presencia de estos efectos de bloqueo no afecta al propósito de la representación de estos resultados experimentales, que pretende ilustrar el característico comportamiento de la conductividad y permitividad en un conductor iónico. Mientras que la presencia de un exponente  $p$  distinto de cero puede pasar desapercibida en una representación de la parte real de la conductividad, resultará fácilmente identificable si representamos la parte real de la permitividad. Por el contrario, la aparición del régimen dispersivo a alta frecuencia caracterizado por el exponente  $n$  se aprecia mejor en una representación de la parte real de la conductividad. En la mayoría de los casos será necesario sustraer  $\epsilon_\infty$  a los datos de la parte real de la permitividad para que se aprecie el régimen dispersivo de alta frecuencia.



**Figura 2.1** (a) Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad para el sistema  $\text{Na}_{0.675}\text{Fe}_{0.875}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_4$  a distintas temperaturas entre 174 y 583 K. Las líneas sólidas son ajustes de acuerdo a la expresión 2.4. Puede observarse claramente la dispersión potencial a alta frecuencia, pero no es fácil distinguir la existencia de una posible dispersión a baja frecuencia para las temperaturas más altas. (b) Dependencia con la frecuencia de la parte real de la permitividad para el sistema  $\text{Na}_{0.675}\text{Fe}_{0.875}\text{Ti}_{0.875}\text{O}_4$  a distintas temperaturas entre 174 y 583 K, después de restar de los datos experimentales 3.25 pF/cm correspondientes al valor de  $\epsilon_\infty$ . Las líneas sólidas son ajustes de acuerdo a la expresión 2.7. De esta representación sí se puede deducir la existencia de un régimen de dispersión potencial a baja frecuencia (ALFD); después de restar  $\epsilon_\infty$  se hace también patente la existencia de un régimen potencial a alta frecuencia.

**Formalismo de conductividad y formalismo de permitividad. Análisis en el dominio de la frecuencia.**

Se observa pues como es necesario analizar y entender en todo momento la admitancia obtenida experimentalmente como una magnitud compleja, con una parte real y otra imaginaria, y como el prescindir de una de estas dos partes puede ocasionar la pérdida de importante información sobre el mecanismo de conducción. Habitualmente, cuando se analiza y discute sobre el comportamiento de la conductividad iónica en el dominio de la frecuencia, se utiliza bien el formalismo de la conductividad compleja, bien el formalismo de la permitividad compleja. Ahora bien, es equivalente elegir una representación en términos de cualquier inmitancia compleja.

Si elegimos una representación en términos de conductividad, podremos describir la respuesta del material de acuerdo a las expresiones:

$$\mathbf{s}^*(\omega) = A(j\omega)^p + B(j\omega)^n + j\omega \epsilon_\infty \quad (2.3)$$

cuyas partes real e imaginaria resultan:

$$\mathbf{s}'(\omega) = A \cos(p\omega / 2) \omega^p + B \cos(n\omega / 2) \omega^n \quad (2.4)$$

$$\mathbf{s}''(\omega) = A \operatorname{sen}(p\omega / 2) \omega^p + B \operatorname{sen}(n\omega / 2) \omega^n + \omega \epsilon_\infty \quad (2.5)$$

donde  $\epsilon_\infty$  representa el valor de la permitividad eléctrica a altas frecuencias. Caracterizar la respuesta eléctrica de un conductor iónico consistiría entonces en determinar los valores para los parámetros presentes en la ecuación 2.3 así como su dependencia con la temperatura.

Otro formalismo equivalente es el de permitividad. La permitividad eléctrica está relacionada con la conductividad simplemente a través de la relación  $\mathbf{e}^*(\omega) = \mathbf{s}^*(\omega) / j\omega$ , es decir  $\mathbf{e}' - j\mathbf{e}'' = \mathbf{s}'' / \omega - j\mathbf{s}' / \omega$ , con lo que directamente se obtienen las expresiones

$$\mathbf{e}^*(\omega) = A(j\omega)^{p-1} + B(j\omega)^{n-1} + \epsilon_\infty \quad (2.6)$$

$$\mathbf{e}'(\omega) = A \operatorname{sen}(p\omega / 2) \omega^{p-1} + B \operatorname{sen}(n\omega / 2) \omega^{n-1} + \epsilon_\infty \quad (2.7)$$

$$\mathbf{e}''(\omega) = A \cos(p\omega / 2) \omega^{p-1} + B \cos(n\omega / 2) \omega^{n-1} \quad (2.8)$$

que se pueden utilizar igualmente para caracterizar la respuesta eléctrica de un conductor iónico.

Aunque tanto el formalismo de conductividad como el de permitividad son completamente equivalentes, la determinación de los distintos parámetros que caracterizan la respuesta de un material puede resultar más o menos sencilla a partir de uno u otro formalismo. Por ejemplo, como veíamos antes, dado el pequeño valor del exponente  $p$  éste se hace más fácilmente identificable de acuerdo a un formalismo de permitividad, mientras que si  $p$  es suficientemente pequeño como para despreciar su efecto sobre el valor de la conductividad a baja frecuencia, podremos hablar de una verdadera conductividad dc en la práctica, cuyo valor es más fácilmente identificable de acuerdo a un formalismo de conductividad. Podríamos considerar que ambos formalismos, aunque equivalentes, resultan complementarios a la hora de obtener información sobre la respuesta eléctrica de un conductor iónico cuando está se mide y analiza en el dominio de la frecuencia.

***Formalismo del módulo eléctrico. Análisis en el dominio del tiempo.***

Otra posibilidad a la hora de estudiar la dinámica del proceso de conducción iónica es hacerlo en el dominio del tiempo. Se introduce y define la función de relajación  $\Phi(t)$  tal que, aplicado un vector desplazamiento constante a los electrodos de un material conductor iónico, el campo eléctrico en el interior del conductor iónico sufre un decaimiento proporcional a  $\Phi(t)$ . Pero si medimos experimentalmente en el dominio de la frecuencia mediante la técnica de Espectroscopia de Admitancias, ¿cómo podemos analizar el proceso de relajación de la conductividad en el dominio del tiempo? Lo habitual es hacer uso de la siguiente relación:

$$M^*(\omega) = M_\infty \left( 1 - \int_0^\infty (-d\Phi/dt) e^{-j\omega t} dt \right) \quad (2.9)$$

donde  $M^*(\omega)$  es el módulo eléctrico y  $M_\infty$  representa el valor de su parte real a altas frecuencias<sup>3,4</sup>. El módulo eléctrico se define como el inverso de la permitividad,  $M^*(\omega) = 1/\epsilon^*(\omega)$ , y su utilización para describir el proceso de relajación se debe a que en los conductores iónicos, la función de relajación es la forma con que decae el campo eléctrico a vector desplazamiento constante, de lo que resulta que la función susceptibilidad es precisamente  $1 - M^*(\omega)/M_\infty$  y por tanto la validez de la relación (2.9).

Surge así otra representación diferente conocida como formalismo del módulo. Este formalismo resulta especialmente interesante por permitir la conexión con el dominio del tiempo, pero, como veremos, permite también analizar ciertas características de la respuesta eléctrica de un conductor iónico cuando se analiza simplemente  $M^*(\omega)$  en el dominio de la frecuencia.

La expresión anterior puede reescribirse como

$$M^*(\omega) / M_\infty = 1 + \dot{\Phi}^*(\omega) = j\omega\Phi^*(\omega) \quad (2.10)$$

donde  $\Phi^*(\omega)$  y  $\dot{\Phi}^*(\omega)$  son, respectivamente, las transformadas de Fourier de  $\Phi(t)$  y  $d\Phi(t)/dt$ . Por tanto, uno puede calcular la función de relajación  $\Phi(t)$  realizando una transformada numérica de Fourier a los datos experimentales medidos en el dominio de la frecuencia. Sin embargo, es bien conocido que dicho cálculo de la transformada de Fourier por métodos numéricos, a partir de datos experimentales obtenidos en el dominio de la frecuencia, se ve inevitablemente afectado por errores numéricos debido a que el conjunto de datos experimentales es discreto y finito.

Otro procedimiento alternativo para calcular la función de relajación sin necesidad de evaluar ninguna transformada numérica de Fourier consiste en encontrar los coeficientes  $g_i$  de una distribución discreta de tiempos de relajación  $\tau_i$ <sup>4</sup>, de manera que la respuesta en frecuencia pueda aproximarse por una superposición de procesos de tipo Debye de acuerdo a la expresión:

$$-\dot{\Phi}^*(\omega) \approx \sum_1^n g_i \left[ 1 / (1 + j\omega\tau_i) \right] \quad (2.11)$$

y una vez que dicha aproximación se obtiene a partir de los datos experimentales, la función de relajación se puede calcular directamente a partir de la expresión

$$\Phi(t) \approx \sum_1^n g_i \exp(-t / \tau_i) \quad (2.12)$$

La principal desventaja de éste método es que conlleva la utilización de muchos parámetros, y en ocasiones de dudoso significado físico, como cuando se obtienen valores negativos para los coeficientes  $g_i$ .

***La función de Havriliak-Negami. Cómo obtener una expresión analítica para la distribución de tiempos de relajación.***

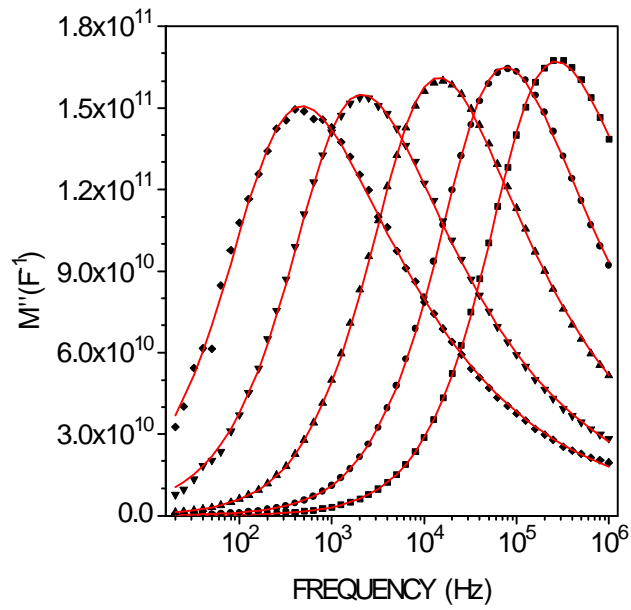
Nosotros hemos desarrollado otra alternativa que no requiere tampoco el cálculo de ninguna transformada numérica de Fourier y que consiste en intentar obtener, a partir de los resultados experimentales en el dominio de la frecuencia, una expresión analítica para el módulo eléctrico  $M^*(\omega)$ <sup>5</sup>; a partir de ahí se puede calcular una expresión analítica para la distribución de tiempos de relajación asociada y posteriormente la función de relajación  $\Phi(t)$ . Este método tiene la ventaja de utilizar un número de parámetros muy reducido en comparación con los métodos descritos anteriormente, y permite, de esta manera, intentar analizar el posible significado físico de dichos parámetros.

Cuando se representa el módulo eléctrico en función de la frecuencia, suele emplearse una escala lineal para el módulo y logarítmica para las frecuencias. Habitualmente, los conductores iónicos vítreos, que son los que más extensamente se han estudiado hasta el día de hoy, muestran unos picos asimétricos para la parte imaginaria del módulo,  $M''(\omega)$ , cuya altura, anchura y posición en frecuencia dependen, en general, de la temperatura. En la figura 2.2 se representan, a título ilustrativo, las curvas de la parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia para varias temperaturas en una muestra policristalina de  $\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$ .<sup>\*</sup>

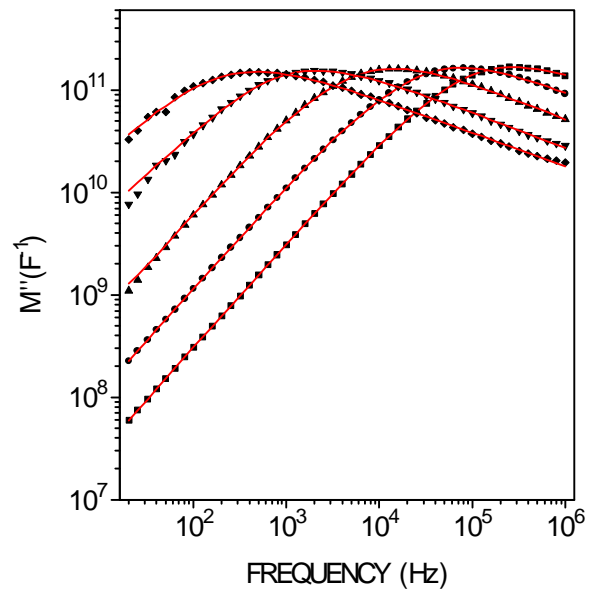
Pero la escala lineal utilizada en estas representaciones no refleja claramente las dependencias potenciales observadas y descritas para la conductividad. Ahora bien, si se representa  $M''(\omega)$  en una escala doble-logarítmica, aparecen claramente líneas rectas a ambos lados del máximo en el pico, evidenciando unas dependencias potenciales tanto a baja como a alta frecuencia. En la figura 2.3 se muestran los mismos resultados experimentales de la figura anterior pero esta vez en escala doble-logarítmica.

---

<sup>\*</sup> A lo largo de la memoria se presentan varias figuras con la parte imaginaria del módulo,  $M''$ , como ordenada, y por un problema de impresión parece que se escribe  $M'$ . Las unidades del módulo aparecen en  $\text{F}^{-1}$  en lugar de  $\text{F}^{-1}\text{m}$ , debido a que se presenta realmente el inverso de la capacidad, sin tener en cuenta el factor geométrico.



**Figura 2.2.** Parte imaginaria del módulo eléctrico frente al logaritmo de la frecuencia, a distintas temperaturas (262 K, 275 K, 296 K, 317 K y 336 K), para el sistema  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$ . Se observan picos asimétricos, pero no se evidencian las dependencias potenciales en frecuencia.



**Figura 2.3.** Parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia, a distintas temperaturas (262 K, 275 K, 296 K, 317 K y 336 K), para el sistema  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$ . La representación es en escala doble-logarítmica para evidenciar las dependencias potenciales (líneas rectas) a ambos lados del máximo.



Este comportamiento observado en el módulo eléctrico sugiere que la relajación de la conductividad pueda describirse haciendo uso de la función de relajación de Havriliak-Negami ( $F_{HN}^*(\omega)$ )<sup>5</sup>. Esta función fue introducida por vez primera por Havriliak y Negami y es utilizada para describir muchas de las relajaciones dipolares observadas en dieléctricos<sup>6</sup>. Se expresa como

$$F_{HN}^*(\mathbf{w}) = \frac{1}{(1 + (j\mathbf{w}\tau_{HN})^a)^g} \quad (2.13)$$

donde el parámetro  $\tau_{HN}$  se define como un tiempo de relajación característico y los parámetros  $\alpha$  y  $\gamma$  son exponentes fraccionarios comprendidos entre cero y uno.

Nosotros hemos encontrado que la función de Havriliak-Negami puede utilizarse para describir de una manera muy precisa los resultados experimentales obtenidos para la relajación de la conductividad en diferentes conductores iónicos. Las líneas sólidas representadas en las figuras 2.2 y 2.3 representan ajustes de los datos experimentales utilizando una función de Havriliak-Negami de acuerdo a la siguiente relación:

$$M^*(\mathbf{w}) = M_\infty [1 - F_{HN}^*(\mathbf{w})] \quad (2.14)$$

Puede observarse el excelente acuerdo obtenido entre los ajustes y los resultados experimentales. Para obtener el mejor ajuste, y por tanto los mejores valores para los parámetros  $\tau_{HN}$ ,  $\alpha$  y  $\gamma$ , es necesario resolver un problema de optimización no lineal. Nosotros hemos utilizado un algoritmo para minimización de funciones basado en el desarrollado por Nelder y Mead<sup>7</sup>. El valor final obtenido para los tres parámetros es aquel que minimiza la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores asociados a los puntos experimentales y aquellos correspondientes a una función de Havriliak-Negami con dichos parámetros.

Una vez que se determinan unos valores para los parámetros  $\tau_{HN}$ ,  $\mathbf{a}$  y  $\mathbf{g}$ , que sirven para describir los resultados obtenidos experimentalmente a través de una función de Havriliak-Negami, puede construirse una función de distribución analítica de tiempos de relajación ( $\rho(\tau)$ ) de acuerdo a las siguientes expresiones<sup>6</sup>

$$r(t) = \frac{1}{p} \frac{(t / t_{HN})^{ag} \sin(gq)}{[(t / t_{HN})^{2a} + 2(t / t_{HN})^a \cos(ap) + 1]^{g/2}} \quad (2.15)$$

donde  $\theta$  es igual a

$$q = \arctan \left| \frac{\sin(ap)}{(t / t_{HN})^a + \cos(ap)} \right| \quad (2.16)$$

a partir de la cual se obtendría la función de relajación de Havriliak-Negami con tales parámetros, y por tanto podemos utilizar dicha distribución como válida para describir los resultados experimentales objeto de nuestro análisis.

De acuerdo a las expresiones (2.10) y (2.14) podemos escribir

$$1 - M^*(w) / M_\infty = F_{HN}^*(w) = -\dot{\Phi}^*(w) \quad (2.17)$$

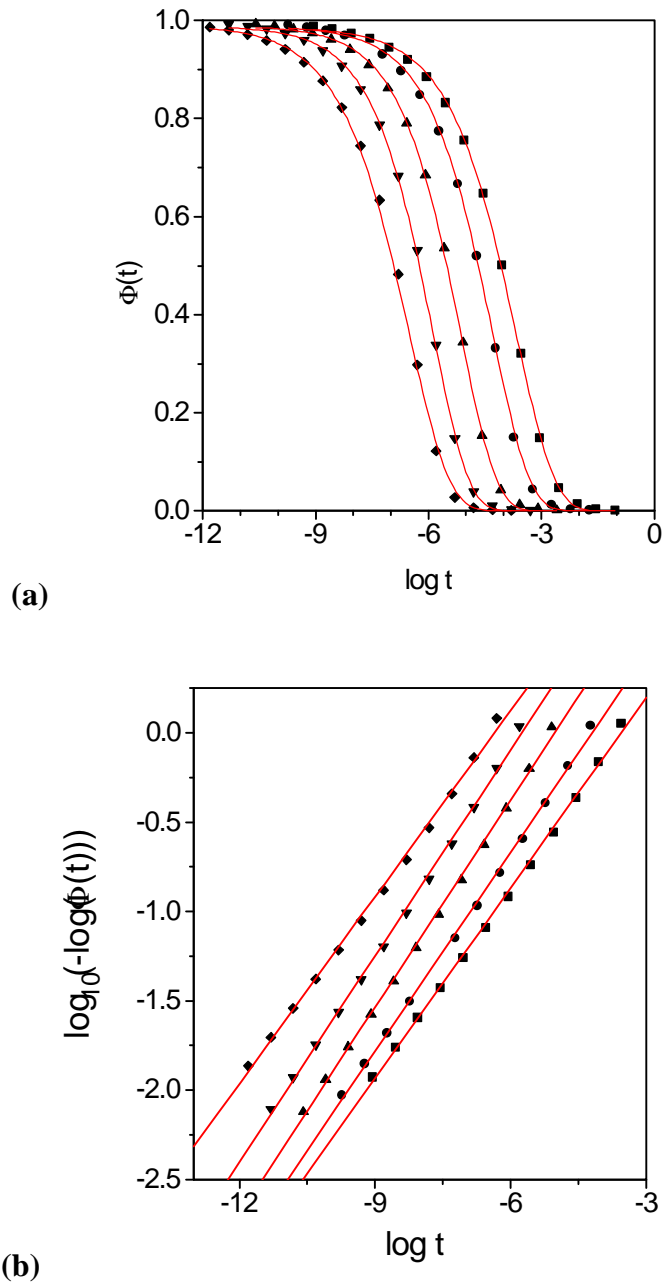
luego podemos utilizar la función de distribución de tiempos de relajación  $\rho(\tau)$  para expresar la dependencia en frecuencia de la transformada de Fourier de la derivada temporal de la función de relajación  $\Phi(t)$ ,

$$-\dot{\Phi}^*(w) = \int_0^\infty \frac{r(t)}{1 + jwt} dt \quad (2.18)$$

y por tanto, en el dominio del tiempo se cumplirá la siguiente relación:

$$\Phi(t) = \int_0^\infty r(t) e^{-t/\tau} dt \quad (2.19)$$

permitiéndonos determinar la función de relajación  $\Phi(t)$  a partir de  $\rho(\tau)$  utilizando métodos de integración numérica. Para evaluar la integral de la expresión (2.19) es conveniente utilizar como variable de integración el logaritmo natural  $\ln\tau$  en lugar de  $\tau$ , debido a que el integrando depende más suavemente respecto a esa variable ( $\ln\tau$ ). Respecto al rango de integración entre cero e infinito, éste no supone un problema serio al evaluar la integral numéricamente ya que la contribución a la integral debida a valores de  $\tau$  muy pequeños o muy grandes, en comparación con  $\tau_{HN}$ , es despreciable. Basta por tanto con limitar la integración a un intervalo finito restringido a unos pocos ordenes de magnitud alrededor de  $\tau_{HN}$ .



**Figura 2.4.** (a) Funciones de relajación  $\Phi(t)$  obtenidas, a distintas temperaturas (262 K, 275 K, 296 K, 317 K y 336 K), para el sistema  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$ . (b) Los mismos resultados de la figura (a) pero esta vez en la escala  $\log(-\ln\Phi(t))$  frente a  $\log t$ , para evidenciar el comportamiento de tipo KWW de las funciones de relajación. Las líneas sólidas son ajustes lineales.

Las funciones de relajación  $\Phi(t)$  que se obtienen para la relajación de la conductividad en los conductores iónicos, pueden describirse o calificarse como exponenciales decrecientes pero “deformadas” o “estiradas”. Es habitual que para describir la dependencia temporal de éstas funciones de relajación se utilice la función  $f(t)=\exp(-(t/\tau^*)^\beta)$ , conocida como función de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) <sup>8</sup>. Nótese, como el exponente  $\beta$  da cuenta de la “deformación” o “estiramiento” de la exponencial, que para  $\beta=1$  recuperaría la forma estrictamente exponencial, mientras que para  $\beta=0$  sería una función constante.

Para realizar un análisis en el dominio del tiempo de los resultados experimentales, podemos ver si la función de relajación  $\Phi(t)$  obtenida se comporta de acuerdo a una función KWW, y obtener los parámetros  $\tau^*$  y  $\beta$  que caracterizan la función de relajación. En la figura 2.4 se representa la función de relajación obtenida para los resultados experimentales del módulo eléctrico de una muestra de  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$  a varias temperaturas entre 262 y 336 K, las mismas que están representadas en las figuras 2.2 y 2.3. En la misma figura se muestra la representación de  $\log[-\ln(\Phi(t))]$  frente al logaritmo del tiempo  $\log t$ , de la que se observa el buen acuerdo con una función KWW (a la que corresponde una línea recta en esta representación), y a partir de la cual pueden obtenerse los parámetros  $\tau^*$  y  $\beta$  mediante un simple procedimiento de ajuste lineal por mínimos cuadrados.

El análisis de la relajación de la conductividad en el dominio del tiempo permite también obtener el valor de la conductividad  $\sigma_0$  a través de la relación <sup>9</sup>

$$\sigma_0 = \sigma_\infty / \langle t \rangle \quad (2.20)$$

donde  $\langle t \rangle$  es un tiempo de relajación promedio calculado a partir de la expresión:

$$\langle t \rangle = \int_0^\infty \Phi(t) dt \quad (2.21)$$

En el caso de que la dependencia temporal para la función de relajación sea de acuerdo a una función KWW, este tiempo de relajación promedio resulta ser igual a

$$\langle t \rangle = \frac{\Gamma(1/b)}{b} \tau^* \quad (2.22)$$

donde  $\Gamma$  se refiere a la función gamma de Euler.

Por lo tanto, vemos como el formalismo del módulo eléctrico puede utilizarse para describir la relajación de la conductividad en los conductores iónicos en el dominio de la frecuencia, al igual que los formalismos de conductividad o permitividad, pero además permite obtener una descripción en el dominio del tiempo en términos de la función de relajación  $\Phi(t)$ . A continuación se muestran y discuten los resultados obtenidos en tres sistemas diferentes, los tres conductores iónicos cristalinos, donde se comparan los resultados obtenidos según las distintas representaciones y se discuten con idea de llegar a comprender mejor los mecanismos subyacentes en el proceso de relajación de la conductividad y, por tanto, de la difusión iónica en estos materiales.

## Referencias

- <sup>1</sup> A. K. Jonscher en "*Dielectric Relaxation in Solids*". (Chelsea Dielectric Press, Londres, 1983).
- <sup>2</sup> C. Cramer, K. Funke, y T. Saatkamp, *Phil. Mag. B* **71** (4), 701 (1995).
- <sup>3</sup> P. B. Macedo, C. T. Moynihan, y R. Bose, *Phys. Chem. Glasses* **13**, 171 (1972).
- <sup>4</sup> C. T. Moynihan, L. P. Boesch, y N. L. Laberge, *Phys. Chem. Glasses* **14**, 122 (1973).
- <sup>5</sup> C. León, M. L. Lucía y J. Santamaría, *Phil. Mag. B*, en prensa.
- <sup>6</sup> S. Havriliak y S. Negami, *Polymer* **8**, 161 (1967).
- <sup>7</sup> J.A. Nelder y R. Mead, *Computer Journal* **7**, 308 (1965).
- <sup>8</sup> R. Kohlrausch, *Ann. Phys. Lpz.* **72**, 393 (1847).
- <sup>9</sup> K. L. Ngai, *Phys. Rev. B* **48**, 13481 (1993) (y sus referencias).

## *Capítulo II*

## Capítulo III

### ANÁLISIS DE LA CONDUCTIVIDAD IÓNICA EN LOS SISTEMAS $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$ , Y $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ .

