

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



**MOVILIDAD IÓNICA EN CONDUCTORES
SUPERIÓNICOS: MOVILIDAD LOCAL, PERCOLACIÓN Y
RELAJACIÓN VIBRACIONAL**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Alberto Carlos Rivera Calzada

Bajo la dirección de los doctores

Carlos León Yebra

Jesús Sanz Lázaro

Madrid, 2003

ISBN: 84-669-1757-8



*Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid*

*Instituto de Ciencia de Materiales
de Madrid (CSIC)*



**Movilidad iónica en conductores superiónicos:
movilidad local, percolación y relajación vibracional**

Memoria presentada por

Alberto Carlos Rivera Calzada

Para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Directores

Carlos León Yebra

Jesús Sanz Lázaro

Madrid, 2003

Agradecimientos

Lo primero que debo decir en estas páginas es que durante la realización de este trabajo han colaborado, me han ayudado o me han apoyado un gran número de personas, probablemente más de las que recuerdo y desde luego más de las que caben en estas líneas de agradecimientos.

El lugar de honor lo ocupan los directores de esta tesis. Mi más sincero agradecimiento para Jesús Sanz Lázaro, que ha conseguido enseñarme una técnica tan áspera como la resonancia magnética nuclear. Su dedicación y su vocación investigadora han sido un ejemplo para mí durante estos años.

A Carlos León Yebra también le debo un agradecimiento especial, su competencia, dedicación y su exigencia han mejorado notablemente la calidad de este trabajo. Él me ha enseñado en qué consiste la investigación, y espero que esté satisfecho conmigo.

Nunca podré olvidar que Jacobo Santamaría me dio la oportunidad de unirme a su grupo de investigación (GFMC) cuando en otros lugares se reían de mi expediente. Por ello y por todas las enseñanzas de “abuelo”, y de “maestro de mi maestro” que he recibido de él durante estos años le debo toda mi gratitud y mi amistad.

A mis compañeros del citado Grupo de Física de la Materia Condensada del Dpto. Física Aplicada III de la Universidad Complutense, a Diego Arias, Zouhair Sefrioui, Maria Varela, Vanesa Peña, y la reciente incorporación Javier G^a Barriocanal (¡y Javier Villegas, y Marco A. Lopez!). Con ellos he compartido mucho más que el trabajo diario. Muchas gracias por vuestros consejos y vuestro apoyo.

El trabajo realizado en RMN no hubiera sido posible sin los consejos y el afecto de Isabel Sobrados y de mis compañeros de laboratorio, Carmen Force y Kamel Arbi. Debo mencionar por su importancia en la consecución de este trabajo a Carlos Alonso, que me ayudó a solucionar cuantos problemas surgieron en el manejo de los equipos de RMN. No puedo olvidarme de mi compañero Gonzalo Ramos ni de los miembros de la comuna, Javier, Paty, Diana, Enrique, Toñi, Sonsoles, Jaime, Laura, Ales, Juan, Manuel,..., con los que tanto he disfrutado la comida del CNB y otras cosas.

Quiero también agradecer al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), especialmente a los servicios de apoyo y administración, y en su

nombre al director del mismo, Federico Soria, la posibilidad de realizar mi trabajo en el Instituto, y la facilitación de cuantas necesidades tuve.

Quiero agradecer al profesor Carlos Sánchez, de la Universidad Autónoma de Madrid su simpatía y los sabios consejos que me dio cuando se los solicité.

Debo agradecer al profesor Francisco Domínguez-Adame que se ofreciera a ser mi tutor en el Dpto. de Física de Materiales de la UCM, y me facilitara cuantas cosas necesité.

Quiero agradecer al profesor Ernst Roessler, de la Universidad de Bayreuth, Alemania, la posibilidad de realizar una estancia en su laboratorio. Su hospitalidad y la disponibilidad total de su laboratorio me resultaron de gran ayuda. No puedo dejar de agradecer la colaboración de Thomas Blochowicz y Catalin Gainaru, y el afecto de sus compañeros Sergei, Carmen, Silviu...

Debo agradecer al Instituto Laue-Langevin de Grenoble, y en su nombre al contacto local la Dra. Maria Teresa Fernández, la asignación de tiempo para realizar los experimentos de difracción de neutrones de la serie LNLTO. No me puedo olvidar de la ayuda que me prestó Juan Rubio durante esos días. También debo agradecer al Dr. José Antonio Alonso la ayuda en la interpretación de los difractogramas de Neutrones.

Quiero expresar mi agradecimiento al profesor Kia Ngai, del Naval Research Laboratory, Washington (USA), por la colaboración mantenida durante este trabajo.

Quiero agradecer la financiación que me han proporcionado durante estos años de trabajo la Comunidad Autónoma de Madrid en un primer momento y el Ministerio de Ciencia y Tecnología después.

También debo agradecer al profesor Alejandro Várez, de la Universidad Carlos III de Madrid, su simpatía, y la preparación de las muestras de la familia de muestras de LLTO que se estudian en este trabajo. Asimismo me gustaría agradecer al profesor Anatolii Belous de la Academia Ucraniana de Ciencias, (Kiev, Ucrania) y al Dr. G. D. Chryssikos del Instituto de Química Teórica y Física (Atenas, Grecia) la preparación de las muestras de LNLTO y de la serie de vidrios triboratos alcalinos, respectivamente.

Finalmente, en el lugar más importante figuran mis amigos, Leyla y toda mi familia (aunque no dé nombres os llevo en el corazón). Nunca olvidaré vuestro apoyo y ayuda desde el principio de los tiempos, ¿os acordáis de Arganda-Retevision? Todos vosotros sois los responsables de que haya mantenido la cordura durante este tiempo. Vuestro apoyo diario me ha permitido llegar donde jamás hubiera pensado y quiero que sepáis que os lo agradezco con toda mi alma.

Me gustaría dedicar esta tesis a mi padre Eduardo, mi mejor ejemplo desde que nací, a mi madre M^a Lucía, que siempre quiso tener un “doctor” en la familia, a mi hermano Angel, que espero dentro de unos cuatro años se encuentre en esta situación, y a Leyla, que es la mujer más buena del mundo, después de mi madre.

Va por *ustedes*.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS..... | 1 |
| 1.1 Introducción..... | 1 |
| 1.1.a Fenomenología de los conductores iónicos..... | 2 |
| 1.1.b Modelos de difusión de portadores en conductores iónicos .. | 5 |
| 1.2 Antecedentes y motivación..... | 8 |
| 1.3 Objetivos..... | 10 |
| REFERENCIAS..... | 13 |
| | |
| CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES | 15 |
| 2.1 Resonancia magnética nuclear..... | 15 |
| 2.1.a Fundamentos de RMN | 15 |
| 2.1.b Detección de la absorción en RMN | 18 |
| 2.1.c Medida de tiempos de relajación..... | 21 |
| 2.1.d Dinámica en RMN, modelo BPP | 22 |
| 2.2 Espectroscopia de impedancias | 26 |
| 2.2.a Métodos de medida | 26 |
| 2.2.b Formalismos de análisis..... | 31 |
| 2.2.c Respuesta eléctrica debida a la dinámica de los iones | 33 |
| REFERENCIAS | 39 |
| | |
| CAPÍTULO 3. MATERIALES | 41 |
| 3.1 La zirconia estabilizada con ytria (YSZ)..... | 41 |
| 3.1.a Caracterización de la conductividad iónica en YSZ..... | 44 |
| 3.2 La serie de titanatos de lantano y litio (LLTO)..... | 50 |
| 3.1.a Caracterización de la conductividad iónica en LLTO..... | 53 |
| 3.2.b Dependencia en temperatura del transporte iónico en LLTO | 56 |
| REFERENCIAS | 63 |

| | |
|---|-----|
| CAPÍTULO 4. MOVILIDAD IÓNICA LOCAL EN LLTO | 67 |
| 4.1 Caracterización estructural | 67 |
| 4.2 Análisis de la forma de línea en RMN..... | 72 |
| 4.3 Relajación espín-red | 76 |
| 4.4 Proceso de movilidad local en LLTO | 80 |
| REFERENCIAS..... | 88 |
| | |
| CAPÍTULO 5. TRANSPORTE IÓNICO, PERCOLACIÓN | 91 |
| 5.1 Antecedentes, conductividad iónica y composición en LLTO | 91 |
| 5.2 Estudio estructural de LNLTO..... | 93 |
| 5.3 Movilidad y diferencias estructurales por RMN..... | 96 |
| 5.4 Conducción iónica a largo alcance en LNLTO, percolación | 100 |
| REFERENCIAS..... | 106 |
| | |
| CAPÍTULO 6. LÍMITE DE ALTAS FRECUENCIAS Y BAJAS TEMPERATURAS, RELAJACIÓN VIBRACIONAL | 109 |
| 6.1 El régimen de pérdidas dieléctricas constantes..... | 109 |
| 6.2 Propiedades del régimen de pérdidas constantes | 112 |
| 6.2.a Dependencia con la temperatura | 112 |
| 6.2.b Dependencia con el tipo de ion móvil..... | 118 |
| 6.3 Origen del régimen de pérdidas constantes | 122 |
| 6.4 El régimen de pérdidas constantes no es aditivo | 127 |
| 6.5 Proceso de relajación vibracional | 130 |
| REFERENCIAS..... | 136 |
| | |
| CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES | 139 |

Publicaciones de esta tesis

Comunicaciones a congresos

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN, MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

En los últimos años se viene manifestando un gran interés por el estudio de los llamados conductores iónicos rápidos o conductores superiónicos. Estos materiales se caracterizan por permitir el desplazamiento de átomos cargados eléctricamente a través de su estructura dando lugar a un transporte de carga o corriente eléctrica donde los portadores son iones. Esta peculiaridad hace de ellos pieza clave en diversas aplicaciones, entre las que se encuentran los sensores, las baterías recargables o las pilas de combustible [1]. En este sentido todavía hay interesantes fronteras por superar, por ejemplo extender la duración o capacidad de las baterías de litio actuales, o la reducción de la temperatura de funcionamiento de las células de combustible de oxígeno, debido a las malas prestaciones de los materiales empleados como electrolitos a temperatura ambiente. Para estas aplicaciones es fundamental que la oposición al transporte de carga sea la menor posible, por lo que el interés en los llamados conductores iónicos rápidos o superiónicos ha sido y continúa siendo muy elevado. Por otro lado, la investigación apunta hacia lograr un mejor entendimiento de los mecanismos que subyacen en el proceso de transporte o difusión de los iones de estos materiales, para poder así avanzar en la preparación de materiales con mejores propiedades para su aplicación industrial. Este segundo planteamiento, más básico, de entender los mecanismos y la física subyacente en la difusión de iones en los conductores iónicos, es el que se ha seguido en el trabajo de investigación que se presenta en esta memoria.

El transporte de carga en los conductores iónicos sólidos tiene lugar mediante el salto de los iones, átomos cargados positiva o negativamente, a posiciones vecinas accesibles en la estructura del material. Para que tenga lugar, por tanto, el transporte o difusión de iones en estos materiales, se deben satisfacer algunas características. Los sólidos conductores iónicos deben presentar una estructura que sostenga mecánicamente al material pero que a su vez tenga posiciones accesibles a los iones que estén vacías, para permitir un desplazamiento de iones portadores de carga a través de la estructura del material. Estas posiciones deben ser energéticamente equivalentes, o casi equivalentes, a las ocupadas por dichos iones en equilibrio. Los iones móviles, en general, serán poco masivos, puesto que necesitan poder saltar con facilidad a estas

posiciones vecinas. Por último, las posiciones accesibles a los iones deben estar conectadas entre sí, y lo que es casi más importante, deben formar un camino continuo que atraviese la muestra (percolar), para que se pueda dar una conducción iónica a largas distancias. En los materiales que poseen las características mencionadas se puede desarrollar una conducción iónica por saltos de los átomos cargados positiva o negativamente a través de las posiciones accesibles en la estructura del material.

La movilidad de los iones depende por lo tanto de la probabilidad de salto de los iones a posiciones vecinas, probabilidad que está activada térmicamente [2]. Dado que los iones tienen que superar una barrera de potencial para salir de su pozo energético y acceder a una posición vecina, la frecuencia efectiva de salto será mayor cuanto mayor sea la temperatura. El inverso de dicha frecuencia es el tiempo medio entre saltos, que lógicamente disminuirá al aumentar la temperatura. A una temperatura dada, y en equilibrio, el número de iones saltando en las distintas direcciones del espacio es estadísticamente el mismo, con lo que no se produce un desplazamiento efectivo de carga eléctrica en ninguna dirección. Sin embargo, si se somete a un conductor iónico a la presencia de un campo eléctrico, se favorecerán los saltos de iones en la dirección marcada por dicho campo, produciendo la aparición de una corriente eléctrica en la misma dirección. Por último mencionar que en los conductores iónicos la conductividad electrónica, si existe, tiene un valor sensiblemente menor a la conductividad iónica. Por tanto, los electrones deben estar fuertemente ligados a los átomos, siendo predominante en estos compuestos el enlace iónico. Aquellos materiales que presentan una conducción electrónica comparable a la conducción iónica son los llamados conductores mixtos, y también tienen aplicación importante, por ejemplo, en otros elementos de baterías.

1.1.a Fenomenología de los conductores iónicos

Los conductores iónicos presentan una dinámica de carga compleja, que se pone de manifiesto en las diferentes magnitudes que pueden ser medidas. Así hay diferentes técnicas experimentales que permiten acceder a la respuesta de estos materiales entre las que se encuentran la dispersión cuasielástica de neutrones, la atenuación ultrasónica, la dispersión cuasielástica de luz, la relajación mecánica, y, sin duda las más comunes, la conductividad eléctrica y la resonancia magnética nuclear (RMN) [2-4]. Estas dos últimas técnicas son las que se han utilizado en el trabajo que se presenta en esta

memoria, y se verán detalladamente en el capítulo 2. En todas estas magnitudes aparecen comportamientos característicos que corresponden a la conducción iónica. A continuación vamos a describir brevemente en qué consiste esta respuesta característica de la conducción iónica.

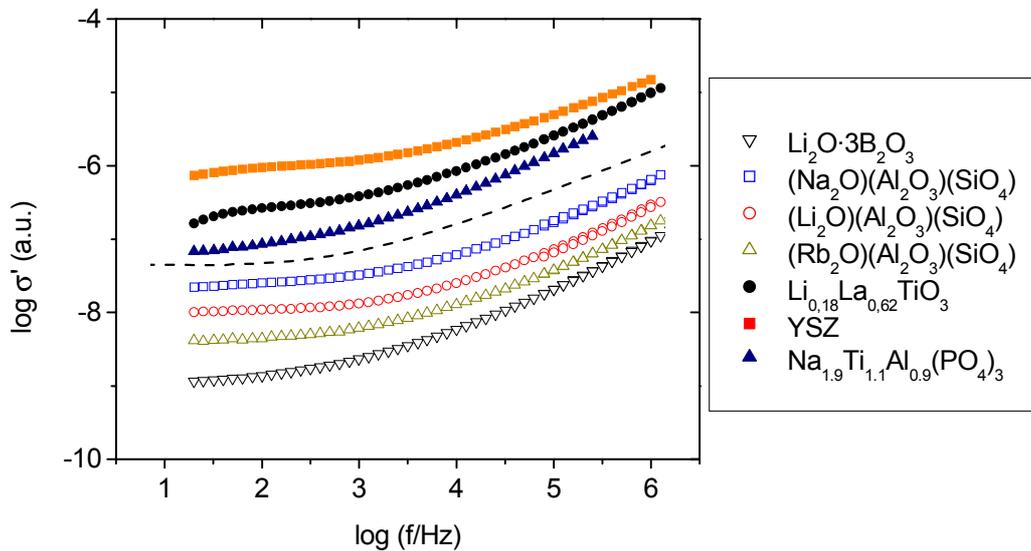


Figura 1. Dependencia en frecuencia de la parte real de la conductividad para diferentes materiales conductores iónicos. Los símbolos rellenos son compuestos con estructura cristalina mientras que los símbolos huecos son compuestos en estado vítreo. Todos presentan dependencias potenciales a alta frecuencia, que se observan como líneas rectas en esta representación doble logarítmica.

La respuesta ideal de un conductor iónico en el que los iones portadores de carga no interactúan y se mueven libremente, vendría dada por una conductividad eléctrica con un valor constante para todas las frecuencias, que corresponde al valor de la conductividad a largo alcance, dc ó *bulk*. Sin embargo, al analizar la conductividad eléctrica de los materiales conductores iónicos se observa un comportamiento común alejado de la respuesta ideal [2]. Este comportamiento es sorprendentemente universal, puesto que los materiales que lo muestran van más allá del ya de por sí extenso conjunto de materiales conductores iónicos (monocristales, vidrios, cerámicas, líquidos, con muy diversos iones portadores) y cubren desde polímeros a semiconductores. En todos estos compuestos la conductividad presenta dispersión, es decir, tiene una variación con la frecuencia [2-4]. Dicha dispersión se caracteriza por dependencias potenciales con la frecuencia, con una potencia fraccionaria comprendida entre 0 y 1. Este comportamiento general fue reconocido por Jonscher, que lo llamo “respuesta dinámica

universal” [2]. El comportamiento potencial de la parte real de la conductividad frente a la frecuencia se muestra en la figura 1 para diferentes compuestos cristalinos y vítreos.

El valor de la conductividad a largo alcance, también llamada conductividad dc, está térmicamente activado, y suele tener una dependencia en temperatura de acuerdo a una ley de tipo Arrhenius [2-4].

$$\sigma_0 = \sigma_\infty \exp(-E_\sigma / k_B T) \quad (1).$$

En la ecuación anterior, E_σ es la energía de activación del transporte iónico, k_B es la constante de Boltzmann, σ_∞ es un factor preexponencial que corresponde a la extrapolación de la conductividad a temperatura infinita y T es la temperatura. No obstante, hay algunas excepciones muy importantes a este comportamiento que se tratarán más adelante.

Estas características peculiares de la respuesta de los materiales conductores iónicos también se pueden observar en la RMN, aunque en esta disciplina son menos abundantes los trabajos sobre conductores iónicos y esta fenomenología no está tan bien establecida. Este comportamiento se refleja en los tiempos de relajación en RMN, que son las magnitudes sensibles a las fluctuaciones locales de carga en las cercanías del núcleo en estudio [5]. En el caso de conductores iónicos estas fluctuaciones vienen dadas por el movimiento de los iones en la estructura del material [6]. Por ejemplo el inverso del tiempo de relajación espín-red, llamado T_1 , de los iones que realizan el transporte de carga en estos materiales, presenta un máximo con la temperatura y tiene generalmente las siguientes dependencias asintóticas en los conductores iónicos [6-8]:

$$1/T_1 \propto \tau_R, \text{ si } T \gg T_{max} \quad (2.1)$$

$$1/T_1 \propto \tau_R^{-b} \omega_L^{-(1+b)}, \text{ si } T \ll T_{max} \quad (2.2)$$

En las expresiones anteriores ω_L es la frecuencia de resonancia, τ_R es el tiempo característico de salto microscópico de los iones y b es un exponente fraccionario que da cuenta de la desviación del comportamiento BPP. Veremos que esta respuesta característica de los materiales conductores iónicos está ligada a relajaciones temporales que no se pueden describir con una simple función exponencial. Más concretamente veremos que las funciones de relajación en el dominio del tiempo pueden describirse adecuadamente mediante ecuaciones del tipo Kolrausch-William-Watts (KWW) [9].

$$f_{KWW} = \exp(-(t / \tau)^\beta) \quad (3).$$

Esta ecuación, también llamada exponencial estirada, se representa en la figura 2, e implica un proceso de frenado con respecto a la exponencial pura, ya que se puede

entender la ecuación 2 como una exponencial en la que el tiempo característico aumenta con el tiempo según $\tau \sim t^{1-\beta}$. La función KWW está definida por dos parámetros, el tiempo característico que nos define la relajación, τ , y el parámetro fraccionario β , ($0 < \beta < 1$), que en el límite $\beta=1$ nos da una respuesta exponencial pura.