A continuación, dentro de este capítulo, se presentan los resultados experimentales y el análisis de la relajación de la conductividad para tres sistemas diferentes. Estos sistemas, aunque no son la totalidad de los estudiados, sí que sintetizan los resultados fundamentales obtenidos durante el periodo de realización de la tesis. Antes de proceder a la presentación de dichos resultados, sólo unas palabras para justificar la elección de estos sistemas. El  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$  permite variar la concentración de iones móviles manteniendo la estructura por lo que resulta un sistema adecuado para el estudio de los posibles efectos de correlación entre dichos iones sobre las propiedades de conducción. El  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$  se enmarca dentro del estudio de los cromatos dobles de tierra rara y alcalino, que constituyen un sistema que permite el estudio del efecto de la estructura y de la dimensionalidad sobre el mecanismo de conducción. La elección del  $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) se debe fundamentalmente a la posibilidad de analizar muestras monocristalinas para estudiar en detalle el efecto del bloqueo de iones en las fronteras de grano que tiene lugar en las muestras policristalinas. Por otra parte, el YSZ es un conductor iónico emblemático, debido a sus numerosas aplicaciones, en el que sin embargo no se ha realizado anteriormente un estudio de la relajación de la conductividad.



### **Li<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>**

El sistema Li<sub>x</sub>La<sub>2/3-x/3</sub>TiO<sub>3</sub> tiene estructura perovskita tipo ABO<sub>3</sub> en la que los iones de litio ocupan posiciones A de la estructura en sustitución del lantano. La existencia de posiciones A vacantes facilita la movilidad de iones de litio entre ellas por lo que el conductor es de tipo tridimensional. El estudio estructural realizado sobre este compuesto en colaboración con el Departamento de Química Inorgánica de la UCM mostró la existencia de un orden en la distribución de La y Li a lo largo del eje c que dió lugar a un doblado de la celda en esta dirección. Sin embargo la existencia de dominios de unos 50 Å de tamaño, puesto de manifiesto por microscopia electrónica de alta resolución, con el eje c a 90 ° rompen un posible orden La/Li de largo alcance en esta dirección. Por otra parte la diferencia de tamaño entre La y Li causa una distorsión en los octaedros TiO<sub>6</sub> que hace que en realidad, en este caso, deba hablarse de la celda diagonal  $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a \times 2a$  con  $a = 3.8$  Å.

#### ***Descripción experimental.***

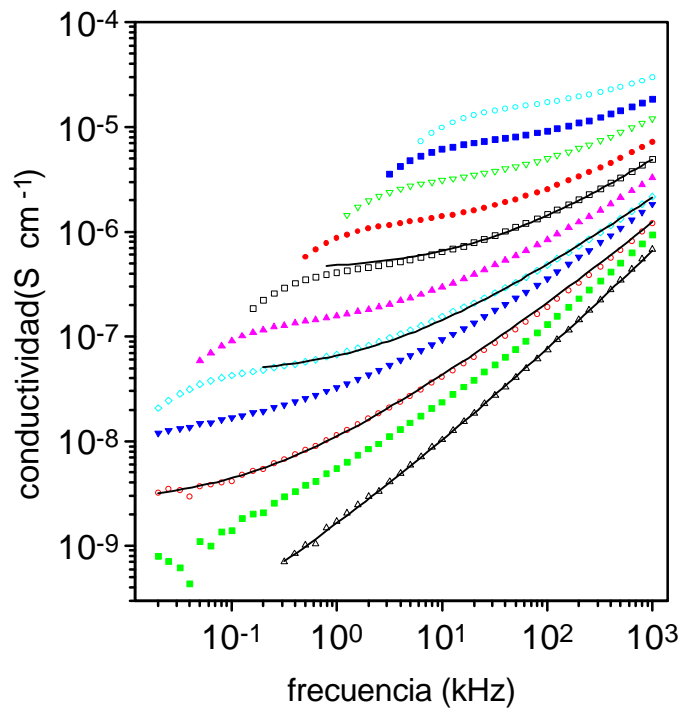
Las medidas se han realizado sobre muestras policristalinas de Li<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>, obtenidas calentando una mezcla estequiométrica de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> hasta 1200 °C. Con el polvo obtenido producto de esta reacción se hicieron pastillas cilíndricas que fueron sinterizadas a 1350 °C y al aire durante varias horas (5 a 11) y luego sacadas del horno y dejadas enfriar a temperatura ambiente. La proporción exacta de litio y lantano por cada átomo de titanio se determinó mediante espectroscopia de plasma (ICP). La estructura se verificó mediante difracción de rayos X y difracción de electrones.

Las medidas de espectroscopia de admitancia se realizaron en el rango de frecuencias 20 Hz - 1 MHz utilizando un analizador de impedancias HP4284A, a temperaturas comprendidas entre 150 y 330 K. Las muestras eran pastillas cilíndricas de 5 mm de diámetro y 0.7 mm de espesor, sobre cuyas caras se depositaron contactos de oro por evaporación. Todas las medidas se realizaron bajo un flujo permanente de gas nitrógeno para garantizar una atmósfera inerte.

### Resultados experimentales y discusión.

#### Análisis de la conductividad eléctrica en el dominio de la frecuencia.

En la figura 3.1 se muestra la parte real de la conductividad del  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  en función de la frecuencia para distintas temperaturas. La fuerte disminución en la conductividad que se observa a baja frecuencia para las temperaturas más altas es debida al bloqueo de los iones en las fronteras de grano y electrodos. Este comportamiento se desplaza hacia frecuencias más bajas al disminuir la temperatura hasta que deja de percibirse en la ventana experimental de frecuencias cuando la temperatura es suficientemente baja. Dado que la conductividad de las fronteras de grano está activada con una energía algo mayor que la propia del material puede obtenerse información sobre la conductividad del material sin que afecten los mecanismos de bloqueo. El análisis de



**Figura 3.1.** Parte real de la conductividad del  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  en función de la frecuencia para distintas temperaturas (desde arriba hacia abajo en la figura: 221 K, 211 K, 202 K, 193 K, 186 K, 179 K, 171 K, 164 K y 153 K). La disminución en la conductividad que se observa a baja frecuencia para las temperaturas más altas es debida al bloqueo de los iones en las fronteras de grano y electrodos.

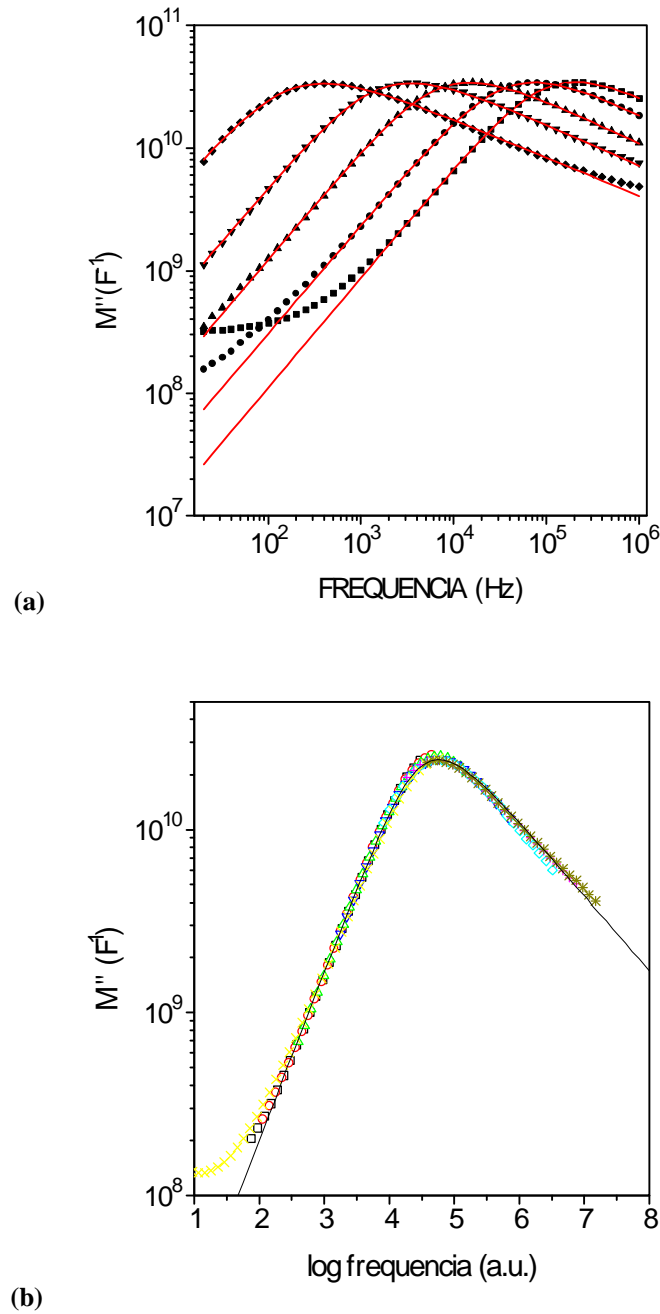
los datos experimentales se ha restringido a las temperaturas inferiores a 235 K para evitar los efectos de bloqueo. El “plateau” observado en las curvas de conductividad puede asociarse a la conductividad dc del material, mientras que a frecuencias más altas aparece el habitual comportamiento potencial. En este caso la conductividad puede describirse de acuerdo a la expresión

$$S^* = S_0 \left[ 1 + (j\omega / \omega_p)^n \right] + j\omega \epsilon_\infty \quad (3.1)$$

donde tanto la conductividad dc,  $\sigma_0$ , como la frecuencia de cruce,  $\omega_p$ , están activadas con la misma energía, y  $\epsilon_\infty$  representa el valor de la parte real de la permitividad eléctrica a alta frecuencia. Éste resulta ser  $\epsilon_\infty = 7.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-12} \text{ Fcm}^{-1}$ , prácticamente independiente de la temperatura en este rango de temperaturas <sup>1</sup>.

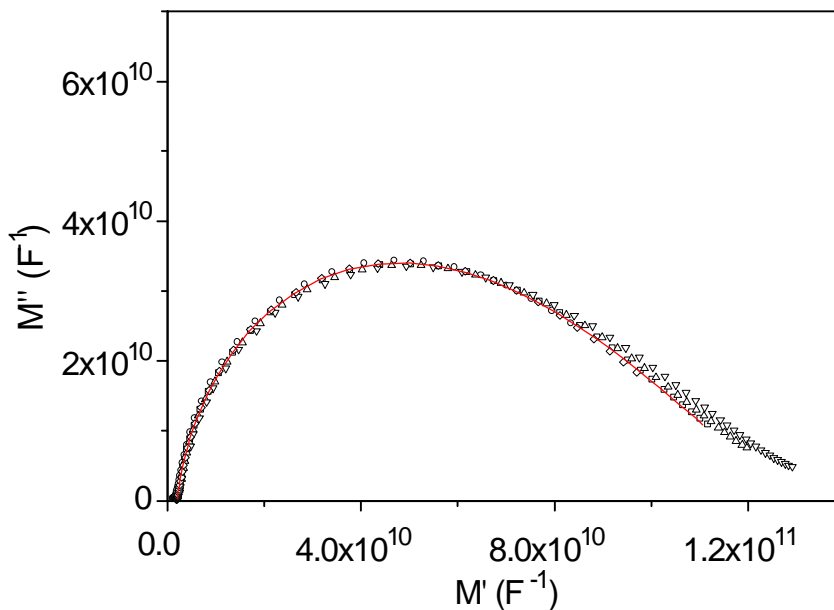
*Análisis en el dominio del tiempo.*

Para conseguir una descripción de la relajación de la conductividad en el dominio temporal, utilizamos el formalismo del módulo. En la figura 3.2.(a) se han representado las curvas de la parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la frecuencia ( $M''(\omega)$ ). Puede observarse el comportamiento potencial a ambos lados del máximo, lo que refleja la posibilidad de describir la respuesta en frecuencia haciendo uso de la función de Havriliak-Negami. A simple vista podemos decir que los exponentes  $a$  y  $g$  no van a depender, más que ligeramente acaso, con la temperatura; es decir, que la forma de los picos es aproximadamente la misma independientemente de la temperatura. Para ver ésto con mayor claridad se han representado en la figura 3.2.(b) las mismas curvas que en la figura 3.2.(a), más algunas otras a diferente temperatura, pero normalizando tanto la altura del pico como su posición en frecuencia.



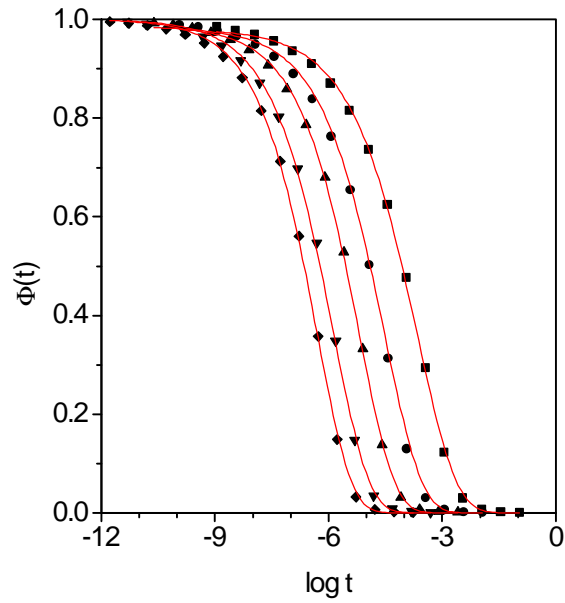
**Figura 3.2.** (a) Parte imaginaria del módulo eléctrico del  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  en función de la frecuencia para distintas temperaturas. Las líneas sólidas representan los mejores ajustes utilizando una función de Havriliak-Negami. Las desviaciones observadas a baja frecuencia son debidas a los efectos de bloqueo. (b) Normalización de la dependencia en frecuencia de la parte imaginaria del módulo. Las curvas experimentales a distintas temperaturas entre 225 K y 375 K han sido desplazadas lateralmente hasta llevar todos los puntos a coincidir sobre una única curva. La línea sólida representa un ajuste de acuerdo a una función de correlación tipo KWW con  $\beta_\sigma=0.4$ .

El resultado es, como se puede ver, que todos los datos experimentales colapsan aproximadamente en una única curva. Otra forma de visualizar que la forma de la función  $1 - M^*(\omega) / M_\infty = F_{HN}^*(\omega) = -\dot{\Phi}^*(\omega)$  no depende apenas de la temperatura es representar la parte imaginaria del módulo frente a la parte real. Efectivamente, en la figura 3.3 se observa que los puntos experimentales a distintas temperaturas forman una única curva. Además, de la forma de esta curva, con dos pendientes distintas hacia el eje real, a bajas y altas frecuencias, se constata de nuevo que se puede describir la relajación utilizando una función HN. De la pendiente a bajas frecuencias se obtiene directamente  $a=0.88\pm 0.01$  y de la pendiente a altas frecuencias se obtiene el producto  $ag$  y por tanto el valor  $g=0.40\pm 0.02$ .

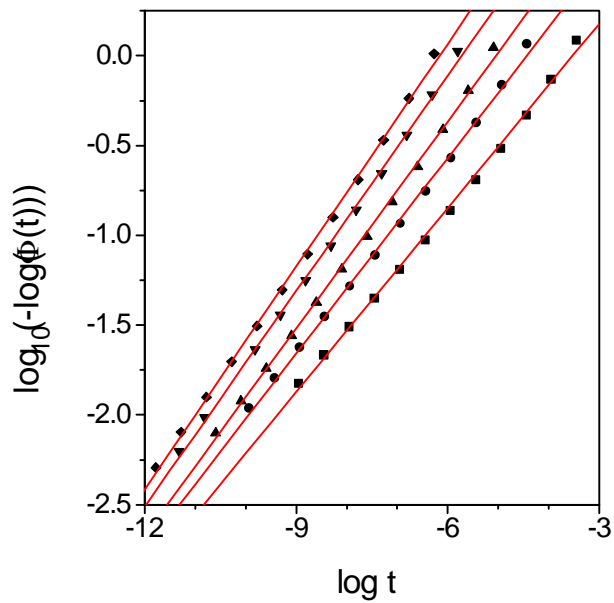


**Figura 3.3.** Representación de la parte imaginaria del módulo eléctrico del  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  en función de la parte real para distintas temperaturas. Los datos colapsan aproximadamente sobre una única curva mostrando la independencia de la forma de la función de relajación con la temperatura. La forma asimétrica de la curva se corresponde con la forma característica de una función de Havriliak- Negami.

(a)



(b)

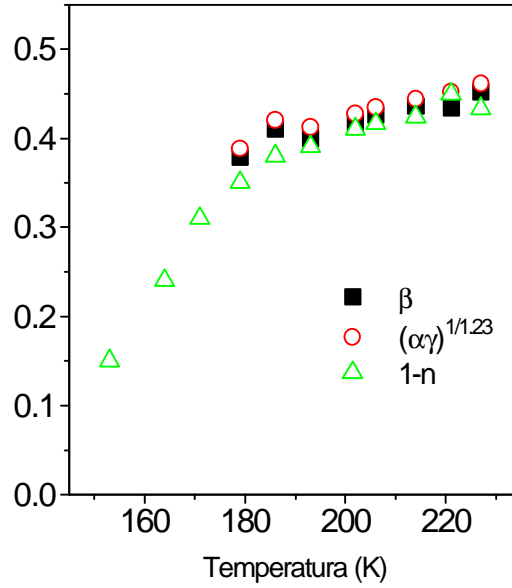


**Figura 3.4.** (a) Funciones de correlación en el dominio del tiempo obtenidas para el  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  a temperaturas de 179 K ( $\blacklozenge$ ), 193 K ( $\blacktriangledown$ ), 206 K ( $\blacktriangle$ ), 221 K ( $\bullet$ ), and 245 K ( $\blacksquare$ ). Las curvas sólidas son ajustes a funciones de tipo KWW. (b) Los mismos resultados de la figura (a) pero en la representación  $\log(-\ln(\Phi(t)))$  frente a  $\log t$ , de manera que las líneas sólidas son ajustes lineales a partir de cuya pendiente se obtiene directamente el parámetro  $\beta$  de la función tipo KWW.

Cuando se realiza el análisis discutido más arriba con el fin de obtener la función de relajación, resulta que ésta puede describirse con mucha precisión mediante una función KWW. En la figura 3.4.(a) se han representado las funciones de relajación obtenidas para distintas temperaturas. Las líneas son ajustes a una función KWW. Para determinar con mayor exactitud los parámetros  $\tau^*$  y  $\beta$  que caracterizan la función de relajación, en la figura 3.4.(b) se han representado esos mismos resultados pero esta vez como  $\log[-\ln(\Phi(t))]$  frente a  $\log t$ , lo que permite calcular dichos parámetros mediante un simple ajuste por mínimos cuadrados, donde la pendiente de la recta es directamente  $\beta$ . Los resultados indican que el exponente  $\beta$  apenas varía con la temperatura y es aproximadamente igual a 0.4.

*Los exponentes  $n$  y  $\beta$ . Relación entre la función de Havriliak-Negami y la función de Kohlrausch-Williams-Watts.*

Los valores del exponente  $\beta$  obtenidos del formalismo del módulo, y los valores de  $1-n$  obtenidos a partir del formalismo de conductividad, se han representado juntos en función de la temperatura en la figura 3.5, observándose un buen acuerdo y apuntando a que en realidad pueden ser descripciones distintas de una misma realidad: el efecto de correlación en el movimiento de los iones. Para temperaturas inferiores a 180 K disminuye el valor de  $1-n$ ; no es posible presentar los valores de  $\beta$  a estas temperaturas ya que para su determinación es necesario disponer de un máximo bien resuelto en las curvas de la parte imaginaria del módulo frente a la frecuencia, y para las temperaturas inferiores a 180 K el máximo se ha desplazado hacia frecuencias inferiores a 20 Hz, límite inferior de nuestra ventana experimental de frecuencias. Esta disminución ha sido observada frecuentemente en otros sólidos conductores iónicos al bajar suficientemente la temperatura<sup>2-4</sup> y es todavía asunto de discusión si realmente se trata de una transición hacia  $n \approx 1$ , indicando un régimen de mayor correlación, o bien se trata de la superposición de un segundo mecanismo caracterizado por dicho exponente  $n \approx 1$ . Por el momento no trataremos este tema y lo dejaremos para más adelante.



**Figura 3.5.** Dependencia en temperatura de los distintos exponentes propios de las funciones de correlación utilizadas para describir la relajación. Se puede observar la equivalencia entre las descripciones en el dominio del tiempo y de la frecuencia.

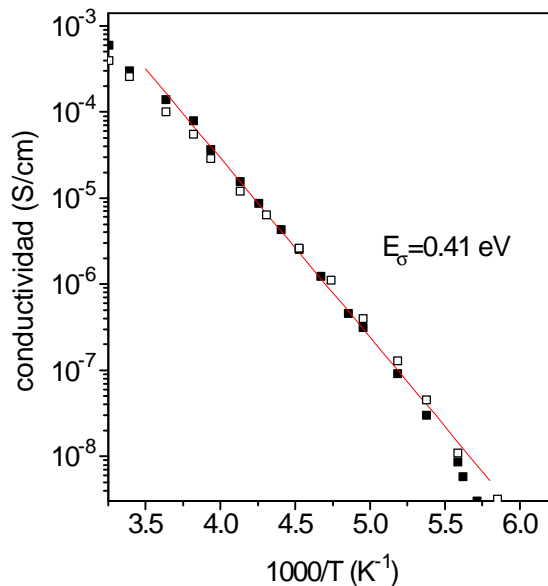
Por otra parte, como ya comentaba anteriormente, no existe una relación exacta entre la función de Havriliak-Negami y la función de Kohlrausch-Williams-Watts, aunque ambas puedan utilizarse para describir empíricamente los resultados experimentales en el dominio de la frecuencia y del tiempo respectivamente. Algunos autores han encontrado una situación parecida en sistemas poliméricos y han determinado relaciones empíricas entre los parámetros que definen ambas funciones cuando estas describen simultáneamente unos datos experimentales <sup>5</sup>. Así, por ejemplo, el exponente  $\beta$  de la función KWW y los exponentes  $a$  y  $g$  de la función HN parece que satisfacen bien la relación  $\beta=(ag)^{1/1.23}$  en los análisis de relajación dieléctrica de dichos sistemas poliméricos. Para verificar esta relación en nuestros resultados, en la misma figura 3.5 se muestran los valores de  $(ag)^{1/1.23}$ . Puede verse que efectivamente existe un buen acuerdo con los valores hallados para  $\beta$ . Este resultado parece apuntar a que los parámetros  $a$  y  $g$  también dan cuenta del mecanismo de correlación entre los iones. Aunque entonces, ¿porque dos parámetros en lugar de uno sólo? La respuesta puede estar en que el parámetro  $\alpha$  es distinto de la unidad sólo en el caso de existir ALFD <sup>6</sup>. De hecho, la



función KWW no da cuenta de este fenómeno. En cualquier caso no se puede concluir definitivamente al respecto, debido a la presencia de efectos de bloqueo que afectan los resultados experimentales a baja frecuencia.

*Conductividad dc y energías de activación.*

Los valores de la conductividad dc pueden obtenerse a partir de los datos de conductividad frente a frecuencia, ajustando a la expresión 3.1, o bien a partir del formalismo del módulo utilizando las expresiones 2.20 y 2.22. La figura 3.6 presenta los resultados obtenidos en un diagrama de tipo Arrhenius.



**Figura 3.6.** Conductividad dc frente a  $1000/T$  obtenida a partir del formalismo del módulo (símbolos sólidos) y obtenida a partir de los gráficos de conductividad frente a frecuencia (símbolos vacíos).

Puede verse que existe un buen acuerdo entre los valores obtenidos mediante ambos métodos. Se deduce igualmente de este gráfico que en este rango de temperaturas (170 K - 250 K) la energía de activación para la conductividad dc es de  $E_{\sigma} = 0.4 \text{ eV}$ . A partir de estos resultados, y haciendo uso del modelo CM propuesto por Ngai<sup>7-10</sup>, puede calcularse un valor para la energía de activación microscópica  $E_a$  como  $E_a = \beta E_{\sigma} = 0.16 \text{ eV}$

aproximadamente. Esta energía sería la asociada a la barrera de potencial que el ion debe superar en cada salto, la energía de activación del proceso de relajación en ausencia de interacción entre los iones. De este modo, los efectos cooperativos serían los responsables del “exceso” de energía hasta los 0.4 eV determinados para la conductividad dc.

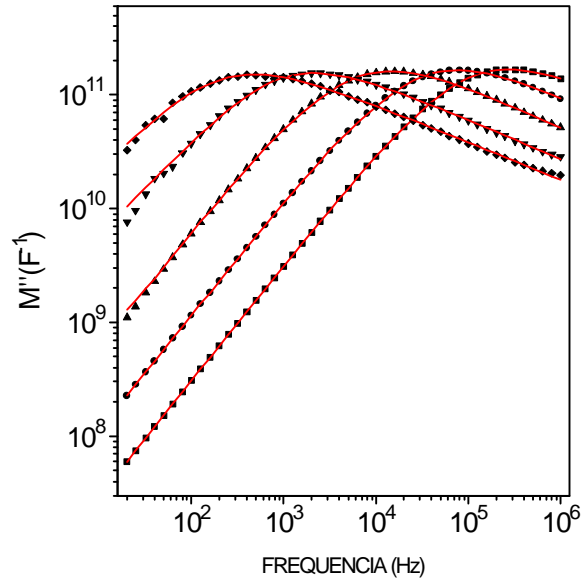
### **$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$**

Los cromatos dobles de tierra rara y alcalino con fórmula genérica  $\text{MeLn}(\text{CrO}_4)_2$  donde Me es un metal alcalino y Ln puede ser La-Lu cristalizan en diversos sistemas en los que los lantánidos y los grupos tetraédricos  $\text{CrO}_4$  forman una estructura rígida en la que se acomodan los alcalinos móviles. Se conocen dos tipos de estructura que influyen directamente sobre el mecanismo de conducción: Para Ln=Eu o Lu la estructura es monoclinica u ortorrómbica y los alcalinos se disponen en túneles unidimensionales que restringen el movimiento en direcciones que no sean la del túnel; Para Ln=La la estructura es monoclinica y define una estructura de láminas entre las cuales se sitúan los alcalinos dando lugar a un conductor bidimensional. Para el caso de Me= $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$ , objeto de este trabajo, los parámetros de red fueron  $a=8.495$  Å,  $b=7.188$  Å,  $c=10.763$  Å,  $\beta=93.11^\circ$ .