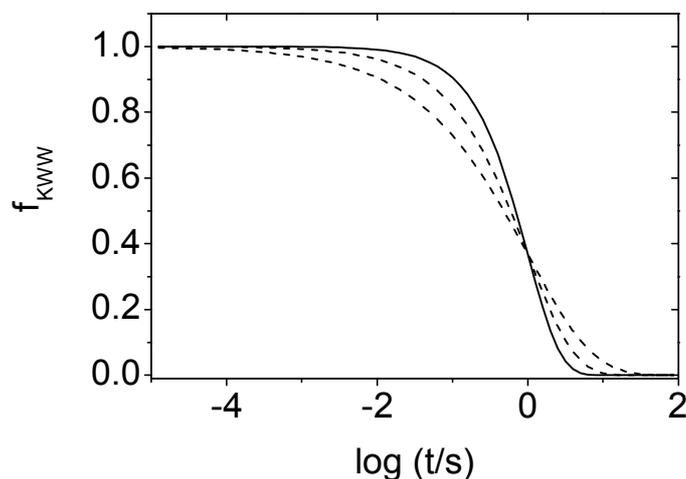


Figura 2. Dependencia con el logaritmo del tiempo de varios tipos de funciones de relajación con el mismo tiempo característico, $\tau=1$ s. La línea sólida es una función exponencial, y las líneas discontinuas son funciones del tipo KWW con $\beta=0.7$ y $\beta=0.5$ (de arriba a abajo a tiempos cortos o de abajo a arriba a tiempos largos).

1.1.b Modelos de difusión de portadores en conductores iónicos

Se han propuesto varios modelos para entender el proceso de difusión en los conductores iónicos sólidos y la fenomenología que presentan. De entre todos ellos nos vamos a fijar en el modelo de correlación o acoplamiento de Ngai (*coupling model*, CM) [10] y el modelo de Funke sobre el concepto de desajuste y relajación (*concept of mismatch and relaxation*, CMR) [3,11]. 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 CMR sí lo hace. A cambio 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. Todos los iones están vibrando en sus pozos de potencial con una frecuencia ν_∞ , y tienen una probabilidad $1/\tau_0$ de saltar a sitios vecinos, salvo que la interacción (o correlación) con otros portadores hagan imposible el salto simultáneo de varios iones. Este tiempo de salto independiente tiene una dependencia con la temperatura activada con una energía E_m

$$\frac{1}{\tau_0} = \nu_\infty \exp(-E_m / k_B T) \quad (4).$$

El resultado del proceso de correlación de los iones portadores al estorbarse unos a otros al saltar es un frenado en el movimiento cooperativo de todos los iones, resultando en una dinámica heterogénea. La función de correlación que describe la respuesta de los iones en el dominio del tiempo tiene un tiempo de cruce t_c , tal que cambia de una forma exponencial pura

$$\Phi(t) = \exp[-(t / \tau_0)] \quad \text{para } t < t_c \quad (5)$$

que indica saltos independientes, a una exponencial estirada tipo KWW

$$\Phi(t) = \exp[-(t / \tau^*)^{1-n}] \quad \text{para } t > t_c \quad (6),$$

cuando existe correlación o efectos cooperativos entre los iones. La ecuación 6 implica una dependencia potencial de la conductividad con un exponente n a altas frecuencias. Se cumple por tanto, la siguiente relación entre los parámetros de la respuesta temporal y la respuesta en el dominio de la frecuencia: $\beta = 1 - n$. Por tanto, β y n son parámetros de correlación, que nos indican la separación de la respuesta exponencial debido a la interacción entre los iones. La relación entre τ^* y τ_0 viene dada por la continuidad de las funciones 5 y 6 en $t = t_c$.

$$\tau^* = [t_c^{-n} \tau_0]^{1/(1-n)} \quad (7).$$

El tiempo t_c ha sido determinado a partir de medidas de muy alta frecuencia en conductores iónicos, y resulta ser $t_c = 1-2$ ps [12-16].

De la relación 7 se tiene que el tiempo característico τ^* tiene una energía de activación diferente de τ_0 :

$$\frac{1}{\tau^*} = v_{\infty} \exp(-E_{\sigma} / k_B T) \quad (8),$$

estando ambas energías de activación relacionadas por

$$E_m = (1 - n)E_{\sigma} \quad (9).$$

La energía de activación E_{σ} para el tiempo de relajación τ^* corresponde con la energía de la conductividad dc, que representa la barrera de energía que deben superar los iones en el proceso de conducción. Sin embargo, según el modelo CM otra energía, E_m , es realmente la energía asociada a la barrera de potencial para el salto del ion de un sitio a otro, mientras que E_{σ} aparece en el proceso de conducción a largo alcance como consecuencia del movimiento correlacionado de los iones. Se suele denominar a E_m energía de activación microscópica, o de corto alcance, y a E_{σ} 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 último modelo CMR propuesto por K. Funke [3,11]. Consideremos a un ion en su pozo de potencial y rodeado por otros iones móviles, “su vecindad”. Cuando se da un salto de un ion a una posición vecina se crea un desajuste entre la posición real del ion y la que minimiza la energía de la vecindad. Aparecen a continuación dos procesos de relajación diferentes que compiten por tener lugar: 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 y 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. Esto explica la existencia de saltos sucesivos hacia delante y hacia atrás en los conductores iónicos. La dispersión, o dependencia potencial, observada en la conductividad eléctrica, por ejemplo, puede interpretarse entonces como consecuencia de una secuencia de estos 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 sí contribuirán a la conductividad. De este modo, teniendo en cuenta la probabilidad de salto hacia atrás del

ion después de cada salto, es decir, la capacidad de acomodar el desajuste creado por el salto del ion, puede explicarse cualitativamente el hecho de que la conductividad disminuya al disminuir la frecuencia ($\sigma' \propto \omega^n$).

El modelo CMR 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 un cierto tiempo de cruce t_c . Sin embargo, el modelo CMR 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 [3,10,11]. En cualquier caso ambos modelos permiten describir adecuadamente la dispersión observada experimentalmente en la conductividad y el comportamiento de los tiempos de relajación en RMN.

1.2 Antecedentes y motivación

Como se comentaba en las primeras líneas de la introducción, en las últimas décadas se ha despertado un gran interés por los conductores iónicos por ser pieza clave en aplicaciones diversas, entre las que cabe destacar como más prometedoras las baterías de estado sólido y las pilas o células de combustible [1]. Esta tendencia ha provocado un aumento de la investigación de estos materiales en dos direcciones, por un lado, en la vertiente más industrial se han estudiado las características eléctricas de un gran número de materiales buscando prestaciones mejores que las que los materiales que se utilizan actualmente son capaces de ofrecer. Por otro lado, desde un punto de vista más básico, o físico si se prefiere, el mecanismo de conducción iónica resultó ser un proceso complejo y desconocido en su mayor parte, por lo que ha habido grandes esfuerzos en caracterizar su dinámica de carga y en desarrollar una teoría que describa adecuadamente la conducción iónica. Es en esta vertiente más básica donde se enmarca esta tesis doctoral, estando el trabajo dirigido a extender la caracterización de los fenómenos de conducción iónica y contribuir a su entendimiento.

La situación previa a este trabajo era la de un conocimiento elevado de la fenomenología asociada a la respuesta característica de estos materiales respecto al proceso de conducción a largo alcance (altas temperaturas y/o tiempos largos). Pero el proceso de conducción iónica distaba mucho de estar comprendido, y aunque en las

últimas décadas ha habido un gran número de estudios en este sentido, todavía permanecen muchos interrogantes por responder [2-4]. A continuación enunciamos algunos de los más importantes, que han servido como marco de referencia al trabajo desarrollado en esta tesis doctoral.

Hace varias décadas que Jonscher estableció una universalidad en la respuesta eléctrica de dieléctricos y conductores iónicos [17]. Desde entonces ha habido varias aproximaciones teóricas que han intentado explicar este fenómeno [3,4,10,11], de las cuales hemos visto dos en el apartado anterior. Sin embargo todavía no existe una teoría microscópica del proceso de la conducción iónica con la cual podamos predecir magnitudes macroscópicas como la conducción dc, a partir por ejemplo de datos estructurales.

En el análisis de la conductividad a largo alcance con la temperatura, es frecuente observar desviaciones del comportamiento Arrhenius en los conductores iónicos rápidos [18-24]. En 1996 Kincs y Martín diseñaron una serie de vidrios optimizados para presentar una alta conductividad iónica de plata [20], pero observaron que a valores de la conductividad dc mayor que 10^{-2} S/cm la energía de activación aparente disminuía, y se propuso este efecto como un límite general de los conductores iónicos. En este sentido es de máximo interés comprobar esa generalidad, investigar esta dependencia en el mayor de rango de temperatura posible y en último caso determinar su causa.

Por otra parte, en el estudio de la conductividad iónica ha sido muy útil la comparación entre medidas macroscópicas de conductividad eléctrica y microscópicas como la RMN [6-8]. Aunque en general las funciones que definen la respuesta de ambas magnitudes son diferentes, se ha observado que en casos particulares se puede hacer una descripción común con la misma función de relajación en el dominio del tiempo [6,8,21,22]. Es interesante, por tanto, la comparación de estas dos magnitudes en los conductores iónicos, y en particular observar sus diferencias a la hora de analizar la movilidad local de estos materiales. Del análisis de la movilidad local mediante RMN puede inferirse valiosa información acerca del proceso microscópico de salto de los iones y su dimensionalidad.

Por último, desde casi el mismo momento que se identificó las dependencias potenciales de la conductividad iónica, se observó que al bajar la temperatura, o al aumentar la frecuencia hasta el rango de GHz, la conductividad tiende a una dependencia lineal con la frecuencia [25,26]. Este dependencia significa unas pérdidas

dieléctricas casi constantes, y por eso a este régimen se le llama NCL (*nearly constant loss*). Este régimen se estableció como característica universal en los conductores iónicos en 1991 por Nowick y colaboradores [26], y desde entonces había pasado casi desapercibido hasta el comienzo de este trabajo [27-29]. Faltaba una caracterización sistemática de este régimen de pérdidas constantes y experimentos dirigidos a investigar sus propiedades. Permanecían sin responder preguntas básicas como cuál es la naturaleza y el origen de este régimen de pérdidas dieléctricas constantes.

1.3 Objetivos

Esta tesis doctoral se enmarca en el estudio físico de la conducción iónica y se planteó como una continuación del trabajo llevado a cabo previamente por los dos grupos de investigación en los que se ha realizado. En dicho contexto se intentará responder satisfactoriamente a las cuestiones abiertas que se han planteado en el apartado anterior.

Se quiere investigar el régimen de movimiento local de los iones portadores que resultan en dependencias potenciales en la conductividad, para ello estudiaremos el proceso de salto microscópico de los iones y veremos la influencia que tienen la dimensionalidad de la conducción. En este análisis hemos escogido la serie de conductores iónicos cristalinos $\text{Li}_x\text{La}_{(2-x)/3}\text{TiO}_3$ (LLTO) y nos hemos basado en el trabajo de caracterización estructural previo de la familia, aumentándolo y realizando medidas conjuntas de impedancias y de RMN que nos den una comparación del movimiento local de los iones a nivel microscópico y macroscópico, respectivamente.

Otro objetivo de este trabajo es el estudio del régimen de movimiento iónico a largo alcance. Se quiere estudiar la desviación del comportamiento Arrhenius observado en la serie LLTO y sus posibles causas, y para ello extenderemos su caracterización en frecuencia y temperatura mediante la utilización de técnicas de medida de la respuesta eléctrica en el dominio del tiempo. Además nos preguntaremos cuáles son los factores determinantes del alto valor de la conductividad dc en el LLTO. En concreto, queremos investigar el papel de las vacantes en el valor de la conductividad iónica dc, que es el parámetro de máximo interés a la hora de pensar en posibles aplicaciones de un material conductor iónico.

El último objetivo de este trabajo es el estudio sistemático y detallado del régimen NCL. Este régimen domina la conductividad iónica a altas frecuencias (del orden de GHz) y bajas temperaturas. Se compararán los resultados de ambas medidas gracias a la implementación de un montaje que permitió acceder a la respuesta eléctrica de los conductores iónicos hasta temperaturas criogénicas (9 K). En este análisis queremos establecer la fenomenología de este régimen y se pretende investigar su origen.

Para el desarrollo de los objetivos marcados se han utilizado fundamentalmente conductores iónicos cristalinos, aunque en algunos casos se han analizado compuestos vítreos para generalizar o extender los resultados. La mayor parte del trabajo experimental mostrado es esta memoria corresponde a dos tipos de materiales cristalinos:

a) La serie $\text{Li}_x\text{La}_{(2-x)/3}\text{TiO}_3$ (LLTO). Estos conductores iónicos presentan una elevada conductividad iónica de litio 10^{-3} S/cm a temperatura ambiente y una estructura perovskita en toda la solución sólida, pudiendo variar la concentración de portadores en un amplio rango. Se vio que la variación del contenido en litio introduce pequeñas distorsiones estructurales, que resultan en una estructura con planos de conducción para bajos contenidos en litio [30]. Pero un enfriamiento rápido en la síntesis de esta serie consigue la misma simetría romboédrica para altos y bajos contenidos en litio. Por esto es un candidato idóneo para estudiar las variaciones en la movilidad local con el contenido en litio. Por último esta familia presenta el valor más elevado que se conoce del término NCL y es por tanto una muestra modelo para la caracterización eléctrica de este régimen a bajas temperaturas.

b) La zirconia estabilizada con ytria (YSZ) es un conductor iónico de oxígeno emblemático [31] y se usa industrialmente en células de combustible de alta temperatura y sensores de oxígeno. Este material desarrolla una conducción a largo alcance a elevadas temperaturas (10^{-2} S/cm a $T=1000$ K) y a temperatura ambiente se puede observar el régimen de movilidad local de los portadores, y el régimen NCL. Además hay un evidente interés en mejorar sus prestaciones a temperatura ambiente para reducir su temperatura de uso en pilas de combustible. La posibilidad de contar con monocristales y películas delgadas asegura que el estudio de la conductividad iónica en este material no se ve influenciado por fronteras de grano, defectos estructurales, fluctuaciones de la composición, etc.

Los contenidos de este trabajo estarán estructurados según los objetivos marcados anteriormente. En el capítulo 2 se presenta una breve descripción de las dos técnicas experimentales usadas en este trabajo en el estudio de la movilidad iónica, incluyendo las diferentes representaciones de las magnitudes eléctricas y el análisis de los datos experimentales. A continuación (capítulo 3), se incluye una descripción de los dos materiales conductores iónicos cristalinos que serán presentados en esta memoria (LLTO e YSZ), así como una caracterización de la conductividad eléctrica y la dependencia en temperatura de la conductividad dc. En el capítulo 4 se investigará la movilidad local de los iones en el proceso de salto previo a la consecución de un transporte a larga distancia. Se discutirá el proceso microscópico de salto iónico en la serie LLTO y se verá la influencia que tiene en la respuesta de los conductores iónicos la concentración de portadores y la dimensionalidad de la conducción. En el capítulo 5 se presenta el estudio de la conductividad dc basado en conductores iónicos cristalinos, se verá una solución sólida derivada del LLTO en la cual los iones presentan un fenómeno de percolación con la composición al bloquearse las vacantes necesarias para el transporte iónico. En el capítulo 6 se presenta un estudio del régimen de pérdidas constantes, que domina para tiempos muy cortos y/o temperaturas bajas, cuando la mayoría de los iones portadores están confinados en sus pozos de potencial. Se verán las propiedades que definen este régimen, y se apuntará el origen de este fenómeno que va más allá de los materiales conductores iónicos. Por último en el capítulo 7 se enumerarán las conclusiones más importantes de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] *Nature insight. Materials for clean energy*, Nature **414**, 331-377 (2001)
- [2] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press (1983)
- [3] K. Funke, Prog. Solid St. Chem., **22**, 111, (1993)
- [4] J. C. Dyre, T. B. Schroeder, Rev. Mod. Phys. **72**, 873 (2000)
- [5] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev. **73**, 679 (1948).
- [6] O. Kanert, J. Diechöfer, R. Küchler, J. of Non-Cryst. Solids **203**, 252 (1996)
- [7] M. Meyer, P. Maass, A. Bunde, Phys. Rev. Lett. **71**, 573-576 (1993)
- [8] M. A. París, Tesis doctoral, ICMM-CSIC (1997)
- [9] F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Phys., **91**, 56, (1854); F.Kohlrausch, Pogg. Ann. Phys., **119**, 352, (1863)
- [10] K. L. Ngai, Phys. Rev. B **48**, 13481 (1993), y sus referencias.
- [11] K. Funke, R. D. Banhatti, S. Brückner, C. Cramer, D. Wilmer, Solid State Ionics **154-155**, 65-74 (2002)
- [12] C. Cramer M. Buscher, Solid State Ionics **105**, 109 (1998).
- [13] C. Cramer, K. Funke, M. Buscher, A. Happe, Philos. Mag. B **71**, 713 (1995).
- [14] C. Cramer, K. Funke, T. Saatkamp, Philos. Mag. **71**, 701 (1995).
- [15] K.L. Ngai, C. Cramer, T. Saatkamp, K. Funke, in *Non-Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials*, editado por M. Giordano, D. Leporini, M.P. Tosi (World Scientific, Singapore, 1996).
- [16] K.L. Ngai, J. Non-Cryst. Solids **248**, 194 (1999).
- [17] A. K. Jonscher, Nature **267**, 673 (1977); K. L. Ngai, A. K. Jonscher, C. T. White, Nature **277**, 185 (1979)
- [18] K. L. Ngai, U. Strom, Phys. Rev. B **38**, 10350 (1988).
- [19] J. D. Solier, I. Cachadiña, A. Dominguez-Rodriguez, Phys. Rev. B **48**, 3704 (1993).
- [20] J. Kincs, S.W. Martin, Phys. Rev. Lett. **76** 70 (1996) .
- [21] C. León, M. L. Lucía, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, A. Várez, Phys. Rev. B **54**, 184 (1996).
- [22] C. León, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, J. Ibarra L. M. Torres, Phys. Rev. B **56**, 5302 (1997).
- [23] M. Ribes, G. Taillades, A. Pradel, Solid State Ionics **105**, 159 (1998).

- [24] R. Belin, A. Zerouale, A. Pradel, M. Ribes, *Solid State Ionics* **143**, 445 (2001).
- [25] J. Wong, C.A. Angell, *Glass Structure by Spectroscopy* (Dekker, New York, 1976).
- [26] W. K. Lee, J. F. Liu, A. S. Nowick, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1559 (1991).
- [27] C. Cramer, K. Funke, T. Saatkamp, *Philos. Mag. B* **71**, 701 (1995).
- [28] K. L. Ngai, H. Jain, O. Kanert, *J. Non-Cryst. Solids* **222**, 383 (1997).
- [29] K. L. Ngai, *J. Chem. Phys.* **110**, 10 576 (1999).
- [30] Y. Inaguma, C. Liquan, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Commun.* **86**, 689 (1993)
- [31] T. H. Etsell, S. N. Flengas, *Chem. Rev.* **70**, 339 (1970).

CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1 Resonancia magnética nuclear

El tratamiento riguroso de la RMN requiere del uso intensivo de la mecánica cuántica, y se puede encontrar en diversos libros especializados [1,2]. En este apartado intentaremos explicar unos fundamentos que permitan construir una descripción cualitativa de la RMN, y orientada a la caracterización de la conducción iónica en sólidos.

2.1.a Fundamentos de RMN

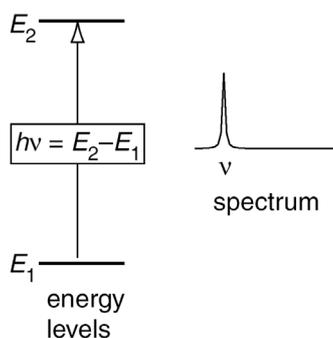


Figura 1. Separación de niveles energéticos de los momentos magnéticos de núcleos con espín $I=1/2$ al aplicar un campo magnético externo B_0 y línea de absorción a la frecuencia ν que origina.