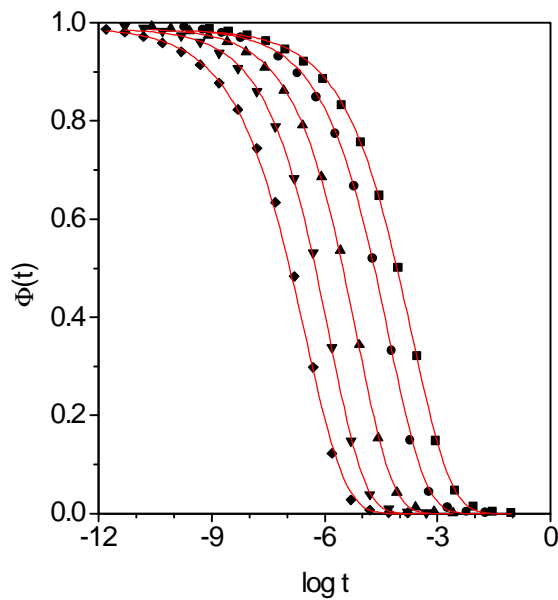
#### ***Descripción experimental.***

Las muestras policristalinas de  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$  se obtuvieron mediante reacción de los agentes  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{CrO}_3$  en proporciones estequiométricas, molido después en hexano y calentado al aire a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 horas. Se hicieron pastillas cilíndricas bajo presión a temperatura ambiente. La estructura se verificó por difracción de rayos X.

Las medidas de espectroscopia de admitancia se realizaron en el rango de frecuencias 10 Hz - 10 MHz utilizando un analizador de impedancias HP4192A, a temperaturas comprendidas entre 200 y 400 K. Las muestras eran pastillas cilíndricas de 1 cm de diámetro y 1 mm de espesor, sobre cuyas caras se depositaron contactos de oro por evaporación, o bien se definieron contactos utilizando pintura de plata. Todas las medidas se realizaron bajo un flujo permanente de gas nitrógeno para garantizar una atmósfera inerte.



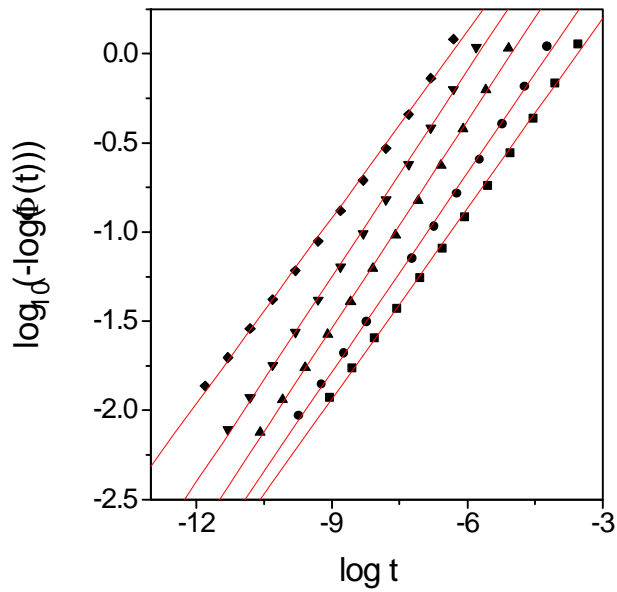
**Figura 3.7.** Parte imaginaria del módulo eléctrico del  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$  en función de la frecuencia para distintas temperaturas (262 K (•), 275 K (◄), 296 K (◄), 317 K (◄), y 336 K (◄)). Las líneas sólidas representan los mejores ajustes utilizando una función de Havriliak-Negami.



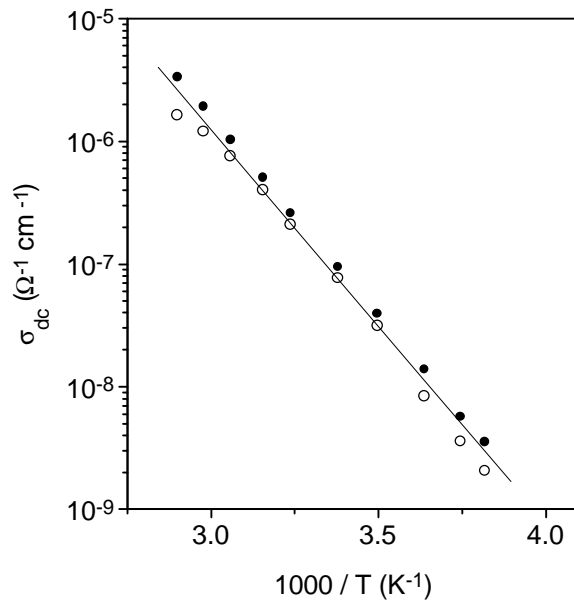
**Figura 3.8.** Funciones de correlación en el dominio del tiempo obtenidas para el  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$  a temperaturas de 262 K (•), 275 K (◄), 296 K (◄), 317 K (◄), y 336 K (◄). Las curvas sólidas son ajustes a funciones de tipo KWW.

**Resultados experimentales y discusión.**

En la figura 3.7 se representa la dependencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico frente a la frecuencia, en escala doble-logarítmica, para distintas temperaturas. Puede observarse un pico asimétrico, con un comportamiento potencial a ambos lados del máximo, que da lugar a rectas de distinta pendiente en dicha representación. Las líneas sólidas de la figura representan los mejores ajustes utilizando una función de Havriliak-Negami. La forma de los picos apenas varía con la temperatura, y los valores de los parámetros  $\alpha$  y  $\gamma$  que se obtienen de las pendientes a baja y alta frecuencia resultan ser  $\alpha=0.85\pm 0.04$  y  $\gamma=0.41\pm 0.02$ . Podemos obtener una descripción de la relajación en el dominio del tiempo haciendo uso de la distribución analítica de tiempos de relajación de la función de Havriliak-Negami. Las funciones de relajación  $\Phi(t)$  así obtenidas para diferentes temperaturas se representan en la figura 3.8. En esta misma figura se representan como líneas sólidas los mejores ajustes a funciones de tipo KWW. La figura 3.9 muestra los mismos resultados pero en la escala  $\log[-\ln(\Phi(t))]$  frente a  $\log t$ . Esta representación permite calcular los parámetros  $\tau^*$  y  $\beta$  mediante un simple ajuste lineal por mínimos cuadrados. Se obtiene que el exponente  $\beta$  es prácticamente independiente de la temperatura en el rango analizado y su valor es  $0.38\pm 0.02$ , mientras que el tiempo de relajación característico está térmicamente activado. Como el valor de la permitividad a altas frecuencias apenas varía con la temperatura ( $\epsilon_{\infty}=6.3\pm 0.4 \cdot 10^{-12} \text{ F cm}^{-1}$ ), se obtiene también que la conductividad dc también está térmicamente activada. En la figura 3.10 se muestran, en un gráfico de tipo Arrhenius, los valores de la conductividad dc, obtenidos tanto a partir del formalismo del módulo como del formalismo de conductividad. La energía de activación resulta ser de  $0.65\pm 0.02 \text{ eV}$ .

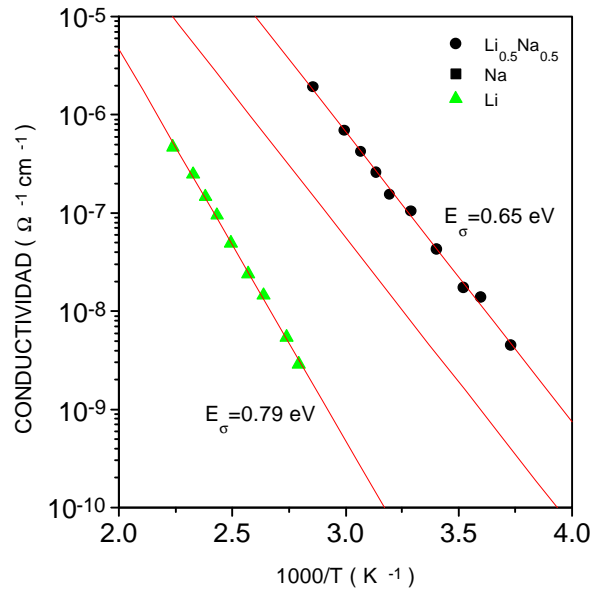


**Figura 3.9.** Los mismos resultados de la figura 3.8 pero en la representación  $\log(-\ln(\Phi(t)))$  frente a  $\log t$ , de manera que las líneas sólidas son ajustes lineales a partir de cuya pendiente se obtiene directamente el parámetro  $\beta$  de la función tipo KWW. Las temperaturas representadas son 262 K ( $\bullet$ ), 275 K ( $\blacktriangledown$ ), 296 K ( $\blacksquare$ ), 317 K ( $\circ$ ), y 336 K ( $\square$ ).



**Figura 3.10.** Conductividad dc frente a  $1000/T$  obtenida a partir del formalismo del módulo (símbolos sólidos) y obtenida a partir de los gráficos de conductividad frente a frecuencia (símbolos vacíos). La energía de activación observada es de 0.65 eV.

El análisis de la conductividad iónica de este compuesto se enmarcó dentro de un estudio de varios cromatos dobles de tierra rara y alcalino, donde se analizaron las diferencias encontradas al sustituir el metal alcalino (Li, Na, K, Rb, así como  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}$ ) manteniendo la misma tierra rara, así como sustituyendo el lantano por lutecio y europio para un mismo metal alcalino<sup>11-12</sup>. Se observaron valores más altos de la conductividad para los compuestos de lantano, con una estructura laminar, frente a los compuestos de lutecio y europio, donde existen túneles unidimensionales para el movimiento de los iones alcalinos. Respecto a la sustitución del metal alcalino, los valores de la conductividad dc aumentaron y su energía de activación disminuyó, al disminuir el radio del metal alcalino, como consecuencia de su mayor movilidad en la estructura. De acuerdo con esto, el compuesto que debería presentar mayores valores de la conductividad a no muy altas temperaturas sería el  $\text{LiLa}(\text{CrO}_4)_2$ . Sin embargo, debido al reducido tamaño del litio, este compuesto no mantiene la estructura del resto de compuestos de lantano y su conductividad iónica es menor. Decidimos entonces sustituir una proporción variable de átomos de sodio por átomos de litio en el compuesto de sodio, esperando que se mantuviera intacta la estructura pero aumentasen los valores de conductividad. El resultado de las medidas nos dio la razón: la conductividad aumenta al sustituir sodio por litio, alcanzándose un máximo para la sustitución de la mitad de átomos de sodio por átomos de litio. Para el mismo contenido de sodio y litio el material presenta prácticamente la misma energía de activación para la conductividad dc pero aumenta su valor en un orden de magnitud respecto al compuesto de sodio (ver figura 3.11).



**Figura 3.11.** Gráfico de tipo Arrhenius con los datos de conductividad dc para el  $\text{LiLa}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{NaLa}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\bullet$ ) y  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\circ$ ). Al sustituir la mitad de átomos de sodio por litio, se observa como aumenta la conductividad debido al menor radio iónico del litio y por tanto su mayor movilidad en la estructura. Asimismo, puede observarse como el compuesto de litio presenta una mayor energía de activación y menores valores de la conductividad; ello se debe a que, aunque el litio tiene un menor radio iónico, el material no presenta la misma estructura que con el resto de alcalinos.



## YSZ

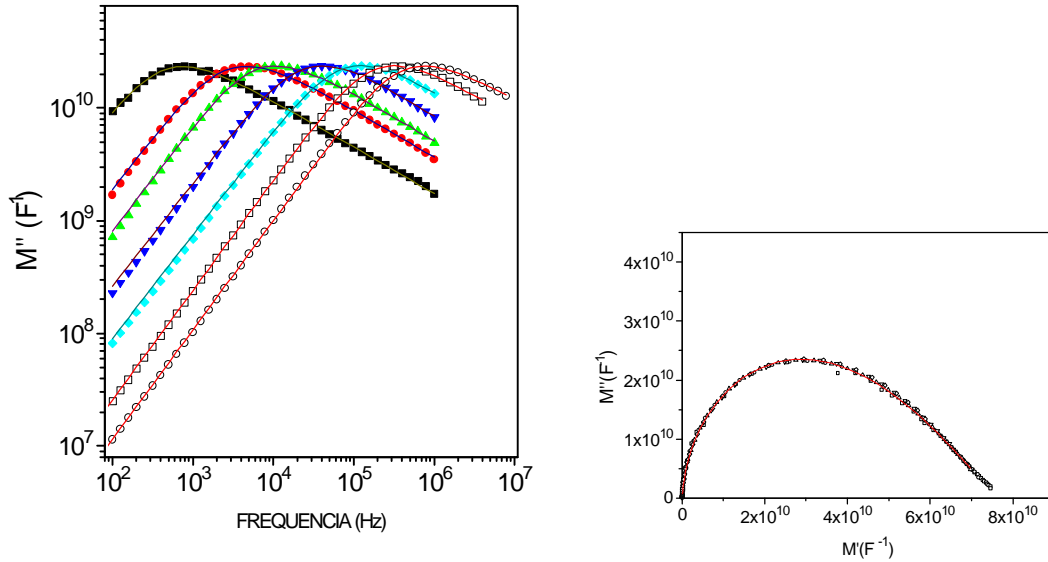
El óxido de zirconio  $ZrO_2$  cristaliza en la estructura cúbica de tipo fluorita a temperaturas superiores a 2600 K. Sin embargo mediante la adición de  $Y_2O_3$  u otros óxidos de tierras raras, es posible estabilizar la estructura cúbica a bajas temperaturas en soluciones sólidas tipo  $ZrO_2 : Y_2O_3$ . La conservación del equilibrio microscópico de carga requiere la incorporación de vacantes de oxígeno que son muy móviles a alta temperatura. Se trata pues de un conductor iónico tridimensional en el que las vacantes de oxígeno se mueven saltando entre posiciones separadas por  $a/2$  a lo largo de las direcciones  $[100]$  o  $\sqrt{2}/2a$  a lo largo de direcciones  $[110]$ . Para las muestras de este trabajo el parámetro de red fue de 5.145 Å.

### *Descripción experimental.*

Las medidas se realizaron sobre monocristales de YSZ (zirconia estabilizada con ytria) de orientación (100) suministrados por Superconductive Components Inc., cuya composición declarada es  $ZrO_2 - 9.5 \text{ mol } \% Y_2O_3$ .

Las medidas de espectroscopia de admitancias se realizaron utilizando un analizador de impedancias HP4284A en el rango de frecuencias 20 Hz - 1 MHz, y un HP4192A en el rango de frecuencias 5 Hz - 13 MHz. La temperatura se varió entre 50 y 650 K. No se superaron los 650 K para evitar la aparición de efectos de polarización asociados al bloqueo en los electrodos. Las dimensiones del monocristal eran 1x5x10 mm, y sobre sus superficies mayores se realizaron los contactos para la medida depositando oro por evaporación. Las medidas se realizaron bajo un flujo permanente de  $N_2$  de alta pureza o bajo vacío para evitar la condensación de agua sobre las muestras.

**Figura 3.12.** Parte imaginaria del módulo eléctrico del YSZ en función de la frecuencia para distintas temperaturas (480 K (•), 514 K (◦), 532 K (▲), 560 K (◄), 587 K (◆), 615 K (◓) y 639 K (◔)). Las líneas sólidas representan los mejores ajustes utilizando una función de Havriliak-Negami.



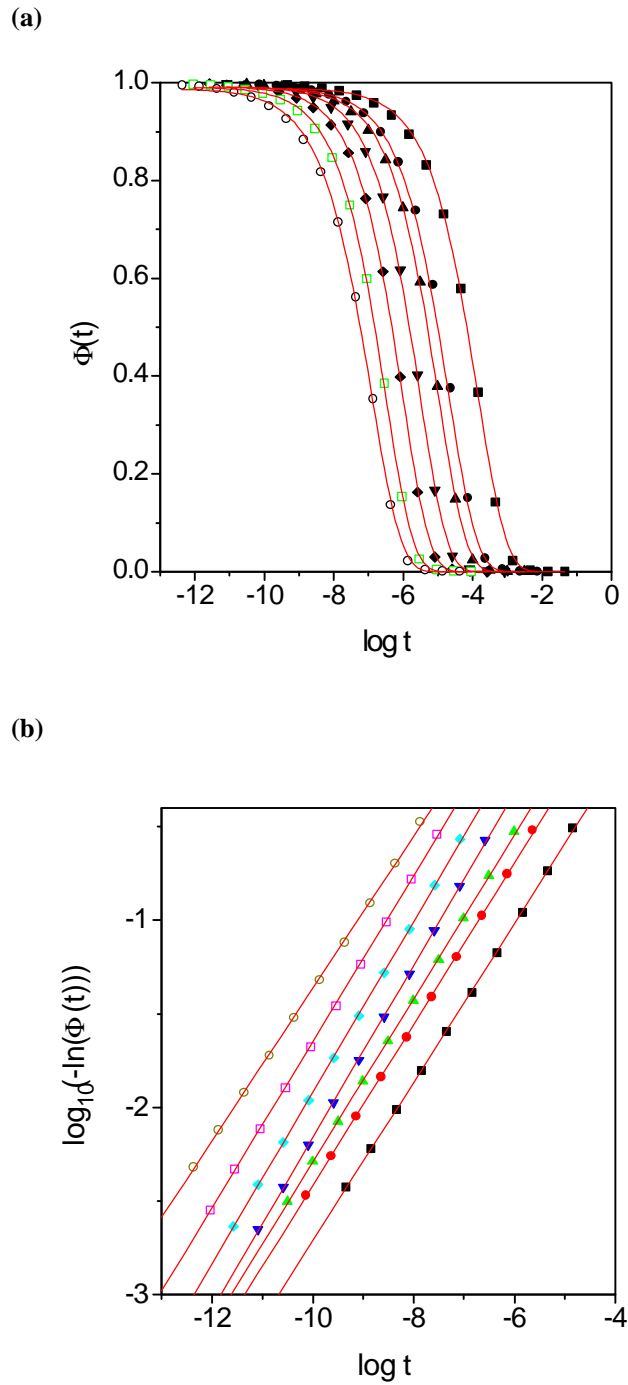
**Figura 3.13.** Representación de la parte imaginaria del módulo eléctrico del YSZ en función de la parte real para distintas temperaturas. Los datos colapsan aproximadamente sobre una única curva mostrando la independencia de la forma de la función de relajación con la temperatura. La forma asimétrica de la curva se corresponde con la forma característica de una función de Havriliak- Negami.

**Resultados experimentales y discusión.**

*Análisis de la respuesta temporal.*

En la figura 3.12 se muestra la dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico a distintas temperaturas, desde 480 K a 639 K, donde se puede observar un pico asimétrico en nuestra ventana experimental de frecuencias. La escala doble logarítmica permite resaltar la dependencia potencial a ambos lados del

máximo, sugiriendo que el comportamiento no-Debye de la relajación pueda ser descrito mediante funciones de Havriliak-Negami. En efecto, las líneas sólidas del gráfico representan ajustes utilizando la expresión 2.17. Realizando los cálculos necesarios para obtener una distribución analítica de tiempos de relajación podemos luego obtener una descripción de la relajación en el dominio del tiempo. En la figura 3.14(a) se representan las funciones de relajación  $\Phi(t)$  obtenidas para diferentes temperaturas. Las líneas son ajustes a funciones KWW. En la figura 3.14(b) se representan esos mismos datos pero esta vez en la escala  $\log[-\ln(\Phi(t))]$  frente a  $\log t$ , lo que permite calcular los parámetros característicos de la función KWW mediante un simple ajuste por mínimos cuadrados. Se obtiene que el exponente  $\beta$  es prácticamente independiente de la temperatura en el rango analizado y su valor es  $0.43 \pm 0.03$ .



**Figura 3.14.** (a) Funciones de correlación en el dominio del tiempo obtenidas para el YSZ a temperaturas de 480 K ( $\bullet$ ), 514 K ( $\circ$ ), 532 K ( $\blacktriangle$ ), 560 K ( $\blacktriangledown$ ), 587 K ( $\bullet$ ), 615 K ( $\circ$ ) y 639 K ( $\diamond$ ). Las curvas sólidas son ajustes a funciones de tipo KWW. (b) Los mismos resultados de la figura (a) pero en la representación  $\log(-\ln(\Phi(t)))$  frente a  $\log t$ , de manera que las líneas sólidas son ajustes lineales a partir de cuya pendiente se obtiene directamente el parámetro  $\beta$  de la función tipo KWW.

*Análisis en el dominio de la frecuencia.*

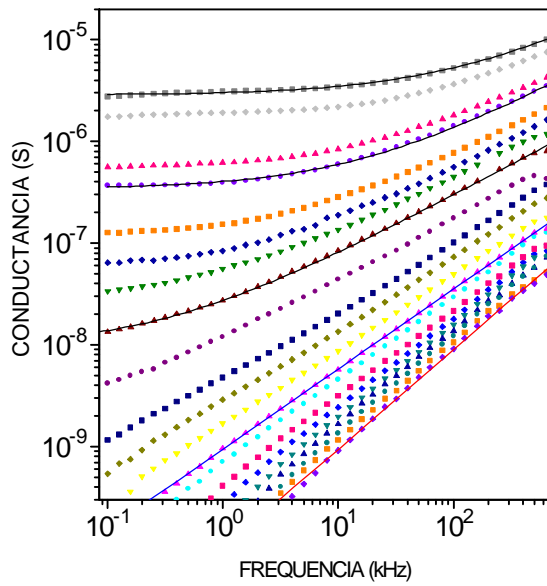
La dependencia de la parte real de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia se representa en la figura 3.15, a distintas temperaturas entre 211 K y 560 K. Los datos experimentales no muestran prácticamente ningún efecto de bloqueo, ni siquiera para las temperaturas más altas que se muestran en esta figura. Se observa la característica dependencia potencial de la conductividad a altas frecuencias, que luego cambia hacia un régimen dc, con conductividad constante, a suficiente baja frecuencia. Estas dependencias potenciales pueden también observarse en la representación de la parte real de la permitividad frente a la frecuencia (figura 3.16), donde se ha restado a los datos experimentales el valor de la permitividad a altas frecuencias,  $\epsilon_{\infty}$ .

Los resultados experimentales para la parte real de la conductividad y para la parte real de la permitividad pueden describirse de acuerdo a la siguiente expresión para la conductividad compleja:

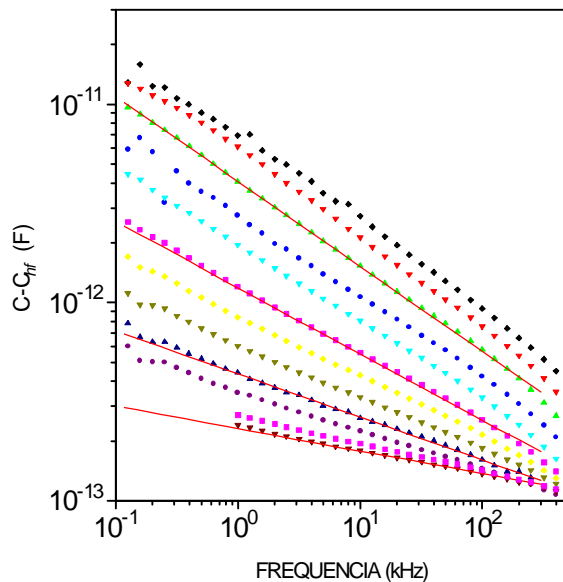
$$s^* = s_0 \left[ 1 + (j\omega / \omega_p)^n \right] + j\omega \epsilon_{\infty} \quad (3.1)$$

y por tanto se pueden obtener, a partir de los datos, los distintos parámetros de la ecuación mediante técnicas de ajuste no lineal. En las figuras 3.15 y 3.16 se presentan también algunos ajustes de los datos de acuerdo a la expresión anterior, mostrando la excelente descripción que ésta proporciona para los resultados experimentales.

A partir del ajuste de los datos para cada una de las temperaturas, se obtiene que el valor de la parte real de la permitividad a alta frecuencia es  $\epsilon_{\infty} = 2.8 \pm 0.2 \cdot 10^{-12} \text{ Fcm}^{-1}$ , prácticamente independiente de la temperatura; la conductividad dc ( $\sigma_0$ ) y la frecuencia  $\omega_p$  resultan estar térmicamente activadas, como se muestra un poco más adelante; y respecto al exponente  $n$ , se obtiene, como se desprende de la simple inspección visual de las figuras 3.15 y 3.16, que parece depender de la temperatura. Obsérvese que el exponente  $n$  se puede obtener directamente a partir de las pendientes de las curvas de la parte real de la conductividad (o  $n-1$  a partir de las de la parte real de la permitividad), a las frecuencias más altas, en la representación doble-logarítmica utilizada en dichas figuras.

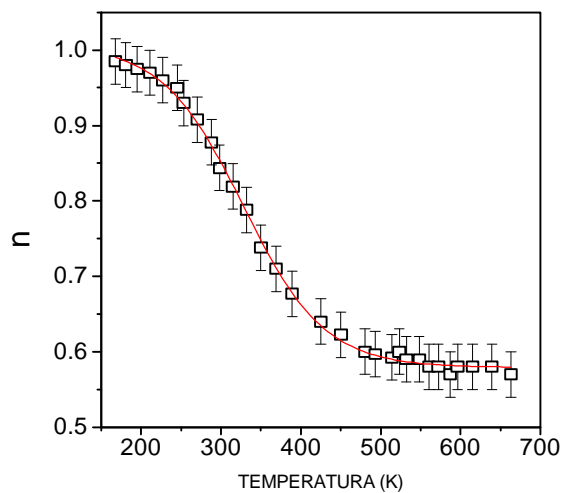


**Figura 3.15.** Parte real de la conductancia presentada en una escala doble-logarítmica a distintas temperaturas entre 211 y 560 K. Las líneas sólidas son ajustes a la expresión  $\mathbf{s}'(\omega) = \mathbf{s}_0 + \mathbf{s}_0 \cos(n\mathbf{p} / 2)(\omega / \omega_p)^n$  para los datos de temperaturas 211 K, 332 K, 450 K, 514 K y 560 K (desde abajo hacia arriba). Se puede observar el incremento del exponente  $n$  (la pendiente de las curvas a alta frecuencia) al disminuir la temperatura.