En general los núcleos de los átomos presentan magnetismo, es decir, tienen un momento magnético nuclear o de espín (I) distinto de 0, que interacciona con los campos magnéticos que les aplicamos. Al igual que ocurre en el caso de los electrones, las proyecciones de estos momentos magnéticos nucleares (a veces llamados genéricamente espines) sobre un eje, están cuantizadas, lo que significa que tendremos niveles de energía discretos y diferentes para cada proyección. Para el caso de un núcleo con espín $1/2$, la interacción con un campo magnético externo B_0 produce un desdoblamiento de dos niveles de energía (figura 1), cuyos valores son:

$$E_1 = -\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \gamma B_0; \quad E_2 = +\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \gamma B_0 \quad (1),$$

y están definidos por una constante intrínseca de cada isótopo, llamada constante o razón giromagnética γ , y por el valor del campo magnético B_0 . Por tanto, la energía de separación entre los dos niveles determina una frecuencia de resonancia

$$\nu_L = 1/(2\pi) \gamma B_0 \quad (2).$$

La estadística de Maxwell-Boltzmann impone a los niveles desdoblados una población diferente, de tal forma que la suma vectorial de los momentos magnéticos origina una magnitud macroscópica llamada magnetización, que en presencia de B_0 y en equilibrio, tiene la misma dirección del campo magnético y viene dada por:

$$M = \frac{\mu^2 NB_0}{3k_B T} \quad (3),$$

en donde μ es el módulo del momento magnético nuclear, N es el número de espines nucleares por unidad de volumen, B_0 es el campo magnético aplicado, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. La dirección del campo magnético B_0 se suele escoger como eje z de nuestro sistema de referencia para simplificar el tratamiento de la RMN.

La RMN mide la magnetización (ecuación 3) debida a los núcleos del isótopo en estudio. Es por tanto una técnica microscópica, en el sentido de que estamos mirando una magnitud de los átomos, pero siempre vemos un promedio a toda la muestra de las propiedades de ese isótopo. Además la RMN tiene una gran selectividad, ya que únicamente es sensible a un isótopo determinado del material que estamos estudiando. Esta peculiaridad permite ver efectos isotópicos o marcar ciertos átomos en moléculas y observar las propiedades de un subconjunto de átomos, como se hace en vidrios y polímeros.

Los valores de energía de separación entre niveles en RMN son muy bajos (10^{-7} eV), de forma que corresponden a radiofrecuencias (~ 100 MHz). Si sometemos a los núcleos de la muestra a una radiación con la frecuencia que corresponde a esa separación de niveles, llamada frecuencia de resonancia o de Larmor (ν_L ó ω_L , con $2\pi\nu_L = \omega_L$), seremos capaces de variar la población de los dos niveles de energía al provocar transiciones de los espines mediante absorción de energía. Si además variamos ligeramente la frecuencia de irradiación, obtenemos un espectro de la absorción del compuesto. En primera aproximación este espectro será una delta de Dirac (una línea infinitamente fina), pero en la práctica estará ensanchado por todas las interacciones en las que intervenga ese isótopo en el material.

La RMN involucra a los momentos magnéticos nucleares, y por lo tanto es sensible a las interacciones que sufren dichos espines. Las interacciones más generales de los núcleos son la interacción de anisotropía de desplazamiento químico, las interacciones dipolares con núcleos vecinos y las interacciones cuadrupolares con el gradiente de campo eléctrico. Estas interacciones se ven moduladas por los procesos dinámicos del material, que causan fluctuaciones en los campos eléctricos y magnéticos que sienten los núcleos, dando origen a modificaciones en la anchura de la línea de RMN y en su forma.

Las diversas técnicas que se han desarrollado para cancelar estas interacciones se denominan técnicas de alta resolución, y a modo de ejemplo, vamos a comentar la más usada. Todas las interacciones en RMN se pueden descomponer en diferentes términos, y hay uno que depende de la posición relativa de los espines con el campo magnético, con la forma

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (4),$$

siendo θ el ángulo del vector de posición relativo de los espines respecto al eje z . La interacción dipolar en concreto, se puede expresar solamente como un término proporcional a la expresión 4. Para cancelar este término se introduce la muestra en un contenedor cilíndrico, que se gira respecto a un eje que forma un ángulo de 54.7° respecto al campo B_0 , valor que anula la expresión 4 (ángulo mágico). A esta técnica se le llama rotación de la muestra alrededor del ángulo mágico o MAS (*magic angle spinning*). Para que haya una cancelación efectiva de interacciones, la frecuencia de rotación debe ser mayor que la anchura del espectro expresada en Hz, lo que con la tecnología actual no siempre es posible y tenemos una cancelación parcial.

Por último vamos a fijarnos en el caso de que el núcleo en estudio tenga un espín $I=3/2$, como ocurre con los dos iones alcalinos estudiados en este trabajo por RMN, el ${}^7\text{Li}$ y el ${}^{23}\text{Na}$. En este caso tenemos cuatro niveles de energía (figura 2), que corresponden a las cuatro posibles orientaciones, $m=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$, y el núcleo presenta ahora un momento cuadrupolar que habilita la interacción del núcleo con el gradiente de campo eléctrico en el sitio que ocupa el isótopo. El valor de esta interacción nos viene dada por la constante de interacción C_Q [1,2].

$$C_Q = e^2 Q V_{zz} / h \quad (5).$$

Donde e es la carga del electrón, Q es el momento cuadrupolar del núcleo, V_{zz} es el valor principal del gradiente de campo eléctrico y h es la constante de Planck. Esta interacción cuadrupolar da lugar a una modificación de los niveles de energía, de forma

que las transiciones extremo $\pm(1/2,3/2)$ se modifican. En consecuencia se detectan tres transiciones posibles, la $1/2,-1/2$ en el centro, y dos líneas satélites en el espectro RMN del material (figura 2), a partir de las cuales se puede determinar la constante de interacción C_Q [1,2].

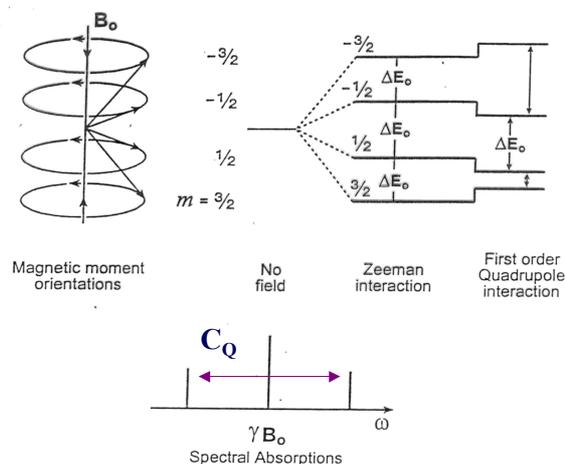


Figura 2. Figura explicativa de la interacción cuadrupolar para un núcleo de espín $I=3/2$. A la izquierda se muestran las cuatro transiciones posibles, y a la derecha el desdoblamiento de dichos niveles por la interacción Zeeman con el campo B_0 y la modificación de los niveles por la interacción cuadrupolar. Abajo se observa un espectro simplificado de estas interacciones, mostrando una línea central que corresponde a la transición $(-1/2,1/2)$ y las dos transiciones laterales $\pm(1/2,3/2)$, que están desplazadas en energía respecto a la central debido a interacciones cuadrupolares.

2.1.b Detección de la absorción en RMN

Las ecuaciones que rigen el comportamiento de la magnetización tienen su análogo en mecánica clásica, y aquí nos vamos a limitar a este tratamiento clásico para explicar brevemente los fundamentos de la medida de RMN. Para un tratamiento más riguroso, el lector es remitido a las referencias 1-6.

La detección de RMN se hace mediante equipos pulsados, es decir, se aplica un pulso que excita a los momentos magnéticos de los núcleos y el espectro en frecuencias se obtiene haciendo la transformada de Fourier (FT) de la respuesta temporal de la magnetización, llamada FID (*free induction decay*). Al aplicar un campo magnético sobre la magnetización se produce un momento o torque entre el campo y M , que origina un movimiento de precesión de M alrededor del campo magnético aplicado, según la ecuación:

$$\frac{d}{dt}M = M \times (\gamma B_{ef}), \text{ con } B_{ef} = \sqrt{\left(B_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + B_1^2} \quad (6).$$

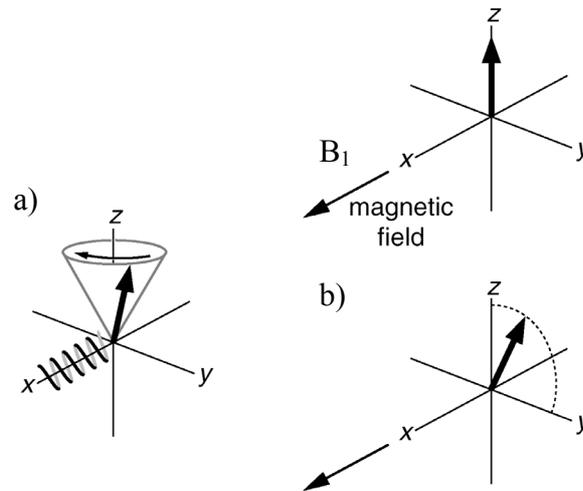


Figura 3. Comportamiento de la magnetización en presencia de un campo B_0 y señal que origina en el plano de detección xy (a). Al aplicar un segundo campo B_1 según el eje x podemos girar la magnetización hasta el plano xy (b). Figuras tomadas de la referencia 3.

Para entender el comportamiento de la magnetización se suele introducir el sistema de referencia rotante (SRR). El torque que aparece sobre la magnetización M hace que esta gire alrededor del campo aplicado, que en este caso está en la dirección z (figura 3.a). Si escogemos un sistema de referencia que gire en torno al eje z a la misma frecuencia que M , $\omega_L = \gamma B_0$, la magnetización permanece quieta (análogo a un sistema de referencia inercial en mecánica clásica). Ahora podemos introducir un segundo campo magnético B_1 de radiofrecuencias según el eje x de este SRR, y de acuerdo a la ecuación 6, M realizará un segundo movimiento de precesión alrededor del eje x , de forma que la podemos girar en el plano yz del SRR. Si controlamos el tiempo que aplicamos este campo B_1 podemos llevar la M al eje xy a voluntad (figura 3.b).

$$t_p \nu_L 2\pi = \text{ángulo en radianes} \quad (7).$$

El campo B_1 aplicado un tiempo determinado $t_{\pi/2}$ (pulso de $\pi/2$) permite girar la magnetización, sin que se vea afectado su módulo, alrededor del eje x y situarla justo en el plano xy . Este proceso es muy importante para la detección de RMN, porque es únicamente en este plano perpendicular al eje z , donde se puede detectar el débil campo magnético que produce M sin que interfiera B_0 , que es varios ordenes de magnitud mayor. Haciendo una transformada de Fourier de la señal temporal de la magnetización (FID) obtenemos el espectro RMN del isótopo en estudio.

Los equipos de RMN usados en este trabajo han sido los espectrómetros Bruker SXP 4/100 y Bruker MSL 400 del laboratorio de RMN del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC). Un esquema simple de los componentes de un equipo de RMN es el siguiente:

i) Una bobina que genera un campo magnético B_0 (según el eje $+z$) de gran estabilidad en el tiempo y en el espacio de la muestra, y de valor muy alto. En el caso del MSL 400 tenemos un imán superconductor que genera un campo magnético de 9.4 T, cuya bobina está permanentemente sumergida en helio líquido (9.4 T equivale a $\nu_L=400$ MHz para el protón H^+). En el equipo SXP 4/100 se utiliza un electroimán para generar un campo magnético de hasta 2.35 T (100 MHz para protón).

ii) Unas bobinas colocadas perpendicularmente al campo B_0 , según el eje x , para generar y detectar el campo magnético B_1 . Estas bobinas están montadas dentro de una sonda que se introduce en la región del imán donde la estabilidad de B_0 está optimizada. Las sondas modernas incorporan posibilidades adicionales de alta resolución, como la posibilidad de rotar la muestra (MAS), o diferentes canales para excitar a la vez varios núcleos (polarización cruzada).

iii) Un conjunto de componentes electrónicos que se encargan de generar la señal que alimenta a las bobinas de B_1 : un sintetizador de señales, que produce una señal de forma sinusoidal óptima y de la frecuencia de irradiación deseada, un programador de pulsos y un mezclador que junta ambas señales. Después la señal es enviada al amplificador de alta potencia (hasta 1000 W) y se lleva a la bobina por una línea de transmisión coaxial.

iv) Un receptor, que amplifica y filtra la señal para mejorar la detección. Suele llevar incorporado un ordenador que gestiona la presentación de la señal y facilita su tratamiento: define una velocidad de muestreo ajustable, automatiza la FT, aplica filtros en el dominio del tiempo, corrige líneas de base de espectros, etc.

La sintonía de toda la línea por la que se transmite la señal tiene que ser óptima para la frecuencia de trabajo, por lo que en general algunos elementos del equipo deben ser sustituidos para cada isótopo.

2.1.c Medida de tiempos de relajación

Cuando la magnetización de una muestra es excitada hay dos procesos de relajación que la llevan de nuevo a la posición de equilibrio previa a la excitación. En primer lugar, al introducir la muestra en el campo magnético B_0 la ocupación diferente de los niveles de energía de acuerdo a una estadística de Maxwell-Boltzmann no se produce instantáneamente, sino que es un proceso exponencial con un tiempo característico llamado tiempo de relajación espín-red o T_1 . Este parámetro se mide experimentalmente aplicando un pulso en B_1 tal que M sea girada un ángulo π , y quede orientada según el eje $-z$. Puesto que en equilibrio bajo la acción de B_0 , tenemos una población de niveles de energía que hacen que M esté según $+z$, transcurrido un tiempo T_1 , M volverá a su posición inicial. En este proceso se da la relajación de M en la misma dirección que el campo magnético B_0 , el eje z . Para ello se deben producir transiciones entre los niveles de energía de RMN, de valor $h\nu_L$ y se necesita por tanto, que haya en la muestra un sistema capaz de aceptar energía de valor exactamente $h\nu_L$. Ese sistema se llama genéricamente en RMN la red, y por ello se nombra a este proceso como relajación espín-red.

Supongamos ahora que aplicamos un pulso de $\pi/2$ en B_1 tal que giramos M y la situamos en el plano xy (figura 4.a). Según lo que hemos visto M se debería recuperar a su posición en el eje z en un tiempo T_1 , pero hay una pérdida de fase en el giro de los momentos magnéticos en torno al eje z (figura 4.b), y su suma, M , se anula primero en el plano xy , y luego vuelva a su posición original, en el eje z . De esta medida se obtiene el tiempo de relajación de M en el plano xy , llamado T_2 , tiempo de relajación espín-espín, o mejor, tiempo de coherencia de fase. Este parámetro se puede obtener en el dominio del tiempo del decaimiento de la señal, y en la representación en frecuencia de la anchura de la línea de resonancia. Cuando se tiene un campo magnético B_0 inhomogéneo en el espacio ocupado por la muestra, también se produce un ensanchamiento de la línea, observándose un T_2^* ficticio:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_{inho}}{2} \quad (8).$$

Este efecto puede ser compensado refocalizando los espines aplicando unos pulsos de 180° (π) según el eje x (figura 4.c y d) a intervalos constantes. La señal con sucesivo ecos de la magnetización que se obtiene de esta secuencia de pulsos $(\pi/2)_x$ - t - $n(\pi)_x$, llamada Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [6-8], se ilustra en la figura 4.e.

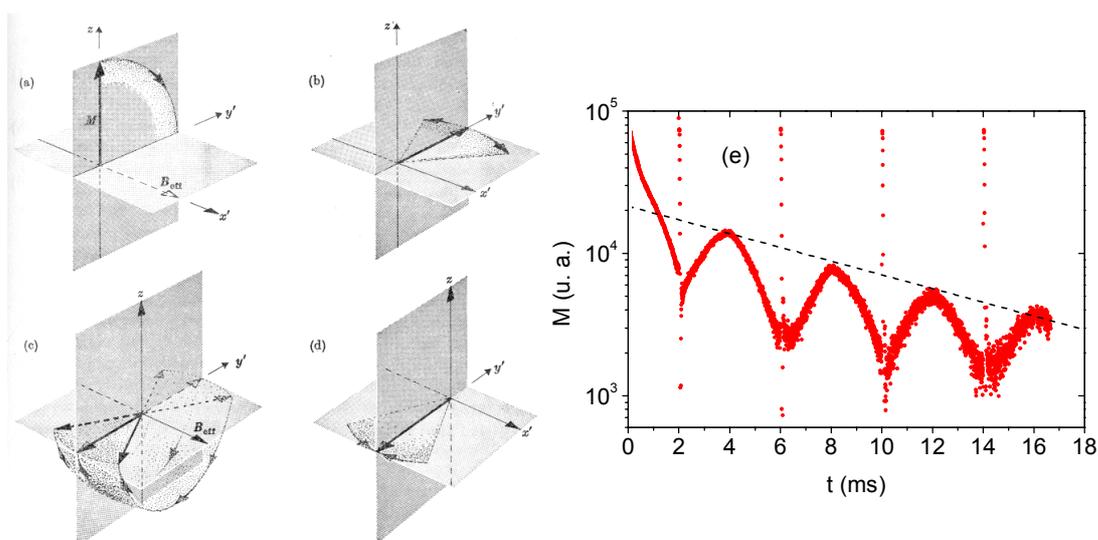


Figura 4. (a)-(d) Ilustración del proceso de refocalización de la magnetización mediante la aplicación de pulsos de 180° según el eje x que permite medir el T_2 en situaciones de campo magnético inhomogéneo. (e) Señal de M al aplicar una secuencia de pulsos CPMG en tiempos de 2, 6, 10 y 14 ms, del decaimiento de los máximos se obtiene la línea discontinua, que es un ajuste exponencial de M en ausencia de inhomogeneidades con un valor de $T_2=9.0$ ms.

La RMN se encuentra muy limitada en el rango de frecuencias en el que se puede barrer la frecuencia de resonancia, que puede ser aproximadamente un orden de magnitud. Para observar la relajación del material a frecuencias de kHz se introdujo una técnica para medir el llamado tiempo de relajación en el sistema de referencia rotante, $T_{1\rho}$. Esta técnica consiste en aplicar un pulso de $\pi/2$ y una vez que tenemos a M rotando en el plano xy , situar justo encima de M el campo B_1 , de forma que la relajación de M venga ahora dada por el valor B_1 [4]. Este campo B_1 es mucho menor que B_0 , en nuestro caso tiene un valor ajustable hasta 50 Gauss, que corresponde a una frecuencia de 90 kHz para el ^7Li .

$$M_1 = \frac{\mu^2 N B_1}{3k_B T} \quad (9).$$

2.1.d Dinámica de iones en RMN, modelo BPP

Vamos a definir un formalismo general en relación con el movimiento de los iones. Al tratar estadísticamente el movimiento de partículas en general, se puede definir una función que nos dé la probabilidad de la partícula de permanecer en el sitio

en el que estaba originalmente cuando ha transcurrido un tiempo t . Esta función se denomina función de correlación o autocorrelación, y se define [9,10]

$$C(t) = \frac{\langle x(0) \cdot x(t) \rangle}{\langle x(0) \cdot x(0) \rangle} \quad (10).$$

Esta función a tiempos muy cortos tiene valor 1, puesto que en el límite de tiempos cortos la partícula permanecerá en el sitio de residencia. Para tiempos muy largos, la partícula habrá abandonado su posición inicial, y el valor de la función de correlación es, por tanto, cero. En adelante omitiremos el factor de normalización (denominador de la ecuación 1) por simplicidad. Podemos definir además un tiempo característico de residencia τ , tal que para tiempos mucho menores que τ consideramos a la partícula en su posición inicial, y para tiempos mucho mayores, consideramos que la partícula efectuó un salto a una posición adyacente y ha dejado su posición inicial, de manera que la probabilidad de salto es máxima para el tiempo τ .