**Figura 3.16.** Curvas de capacidad frente a frecuencia, una vez sustraído el valor de la capacidad a alta frecuencia, para temperaturas entre 270 y 480 K. Los datos se presentan en una escala doble-logarítmica para mostrar las dependencias potenciales. Las líneas sólidas son ajustes de acuerdo a la expresión  $\mathbf{e}'(\omega) - \mathbf{e}_{\infty} = (\mathbf{s}_0 / \omega_p) \sin(n\mathbf{p} / 2)(\omega / \omega_p)^{n-1}$  para las temperaturas de 270 K, 332 K, 389 K y 450 K (desde abajo hacia arriba).

La dependencia con la temperatura que se obtiene para el parámetro  $n$  se muestra en la figura 3.17. Puede observarse que por encima de 470 K se obtiene un valor aproximadamente constante de  $n=0.6$ , mientras que por debajo de esta temperatura el valor de este exponente parece ir aumentando hacia un valor aproximado de  $n=1$ . Pero por el momento dejaremos a un lado este comportamiento que muestra el exponente  $n$  al disminuir suficientemente la temperatura.

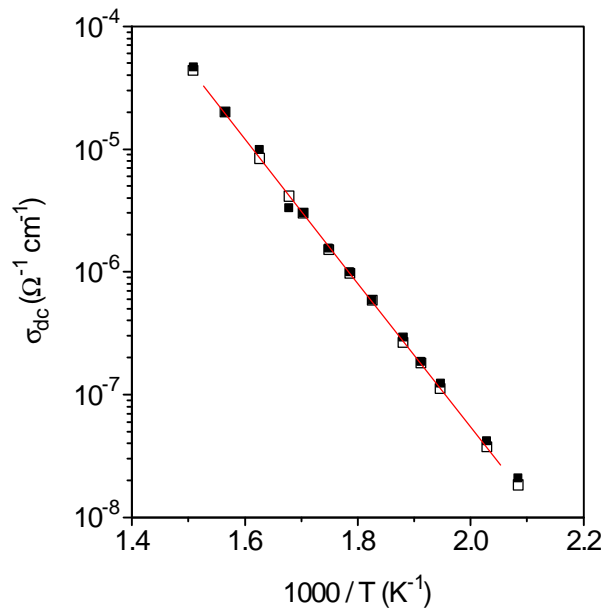


**Figura 3.17.** Dependencia con la temperatura del parámetro  $n$  obtenido a partir de las curvas de conductividad frente a frecuencia. Puede verse como por debajo de 500 K su valor aumenta hacia el límite  $n=1$ . La línea sólida es sólo una guía para la vista.

#### *Conductividad dc y energías de activación.*

Los valores obtenidos para la conductividad dc, tanto a partir del formalismo del módulo como del formalismo de conductividad, se representan en la figura 3.18, en un gráfico de tipo Arrhenius. Puede observarse que ambos formalismos llevan aproximadamente a los mismos valores y que la conductividad dc está activada con una energía  $E_{\sigma}=1.16$  eV.

Se puede obtener más información sobre el proceso de relajación a partir del modelo CM de Ngai<sup>7-10</sup>. Según este modelo la relajación ocurre independientemente para cada ion para tiempos suficientemente cortos, y está térmicamente activada con una energía de activación microscópica  $E_a = \beta E_\sigma = 0.5$  eV. Para tiempos mayores, los efectos cooperativos dan lugar a un incremento en la barrera energética efectiva que han de superar los iones en su movimiento hasta el valor  $E_\sigma$ .



**Figura 3.18.** Conductividad dc frente a  $1000/T$  obtenida a partir del formalismo del módulo (símbolos sólidos) y obtenida a partir de los gráficos de conductividad frente a frecuencia (símbolos vacíos). La energía de activación observada es de 1.16 eV.

Recientemente, en un trabajo sobre algunos silicatos alcalinos que presentan conductividad iónica y propiedades vítreas, Greaves y Ngai<sup>13</sup> han interpretado la energía microscópica  $E_a$  como la suma de dos contribuciones distintas: una energía efectiva de ligadura del ion en la red, debida a la barrera de origen electrostático; y un término adicional que da cuenta del proceso de reacondicionamiento, o reacomodo, que



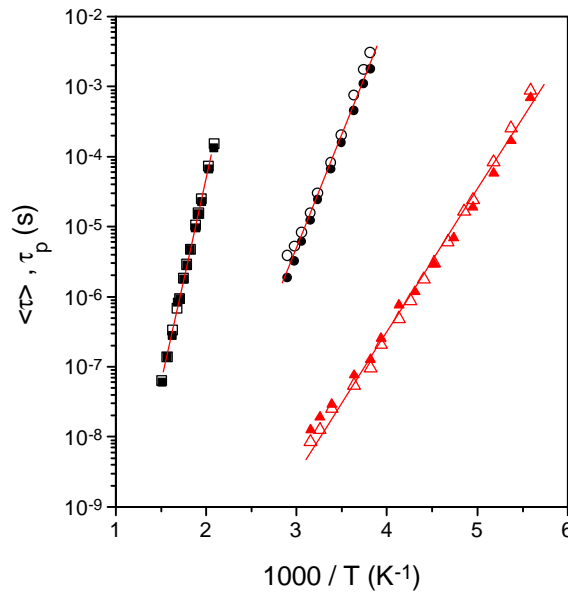
necesariamente sufre la vecindad o entorno del ion cuando éste salta de una posición a otra en la red. Desde esta perspectiva, resulta interesante el valor de 0.5 eV obtenido para la energía microscópica en el YSZ, puesto que trabajos anteriores han llegado a valores similares para la energía de asociación de las vacantes en este material: Bauerle y Hrizo <sup>14</sup> han propuesto que la energía de asociación es de 0.49 eV a partir de las medidas de conductividad dc a suficiente alta temperatura, mientras que a partir de cálculos teóricos se han propuestos valores de 0.6 eV <sup>15,16</sup>. El resultado es que esta interpretación puede arrojar alguna pista clave para entender la correlación en términos del papel jugado por la vecindad del ion en su movimiento. Sería pues el mecanismo de asociación el responsable de incrementar la probabilidad de vuelta hacia atrás después de que el ion realiza un determinado salto, dando lugar a un aparente frenado del proceso de relajación: los saltos hacia adelante a los que sigue una vuelta atrás dentro de un intervalo de tiempo T, no contribuyen a la conductividad para frecuencias menores que  $1/T$  <sup>17,18</sup>.

.....

**Relación entre los procesos de conducción ac y conducción dc.**

Hasta aquí se ha realizado el análisis de la relajación de la conductividad eléctrica en cada uno de los tres sistemas conductores iónicos elegidos. En las tablas 3.I y 3.II se muestran los valores obtenidos para las energías de activación de la conductividad dc, la estimación de la energía microscópica de acuerdo al modelo CM de Ngai, así como los valores de los distintos parámetros obtenidos de los ajustes a funciones de Havriliak-Negami en el dominio de la frecuencia, o de tipo KWW en el dominio del tiempo<sup>19</sup>.

En la figura 3.19 se muestra la dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación característicos para cada sistema. Se han representado tanto el tiempo medio  $\langle t \rangle = e_{\infty} / s_0$ , obtenido a partir del ajuste de los resultados experimentales a una función de Kohlrausch, como el tiempo  $\tau_p = 1/\omega_p$  obtenido a partir del ajuste de los datos de conductividad conforme a la expresión 3.1.



**Figura 3.19.** Gráfica de tipo Arrhenius para los tiempos de relajación  $\langle \tau \rangle$  y  $\tau_p$  obtenidos para el YSZ ( $\blacksquare$ ),  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  ( $\blacktriangle$ ), y  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$  ( $\circ$ ). Se puede ver como existe un excelente acuerdo entre ambos tiempos de relajación.

**Tabla 3.I.** Valores de  $\tau_{\infty}$ , de la permitividad dieléctrica a alta frecuencia  $\epsilon_0 \epsilon_{\infty}$ , y de las energías de activación E para la conductividad dc obtenidas a partir de la dependencia en temperatura de los tiempos de relajación para cada uno de los sistemas. El parámetro  $\beta$  también se tabula junto con el valor calculado para la energía de activación microscópica  $E_a$ , obtenida como el producto  $\beta E$  de acuerdo al modelo CM propuesto por Ngai.

	$\tau_{\infty}$ (s)	$\epsilon_0 \epsilon_{\infty}$ (F/cm)	E (eV)	$\beta$	$E_a$ (eV)
YSZ	$1.0 \pm 0.2 \cdot 10^{-16}$	$2.8 \pm 0.2 \cdot 10^{-12}$	$1.16 \pm 0.04$	$0.43 \pm 0.03$	$0.50 \pm 0.04$
$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$	$1.3 \pm 0.4 \cdot 10^{-15}$	$7.5 \pm 0.5 \cdot 10^{-12}$	$0.41 \pm 0.02$	$0.40 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.01$
$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$	$1.0 \pm 0.3 \cdot 10^{-15}$	$6.3 \pm 0.4 \cdot 10^{-12}$	$0.65 \pm 0.02$	$0.38 \pm 0.02$	$0.25 \pm 0.02$

**Tabla 3.II.** Parámetros  $\alpha$  y  $\gamma$  de las funciones de Havriliak-Negami que mejor dan cuenta de la dependencia en frecuencia del módulo eléctrico para cada uno de los tres sistemas estudiados. Los valores obtenidos para el parámetro  $\beta$  se comparan con los obtenidos a partir de la expresión  $(\alpha\gamma)^{1/1.23}$  para comprobar la relación empírica determinada con anterioridad entre estos parámetros en sistemas poliméricos.

	$a$	$g$	$(ag)^{1/1.23}$	$\beta$
YSZ	$0.95 \pm 0.01$	$0.40 \pm 0.02$	$0.45 \pm 0.03$	$0.43 \pm 0.03$
$\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$	$0.88 \pm 0.01$	$0.40 \pm 0.02$	$0.42 \pm 0.02$	$0.40 \pm 0.02$
$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{La}(\text{CrO}_4)_2$	$0.85 \pm 0.04$	$0.41 \pm 0.02$	$0.42 \pm 0.04$	$0.38 \pm 0.02$

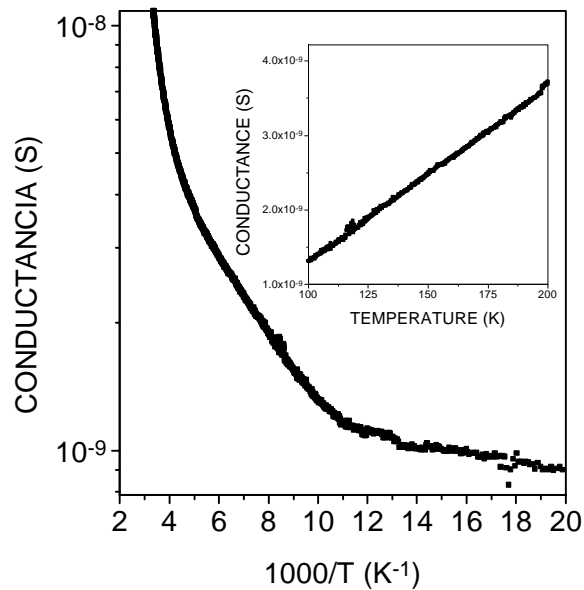
El excelente acuerdo que se observa en la figura 3.19 entre ambos tiempos de relajación nos permite establecer que, de hecho, dichos tiempos son iguales. Esto implica que la frecuencia de cruce  $\omega_p$  resulta ser  $\omega_p = 1 / \langle t \rangle = s_0 / e_\infty$ , con lo que la conductividad compleja puede reescribirse de la forma

$$s^* = s_0 \left[ 1 + \left( j\omega \frac{e_\infty}{s_0} \right)^n + j\omega \frac{e_\infty}{s_0} \right] \quad (3.2)$$

Este es un resultado importante que hasta la fecha no había sido advertido<sup>18</sup>. La consecuencia más directa es que tanto la conductividad dc como la contribución dispersiva muestran tener un origen común, ser realmente consecuencia de un único mecanismo de difusión de los iones. No existen dos mecanismos superpuestos que den lugar a una conducción ac y otra dc separadas, sino que ambos procesos de transporte, observados a tiempos cortos y largos, están realmente gobernados por un único mecanismo, y son consecuencia de una relajación de la conductividad. Utilizando esta relación se puede obtener el valor de la conductividad dc indirectamente a partir de los datos de conductividad a alta frecuencia, donde domina ya el término dispersivo. Dado que la permitividad dieléctrica a alta frecuencia se obtiene directamente de los datos experimentales, la conductividad dc se puede obtener ajustando los datos de conductividad a alta frecuencia, que dependen potencialmente de la frecuencia, de acuerdo a la expresión 3.2. No es necesario medir a muy bajas frecuencias hasta observar un “plateau” en la conductividad. Este método es especialmente útil porque permite calcular los valores de conductividad dc a las temperaturas más bajas: como se obtienen indirectamente, se pueden deducir valores para la conductividad dc por debajo incluso del límite de medición del analizador de impedancias utilizado. Únicamente cuando el valor del exponente  $n$  es próximo a la unidad, el valor calculado para la conductividad dc, a partir de los datos experimentales de alta frecuencia y utilizando la expresión 3.2, resulta ser menos preciso: la razón es que dicho valor se ve afectado sensiblemente incluso por una pequeña variación o imprecisión en la determinación del valor de dicho exponente  $n$  cuando éste tiene un valor próximo a la unidad.

***El límite  $n \approx 1$  a bajas temperaturas.***

Algunos párrafos más arriba, donde se discuten los resultados experimentales del YSZ, ya se comentaba que por debajo de cierta temperatura hemos observado un incremento del valor del exponente  $n$  hacia un límite  $n \approx 1$ , aunque en dicho momento no se discutió. Este régimen caracterizado por  $n \approx 1$  ha sido ya observado con anterioridad por otros autores en distintos materiales, y se ha dado en llamar “nueva universalidad”<sup>2-4</sup>. Algunos conductores iónicos cristalinos como el  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ <sup>17</sup> no muestran este comportamiento, y en otros como en el  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>20</sup> se observa a temperaturas suficientemente bajas. En los conductores iónicos vítreos, por otro lado, se ha observado con frecuencia esta dependencia lineal con la frecuencia de la conductividad por lo que ha llegado a identificarse como una propiedad característica de los vidrios<sup>21,22</sup>. Como se desprende de los resultados experimentales presentados, nosotros hemos observado la aparición del régimen  $n \approx 1$  tanto en el YSZ monocristalino como en las muestras policristalinas de  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Lo cierto es que no está aún bien establecido el origen de esta dependencia lineal. No está claro siquiera si lo que ocurre es una variación del exponente  $n$ , que aumenta hacia la unidad al bajar la temperatura por debajo de una dada, o si realmente existe un mecanismo superpuesto caracterizado por la respuesta lineal que sólo se observa cuando domina en la conductividad a temperaturas suficientemente bajas. Ahora bien, aunque nuestros datos pueden ajustarse e interpretarse de acuerdo a ambas posibilidades, y por tanto no puede descartarse ninguna definitivamente, los ajustes son mejores bajo la hipótesis de un mecanismo adicional superpuesto caracterizado por una dependencia lineal con la frecuencia. Dicha dependencia se correspondería con un régimen de pérdidas planas (“flat loss”) como el frecuentemente observado en dieléctricos a suficiente baja temperatura<sup>6</sup>. Se observa también, asociada a éste régimen lineal de la conductividad con la frecuencia, una progresiva desaparición de la activación térmica de la conductividad ac. En la figura 3.20 se ha representado la dependencia con la temperatura de la conductividad eléctrica del YSZ a 30 kHz, en un gráfico de tipo Arrhenius. Dentro de la misma figura se representan los mismos datos pero en la escala adecuada para mostrar la dependencia lineal de la conductividad entre 100 y 200 K. La



**Figura 3.20** Dependencia con la temperatura de la conductancia del YSZ a 30 kHz en un gráfico de tipo Arrhenius. El gráfico interior muestra la dependencia lineal con la temperatura entre 100 y 200 K.

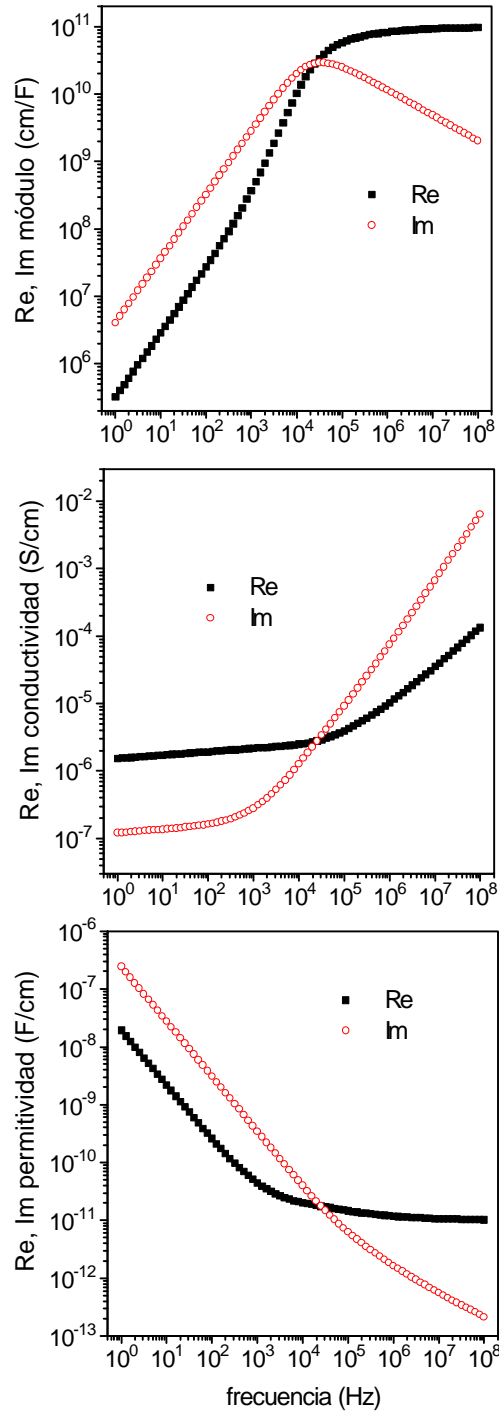
aparición de pequeñas energías de activación se ha interpretado con anterioridad en base a saltos de iones localizados en un potencial no periódico que aparece como consecuencia de una distribución no ordenada de los iones, y para describir este comportamiento en los vidrios se ha propuesto un modelo de doble pozo asimétrico de potencial (“assymetric double-well potencial”, ADWP) <sup>23</sup>. En el caso del YSZ, las perturbaciones del potencial periódico pueden surgir como consecuencia de la no equivalencia entre las posiciones del zirconio y del ytrio, así como de la posición no ordenada de los ytrios en la red. La localización se puede entender de acuerdo a que las vacantes de oxígeno estarían fuertemente ligadas a las posiciones de ytrio, y realizarían fundamentalmente saltos de ida y vuelta ( $n \approx 1$ ).

***La función de Havriliak-Negami y la fuerte dispersión a baja frecuencia.***

Del análisis efectuado en estos sistemas podemos concluir que la utilización de la función de Havriliak-Negami da perfecta cuenta de la dependencia en frecuencia del módulo eléctrico y por tanto resulta útil para describir los fenómenos de relajación de la conductividad de los conductores iónicos. Asimismo se observa que las funciones de relajación pueden ser descritas de acuerdo a una dependencia KWW en el dominio del tiempo. Aunque no existe una relación analítica entre la función de Havriliak-Negami, en el dominio de la frecuencia, y la función de Kohlrausch-Williams-Watts, en el dominio del tiempo, porque ambas funciones no son transformadas de Fourier la una de la otra, se puede observar que existe una relación entre los parámetros que caracterizan ambas descripciones. Esta conexión ya ha sido propuesta anteriormente al estudiar la relajación dieléctrica en polímeros <sup>5</sup>, y nuestros resultados apuntan a que también es válida para conductores iónicos <sup>19</sup>.

El comportamiento de tipo no-Debye que se observa en la relajación de los materiales analizados puede interpretarse en términos de un movimiento correlacionado de los iones de acuerdo al modelo de Ngai, el cual predice exactamente una dependencia temporal de la función de relajación de acuerdo a una función KWW. De acuerdo a este modelo pueden calcularse no sólo las energías de activación para el movimiento de los iones a largo alcance, donde entraría en juego el efecto de la correlación en el movimiento de los distintos iones, y que serían las observadas para la conductividad dc, sino también las energías de activación para el movimiento de los iones a corto alcance y que serían las debidas a la relajación de un único ion supuesto independientemente del resto.

Es interesante resaltar el hecho de que el comportamiento ligeramente dispersivo de la conductividad a bajas frecuencias, observado en muchos conductores iónicos, y conocido como ALFD <sup>6</sup>, puede entenderse en términos de una relajación de la conductividad descrita por una función de Havriliak-Negami de acuerdo al formalismo del módulo eléctrico <sup>24</sup>. Si el módulo puede describirse de acuerdo a la expresión  $M^*(\omega) = M_\infty [1 - F_{HN}^*(\omega)]$ , entonces, y simplemente por inversión de esta fórmula ya que la



**Figura 3.21.** Datos correspondientes a la simulación de un sistema cuya función de relajación se obtiene a partir de la expresión  $M^*(\omega)=M_{\infty}(1-F_{HN})$ , con  $M_{\infty}=10^{11}$  y  $F_{HN}$  una función de Havriliak-Negami con parámetros  $\tau=10^{-5}$ ,  $\alpha=0.95$ , y  $\gamma=0.4$ . (a) Parte real e imaginaria del módulo eléctrico. (b) Parte real e imaginaria de la conductividad. (c) Parte real e imaginaria de la permitividad. Puede verse como aumenta la parte real de la permitividad al disminuir la frecuencia, característica frecuentemente encontrada en conductores iónicos y a la que se conoce como fuerte dispersión a baja frecuencia (ALFD).



permitividad y el módulo están relacionados a través de  $\epsilon^*(\omega)=1/ M^*(\omega)$ , puede entenderse la aparición de un fuerte incremento de la parte real de la permitividad hacia bajas frecuencias. El comportamiento ALFD se utiliza habitualmente para describir un tipo de relajación dieléctrica cuyo origen no ha sido aún establecido satisfactoriamente y que está relacionado con la existencia de cargas cuasi-móviles en el material. Nosotros hemos mostrado que la función de relajación de Havriliak-Negami, de igual modo que permite una descripción empírica de muchos sistemas que presentan una relajación dieléctrica de tipo dipolar, puede utilizarse para conseguir describir muchos sistemas que presenten una relajación de la conductividad. Y en particular éste podría ser el caso de aquellos sistemas que muestran un comportamiento ALFD, por lo que debiera entenderse a éste como síntoma o consecuencia de algunas formas de relajación de la conductividad más que como un tipo de relajación dieléctrica propiamente dicho.

## Referencias

- <sup>1</sup> C. León, M. L. Lucía, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz y A. Várez, *Phys. Rev. B*, **54**(1), 183, (1996).
- <sup>2</sup> W. K. Lee, J. F. Liu y A. S. Nowick, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(12), 1559, (1991).
- <sup>3</sup> W. K. Lee, B. S. Lim, J. F. Liu y A. S. Nowick, *Solid State Ionics*, **53-56**, 831, (1992).
- <sup>4</sup> B. S. Lim, A. V. Vaysleyb y A. S. Nowick, *Appl. Phys. A*, **56**, 8, (1993).
- <sup>5</sup> F. Alvarez, A. Alegría y J. Colmenero, *Phys. Rev. B*, **44**(14), 7306, (1991).
- <sup>6</sup> A. K. Jonscher en *"Dielectric Relaxation in Solids"*. (Chelsea Dielectric Press, Londres, 1983).
- <sup>7</sup> K. L. Ngai, *Comments Solid State Phys.* **9**, 121 (1979); *ibid* **9**, 141 (1980); para una revisión reciente ver K. L. Ngai, en "Effects of Disorder on Relaxational Processes", ed. R. Richert y A. Blumen (Springer Verlag, Berlin, 1994), p. 89.
- <sup>8</sup> K.L. Ngai, R.W. Rendell, y H. Jain, *Phys. Rev. B* **30**, 2133 (1984).
- <sup>9</sup> K. L. Ngai, J. N. Mundy, H. Jain, O. Kanert y G. Balzer-Jollenbeck, *Phys. Rev. B*, **39**(9), 6169, (1989) (y sus referencias).
- <sup>10</sup> K. L. Ngai, *Phys. Rev. B* **48**, 13481 (1993) (y sus referencias).
- <sup>11</sup> P. Melnikov, I. Bueno, C. Parada, E. Moran, C. León, J. Santamaría, y F. Sanchez-Quesada, *Solid State Ionics* **63-65**, 581 (1993).
- <sup>12</sup> P. Melnikov, C. Leon, J. Santamaria, y F. Sanchez-Quesada, *J. Alloys and Compounds*. En prensa.
- <sup>13</sup> G. N. Greaves y K. L. Ngai, *Phys. Rev. B* **52**, 6358 (1995).
- <sup>14</sup> J. E. Bauerle y J. Hrizo, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 565 (1969).
- <sup>15</sup> V. Butler, C. R. A. Catlow, y B. E. F. Fender, *Solid State Ionics* **5**, 1 (1981).
- <sup>16</sup> D. Bingham, P. W. Tasker, y A. N. Cormack, *Philos. Mag. A* **60**, 1 (1989).
- <sup>17</sup> K. Funke, *Prog. Solid St. Chem.* **22**, 111 (1993).
- <sup>18</sup> C. León, M. L. Lucía y J. Santamaría, *Phys. Rev. B*, **55**(2), 882, (1997).
- <sup>19</sup> C. León, M. L. Lucía y J. Santamaría, *Phil. Mag. B*, en prensa.
- <sup>20</sup> U. Strom, K. L. Ngai y O. Kanert, *J. Non-Cryst. Solids*, **131-133**, 1011 (1991)
- <sup>21</sup> C. Cramer, K. Funke y T. Saatkamp, *Phil. Mag. B* **71** (4), 701 (1995).

### *Capítulo III*

<sup>22</sup> C. Cramer, K. Funke y T. Saatkamp, *Phil. Mag. B* **71** (4), 713 (1995).

<sup>23</sup> O. Kanert, J. Steinert, H. Jain, y K. L. Ngai, *J. Non-Cryst. Solids* **130**, 1001 (1991).

<sup>24</sup> S. Havriliak y S. Negami, *Polymer* **8**,161 (1967).

## Capítulo IV

### RELAJACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN EL SISTEMA $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ ( $0 \leq x \leq 1$ ).

#### *Introducción.*

Hasta ahora hemos venido hablando de algunas propiedades características de los conductores iónicos, como son la respuesta potencial en frecuencia de la conductividad o la descripción de su relajación temporal en términos de funciones KWW, relacionando dichas propiedades con efectos cooperativos debidos a la interacción entre los iones en su movimiento<sup>1-3</sup>. El grado de correlación entre los iones móviles determinaría así la respuesta del sistema (la forma de la relajación), y por tanto, supuesto que se pudiera modificar el grado de correlación entre los iones, ésto debería presumiblemente alterar la respuesta del sistema.

Intuitivamente, parece posible modificar el grado de correlación entre los iones móviles simplemente modificando la concentración de éstos en el sistema. Si ésto fuera así, al modificar el valor de dicha concentración de portadores, no sólo cambiaría cuantitativamente el valor de la conductividad debida al transporte iónico, sino que se observarían modificaciones cualitativas, afectando, por ejemplo, a los valores encontrados para los parámetros  $n$  y  $\beta$  que caracterizan la forma de la relajación de la conductividad. Parece lógico que la correlación entre los iones no sea la misma cuando existan pocos en el sistema y por tanto estén más alejados, que cuando aumentemos la concentración y disminuya la distancia media entre ellos. Quizás incluso al disminuir la concentración hacia cero, el grado de correlación disminuya y en consecuencia observemos una dependencia de la conductividad con la frecuencia todavía potencial

pero más débil, caracterizada por un exponente  $n$  más pequeño; o incluso desaparezca dicho comportamiento dispersivo.

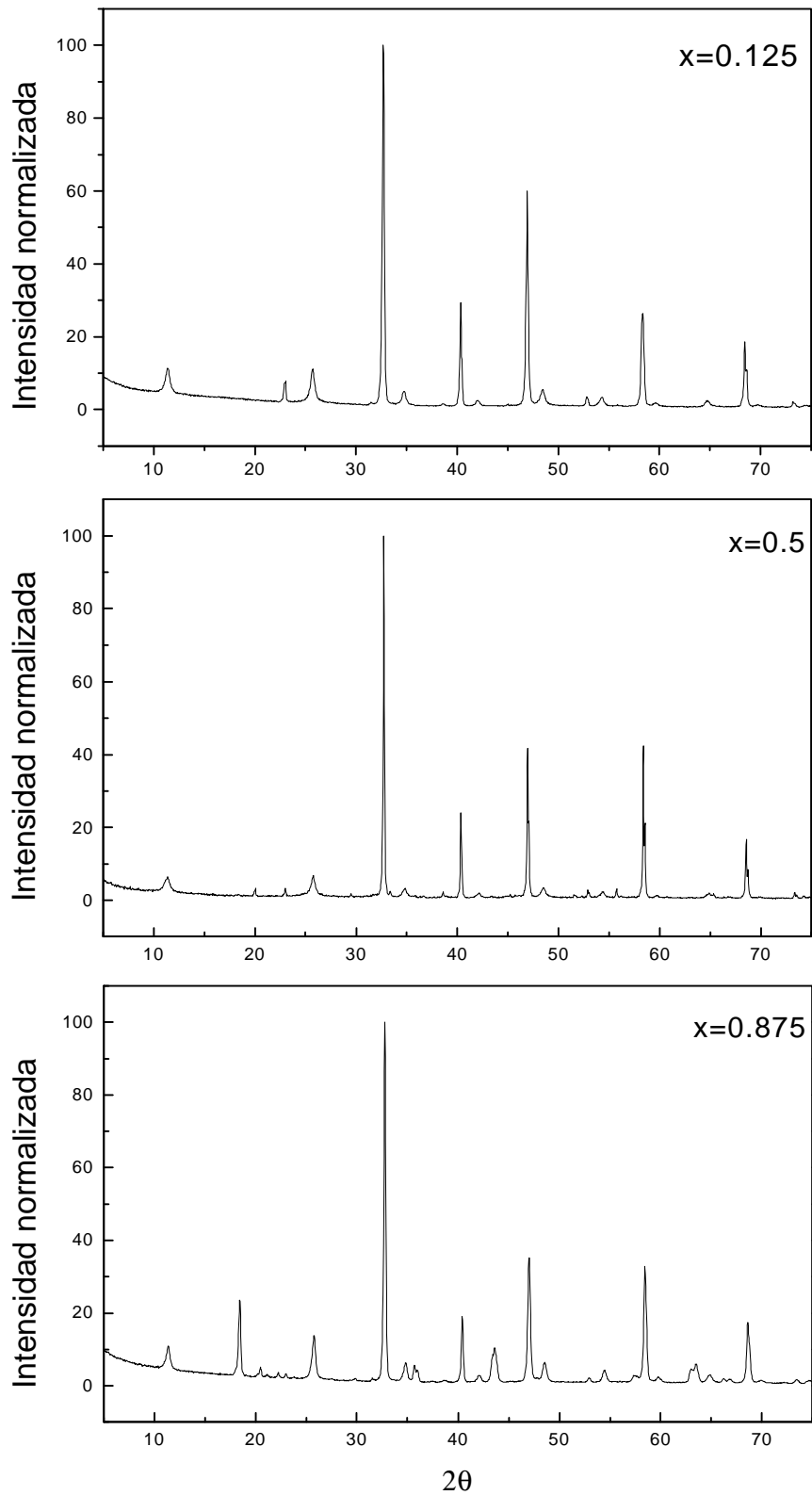
Para estudiar el efecto sobre la relajación de la conductividad que produce la variación de la concentración de iones móviles sobre un mismo sistema hemos medido y analizado los resultados obtenidos en el sistema  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ , donde  $0 \leq x \leq 1$ . En cuanto a los procedimientos de caracterización estructural y el detalle experimental, éstos fueron idénticos a los ya descritos en el capítulo anterior para el caso  $x=0.5$ , por lo que no los repetiré aquí nuevamente.

### ***Resultados experimentales y discusión.***

#### *Estructura y composición.*

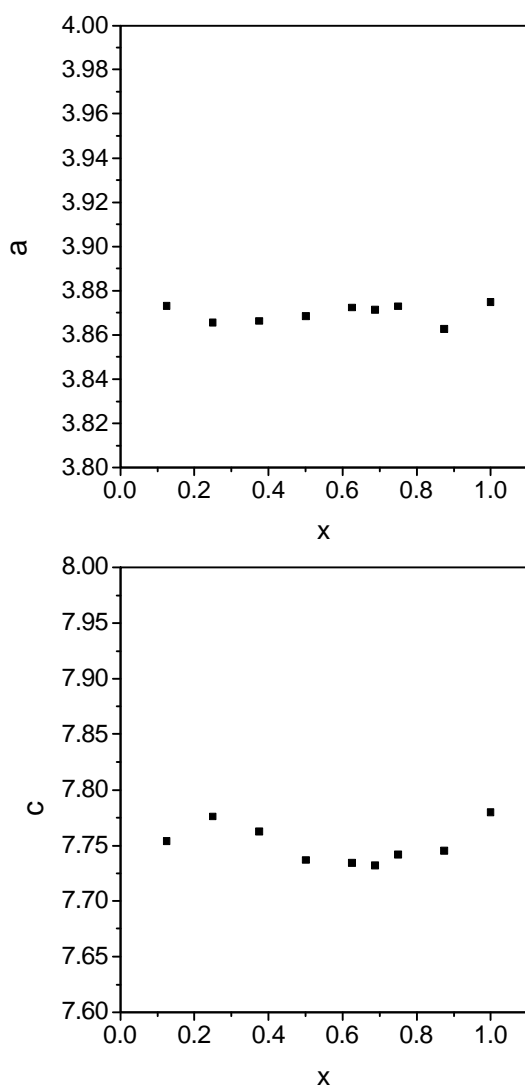
Los resultados del análisis de espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) demuestran que el contenido real por fórmula de cada uno de los elementos presentes en las muestras coincide con el contenido nominal, al menos lo suficiente como para despreciar las diferencias. Por ejemplo, para un contenido nominal de litio de  $x=0.375$ , del análisis de ICP se desprende  $x=0.38$ ; o para el caso de un nominal  $x=0.875$ , las medidas de ICP resolvían  $x=0.883$ . En cualquier caso diferencias pequeñas (del orden del 1%) que, como se verá a continuación, pueden no tenerse en cuenta, al menos en primer término, a la hora de estudiar y comparar los resultados obtenidos en cada una de las muestras analizadas de diferente composición.

Mediante difracción de rayos X y difracción de electrones se verificó la estructura perovskita tetragonal, grupo espacial  $P4mm$ , determinada por otros autores <sup>4</sup> previamente. En la figura 4.1 se presentan los espectros de rayos X para las muestras con  $x=0.125$ ,  $x=0.5$  y  $x=0.875$ . El distinto contenido de litio presente en las diferentes muestras apenas modifica la estructura. Los parámetros  $a$  y  $c$  de la celda unidad obtenidos a partir del ajuste de los espectros de difracción de rayos X se muestran en la figura 4.2, donde puede verse que apenas varían en función del contenido en litio. La estructura por tanto se mantiene constante y no cambia al ir modificando la proporción de litio en el sistema. Para los contenidos de litio superiores a  $x=0.6$  se detectan picos



**Figura 4.1.** Espectros de difracción de rayos X para tres muestras con distinto contenido en litio ( $x=0.125$ ,  $x=0.5$ , y  $x=0.875$ ). Puede verse como la estructura es independiente del contenido en litio presente en la muestra. Los datos correspondientes al mayor contenido en litio presentan picos adicionales debido a la presencia de una pequeña fracción de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  en la muestra.

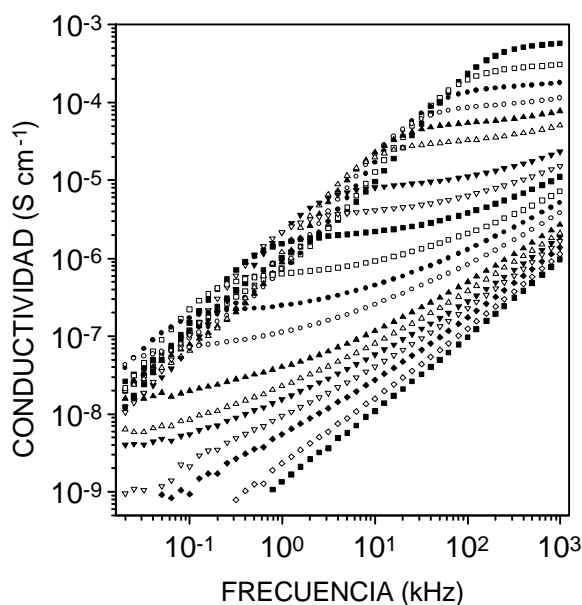
adicionales en los espectros de rayos X (ver figura 4.1), correspondientes a la presencia de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ . Para determinar la proporción de esta segunda fase frente a la primera se realizó el análisis de rayos X de muestras preparadas a partir de mezclas con distintas proporciones de ambas fases. De dicho análisis se desprende que la proporción de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  presente en las muestras es siempre inferior al 2%, con lo que el error en la estimación del contenido en litio en la fase de nuestro interés se puede considerar despreciable.



**Figura 4.2.** Parámetros  $a$  y  $c$  de la celda unidad tetragonal para la estructura perovskita encontrada en las muestras de  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ . Los datos que se presentan se han obtenido a partir del ajuste de los espectros de difracción de rayos X.

*Relajación de la conductividad.*

En la figura 4.3 se presenta la dependencia de la conductividad con la frecuencia, en una escala doble-logarítmica, para una de las muestras estudiadas ( $x=0.375$ ); las diferentes curvas de la figura se corresponden con medidas a distintas temperaturas. Como se puede observar, a alta frecuencia la conductividad presenta un comportamiento dispersivo caracterizado por una dependencia potencial con la frecuencia, mientras que por debajo de una determinada frecuencia, frecuencia cuyo valor es menor cuanto menor es la temperatura, la conductividad no depende con la frecuencia; es decir que a suficientes bajas frecuencias se observa una conductividad dc, que sólo se ve afectada aún a más baja frecuencia por los efectos de bloqueo en las fronteras de grano o en los electrodos.



**Figura 4.3.** Curvas de la parte real de la conductividad frente a la frecuencia del  $\text{Li}_{0.375}\text{La}_{0.54}\text{TiO}_3$  para temperaturas entre 148 y 297 K. Puede observarse como a las frecuencias más altas la conductividad tiene una dependencia potencial con la frecuencia y como esa dependencia desaparece por debajo de una determinada frecuencia ( $f_p$ ) a partir de la cual la conductividad toma aproximadamente un valor constante. El valor de la frecuencia  $f_p$  resulta ser menor cuanto menor es la temperatura. Para frecuencias aún más bajas se observa una disminución de la conductividad al disminuir la frecuencia debido a los efectos de bloqueo en los granos de la muestra policristalina.

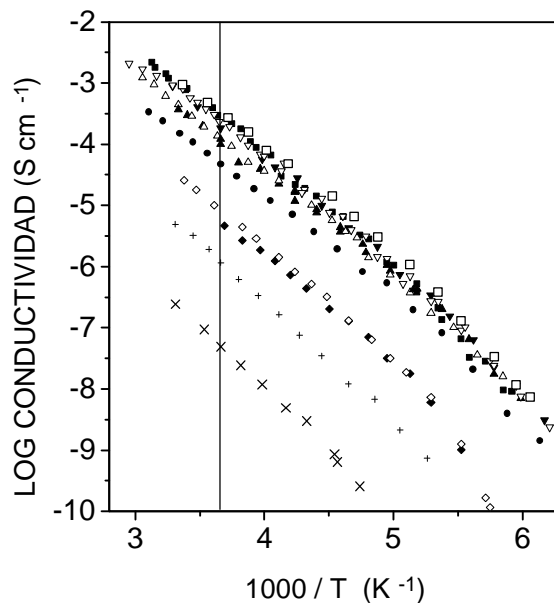


Evidentemente los resultados obtenidos para la conductividad son distintos para cada una de las concentraciones de litio analizadas, aunque no varían sustancialmente en la forma cualitativa: en todas las muestras analizadas se ha encontrado que la conductividad puede expresarse de acuerdo a la expresión <sup>5-7</sup>

$$s^* = s_0 \left[ 1 + (j\omega / \omega_p)^n \right] + j\omega e_\infty, \quad (3.1)$$

así como a funciones de Havriliak-Negami y de Kohlrausch-Williams-Watts de acuerdo al formalismo del módulo.

Lo interesante es pues analizar las diferencias encontradas y estudiar las posibles dependencias con la concentración de litio de cada una de las magnitudes que caracterizan la relajación de la conductividad en el sistema: es decir, responder a ¿cómo cambia el valor de la conductividad dc?, ¿cambia la dependencia con la temperatura de dicha conductividad?, ¿varía el valor encontrado para el parámetro n?, etc...



**Figura 4.4.** Gráfico de tipo Arrhenius en el que se muestra la dependencia con la temperatura de la conductividad dc para distintos contenidos de litio en el sistema  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ . La línea vertical corresponde a  $T=273$  K, temperatura que se utiliza en la figura 4.3 para visualizar la dependencia de la conductividad dc con el contenido en litio de las muestras.

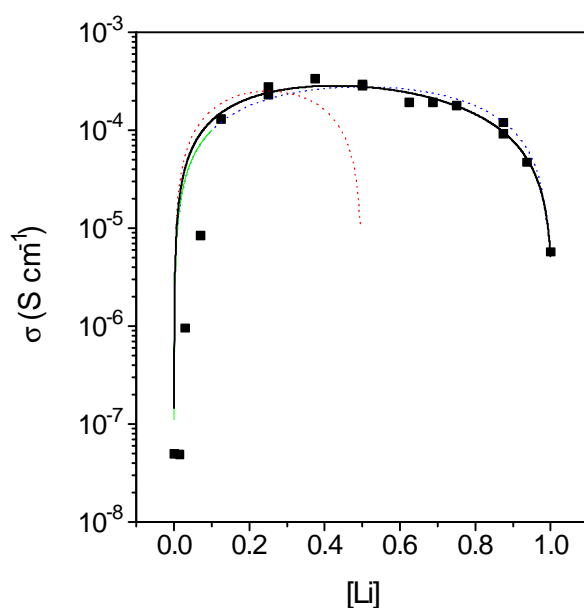
*Conductividad dc y energías de activación. Dependencia con el contenido de litio.*

La figura 4.4 muestra la dependencia con la temperatura de la conductividad dc para distintas concentraciones de litio. Puede observarse en primer lugar que el valor de la conductividad dc a una determinada temperatura varía dependiendo de la concentración de iones móviles, aspecto que analizaremos después con más detenimiento.

Por otra parte se observa que la dependencia con la temperatura es muy similar independientemente del contenido de litio. Puede observarse que dicha dependencia no es estrictamente de tipo Arrhenius ya que las curvas obtenidas para cada muestra no son líneas rectas en una representación de la conductividad dc en escala logarítmica frente a  $1000/T$  como la de la figura 4.4. Sin embargo, a efectos de comparar las curvas para distintos contenidos de litio podemos realizar un ajuste local de tipo Arrhenius en el rango de temperaturas 200-300 K, donde se obtienen buenos ajustes suponiendo una dependencia de la forma  $\sigma_{dc} = \sigma_{\infty} \exp(-E_a / kT)$ . Cuando se hace ésto se obtiene que las energías de activación en este rango de temperaturas para contenidos en litio de  $0.1 < x < 0.9$  resultan ser  $E_a = 0.39 \pm 0.02$  eV, es decir, prácticamente iguales e independientes del contenido en litio; sólo para los contenidos en litio de  $x < 0.1$  y  $x > 0.9$  se observa una disminución, aunque no muy importante, de la energía de activación calculada en el mismo rango de temperatura (hasta unos 0.33 eV aproximadamente).

En la figura 4.5 se reproducen los resultados experimentales obtenidos para la conductividad dc, a una temperatura fija de 273 K, en función del contenido en litio de la muestra (x). Se observa como cuando el contenido de litio es pequeño, la conductividad dc aumenta al aumentar el contenido de litio, alcanza un valor máximo para aproximadamente  $x=0.4$  y decrece a continuación al seguir aumentando el contenido de litio. Es de destacar la asimetría en la forma del pico, que no presenta el máximo para un contenido de litio de  $x=0.5$ . Otro aspecto a resaltar es que en el rango  $0.1 < x < 0.9$  el valor de la conductividad dc permanece dentro del mismo orden de magnitud, y decrece rápidamente cuando el contenido en litio se aproxima a cero o a la unidad. Algunos

autores han realizado con anterioridad medidas de conductividad dc en muestras con distintos contenidos en litio <sup>8,9</sup>, pero sólo han variado éste entre 0 y 0.5, debido a que este contenido es el máximo posible sobre la base de que cada átomo de litio se acomoda en una posición A de la estructura perovskita, posiciones que también son ocupadas por los átomos de lantano. Sin embargo, nuestros resultados experimentales muestran que se pueden lograr concentraciones por encima de  $x=0.5$ , al menos hasta  $x=1$ . Esto apunta a la posibilidad de que se produzca una doble ocupación de las posiciones A por parte de los átomos de litio.



**Figura 4.5.** Dependencia de la conductividad dc a 273 K con el contenido en litio [x] presente en las muestras de  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ . Las líneas de puntos son predicciones sobre la base de que la ocupación de las posiciones A de la estructura perovskita por parte de los iones de litio es siempre una ocupación simple, o una ocupación doble. La línea sólida es el mejor ajuste obtenido dejando variar dicha ocupación en función del contenido en litio, tal y como se explica en el texto.

De acuerdo a una hipótesis de simple ocupación de las posiciones A por átomos de litio, la dependencia de la conductividad con el contenido en litio sería una función parabólica con una conductividad máxima para  $x=0.25$ . Veamos el razonamiento para llegar a dicha conclusión: a) la fracción de iones de lantano, de iones de litio, y de vacantes en posiciones A de la estructura en el sistema  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$  vendría dada por

$2/3-x/3$ ,  $x$ , y  $1/3-2x/3$  respectivamente; b) la conductividad dc debida al transporte iónico viene dada por la expresión  $S_{dc} = qnm$ , donde  $q$  es la carga de los iones de litio,  $n$  es la densidad de iones de litio, y  $m$  la movilidad de dichos iones; c) se considera que los iones de litio se mueven ocupando únicamente posiciones A vacantes y por tanto la movilidad resulta directamente proporcional a la fracción de vacantes en estas posiciones; y d) por tanto se puede concluir que la conductividad dc varía en función del contenido de litio presente en la muestra de la forma  $S_{dc} = qnm \propto x(1/3-2x/3)$ , lo que implica que efectivamente el máximo ocurre para  $x=0.25$  y la dependencia es parabólica. Pero a la vista de los resultados que se muestran en la figura 4.5 es evidente que dicha interpretación no explica los resultados experimentales.

*Hipótesis de doble ocupación.*

Ahora bien, podemos seguir un razonamiento análogo al anterior pero sobre la base de una posible doble ocupación. La posibilidad de que exista doble ocupación en una posición A determina que la fracción de vacantes no sea ahora igual a  $1/3-2x/3$  para un contenido  $x$  de litio, sino que la fracción de vacantes se podrá expresar de forma más general como  $1/3+x/3-xK(x)$ . El producto  $xK(x)$  es la fracción de posiciones A ocupadas por átomos de litio (simple o doblemente), y el factor  $K(x)$  depende de la probabilidad de encontrar una posición A doblemente ocupada por átomos de litio para una concentración determinada de litio en el sistema. Obsérvese que el caso  $K(x)=1$  da cuenta de una ocupación simple de las posiciones A, mientras que para describir una situación en la que todos los átomos de litio se acomodaran por parejas en las posiciones A sería necesario que  $K(x)=1/2$ . Para cualquier situación intermedia  $K(x)$  debe estar comprendido entre  $1/2$  y  $1$ . Parece razonable pensar que la probabilidad de doble ocupación sea mayor cuanto mayor es el contenido de litio en la muestra, así que el factor  $K(x)$  debe ser una función decreciente cuando aumenta el contenido de litio desde  $x=0$  hacia  $x=1$ , y su valor debe estar comprendido entre  $1$  y  $0.5$ . Hemos intentado reproducir los resultados experimentales asumiendo una sencilla dependencia lineal para el factor  $K(x)$  en la forma  $K(x)=A-Bx$ , y el mejor ajuste que se obtiene en esta aproximación se presenta en la figura 4.5 (línea sólida) mostrando un excelente acuerdo

con los datos experimentales. Los valores deducidos del ajuste son  $A=0.83$  y  $B=0.16$ , de manera que dependiendo del contenido en litio el factor  $K(x)$  resultaría ser  $K(x)=0.83-0.16x$ .

Resulta interesante obtener a partir de este simple modelo las probabilidades  $P_1(x)$  y  $P_2(x)$  de que, dada una posición A ocupada por iones de litio, ésta presente una simple o doble ocupación respectivamente. El número medio de átomos de litio en una posición A de la estructura viene dado por  $1/K(x)$ , de manera que  $P_1(x) + 2P_2(x) = 1/K(x)$ , mientras que por otro lado se debe satisfacer la relación  $P_1(x) + P_2(x) = 1$ . Resolviendo ambas ecuaciones resulta que, aproximadamente, se pueden expresar dichas probabilidades como  $P_1(x)=0.8-0.3x$  y  $P_2(x)=0.2+0.3x$ . Esto significa que para un contenido bajo de litio en el sistema habría cerca de un 80% de los átomos de litio ocupando posiciones A donde sólo estarían ellos, y el 20% restante estarían en una posición A que presentaría doble ocupación. Al ir aumentando el contenido en litio la probabilidad de simple ocupación disminuye y aumenta la de doble ocupación, hasta que  $P_1(x) \approx P_2(x) \approx 0.5$  para contenidos en litio próximos a  $x=1$ . El hecho de que incluso para bajos contenidos en litio se observe una probabilidad  $P_2$  de doble ocupación bastante mayor que cero puede significar que esta configuración es energéticamente más favorable que la de simple ocupación, lo que a su vez pudiera estar relacionado con el balance microscópico de carga.

El modelo anterior es simple y es evidente que permite explicar de un modo sencillo los resultados experimentales y en base a hipótesis del todo plausibles. Quedan detalles que no se han tenido en cuenta y evidentemente modificarían las conclusiones obtenidas, aunque es esperable que no lo hicieran sustancialmente. Por ejemplo, no hemos tenido en cuenta las posibles transiciones de iones de litio entre posiciones A doble y simplemente ocupadas, sino que necesariamente hemos involucrado a una vacante en el proceso de conducción; ésto no tiene por que ser necesariamente cierto, pero el resultado experimental de que la conductividad dc disminuya rápidamente al acercarse el contenido de litio a  $x=1$ , donde el número de vacantes se acerca a cero, apunta a que debe ser mucho más factible o probable el movimiento del litio hacia posiciones A vacantes que hacia posiciones A simplemente ocupadas. En cualquier caso

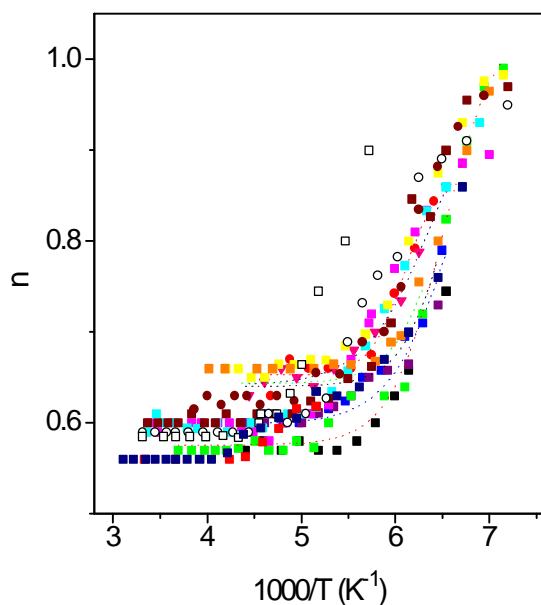
el modelo anterior para explicar la dependencia de la conductividad dc con el contenido de litio debe ser considerado como una aproximación a la realidad determinada a partir de los resultados experimentales.