En RMN tenemos una función de autocorrelación de los espines nucleares $C_{RMN}(t)$, que viene dada por las posiciones y orientaciones de un núcleo con respecto a los demás. Matemáticamente esto se puede expresar como [1,2,5,11]:

$$C_{RMN}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \frac{Y^*(\Omega_{ij}(t)) Y(\Omega_{ij}(0))}{r_{ij}^3(t) r_{ij}^3(0)} \quad (11).$$

En esta ecuación Y son los armónicos esféricos, y $\Omega_{ij}(t)$, $\Omega_{ij}(0)$, y r_{ij} son las coordenadas esféricas del vector de posición que va de la partícula i a la j , con respecto al campo magnético B_0 . Los campos magnéticos locales que generan el resto de partículas se pueden expresar en función de los armónicos esféricos Y , y por tanto de la ecuación 11, de forma que $C_{RMN}(t)$, describe las fluctuaciones de campo magnético entre las partículas i y j en el tiempo t en relación con el tiempo 0 .

Podemos definir una función densidad espectral $J(\omega)$ como la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de los espines nucleares $C_{RMN}(t)$,

$$J(\omega) = \text{Re} \left[\int_0^{\infty} C_{RMN} \exp(-i\omega t) dt \right] \quad (12).$$

Según la teoría clásica de RMN establecida en 1948 por Bloembergen, Purcell y Pound (BPP) [5], los tiempos de relajación T_2 , T_1 y $T_{1\rho}$ están definidos por la función densidad espectral $J(\omega)$. En concreto, las dependencias de los tiempos de relajación en RMN con la función $J(\omega)$ son las siguientes:

$$\frac{1}{T_1} = K(J(\omega_L) + 4J(2\omega_L)) \quad (13.1)$$

$$\frac{1}{T_{1\rho}} = \frac{3}{2}K(J(2\omega_L) + \frac{5}{3}J(\omega_L) + \frac{2}{3}J(2\omega_L)) \quad (13.2)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{3}{2}K(J(0) + \frac{5}{3}J(\omega_L) + \frac{2}{3}J(2\omega_L)) \quad (13.3).$$

La constante de proporcionalidad K depende de la interacción causante de la relajación, y es proporcional a su magnitud. Ya vimos que en el caso de interacciones cuadrupolares su valor viene dado por C_Q . Por tanto, los procesos dinámicos en RMN definen la función densidad espectral, que es simplemente la FT de la respuesta temporal del sistema. Ahora vemos el caso ideal de que la respuesta venga dada por una función exponencial decreciente.

$$C_{RMN} = \exp(-t / \tau_R) \quad (14).$$

Al introducir esta dependencia temporal para la función de correlación en la ecuación 12 podemos calcular analíticamente la FT y obtenemos la expresión para la función $J(\omega)$ tipo BPP.

$$J(\omega_L) = \frac{\tau_R}{1 + (\omega_L \tau_R)^2} \quad (15).$$

Podemos sustituir ahora esta función $J(\omega)$ en las ecuaciones 13 y obtenemos los valores de acuerdo al modelo BPP para todos los tiempos de relajación en RMN, T_2 , T_1 y $T_{1\rho}$. A modo de ejemplo vamos a considerar la expresión para el $1/T_1$ y sus valores asintóticos

$$\frac{1}{T_1} = K\left(\frac{\tau_R}{1 + (\omega_L \tau_R)^2} + 4\frac{\tau_R}{1 + (2\omega_L \tau_R)^2}\right) \quad (16).$$

Para ello es necesario considerar la dependencia conjunta con la frecuencia y con el tiempo característico τ_R . En el régimen $\omega\tau_R \ll 1$ tenemos un $1/T_1$ que no depende de la frecuencia, y que es simplemente proporcional al tiempo característico τ_R . En el régimen $\omega\tau_R \gg 1$ tenemos una dependencia del $1/T_1$ con $1/\omega_L^2 \tau_R$, que significa una dependencia en frecuencia como ω^{-2} , mientras que el $1/T_1$ es inversamente proporcional a la variación en temperatura de τ_R .

En la figura 5 se representa la dependencia en frecuencia y en temperatura de los inversos de los tiempos de relajación en RMN T_2 , T_1 y $T_{1\rho}$ según el modelo BPP frente a $1000/T$. Para ello hemos considerado que el salto de los portadores sigue una

dependencia activada térmicamente, de forma que el tiempo medio de residencia de un ion en su pozo de potencial, viene dado por:

$$\tau_R = v_\infty^{-1} \exp(E_a/k_B T) \quad (17),$$

con una energía de activación de $E_a=0.3$ eV, valor típico en los conductores iónicos rápidos. En la representación de la figura 5 las dependencias en temperatura tipo Arrhenius para los tiempos característicos (ecuación 17), aparecen como líneas rectas cuya pendiente es proporcional a la energía de activación. Las curvas de $1/T_1$ presenta un máximo simétrico para $\omega_L \tau_R=0.64$, y con pendientes proporcionales a $+E_a$ y $-E_a$ en los lados de alta y baja temperatura respectivamente. El $1/T_{1p}$ tiene el mismo comportamiento (figura 5), pero ahora se tiene el máximo para $\omega_1 \tau_R=0.64$, y por lo tanto este se desplaza mucho hacia bajas temperaturas en las que τ es menor. Finalmente el $1/T_2$ aumenta con energía de activación E_a al bajar la temperatura, hasta que los iones se mantienen a la misma distancia en tiempo de medida, siendo su interacción constante y por lo tanto el T_2 . En la rama de alta temperatura (figura 5) los tiempos de relajación $1/T_1$ y $1/T_{1p}$ no dependen de la frecuencia, mientras que a baja temperatura se observa la dependencia como ω^{-2} .

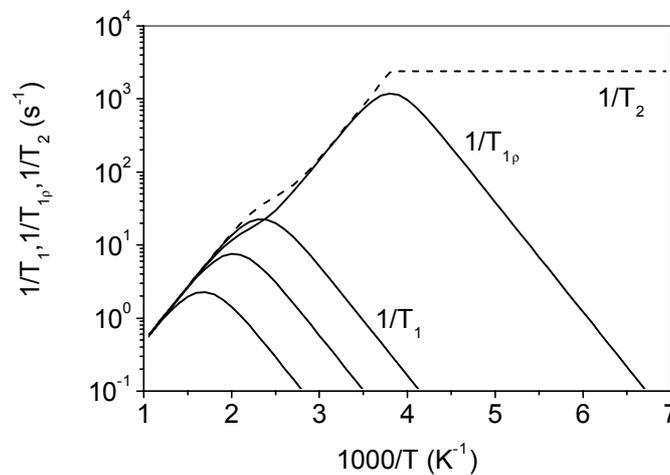


Figura 5. Simulación de la dependencia en frecuencia y temperatura de los tiempos de relajación en RMN según el modelo BPP para una relajación con un tiempo característico que depende con la temperatura de forma activada con energía de 0.3 eV. Las curvas de izquierda a derecha son $1/T_1$ a 100, 30, 10 MHz, $1/T_{1p}$ a 100 kHz y $1/T_2$.

Las funciones de correlación que decaen exponencialmente pueden describir adecuadamente los tiempos de relajación en el caso de movimientos de rotación

isotrópica. Sin embargo, cuando tenemos una difusión traslacional de los isótopos en estudio, como en el caso de los materiales conductores iónicos, esta aproximación no es suficiente y la densidad espectral se describe de manera más adecuada basándose en funciones de correlación exponenciales estiradas del tipo KWW, o funciones densidad espectral modificadas [6,11]. Vimos en el capítulo 1 la expresión de la función KWW:

$$f_{KWW} = \exp(-(t / \tau)^\beta) \quad (18).$$

Como no existe una expresión analítica para la densidad espectral a partir de una función de correlación de este tipo es más frecuente utilizar una función densidad espectral modificada [12-14], según

$$J(\omega) = \frac{\tau_R}{(1 + (\omega_L \tau_R)^{1+\beta})} \quad (19),$$

que tiene las mismas dependencias asintóticas que la función densidad espectral calculada numéricamente a partir de la expresión 18. Estas dependencias asintóticas son las que muestra generalmente la respuesta dinámica de los iones que realizan el transporte de carga en los conductores iónicos [6,11-17]:

$$1/T_1 \propto \tau_R, \text{ si } \omega_L \tau_R \ll 1 \quad (20.1)$$

$$1/T_1 \propto \tau_R^{-b} \omega_L^{-(1+b)}, \text{ si } \omega_L \tau_R \ll 1 \quad (20.2)$$

Vemos que la respuesta de los materiales conductores iónicos en RMN está ligada a relajaciones no exponenciales en el dominio del tiempo, y más concretamente a unas dependencias del tipo función KWW en el dominio del tiempo.

2.2 Espectroscopia de impedancias

2.2.a Métodos de medida

La medida clásica de la resistencia a corriente continua ó dc de materiales metálicos no es posible en los conductores iónicos por la diferente naturaleza de los portadores. Al aplicar un campo continuo, los iones se mueven hacia los electrodos, y se acumulan en ellos, puesto que no los pueden atravesar y completar el circuito como los electrones. De esta forma, el campo en el interior de un conductor iónico decae a cero en el límite de tiempos largos al aplicarle un voltaje constante. Para medir la respuesta en el dominio de la frecuencia de los materiales conductores iónicos deben usarse, por tanto, campos alternos de frecuencias adecuadas para el proceso de conducción iónica.