*Análisis del exponente  $n$ .*

En cuanto al exponente  $n$ , parámetro que caracteriza el comportamiento dispersivo de la conductividad a suficiente alta frecuencia (ver expresión 3.1), dicho exponente ha sido a menudo relacionado con la correlación entre los iones móviles, e incluso propuesto como un índice del grado de correlación. Este tipo de dependencias potenciales han sido ampliamente encontradas en electrolitos sólidos que presentan desorden estructural, pero también, como en nuestro caso, en materiales cristalinos. Son estas dependencias potenciales la principal característica de lo que se ha dado en llamar “respuesta universal”<sup>2</sup>, que aparece como consecuencia de un mecanismo de saltos no aleatorios de los iones en su movimiento. Algunos modelos proponen que el efecto de la correlación entre los iones en el mecanismo de conducción se traduce en que los iones se pueden ver forzados por el resto de iones a saltar hacia atrás transcurrido un tiempo  $T$  después de un determinado salto. Si ésto se produjera, la secuencia de saltos hacia adelante y hacia atrás no contribuiría a la conductividad observada para frecuencias inferiores a  $f=1/T$ <sup>3</sup>. De acuerdo a esta interpretación, el exponente  $n$  sería una medida de la probabilidad efectiva de que se produjeran dichos saltos hacia atrás. En el caso de que no existiera correlación, todos los saltos contribuirían al valor de la conductividad dc y el exponente  $n$  sería igual a cero.

La dependencia del exponente  $n$  con la temperatura se muestra en la figura 4.6 para distintos contenidos de litio. A las temperaturas más altas, el valor del exponente  $n$  toma un valor de aproximadamente  $n=0.6$ , no parece depender con la temperatura, y si ligeramente con el contenido en litio como más adelante discutiremos. Sin embargo, el exponente  $n$  que se determina a partir de los datos de conductividad para las temperaturas más bajas parece ir aumentando hacia la unidad al disminuir la temperatura.

¿Significa esto que aumenta la correlación entre los iones al bajar suficientemente la temperatura? ¿Aparece un mecanismo dieléctrico superpuesto, caracterizado por una



**Figura 4.6.** Dependencia con la temperatura del exponente  $n$  que caracteriza la dependencia potencial de la conductividad a suficiente alta frecuencia para el sistema  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ . A temperaturas próximas a la ambiente dicho exponente parece no depender de la temperatura, mientras que al bajar la temperatura lo suficiente, el exponente  $n$  parece ir tomando valores cada vez mayores, tendiendo hacia un valor límite  $n=1$ . En la gráfica se muestran las curvas para muestras con distintos contenidos de litio.

dependencia lineal de la conductividad con la frecuencia, y domina la respuesta a las temperaturas más bajas? Este comportamiento lineal con la frecuencia ha sido también observado con frecuencia en muchos materiales, y de hecho se le conoce como “nueva universalidad”<sup>10-12</sup>. En el capítulo III ya se vio y discutió sobre este comportamiento a propósito de los datos de conductividad del YSZ, y se apuntó en el análisis realizado sobre  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ . En realidad no parece estar claro qué es lo que sucede. Nosotros hemos conseguido una reproducción aceptable de los datos experimentales de acuerdo a

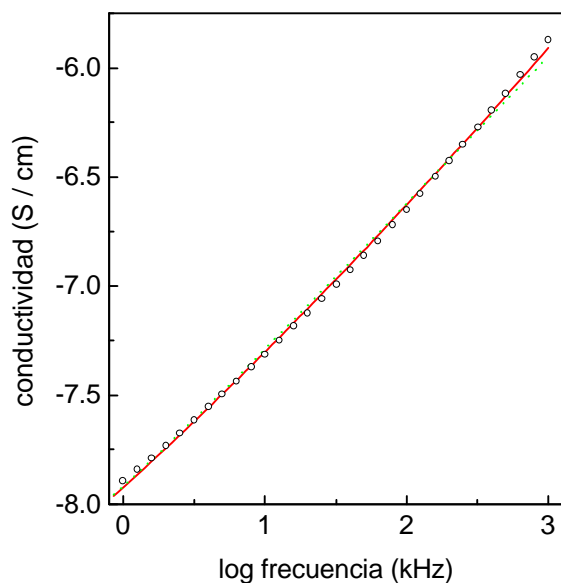
la expresión 3.1 simplemente modificando el valor del exponente  $n$  al bajar la temperatura, pero se obtienen mejores ajustes de acuerdo a la expresión

$$s^* = s_0 \left[ 1 + (j\omega / \omega_p)^n \right] + j\omega e_\infty + A\omega \quad (4.1)$$

(esta expresión es análoga a la expresión 3.1, pero se le ha añadido un término real que depende linealmente con la frecuencia), manteniendo el exponente  $n$  en el valor obtenido para las temperaturas más altas. El coeficiente  $A$  así determinado no depende, dentro del error experimental, de la temperatura.

Aunque no puede descartarse totalmente la posibilidad de que el exponente  $n$  aumente al bajar la temperatura, nuestros datos y nuestro análisis apuntan a que la segunda alternativa de las expuestas es la más probable, es decir que aparece un mecanismo superpuesto que conduce a la observación de un aumento aparente del exponente  $n$  (ver figura 4.7). No sólo es que los resultados experimentales se ajusten mejor de acuerdo a esta hipótesis, sino que, desde un punto de vista físico, resulta más simple y seguro explicar el comportamiento observado al bajar la temperatura en base a un exponente  $n$  independiente de la temperatura y una contribución adicional caracterizada por una dependencia lineal, que además tampoco depende de la temperatura. Esta dependencia lineal se correspondería con el régimen de pérdidas planas frecuentemente observado en materiales dieléctricos a baja temperatura <sup>2</sup>. En cuanto al origen de esta dependencia lineal, igual que se propuso en el capítulo III para el caso del YSZ, podría estar relacionado con el salto de los iones localizados en un potencial no periódico. En el caso del  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$  las perturbaciones del potencial periódico se pueden entender en base a la existencia de posiciones A vacantes, posiciones A ocupadas por un ion de litio, y posiciones A ocupadas por dos iones de litio, así como por el desorden en la distribución de los iones de litio en la estructura. La localización podría entenderse en términos de iones de litio fuertemente ligados a una posición doblemente ocupada, más favorable energéticamente que dos posiciones ocupadas por un sólo ion, y que provocaría una mayor probabilidad de vuelta hacia atrás ( $n \approx 1$ ) tras el salto de uno de estos iones.

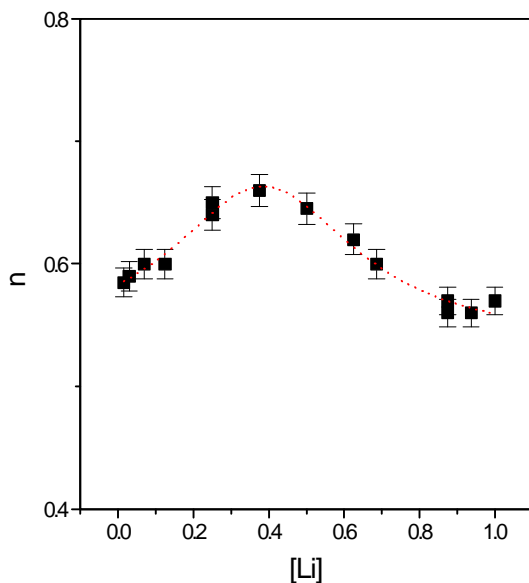




**Figura 4.7.** Datos de la conductividad frente a la frecuencia para la muestra  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  a una temperatura de 163 K, donde ya se observa un incremento aparente del exponente  $n$  que caracteriza la dependencia potencial (símbolos). Se muestra el mejor ajuste obtenido de acuerdo a la expresión 3.1 dejando el exponente  $n$  libre (línea de puntos), y el mejor ajuste obtenido introduciendo un término adicional con una dependencia lineal en frecuencia (ver expresión 4.1), pero fijando el valor del exponente  $n$  en su valor a alta temperatura (línea sólida). Esta segunda descripción consigue ajustar mejor los datos experimentales en su conjunto.

En la figura 4.8 se representa la dependencia del exponente  $n$ , determinado a una misma temperatura de 273 K, frente al contenido de litio ( $0 \leq x \leq 1$ ). Aunque el valor de  $n$  no varía significativamente, puede observarse la existencia de un máximo si la escala es la adecuada. Para contenidos bajos de litio, resulta  $n \approx 0.59$ ; este valor se incrementa con el contenido de litio y llega a ser  $n \approx 0.65$  para aproximadamente  $x \approx 0.4$ ; después  $n$  disminuye de nuevo hacia un valor de 0.59 cuando  $x$  se aproxima a 1.

La variación que presenta el exponente  $n$  en función del contenido en litio es pequeña como para establecer que dicho exponente aparece como consecuencia de la interacción entre iones de litio. Parece más bien que el mecanismo que domina la relajación puede estar más relacionado con la interacción del litio con la red y por ello apenas varía. La interacción del litio con el resto de átomos de litio presentes se



**Figura 4.8.** Dependencia del exponente  $n$  calculado a 273 K en función del contenido en litio para el sistema  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ . Existe una ligera dependencia en forma de máximo entorno a  $x=0.4$  aproximadamente. Cada punto se ha representado con su barra de error. La línea sólo es una guía para el ojo.

manifestaría en la aparición del pequeño máximo al variar el contenido de litio. Nuestra primera hipótesis de que el valor del exponente  $n$  podría disminuir conforme disminuía el contenido en litio no se ha visto confirmada. Parece que en este caso podría dominar la interacción del litio con la red a la hora de que éste salte de una posición a otra.

Ciertamente, cuando un átomo de litio deja una posición A, deja atrás una situación tremendamente inestable desde el punto de vista electrostático: rompe el balance microscópico de carga. En ese momento existen dos procesos que compiten en la relajación: o el ion vuelve atrás y todo queda como estaba, o la red se reorganiza alrededor del ion que acaba de saltar para recomponer el balance microscópico de carga. Y en este proceso de transporte es evidente que la interacción del litio con su entorno estructural es muy importante y puede dominar el proceso de relajación<sup>5</sup>. No obstante, la aparición de un máximo para el exponente  $n$ , para un contenido en litio próximo a  $x=0.4$ , resulta ser análogo al comportamiento que presenta la conductividad  $d_c$  frente al

contenido en litio. Desde este punto de vista, el exponente  $n$  sería sensible a los cambios en la vecindad de cada ion de litio: es decir, aumentaría, igual que la conductividad, cuando el número de iones de litio y el número de posiciones A vacantes en su vecindad son tales que aumenta la probabilidad de salto a una posición A vecina. De manera que el efecto de una mayor correlación entre los iones provoca un aumento del valor del exponente  $n$ . En nuestro caso, este efecto no puede establecerse con nitidez para contenidos muy bajos o muy altos de litio, debido a la contribución de la propia red al frenado de la relajación. Por tanto, la necesaria participación de la red en el proceso de relajación sería la responsable de valores de  $n$  próximos a 0.6 incluso cuando la correlación entre los iones móviles pudiera disminuir considerablemente y uno esperase como consecuencia menores valores del exponente  $n$ .

## Referencias

- <sup>1</sup> K. L. Ngai, A. K. Jonscher y C. T. White, *Nature*, **277**, 185, (1979).
- <sup>2</sup> A. K. Jonscher en "*Dielectric Relaxation in Solids*". (Chelsea Dielectric Press, Londres, 1983).
- <sup>3</sup> K. Funke, *Prog. Solid St. Chem.*, **22**, 111, (1993) (y sus referencias).
- <sup>4</sup> A. Várez, F. García-Alvarado, E. Morán y M. A. Alario-Franco, *J. Solid State Chem.*, **118**, 78, (1995).
- <sup>5</sup> C. León, M. L. Lucía y J. Santamaría, *Phys. Rev. B*, **55**(2), 882, (1997).
- <sup>6</sup> C. León, M. L. Lucía, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz y A. Várez, *Phys. Rev. B*, **54**(1), 183, (1996).
- <sup>7</sup> C. León, M. L. Lucía y J. Santamaría, *Phil. Mag. B*, en prensa.
- <sup>8</sup> Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, M. Ikuta, y M. Wakihara, *Solid State Commun.* **86**, 689 (1993).
- <sup>9</sup> Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, y T. Nakamura, *Solid State Ionics* **70/71**, 196 (1994).
- <sup>10</sup> W. K. Lee, J. F. Liu y A. S. Nowick, *Phys. Rev. Lett.*, **67**(12), 1559, (1991).
- <sup>11</sup> W. K. Lee, B. S. Lim, J. F. Liu y A. S. Nowick, *Solid State Ionics*, **53-56**, 831, (1992).
- <sup>12</sup> B. S. Lim, A. V. Vaysleyb y A. S. Nowick, *Appl. Phys. A*, **56**, 8, (1993).



## Capítulo V

### RELACIÓN ENTRE LA RELAJACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA Y LA RELAJACIÓN SPIN-RED EN CONDUCTORES IÓNICOS.

#### *Introducción.*

Recientemente se han publicado algunos trabajos donde se hacen estudios comparados de medidas de relajación spin-red mediante resonancia magnética nuclear y de relajación de la conductividad eléctrica mediante espectroscopia de admitancias en vidrios conductores iónicos donde los portadores de carga son iones de litio<sup>1,2</sup>. Estos estudios muestran que ambas relajaciones pueden caracterizarse mediante una función de tipo KWW ( $\Phi(t) = \exp(-(t/\tau)^b)$ ) aunque los exponentes  $\beta$  y las energías de activación  $E$  obtenidas para los tiempos de relajación  $\tau$  son diferentes en cada caso<sup>3</sup>. Sin embargo, sí se ha encontrado experimentalmente que se satisface la relación  $\beta_s E_s = \beta_\sigma E_\sigma = E_a$ , donde los subíndices  $s$  y  $\sigma$  se refieren a RMN y conductividad eléctrica respectivamente, lo cual permite hablar, de acuerdo al modelo CM de Ngai, de una energía de activación microscópica  $E_a$  común para ambas técnicas<sup>4,5</sup>.

Pero, ¿cuál es la razón de que se hayan observado estas discrepancias en las medidas experimentales de estas dos relajaciones? ¿Acaso no deberían poder describirse mediante una misma función de relajación? Con vistas a determinar la posible relación entre la relajación de la conductividad eléctrica y la relajación spin-red en conductores iónicos decidimos realizar medidas de resonancia magnética nuclear sobre el sistema  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ . La comparación de los resultados obtenidos por esta técnica con los obtenidos para la conductividad eléctrica podría aportar información tanto sobre la relación entre ambas técnicas como sobre los mecanismos del proceso de conducción

como tal. El sistema  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  resulta ser un material interesante para estudiar la relación entre los resultados de ambas técnicas por varias razones: en primer lugar es un conductor iónico de litio; en segundo lugar es muy buen conductor iónico; y en tercer lugar es un conductor iónico cristalino mientras que en la mayoría de las ocasiones se han realizado estudios comparados en materiales vítreos.

Antes de entrar a comparar los resultados experimentales, veamos un poco qué cabría esperar a priori. Dado que vamos a tratar de comparar la respuesta en frecuencia en ambos procesos de relajación, lo primero es identificar dos funciones equivalentes (con idéntica estructura matemática) que permitan hacer dicha comparación. Éstas son la impedancia eléctrica ( $Z^*(\omega)$ ) y la densidad espectral ( $J^*(\omega)$ )<sup>6</sup>.

Comentábamos en el primer capítulo que se podían establecer sencillas relaciones entre los resultados experimentales de RMN y conductividad eléctrica en el caso de que el transporte de los iones se debiera a saltos de naturaleza aleatoria y no existiera por tanto una respuesta dispersiva en frecuencia como la que se encuentra habitualmente. Es decir, se conocen relaciones entre las distintas respuestas cuando éstas se corresponden a un modelo de Debye, en el caso de la conductividad, y a un modelo Bloembergen-Purcell-Pound (BPP), en el caso de la resonancia magnética nuclear.

En este caso de transporte por saltos aleatorios la impedancia vendría dada por la expresión

$$Z_{debye}^*(\mathbf{w}) = (\mathbf{s}_{0a} + j\mathbf{w}\mathbf{e}_\infty)^{-1} \quad (5.1)$$

donde el subíndice  $a$  se refiere a saltos aleatorios, y por tanto podemos escribir

$$\mathbf{e}_\infty Z_{debye}^*(\mathbf{w}) = (\mathbf{s}_{0a} / \mathbf{e}_\infty + j\mathbf{w})^{-1} = (\bar{\Gamma} + j\mathbf{w})^{-1} \quad (5.2)$$

En la expresión anterior se define una frecuencia  $\bar{\Gamma}$  que está relacionada con la frecuencia  $\Gamma$  (el inverso del tiempo medio de salto de los iones) a través de

$$\bar{\Gamma} = \Gamma \frac{nq^2 x_0^2}{6kT\mathbf{e}_\infty} \quad (5.3)$$

donde  $n$  es la concentración de los iones portadores de carga,  $q$  su carga eléctrica,  $x_0$  la distancia de salto y  $k$  la constante de Boltzmann.

Por otro lado, de acuerdo al modelo BPP, la función de correlación decae exponencialmente con un tiempo de relajación igual al inverso de  $\Gamma$ . La transformada de Fourier de dicha función se denomina función densidad espectral, que resultará pues

$$J_{BPP}^*(\omega) = (\Gamma + j\omega)^{-1} \quad (5.4)$$

La magnitud que suele obtenerse experimentalmente en los experimentos de resonancia magnética nuclear es el tiempo de relajación spin-red ( $T_1$ ), cuyo inverso puede escribirse como

$$\frac{1}{T_1(\omega_L, T)} = C[J'(\omega_L, T) + 4J'(2\omega_L, T)] \quad (5.5)$$

donde C es una constante,  $\omega_L$  es la frecuencia de Larmor, y J' representa la parte real de la función densidad espectral.

Sin embargo, no está claro si existe o debe existir relación alguna cuando intervienen fenómenos de naturaleza no aleatoria en el proceso de difusión de los iones<sup>6</sup>. Aunque algunas propiedades, como las dependencias potenciales, se observan mediante ambas técnicas, existen distintos trabajos que conducen a resultados distintos para la descripción de las dos relajaciones<sup>1,2,7,8</sup>. Ahora bien, estos trabajos muestran resultados experimentales de ambas técnicas pero obtenidos en distintos rangos de frecuencia y temperatura.

En los experimentos de RMN, se fija la frecuencia de Larmor (que suele ser del orden de 1-100 MHz) y se mide a distintas temperaturas. En las medidas de espectroscopia de admitancias se fija normalmente una temperatura y se mide barriendo un rango de frecuencias. Aunque existen analizadores de impedancias capaces de medir a altas frecuencias, en la práctica no es fácil medir por encima de 10 MHz. Debido a las características experimentales de ambas técnicas no es habitual encontrar trabajos donde se solapen medidas en un determinado rango de frecuencias y temperatura. Lo habitual es comparar resultados obtenidos en distintos rangos, suponiendo implícitamente que el comportamiento puede extrapolarse de un rango a otro.

Nosotros hemos realizado medidas en el sistema  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  mediante ambas técnicas solapando los rangos de frecuencia y temperatura, lo cual nos ha permitido



comparar directamente los resultados obtenidos. Como veremos más adelante en detalle, nuestra conclusión es que ambas relajaciones se pueden describir de acuerdo a una función de tipo KWW con la misma forma. Incluso apuntamos, a partir de nuestros resultados, cuál puede ser el origen de las discrepancias encontradas hasta ahora en la comparación de resultados mediante las dos técnicas <sup>9</sup>.

### ***Descripción experimental***

Los procedimientos y resultados de la caracterización estructural y el análisis de composición en el  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , así como el detalle experimental utilizado para las medidas de conductividad eléctrica, ya han sido descritos en el capítulo III. Respecto a las medidas de caracterización eléctrica es necesario añadir que se ha utilizado un analizador de impedancias HP4285A para obtener las medidas de admitancia en el rango de frecuencias 75 kHz - 30 MHz. Se realizaron medidas a distintas temperaturas entre 200 y 500 K.

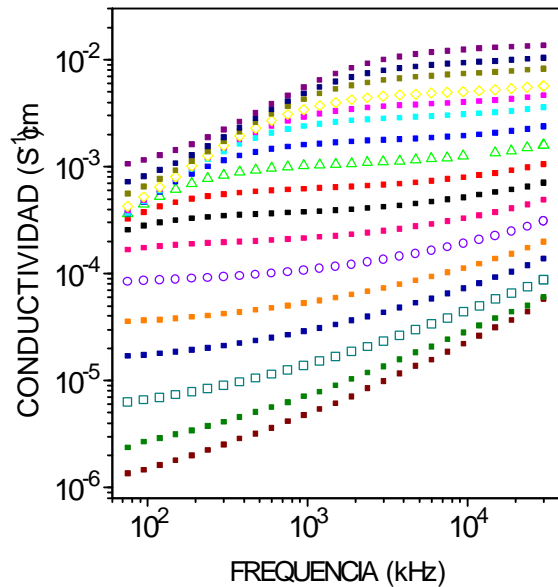
Para registrar los espectros de RMN del  $^7\text{Li}$  se utilizó un espectrómetro Bruker SXP 4/100. Estas medidas fueron realizadas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid perteneciente al C.S.I.C., con cuyo grupo de RMN venimos teniendo una estrecha colaboración en los últimos años. Las frecuencias utilizadas para estudiar el movimiento del litio fueron 10, 20 y 31 MHz y las temperaturas de los experimentos se eligieron entre 100 y 530 K. La determinación de los valores de  $T_1$  se hizo utilizando una clásica secuencia  $\pi - \tau - \pi/2$ .

### ***Relajación de la conductividad eléctrica. Dependencia no-Arrhenius de la conductividad dc.***

En la figura 5.1 se muestra la dependencia en frecuencia de la conductividad entre 75 kHz y 30 MHz, para distintas temperaturas en el rango 200-500 K. Como ya vimos y discutimos en capítulos anteriores la dependencia en frecuencia de la parte real de la conductividad muestra un plató a baja frecuencia y un régimen dispersivo con una dependencia potencial a altas frecuencias. Este conocido comportamiento, característico de los conductores iónicos, puede describirse de acuerdo a la expresión

$$Z^*(\omega) = \left[ s_0 (1 + (j\omega / \omega_p)^n) + j\omega \epsilon_\infty \right]^{-1} \quad (5.6)$$

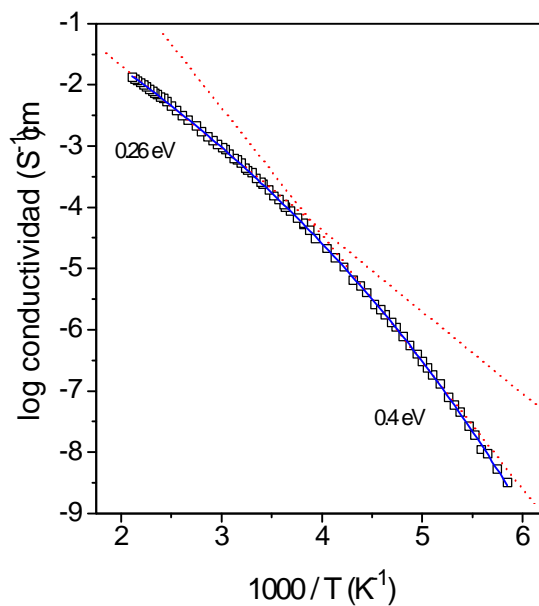
donde la frecuencia de cruce  $\omega_p$  está térmicamente activada igual que la conductividad dc y de hecho se encuentra empíricamente que se cumple la relación  $\omega_p = \sigma_0 / \epsilon_\infty$ <sup>10</sup>. El exponente n es aproximadamente igual a 0.6 y el valor de la permitividad dieléctrica a alta frecuencia obtenido,  $\epsilon_\infty$ , varía ligeramente con la temperatura y puede ajustarse a la expresión  $\epsilon_\infty = 1.75 \cdot 10^{-10} + 3.15 \cdot 10^{-12} T \text{ Fm}^{-1}$ . Este comportamiento dispersivo de la conductividad puede describirse alternativamente en el dominio del tiempo en términos de una función de relajación de tipo KWW, es decir una exponencial estirada de la forma  $\Phi(t) = \exp(-(t / \tau_\sigma)^{\beta_\sigma})$ , donde  $\tau_\sigma$  es un tiempo de relajación que depende de la temperatura, inversamente proporcional a la conductividad dc, y el exponente  $\beta_\sigma$  es aproximadamente igual a 1-n, es decir  $\beta_\sigma = 0.4$ .



**Figura 5.1.** Dependencia de la parte real de la conductividad eléctrica frente a la frecuencia a distintas temperaturas ente 200 y 500 K. Los símbolos abiertos son los datos a 225 K ( ), 271 K (o), 338 K ( $\Delta$ ) y 407 K ( $\diamond$ ).

La dependencia con la temperatura de la conductividad dc se representa en la figura 5.2. Los datos de conductividad dc han sido obtenidos bien a partir de la expresión

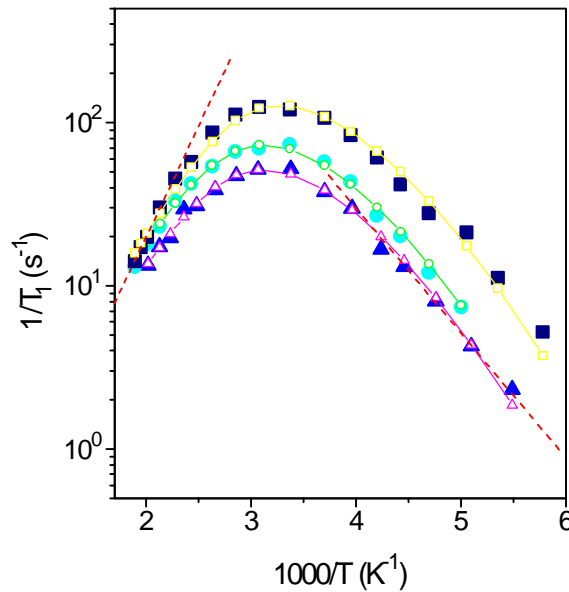
5.6 o bien a partir de la ecuación  $s_0 = \frac{b_s}{\Gamma(1/b_s)t_s}$ <sup>5</sup>. Se observa claramente como la dependencia, contemplada sobre todo el rango de temperaturas analizado, es marcadamente no-Arrhenius. Puede no obstante ajustarse localmente mediante leyes de tipo Arrhenius tanto a baja como a alta temperatura, de donde se determinan energías de activación de 0.4 y 0.26 eV respectivamente.



**Figura 5.2.** Conductividad dc frente a  $1000/T$ . Esta representación muestra un comportamiento claramente no-Arrhenius considerando todo el margen de temperaturas analizado. Las líneas de puntos son ajustes locales de tipo Arrhenius en los rangos de temperatura donde se calculan las energías de activación en las gráficas de  $1/T_1$ . Las energías de activación resultantes de estos ajustes son 0.4 y 0.26 eV para baja y alta temperatura respectivamente. La línea sólida es un ajuste de los datos de conductividad dc de acuerdo a una ley de Vogel-Fulcher-Tamman ( $s_{dc} = s_{\infty} \exp[-A / (T - T_K)]$ ) con  $A=1990$  K y  $T_K=73.3$ K.

**Relajación spin-red. Comparación con la relajación de la conductividad eléctrica.**

Respecto a los resultados obtenidos mediante la técnica de RMN, en la figura 5.3 se representan los datos del inverso del tiempo de relajación spin-red ( $1/T_1$ ) frente al inverso de la temperatura. Los datos han sido determinados a tres frecuencias de Larmor diferentes (10, 20 y 31 MHz). La asimetría que se observa en los picos de  $1/T_1$  frente a  $1000/T$  es resultado de que la función de relajación no es estrictamente exponencial, sino que puede describirse utilizando una función de tipo KWW ( $C(t) = \exp(-(t / \tau_s)^{b_s})$ ). De acuerdo al modelo CM de Ngai, se definen dos energías de activación  $E_s$  y  $E_a$  tales que  $E_s$  es una energía de activación para el movimiento a largo alcance y  $E_a$  es una energía de activación microscópica, libre del efecto de interacción entre los distintos iones en movimiento.



**Figura 5.3.** Dependencia con la temperatura de  $1/T_1$  a 10 MHz (■), 20 MHz (●) y 31 MHz (▲). Las líneas de puntos muestran una pendiente de 0.26 eV a alta temperatura y de 0.15 eV a baja temperatura. Los símbolos abiertos son valores teóricos para  $1/T_1$  obtenidos a partir de los datos experimentales de conductividad eléctrica. Las líneas que conectan estos símbolos son sólo una ayuda para el ojo.

Sobre la base de un mecanismo de relajación activado térmicamente,  $E_s$  y  $E_a$  se obtienen directamente de las pendientes de las curvas de  $1/T_1$  a alta y baja temperatura respectivamente; ambas energías resultan estar relacionadas a través de la ecuación  $E_a = \beta E_s$ . Sin embargo, en el caso de que el proceso de relajación no sea de tipo Arrhenius, las energías de activación realmente dependen de la temperatura y la relación  $E_a = \beta E_s$  sólo es válida siempre y cuando ambas energías se hayan calculado en el mismo rango de temperatura. Las curvas experimentales de  $1/T_1$  para el conductor iónico  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  muestran una energía de activación  $E_a = 0.15$  eV a baja temperatura. La energía de activación obtenida a partir de la parte de alta temperatura del pico resulta ser  $E_s = 0.26$  eV. Es interesante observar que los datos de conductividad también permitieron deducir una energía de activación de 0.26 eV en el mismo rango de temperaturas, sugiriendo que las energías de activación para el movimiento a largo alcance pudieran ser iguales si se determinan a la misma temperatura. Asumiendo que esto es así realmente, se puede inferir que a las temperaturas más bajas la energía de activación  $E_s$  también es igual a  $E_a$ , luego  $E_s = 0.4$  eV. Dado que se obtiene  $E_a = 0.15$  eV a partir de los datos de  $1/T_1$  a baja temperatura, y de acuerdo al modelo CM de Ngai, resultaría un valor de 0.38 para el exponente  $\beta$  característico de la relajación spin-red. Un valor que es muy similar al de 0.4 determinado para la relajación de la conductividad eléctrica.

El razonamiento de los párrafos precedentes sugiere que las funciones de relajación que gobiernan tanto la relajación spin-red como la relajación de la conductividad bien pudieran ser la misma. En este caso, los datos de  $1/T_1$  podrían obtenerse indirectamente a partir de los resultados de las medidas de conductividad<sup>11</sup>. La transformada de Fourier de la función de relajación para la conductividad puede escribirse como

$$\widehat{\Phi}(\mathbf{w}) = \mathbf{e}_\infty Z_{\text{debye}}^*(\mathbf{w}) = (\mathbf{s}^*(\mathbf{w}) / \mathbf{e}_\infty + j\mathbf{w})^{-1} = [(\mathbf{s}^*(\mathbf{w}) / \mathbf{s}_0) \mathbf{w}_p + j\mathbf{w}]^{-1} \quad (5.7)$$

donde se ha utilizado la definición  $\mathbf{s}^*(\mathbf{w}) = \mathbf{s}_0(1 + (j\mathbf{w} / \mathbf{w}_p)^n)$  y se ha hecho uso de las relaciones  $M^*(\mathbf{w}) = j\mathbf{w} / (\mathbf{s}^*(\mathbf{w}) + j\mathbf{w}\mathbf{e}_\infty)$  y  $\widehat{\Phi}(\mathbf{w}) = j\mathbf{w}\widehat{\Phi}(\mathbf{w}) - 1$ .

La función densidad espectral, la transformada de Fourier de la función de correlación  $C(t)$ , puede expresarse de manera análoga a  $\hat{\Phi}(\omega)$ , pero con un tiempo de relajación diferente. El tiempo de relajación característico en las medidas de RMN es el tiempo de salto de los iones móviles,  $1/\gamma$ , que está relacionado con el tiempo de relajación característico para la conductividad a través de la expresión  $g = \frac{T}{T_0} \frac{\mathbf{s}_0}{\mathbf{e}_\infty}$ , donde

$T_0$  puede aproximarse mediante  $T_0 = \frac{nq^2 x_0^2}{6k\mathbf{e}_\infty}$ , donde  $n$  es la concentración de átomos de litio,  $q$  es la carga del ion móvil,  $x_0$  es la distancia de salto,  $k$  la constante de Boltzmann y  $\mathbf{e}_\infty$  la permitividad dieléctrica a alta frecuencia. En nuestro caso, el volumen de la celda unidad es de  $(3.8 \cdot 10^{-10})^3 \text{ m}^3$  y la distancia  $x_0$  es  $3.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , con lo que el valor calculado para el material objeto de nuestro estudio resulta ser  $T_0=135 \text{ K}$ .

Por lo tanto, es posible calcular los datos de  $1/T_1$  a una frecuencia de Larmor y a una temperatura determinadas utilizando los datos experimentales obtenidos para la conductividad. Para ello basta con observar que la función densidad espectral puede escribirse como

$$J(\omega) = \frac{1}{(\mathbf{s}^*(\omega) / \mathbf{e}_\infty)(T/T_0) + j\omega} \quad (5.8)$$

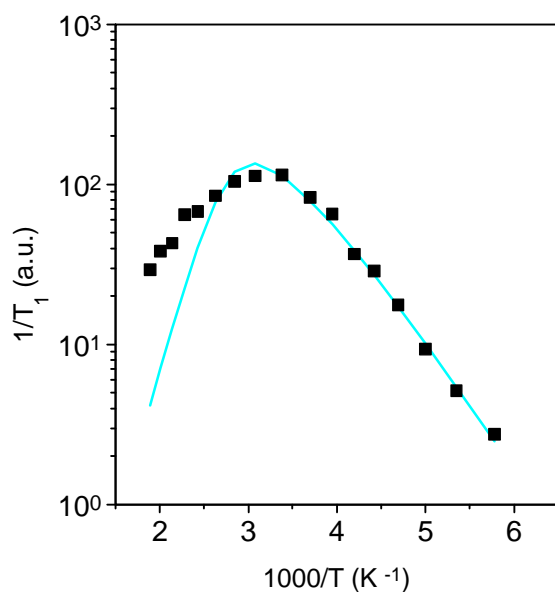
o lo que es equivalente como

$$J(\omega) = \frac{1}{(\mathbf{s}^*(\omega) / \mathbf{s}_0)g + j\omega} \quad (5.9)$$

Las curvas obtenidas para  $1/T_1$  a partir de estas expresiones y utilizando los resultados experimentales de la conductividad eléctrica se muestran en la figura 5.3, donde se pueden comparar con los resultados obtenidos experimentalmente mediante resonancia magnética nuclear. Las curvas de  $1/T_1$  a 20 y 31 MHz se han calculado utilizando valores para la conductividad a 40 y 62 MHz obtenidos mediante extrapolación de los datos experimentales de acuerdo a la expresión 5.6. El excelente acuerdo que se observa entre unos y otros datos sugiere que en realidad ambos procesos

de relajación se rigen de acuerdo a un único mecanismo, y por lo tanto, pueden caracterizarse mediante una misma función de relajación.

Sin embargo, hay que hacer notar la importancia que tiene el hecho de medir mediante ambas técnicas solapando los rangos de frecuencia y temperatura; sobre todo cuando existe una dependencia en temperatura que no es estrictamente Arrhenius para la conductividad dc. Si esta dependencia nos pasara desapercibida por medir en un rango de temperaturas no lo bastante amplio, y para cada una de las técnicas se midiera en distintos rangos de temperatura, se podrían deducir diferentes energías de activación y en consecuencia concluir la existencia de “aparentes” diferencias entre las funciones de relajación obtenidas. En la figura 5.4 se presentan los datos de  $1/T_1$  a 31 MHz y su reproducción a partir de los datos de conductividad, pero sobre la base de una energía de activación de 0.4 eV para la conductividad dc en todo el rango de temperatura.



**Figura 5.4.** Datos de  $1/T_1$  a 31 MHz (símbolos) y su reproducción a partir de los datos de conductividad (línea), pero sobre la base de una energía de activación de 0.4 eV para la conductividad dc en todo el rango de temperatura. Puede observarse como a las temperaturas más altas los datos obtenidos a partir de la conductividad eléctrica se desvían de los resultados experimentales obtenidos por RMN. De estos últimos se deduce una energía de activación de 0.26 eV a alta temperatura.

***Relajación no exponencial y conductividad dc no-Arrhenius. Dos características frecuentes de los vidrios, presentes en un sólido cristalino.***

Un resultado importante que merece ser señalado es la similitud encontrada entre los datos obtenidos para el sistema  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , un conductor iónico cristalino, y las características usuales de los conductores iónicos vítreos. Estas características son, esencialmente, las funciones de tipo KWW encontradas en el proceso de relajación, y la dependencia no-Arrhenius con la temperatura de la conductividad dc y en consecuencia del tiempo de relajación. Recientemente, se han publicado algunos trabajos que apuntan que esta dependencia no-Arrhenius es una característica general encontrada en los vidrios que presentan altos valores de la conductividad iónica <sup>12</sup>, y se ha propuesto una explicación para esta dependencia no-Arrhenius en términos de los efectos de correlación entre los iones móviles, más concretamente de acuerdo al modelo CM de Ngai <sup>13</sup>. Esta dependencia con la temperatura se ha encontrado también en los procesos de relajación de numerosos polímeros y líquidos sobreenfriados, los cuales muestran también dependencias temporales que pueden describirse mediante funciones de tipo KWW <sup>14-16</sup>. Esta fenomenología parece, pues, ser más general y no estar restringida únicamente a los conductores iónicos. La dependencia no-Arrhenius con la temperatura de la conductividad dc puede ajustarse a la ley de Vogel-Fulcher-Tamman, de la forma  $\sigma_{dc} = \sigma_{\infty} \exp[-A / (T - T_K)]$ . Este comportamiento con la temperatura suele estar ligado a la aparición de una transición vítrea a una temperatura  $T_g$  entre 50 y 60 grados mayor que  $T_K$ ; esta transición vítrea es la responsable del rápido decrecimiento de la conductividad al disminuir la temperatura (o lo que es equivalente un rápido aumento del tiempo de relajación) al acercarse a ella <sup>17</sup>. La línea sólida de la figura 5.2 representa un ajuste de los datos de conductividad según una ley VFT con los parámetros  $A=1990$  y  $T_K=73.3$ , obteniéndose un excelente acuerdo con los datos experimentales. ¿Pero tiene algún sentido pensar en una transición vítrea en un material cristalino como el  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ? La temperatura  $T_g$  a la que ocurriría dicha transición debería estar comprendida aproximadamente entre 120 y 130 K. Desafortunadamente no es posible concluir a este respecto a partir únicamente de las medidas de espectroscopia de



impedancia y resonancia magnética nuclear. Pero curiosamente ha sido publicado recientemente un trabajo (sobre este mismo sistema, aunque con un contenido de litio de  $x=0.35$  en lugar de  $x=0.5$ ) donde se muestra un salto en el calor específico que apunta a una transición a 125 K debida a la congelación de los iones de litio <sup>18</sup>. Estos resultados podrían interpretarse de acuerdo a que las propiedades vítreas observadas en los conductores iónicos cristalinos se deben al desorden posicional de la subred de iones móviles; es decir, a una configuración desordenada de iones en la que no todos los sitios ocupados por un ion pueden considerarse equivalentes. Pero lo cierto y verdad es que no existen aún argumentos definitivos a este interesante respecto, y la prueba de la posible existencia de una transición orden-desorden requiere trabajos adicionales.

## Referencias

- <sup>1</sup> F. Borsa, D. R. Torgeson, S.W. Martin y H. K. Patel, Phys. Rev. B, **46**(2), 795, (1992).
- <sup>2</sup> K. L. Ngai, Phys. Rev. B, **48**(18), 13481, (1993).
- <sup>3</sup> R. Kohlrausch, Ann. Phys. Lpz. **72**, 393 (1847).
- <sup>4</sup> K. L. Ngai, Comments Solid State Phys. **9**, 121 (1979); *ibid* **9**, 141 (1980); para una revisión reciente ver K. L. Ngai, en "Effects of Disorder on Relaxational Processes", ed. R. Richert y A. Blumen (Springer Verlag, Berlin, 1994), p. 89.
- <sup>5</sup> K.L. Ngai, R.W. Rendell, y H. Jain, Phys. Rev. B **30**, 2133 (1984).
- <sup>6</sup> K. Funke, Prog. Solid St. Chem., **22**, 111, (1993).
- <sup>7</sup> M. Tatsumisago, C. A. Angell y S.W. Martin, J. Chem. Phys, **97**(9), 6968, (1992).
- <sup>8</sup> C. León, M. L. Lucía, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz y A. Várez, Phys. Rev. B, **54**(1), 183, (1996).
- <sup>9</sup> C. León, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, J. Ibarra y L. M. Torres, Phys. Rev. B, aceptado.
- <sup>10</sup> C. León, M. L. Lucía y J. Santamaría, Phys. Rev. B, **55**(2), 882, (1997).
- <sup>11</sup> K. Funke y D. Wilmer, Europhys. Lett., **12**(4), 363, (1990).
- <sup>12</sup> J. Kincs y S.W. Martin, Phys. Rev. Lett., 76(1), 70, (1996).
- <sup>13</sup> K.L. Ngai y A.K. Rizos, Phys. Rev. Lett., 76(8), 1296, (1996).
- <sup>14</sup> N. Menon, S. R. Nagel y D. C. Venerus, Phys. Rev. Lett., **73**(7), 963, (1994).
- <sup>15</sup> P. K. Dixon y S. R. Nagel, Phys. Rev. Lett., **61**(3), 341, (1988).
- <sup>16</sup> R. D. Deegan y S. R. Nagel, Phys. Rev. B, **52**(8), 5653, (1995).
- <sup>17</sup> G. Adam y J. H. Gibbs, J. Chem. Phys., **43**(1), 139, (1965).
- <sup>18</sup> M. Oguni, Y. Inaguma, M. Itoh y T. Nakamura, Solid State Commun., **91**(8) 627, (1994).



# Capítulo VI

## CONCLUSIONES

Decidimos estudiar la conductividad eléctrica en conductores iónicos cristalinos, cuando la mayor parte de los resultados de la literatura corresponde a trabajo realizado sobre vidrios. Hemos encontrado que los conductores iónicos cristalinos presentan algunas propiedades consideradas a menudo como propias de los vidrios. Podríamos resumir estas propiedades en dos: funciones de relajación de tipo Kohlrausch-Williams-Watts en el dominio del tiempo y dependencia no-Arrhenius del tiempo de relajación con la temperatura, de acuerdo a una ley Vogel-Fulcher-Tamman.

Después de analizar la relajación de la conductividad eléctrica en distintos sistemas conductores iónicos cristalinos ( $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$ ,  $\text{MeLn}(\text{CrO}_4)_2$  e YSZ), hemos podido reconocer en ellos ciertos comportamientos de carácter general, y algunos de ellos de fundamental importancia. En primer lugar hemos advertido el hecho de que la relajación de la conductividad en conductores iónicos cristalinos puede describirse de acuerdo a la función de Havriliak-Negami, una conocida función empírica empleada para la descripción de la relajación dieléctrica en el dominio de la frecuencia. Para pasar del dominio de la frecuencia al dominio temporal hemos demostrado que se puede utilizar una distribución analítica de tiempos de relajación, evitando los problemas asociados a las distribuciones discretas, y sin necesidad de evaluar transformadas numéricas de Fourier, evitando los conocidos “problemas de colas” en dichas transformadas. Por tanto, hemos podido obtener, a partir de unos datos experimentales en el dominio de la frecuencia, una descripción temporal del proceso de relajación de la conductividad,

observando además que ésta puede expresarse en términos de la conocida función de Kohlrausch-Williams-Watts,  $f(t) = \exp(-(t/t^*)^b)$ .

En todos los casos se observó que la conductividad compleja dependía de la frecuencia de acuerdo a la expresión:

$$s^*(w) = s_0 \left[ 1 + \left( j \frac{w}{w_p} \right)^n + j \frac{w}{w_p} \right]$$

con  $w_p = \frac{s_0}{e_\infty}$ . Este resultado es nuevo, y su importancia radica en que permite entender

los procesos de conducción ac y conducción dc como consecuencias de un único mecanismo que gobierna la relajación de la conductividad. Además, aunque las expresiones utilizadas en los dominios del tiempo y de la frecuencia no son exactamente transformadas de Fourier la una de la otra, en todos los casos se encontró una relación entre los parámetros utilizados para describir la relajación en el dominio del tiempo y en el dominio de la frecuencia:  $n + b \approx 1$  y  $w_p^{-1} \approx \langle t \rangle = \frac{\Gamma(1/b)}{b} t^*$ .

Se han podido obtener las energías de activación para la conductividad dc, así como deducir valores de la energía de activación microscópica, es decir, de la barrera que ha de superar un ion para saltar a una posición vecina, considerando que no existiera correlación alguna con el resto de iones. Los valores deducidos para la energía de activación microscópica coinciden con los cálculos teóricos de energías de asociación, o con las determinadas experimentalmente por otras técnicas, en aquellos compuestos donde existían previamente estos resultados.

Al disminuir suficientemente la temperatura se ha observado un incremento, aparentemente progresivo, del exponente  $n$ , determinado a partir de la dependencia en frecuencia de la conductividad, hacia  $n=1$ . Hemos propuesto que dicho incremento se debe a la presencia de una contribución adicional a la conductividad, la cual presenta una dependencia lineal con la frecuencia y cuyo valor no depende prácticamente con la

temperatura y por tanto sólo se aprecia a temperaturas suficientemente bajas, o frecuencias lo bastante altas, como para que domine en la respuesta del material. Su origen se ha relacionado con saltos de los iones localizados en un potencial no periódico. Este término lineal es análogo al encontrado a menudo en dieléctricos y al que se conoce como régimen de pérdidas planas (“flat-loss”).

Se ha identificado al fenómeno conocido como fuerte dispersión a baja frecuencia (ALFD) como un caso concreto de relajación de la conductividad. Se ha propuesto su descripción desde el formalismo del módulo eléctrico, en lugar de hacerlo desde el formalismo de permitividad que se viene utilizando hasta la fecha. De esta manera se reconoce en el proceso de relajación de los conductores iónicos una respuesta análoga a la encontrada desde hace tiempo en algunos procesos de relajación dipolar en dieléctricos.

Respecto al origen de la dependencia potencial encontrada en la conductividad a altas frecuencias, nuestros resultados apuntan a que no sólo se encuentra en la correlación o efectos cooperativos entre los iones móviles, sino que la red puede jugar también un papel importante en los conductores iónicos cristalinos. Cuando un ion salta de una posición a otra vecina, dos procesos compiten dando lugar al proceso de relajación: o bien el ion vuelve atrás pasado un tiempo  $T$  y todo queda como estaba, en cuyo caso dicho salto no contribuye a la conductividad para tiempos mayores que  $T$ ; o bien la red y el resto de iones se relajan y el ion logra permanecer en su nueva posición, en cuyo caso el salto contribuye a la conductividad. Y es en éste proceso de relajación donde influye la correlación con el resto de iones. Pero también es decisiva la interacción con la red, puesto que el salto de un ion origina un desequilibrio microscópico de carga tal, que el resto de átomos vecinos, o consiguen devolver el ion a su anterior posición, o se acomodan para encontrar un nuevo equilibrio.

Los resultados experimentales para la conductividad dc encontrados en el sistema  $\text{Li}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$  muestran la posibilidad de que dos iones de litio compartan una misma

posición A dentro de la estructura perovskita. De esta manera es posible lograr contenidos de litio superiores a  $x=0.5$ . En base a esta doble ocupación se ha desarrollado un modelo simple que explica satisfactoriamente los resultados obtenidos experimentalmente. Respecto al comportamiento del exponente  $n$  en función del contenido en litio de las muestras, se ha observado que no existe una gran variación del exponente. Esto se debe probablemente a que, como decía en el párrafo anterior, la interacción de los iones con la red domina la dinámica del proceso de difusión, y no permite observar la influencia de los efectos de correlación entre los propios iones en movimiento. No obstante, el pequeño cambio que se aprecia en el valor de  $n$  sí que puede relacionarse con la correlación entre los iones; dicho exponente resulta ser máximo cuando también lo es la conductividad dc, coincidiendo a su vez con una mayor probabilidad de salto de los iones entre posiciones vecinas.

Se han comparado las medidas de la relajación de la conductividad eléctrica y las de la relajación spin-red para el compuesto  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Los resultados muestran que ambas relajaciones pueden describirse con una misma función de relajación para todo el rango de frecuencias y temperaturas analizado y la existencia de una dependencia no-Arrhenius de los tiempos de relajación con la temperatura. Anteriormente se han apuntado diferencias entre ambas funciones de relajación en distintos materiales, y no parece claro si deben ser iguales o no. A la hora de comparar los resultados de conductividad y  $1/T_1$ , es habitual que los experimentos no se realicen en los mismos rangos de frecuencia y temperatura, necesitando extrapolar los resultados para poder compararlos. De éste modo, al realizarse los experimentos en distintos rangos de temperatura, cada uno suele observar la existencia de energías de activación diferentes y la extrapolación de los resultados de acuerdo a una dependencia Arrhenius conduce a resultados distintos, y por tanto a concluir que la relajación spin-red y la conductividad eléctrica están gobernadas por mecanismos diferentes y no pueden describirse con una misma función de relajación. Nosotros proponemos que estas discrepancias a veces encontradas entre las funciones de relajación pueden deberse a una dependencia no-Arrhenius de los tiempos de relajación con la temperatura que no llega a ser advertida,

pues el rango de temperaturas experimental es lo bastante pequeño como para que una dependencia lineal de tipo Arrhenius explique adecuadamente los resultados. De hecho, muy recientemente se ha observado la dependencia no-Arrhenius de la conductividad en algunos vidrios conductores iónicos, para los que con anterioridad se habían reportado discrepancias entre las relajaciones spin-red y de la conductividad eléctrica. En realidad ambas relajaciones estarían gobernadas por el mismo mecanismo de difusión de los iones, y por tanto pueden describirse utilizando una misma función de relajación.

Por último, la aparición en sólidos conductores iónicos cristalinos de comportamientos típicamente encontrados en sistemas vítreos podría estar relacionada con la existencia de un desorden posicional para los iones móviles dentro de la estructura cristalina. En estos materiales, el número de posiciones accesibles para los iones móviles es mayor que el número de iones, y no existe una organización óptima de los iones en la red que lleve a una configuración mínima de energía: en este sentido se habla de desorden posicional para la matriz de iones móviles. No obstante, para concluir sobre este aspecto, y probar incluso la existencia de una posible transición orden-desorden que explicara las propiedades vítreas encontradas, es necesario continuar trabajando en el futuro.





# Epílogo

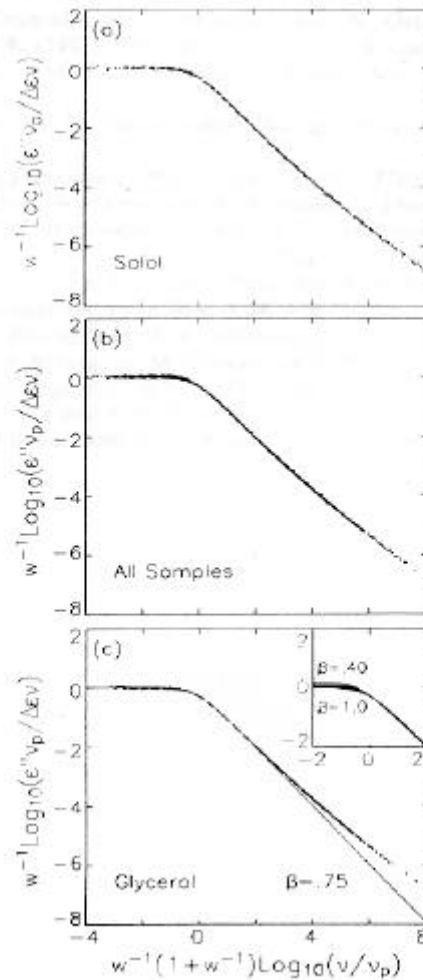
## *Normalización universal para la relajación de la conductividad*

Como ya se comentaba desde las primeras páginas de esta memoria, la función de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), exponencial estirada de la forma  $f(t) = \exp(-(t/\tau)^\beta)$  ( $0 < \beta < 1$ ), se utiliza frecuentemente para describir muy variados procesos de relajación. Ahora bien, dentro del estudio de la relajación dieléctrica en líquidos sobreenfriados tales como el glicerol y el salol se ha observado que las funciones KWW pueden utilizarse para describir adecuadamente la evolución del proceso de relajación, pero, a tiempos suficientemente cortos comparados con el tiempo de relajación, se han apreciado desviaciones del comportamiento que cabría esperar a partir de la función de relajación del tipo KWW<sup>1, 2</sup>. Estas desviaciones se han observado también posteriormente en los procesos de relajación de otros materiales<sup>3-5</sup>. Por otra parte, la forma de la función KWW, definida por el valor del parámetro  $\beta$ , depende del material y también frecuentemente de la temperatura, sin que hasta el momento se haya podido relacionar dicho parámetro con ninguna propiedad microscópica.

Dada la desviación sistemática sobre una función KWW que parecen presentar todos los resultados experimentales, así como la dependencia de la forma de la relajación con la temperatura, cabría la posibilidad de encontrar una escala adecuada para representar los datos de manera que todos colapsaran en una única curva, independientemente de la temperatura y del rango de frecuencias. Esto supondría encontrar un comportamiento o una ley aún “más universal” que la propia función de Kohlrausch a la hora de describir los procesos de relajación. En este orden de cosas, Dixon y Nagel han propuesto recientemente una normalización de los datos que permite

agrupar los resultados experimentales de distintos materiales en una única curva para un amplio rango de frecuencias y temperaturas <sup>1, 2</sup>. Inicialmente esta normalización se realizó con los resultados de la relajación  $\alpha$  en líquidos sobreenfriados, pero después se ha utilizado con éxito en el análisis de la relajación dieléctrica de otros materiales, normalmente vidrios, cuya única propiedad en común es el ser sistemas desordenados <sup>6, 7</sup> (ver figura E.1).

Siguiendo esta idea, nosotros hemos procesado los resultados experimentales de la relajación de la conductividad eléctrica observada en dos conductores iónicos cristalinos, YSZ y  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , para normalizar los datos de acuerdo al procedimiento



**Figura E.1.** Normalización de acuerdo al escalado propuesto por Dixon y Nagel para los datos de relajación primaria del salol (a), glicerol (c) y los dos anteriores junto a otros líquidos que también vitrifican (b). Puede verse que todos los datos caen sobre una misma curva, lo que da cuenta de la universalidad de la normalización utilizada. La figura original aparece publicada en la referencia 1.

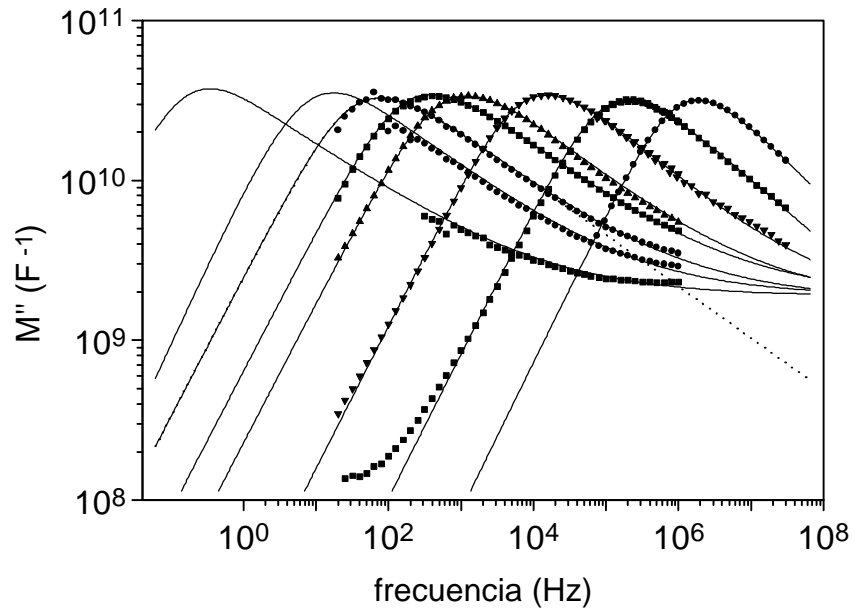
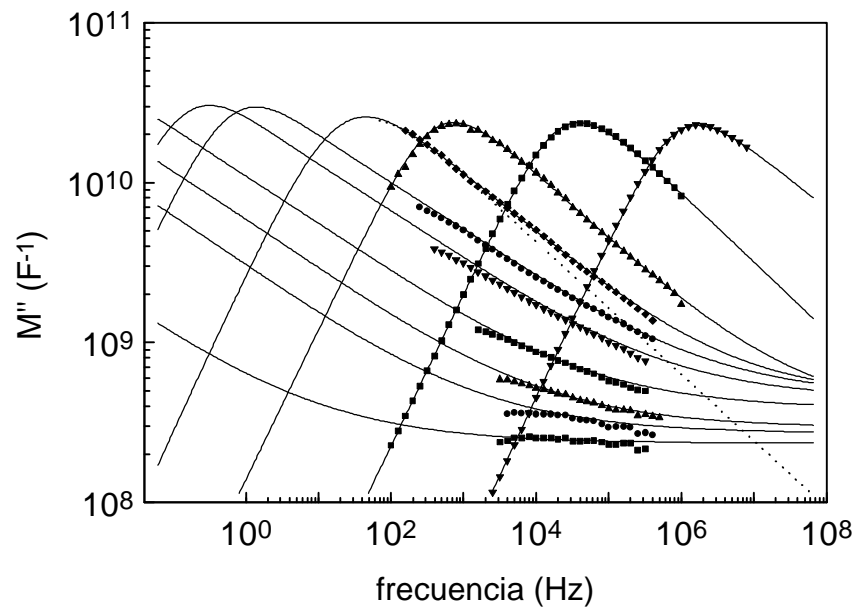
de Dixon y Nagel con un doble objetivo: si los datos se podían normalizar en una única curva independientemente del material y de la temperatura, en primer lugar este tipo de normalización ampliaría su grado de universalidad; y, en segundo lugar, encontraríamos otra propiedad típica de sistemas vítreos en la relajación de los conductores iónicos cristalinos.

Las medidas de admitancia compleja se han realizado utilizando los analizadores de impedancia HP4284A, HP4285A y HP4192A, que permiten extender el rango de frecuencias entre 5 Hz y 30 MHz, y a temperaturas entre 150 y 650 K. Las muestras eran pastillas cilíndricas prensadas en el caso del  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  y un monocristal de  $10 \times 5 \times 0.5$  mm en el caso del YSZ (9.5 % mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). El resto de los detalles experimentales han sido ya descritos a lo largo de esta memoria, fundamentalmente en el capítulo III.

La figura E.2 muestra la parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la frecuencia para ambos sistemas. Para mayor claridad no se han representado todas las temperaturas a las que se ha medido. El módulo eléctrico está relacionado con la función de relajación a través de la expresión:

$$M^*(\omega) = \frac{j\omega \Phi(\omega)}{\epsilon_\infty} \quad (\text{E.1})$$

donde  $\Phi(\omega)$  es la transformada de Fourier de la función de relajación  $\phi(t)$ , y  $\epsilon_\infty$  es el valor de la permitividad dieléctrica a alta frecuencia. Un análisis de la dependencia del módulo con la frecuencia revela que, cerca del pico, la relajación puede describirse de acuerdo a una función KWW, siendo su forma prácticamente independiente de la temperatura<sup>8, 9</sup>. Este análisis y los resultados obtenidos para los parámetros de la relajación pueden encontrarse en el capítulo III, donde se analizó en detalle la relajación de la conductividad eléctrica en ambos sistemas. Sin embargo, para frecuencias suficientemente altas y alejadas del pico de la relajación, puede observarse como las curvas del módulo se alejan del comportamiento esperable de acuerdo a una función de relajación del tipo KWW (líneas de puntos en la figura E.2). Estas desviaciones consisten básicamente en que la parte imaginaria del módulo se hace casi independiente de la temperatura, y pueden analizarse con mayor detalle utilizando un formalismo de conductividades.



**Figura E.2.** Dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico para (a) YSZ entre 227 y 663 K, y (b)  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  entre 153 y 271 K. En ambas figuras los puntos son datos experimentales, mientras que las líneas sólidas representan los mejores ajustes de acuerdo a la expresión (E.4).

La utilización de una función de tipo KWW para describir la relajación en el dominio del tiempo es equivalente a la descripción en el dominio de la frecuencia de acuerdo a la expresión:

$$\mathbf{s}^*(\omega) = \mathbf{s}_0 \left[ 1 + (j\omega / \omega_p)^{(1-b)} + j\omega / \omega_p \right] \quad (\text{E.2})$$

donde  $\omega_p$  define la frecuencia de cruce entre el comportamiento constante de la conductividad dc,  $\sigma_0$ , a baja frecuencia, y el régimen potencial a altas frecuencias, y está relacionada con el tiempo de relajación de la función KWW a través de

$$\omega_p = \frac{\mathbf{s}_0}{\mathbf{e}_\infty} = \frac{\mathbf{b}}{\Gamma(1/\mathbf{b})\tau} \quad (\text{E.3})$$

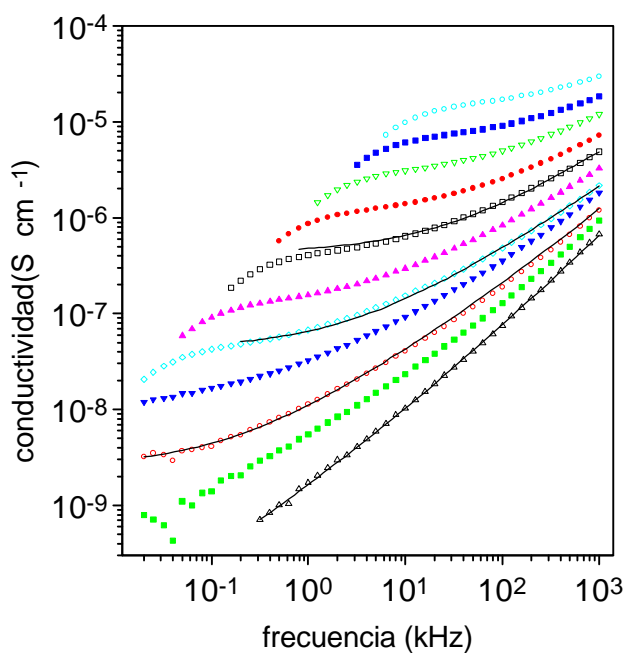
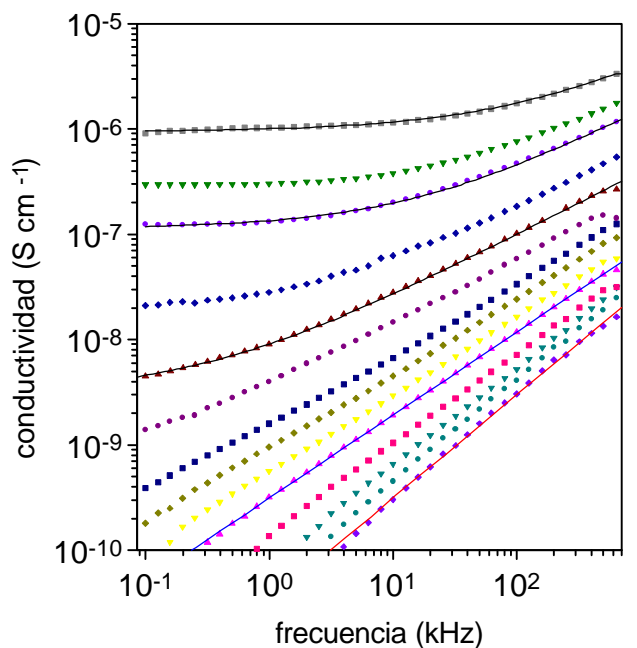
donde  $\Gamma$  representa la función gamma de Euler.

En la figura E.3 se presenta la dependencia de la conductividad con la frecuencia para los dos sistemas. Se puede ver claramente como a las temperaturas más bajas y a suficiente alta frecuencia, aparece una nueva dependencia de la conductividad que puede describirse de acuerdo a

$$\mathbf{s}^*(\omega) = \mathbf{s}_0 \left[ 1 + (j\omega / \omega_p)^{(1-b)} + j\omega / \omega_p \right] + A\omega \quad (\text{E.4})$$

Este régimen lineal a alta frecuencia ya ha sido encontrado en otros materiales y se ha propuesto como comportamiento universal a bajas temperaturas <sup>10</sup>. Se corresponde con la aparición de un régimen de pérdidas dieléctricas planas (“flat loss”) que ya se ha discutido en la presente memoria en términos de régimen  $n \approx 1$  (obsérvese que  $n = 1 - \beta$ ). El hecho es que este término lineal describe las desviaciones observadas en un formalismo de conductividades sobre el comportamiento esperable para una relajación descrita por una función KWW. En la figura E.3 se representan también como líneas sólidas algunos ajustes de los datos experimentales de conductividad de acuerdo a la expresión (E.4).

Utilizando estos ajustes de los resultados experimentales de acuerdo a la expresión (E.4) se pueden obtener todos los parámetros de la relajación, y por tanto reconstruir las curvas de la parte imaginaria del módulo frente a la frecuencia a partir de la relación  $M^*(\omega) = j\omega / \mathbf{s}^*(\omega)$  incluso para aquellas temperaturas donde el pico no fuera observable dentro de nuestro rango experimental de frecuencias.

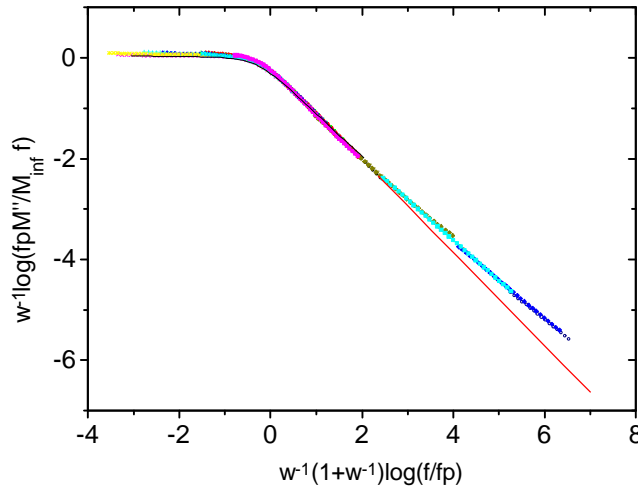


**Figura E.3.** Dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad eléctrica para (a) YSZ entre 211 y 560 K, y (b)  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  entre 153 y 242 K. En ambas figuras los puntos son datos experimentales, mientras que las líneas sólidas representan los mejores ajustes de acuerdo a la expresión (E.4).

Las líneas sólidas de la figura E.2 representan las curvas del módulo obtenidas a partir de los ajustes de la conductividad. Se observa ahora claramente como las desviaciones sobre el comportamiento KWW observadas en las curvas del módulo se deben a la aparición del término lineal en frecuencia observado en las curvas de conductividad.

Ya que parece que no es posible encontrar una función única de relajación para todo el rango de frecuencias y temperaturas, surge la posibilidad de encontrar una normalización adecuada de los datos que consiga describir todos los resultados de acuerdo a una única curva. Dixon y Nagel han propuesto una curva universal de normalización o escalado para la relajación dieléctrica en líquidos sobreenfriados y cristales con desorden orientacional <sup>1, 2</sup>. Esta curva se obtiene mediante la representación de  $w^{-1} \log_{10}(\epsilon'' f_p / \Delta \epsilon f)$  vs  $w^{-1}(1+w^{-1}) \log_{10}(f/f_p)$ , con  $w$  la anchura del pico de la parte imaginaria de la permitividad,  $\epsilon''$ ,  $\Delta \epsilon$  es la intensidad de la relajación y  $f_p$  la frecuencia del pico. La elección de estos ejes se hace por analogía con la utilizada para la normalización multifractal en teorías de caos, y en base a la posible naturaleza fractal del fenómeno de relajación <sup>1, 11, 12</sup>, aunque no existe un modelo teórico elaborado con rigor que justifique dicha elección. Teniendo en cuenta que en el caso de la relajación de la conductividad el campo eléctrico se relaja en el tiempo a vector desplazamiento constante, la magnitud que describe la relajación es el módulo eléctrico en lugar de la permitividad. Hemos construido la representación  $w^{-1} \log_{10}(M'' f_p / \Delta M f)$  vs  $w^{-1}(1+w^{-1}) \log_{10}(f/f_p)$ , donde  $M''$  es la parte imaginaria del módulo y  $\Delta M$  la intensidad de la relajación del módulo, y los resultados se presentan en la figura E.4. Se observa como los datos experimentales de ambos materiales colapsan en una única curva, y, más aún, la curva obtenida tiene exactamente la misma forma que la anunciada para otros procesos de relajación en sistemas vítreos (ver figura E.1). La línea sólida de la figura 4 corresponde a un comportamiento KWW con  $\beta=0.4$ , y muestra las desviaciones encontradas sobre dicha función para suficiente alta frecuencia, y que nosotros hemos interpretado en base a la aparición del régimen de pérdidas planas a alta frecuencia y baja temperatura.





**Figura E.4.** Normalización de los datos experimentales obtenidos para la relajación de la conductividad en los sistemas YSZ y  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ . Los ejes  $w^{-1} \log_{10}(M''f_p / \Delta M' f)$  vs  $w^{-1}(1+w^{-1})\log_{10}(f/f_p)$  son análogos a los utilizados por Dixon y Nagel para normalizar la relajación dieléctrica en líquidos sobreenfriados. La línea sólida corresponde a una función KWW con  $\beta=0.4$ . Puede observarse la desviación sobre dicho comportamiento que aparece para las frecuencias más altas.

Es interesante el hecho de que nuestros datos sobre la relajación de la conductividad en conductores iónicos cristalinos contenga muchos de los ingredientes habituales en los materiales vítreos cerca de la transición vítrea: relajación no-exponencial (KWW), desviaciones de ésta función de relajación a suficiente altas frecuencias, y un comportamiento no-Arrhenius para la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura en el caso del  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , como ya se presentó en detalle en el capítulo V. Además, el hecho de que la relajación de la conductividad en sólidos conductores iónicos cristalinos obedezca a la misma ley de escala o normalización que la relajación dieléctrica en vidrios implica, no sólo que la normalización de Dixon-Nagel es más general o universal, sino que deja traslucir que la naturaleza del proceso de relajación de la conductividad en los conductores iónicos pueda estar relacionada por el característico desorden posicional de los iones móviles en estos materiales. Dicho desorden posicional proviene del hecho de que en los conductores iónicos el número de

posiciones disponibles para los iones móviles es mayor que el número de dichos iones, y no es posible por tanto colocarlos sin ambigüedad de una manera óptima <sup>13</sup>. La dinámica del proceso de difusión de los iones parece estar gobernada por la interacción con la red de los portadores de carga, y por los efectos cooperativos entre éstos, y en este sentido las propiedades análogas a los sistemas vítreos encontradas en la relajación de la conductividad en conductores iónicos cristalinos podrían relacionarse con el desorden posicional de los iones móviles característico de estos materiales.

**Referencias**

- <sup>1</sup> P. K. Dixon, L. Wu, S.R. Nagel, B. D. Williams, y J. P. Carini, Phys. Rev. Lett., **65**, 1108, (1990).
- <sup>2</sup> P. K. Dixon, L. Wu, S.R. Nagel, B. D. Williams, y J. P. Carini, Phys. Rev. Lett., **66**, 959 (1991).
- <sup>3</sup> D. L. Leslie-Pelecky y N. O. Birge, Phys. Rev. Lett. **72**, 1232 (1994)
- <sup>4</sup> R. V. Chamberlin y M. R. Scheinfein, Science, **260**, 1098, (1993).
- <sup>5</sup> W. Kleeman, A. Albertini, R. V. Chamberlin y J. G. Bednorz, Europhys. Lett., **37**(2), 145 (1997).
- <sup>6</sup> R. V. Chamberlin, R. Böhmer, E. Sanchez y C. A. Angell, Phys. Rev. B, **46**(9), 5787, (1992).
- <sup>7</sup> R. V. Chamberlin, Europhys. Lett., **33**(7), 5454 (1996)
- <sup>8</sup> C. Leon, M. L. Lucia, J. Santamaria, M. A. Paris, J. Sanz, y A. Varez, Phys. Rev. B **54**, 184 (1996).
- <sup>9</sup> C. Leon, M. L. Lucia, y J. Santamaria, Phys. Rev. B **55**, 882 (1997).
- <sup>10</sup> W. K. Lee, J. F. Liu, and A. S Nowick, Phys. Rev. Lett. **67**, 1559, (1991).
- <sup>11</sup> G. A. Niklasson, J. Appl. Phys., **62**(7), R1, (1987).
- <sup>12</sup> L. A. Dissado y R. M. Hill, J. Appl. Phys., **66**(6), 2511, (1989).
- <sup>13</sup> K. Funke, Prog. Solid St. Chem., **22**, 111, (1993).

## Relación de publicaciones durante la tesis doctoral

- M. L. Lucía, J. L. Hernández-Rojas, C. León y I. Mártil, "*Capacitance measurements of p-n junctions: depletion layer and diffusion capacitance contributions*", Eur. J. Phys. **14**, 86 (1993).
- P. Melnikov, I. Bueno, C. Parada, E. Moran, C. León, J. Santamaría, y F. Sanchez-Quesada, "*A study of ionic conductivity in double rare earth chromates*", Solid State Ionics **63-65**, 581 (1993).
- Ph. Saint Mard, M. Thibaut, A. Várez, C.J.D. Hetherington, E. Moran, M. A. Alario-Franco, C. León, J. Santamaría, "*A new Li-conductor based on HTCS  $Pb_2Sr_2Y_{1-x}Ca_xCu_3O_{8+\delta}$* ", Solid State Ionics **66**, 225 (1993).
- A. Várez, C. León, J. Santamaría, J.M. Rojo, J. Sanz, E. Morán, F. Sánchez Quesada y M. A. Alario -Franco. "*Ionic conductivity of chemically lithiated  $YBa_2Cu_3O_7$ : NMR and Impedance Spectroscopic studies*", J. Phys. Condensed Matter **7**, 5477 (1995).
- C. León, J. M. Martín, J. Santamaría, J. Skarp, G. Gonzalez-Diaz, and F. Sanchez-Quesada. "*The use of Kramers-Kronig transforms for the treatment of p-n junctions containing traps*", J. Appl. Phys **79** (9) 1 (1996).
- C. León, M. L. Lucía, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, A Várez. "*Electrical Conductivity Relaxation and Nuclear Magnetic Resonance of Li conducting  $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$* ", Phys Rev. B **54**(1) 183 (1996).
- P. Melnikov, C. Leon, J. Santamaria, y F. Sanchez-Quesada "*Lanthanum-Lithium-Sodium Double Chromates*". J. Alloys and Compounds. En prensa.

- C. Leon, M. L. Lucia, y J. Santamaria "*Correlated ion hopping in single crystal yttria stabilized zirconia*". Phys. Rev. B, **55**(2), 882, (1997).
- C. Leon, M. L. Lucia, y J. Santamaria. "*Analytical distribution of relaxation times for the description of electrical conductivity relaxation in ionic conductors*", Phil. Mag. B . En prensa.
- A. Kuhn, C. Leon, F. Garcia Alvarado, J. Santamaria, E. Moran, y M. A. Alario Franco. "*Study of the conductivity of  $\text{Na}_{x-d}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x=0.875$ ,  $0 < d < 0.44$ )*", enviado a *Solid State Comm.*
- C. León, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, J. Ibarra y L. M. Torres. "*Non-Arrhenius conductivity in  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  fast ionic conductor: reconciling spin-lattice and electrical conductivity relaxation*", Phys. Rev. B, aceptado.
- C. León, M. L. Lucía, J. Santamaría y F. Sánchez-Quesada. "*Universal scaling of the conductivity relaxation in crystalline ionic conductors*", enviado a Phys. Rev. Lett.

## Participación en congresos

### Comunicación

12th International Symposium on the Reactivity of Solids. Madrid, 1992.

P. Melnikov, I. Bueno, C. Parada, E. Moran, C. León, J. Santamaría, and F. Sanchez-Quesada, "*Ionic conductivity study of double rare earth chromates*".

### Comunicación

12th International Symposium on the Reactivity of Solids. Madrid, 1992.

M. Thibaut, Ph. Saint Mard, A. Várez, C.J.D. Hetherington, E. Moran, M. A. Alario-Franco, C. León, J. Santamaría, "*On the reaction of  $Pb_2Sr_2Y_{1-x}Ca_xCu_3O_{8+d}$  with n-butyl-lithium*".

### Comunicación Oral

II Reunión Nacional de Electrocerámica. Aranjuez (Madrid), 1995.

A. Várez, C. León, J. Santamaría, J.M. Rojo, J. Sanz, E. Morán y M. A. Alario-Franco. "*Estudio de la movilidad iónica de litio en materiales híbridos obtenidos a partir del superconductor de alta temperatura crítica  $YBa_2Cu_3O_7$* ".

### Comunicación Oral

3<sup>rd</sup> International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems. Vigo, 1997.

C. León, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, A Várez.. "*Non-Arrhenius conductivity in  $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$  fast ionic conductor: reconciling NMR and conductivity relaxations*". (Aceptada).