Si utilizamos una frecuencia lo suficientemente alta como para no dar tiempo suficiente a los iones para bloquearse en los electrodos, pero lo suficientemente baja como para que el ion este en un régimen de movimiento a largo alcance, podemos obtener la conductividad dc (*bulk*) del material. Como la respuesta de los iones está térmicamente activada, serán dos variables, frecuencia y temperatura, las que intervengan en el estudio de los conductores iónicos. La técnica de medir la respuesta eléctrica de los materiales en función de la frecuencia se denomina espectroscopia de impedancias [18]. Ha sido la técnica experimental más usada en el estudio de la dinámica de carga de la materia condensada, y en los últimos años ha experimentado un desarrollo espectacular, paralelo al desarrollo de la electrónica. Actualmente es la única técnica experimental capaz de cubrir más de 18 ordenes de magnitud en frecuencia conjugando diferentes instrumentos, y permite seguir la respuesta eléctrica de los materiales en ese espectacular rango de frecuencias [19].

El principio de medida de la impedancia a una frecuencia es simple, se le aplica a la muestra un voltaje sinusoidal de amplitud V_0 y frecuencia f , y se mide la intensidad de corriente I . Si la muestra se encuentra en el régimen de respuesta lineal, podemos despreciar los armónicos superiores, y considerar que la respuesta de la muestra es una corriente sinusoidal de la misma frecuencia f , pero desfasada un cierto ángulo θ respecto al voltaje y con una amplitud I_0 . La impedancia de la muestra a la frecuencia f es un número complejo (figura 6) que tiene por módulo la relación de amplitudes, y por ángulo el desfase voltaje-corriente:

$$|Z| = \frac{V_0}{I_0} \quad \text{y} \quad \frac{Z''}{Z'} = \tan \theta \quad (21).$$

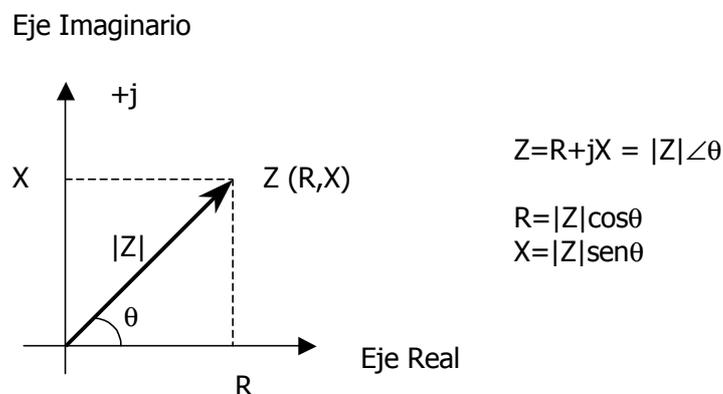


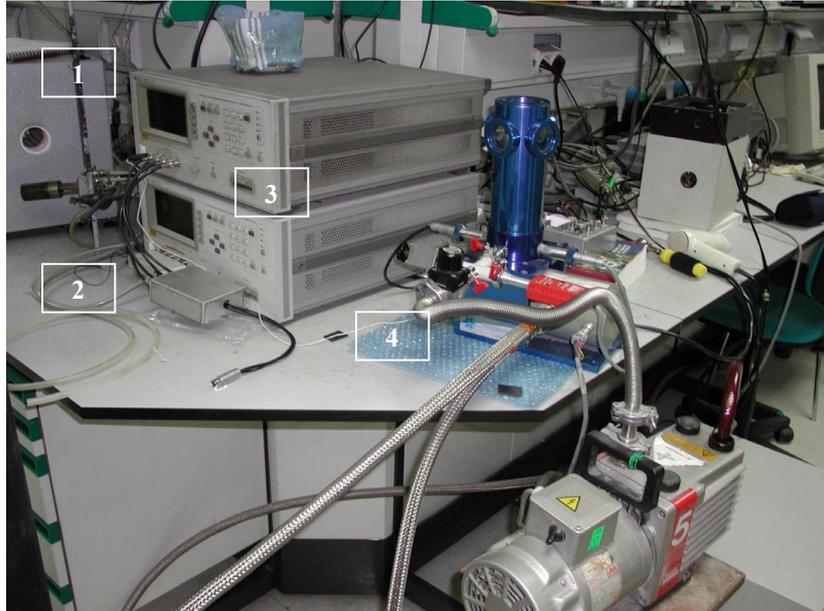
Figura 6. Representación en el plano complejo de la impedancia, con la relación entre la parte real e imaginaria y el módulo y argumento de Z .

Para obtener un espectro de la impedancia basta variar la frecuencia f en el rango deseado. Los conductores iónicos presentan ángulos de desfase negativos, lo que corresponde a comportamiento capacitivo, y por ello se suele usar la admitancia Y , que es el inverso de la impedancia. Por esta razón a veces también se le llama a esta técnica espectroscopia de admitancias. Esta magnitud es, salvo un factor geométrico, la conductividad de la muestra, magnitud muy utilizada en el análisis de conductores iónicos. Las muestras que se miden experimentalmente deben tener una relación área/espesor grande (A/d), de forma que se cumpla bien la aproximación de condensador de placas plano-paralelas, la relación entre la capacidad y la permitividad del condensador, venga dado simplemente por el cociente A/d :

$$C = \frac{A}{d} \epsilon \epsilon_0, \quad \text{y} \quad \sigma = \frac{d}{A} Y \quad (22).$$

Siendo C la capacidad, ϵ la permitividad relativa, ϵ_0 la permitividad del vacío, σ la conductividad, Y la admitancia, d el espesor de la muestra y A el área del contacto.

El equipo de medida de impedancias usado en este trabajo pertenece al laboratorio del Departamento de Física Aplicada III de la UCM y se muestra en la fotografía 1. Se compone de una célula de fabricación propia, con una capacidad en vacío menor de 0.5 pF, especialmente adecuada para caracterizar muestras de capacidad baja, como son las muestras de conductores iónicos sólidos [20]. Esta célula permite aplicar un flujo de gas, nitrógeno en nuestro caso, para asegurar una atmósfera inerte en la que no se producen reacciones superficiales que interfieran con la medida de impedancias. Además incorpora un termopar tipo K (cromel-alumel) en contacto térmico con la muestra, y permite subir la temperatura hasta 523 K por medio de un horno, y disminuir la temperatura hasta 120 K introduciendo la célula en un vaso Dewar cargado de nitrógeno líquido. A la célula de medida se conectan los analizadores de impedancias, modelos HP 4284 y HP 4285. Con estos equipos se tiene una ventana experimental de frecuencias de 20 Hz a 30 MHz en el mejor de los casos. Para el estudio de la respuesta eléctrica a temperaturas criogénicas (hasta 9 K) se utilizó un criostato de ciclo cerrado de helio. La fabricación de un interfaz entre los analizadores de impedancias y el criostato permitió realizar medidas pioneras de impedancias en conductores iónicos en el rango 100 Hz - 1 MHz desde temperatura ambiente hasta 9 K.



Fotografía 1: Vista general del equipo de medida de impedancias: (1) Horno tubular horizontal, (2) Célula de medida, (3) Analizadores de impedancia y (4) Criostato.

El criostato o refrigerador de ciclo cerrado de helio, marca Cryophysics, modelo 22 (fotografía 1), basa su funcionamiento en la expansión de helio gas comprimido de alta pureza. La compresión de dicho gas se realiza mediante un compresor CTI modelo 8200, refrigerado por agua, y la expansión se realiza a través de capilares y tiene lugar en dos etapas, una de 50 y otra de 8,5 K. La muestra se monta sobre un dedo frío de cobre en contacto térmico con la segunda etapa y aquel está protegido por una pantalla de radiación en contacto con la primera etapa. El sistema está evacuado mediante una bomba rotatoria hasta una presión de 10 mTorr, aunque el vacío efectivo a bajas temperaturas es menor ya que las superficies frías actúan como criobomba. La temperatura mínima alcanzable es de 9 K y la temperatura de la muestra se registra mediante un termómetro de diodo de silicio, calibrado para medir entre 10 y 325 K montado en buen contacto térmico con el porta muestras. El sistema está provisto de una resistencia calefactora de 25 Ω cuya corriente se regula mediante un controlador de temperatura Lake Shore, modelo 330-11, de tal forma que se tiene un control de la temperatura entre 9 K y temperatura ambiente con una precisión superior a 50 mK.

Tanto en la célula de medida como en el criostato se implementó la medida de impedancias mediante 4 puntas. Esta técnica permite compensar el camino eléctrico que suponen los cables y el montaje de medida, resultando en una mejora en la

caracterización de los materiales a altas frecuencias. De esta forma se consigue aumentar el rango de frecuencias fiables hasta los 30 MHz.

La realización de una estancia en el grupo del profesor E. Roessler de la Universidad de Bayreuth (Alemania), permitió realizar las primeras medidas del módulo eléctrico en el dominio del tiempo de un conductor iónico cristalino [21]. Esta técnica de medida se basa en la disminución del campo eléctrico en el interior de los conductores al aplicarle un vector desplazamiento dieléctrico D constante debido al salto de los iones móviles. Ha sido desarrollada recientemente por Richert y colaboradores [22,23], y desde un punto de vista experimental consiste en aplicar una cierta carga en los electrodos en $t=0$, y medir posteriormente el campo eléctrico en función del tiempo en el interior del material, manteniendo dicha carga constante.

En nuestro caso se modificó un montaje experimental existente [24] para obtener el montaje que se detalla en la figura 7. Para depositar una cierta carga en las placas del condensador se aplica un pulso en el transistor FET1 de tal forma que la fuente de voltaje (4 V) se conecta durante unos 20 μ s con los electrodos del condensador-muestra. A continuación se registra la caída de voltaje en el condensador, que reproduce la disminución del campo eléctrico en el interior del material si no hay interferencias del resto de la electrónica. Este aislamiento es crítico, y se consigue a tiempos cortos con el transistor FET1 en abierto, y a tiempos mayores de milisegundos abriendo el relé de vacío de alto aislamiento REL (conmuta en 1 ms). De esta forma se detecta solamente el decaimiento del voltaje en la muestra en el electrómetro Keithley 6517A, que tiene una resistencia de entrada del orden de $10^{15} \Omega$, y cuyo circuito de detección está esquematizado en la figura por el amplificador operacional OP. Puede darse un voltaje de offset en el condensador de la muestra antes de la medida, que se descarga a tierra por medio del diodo de conmutación rápida D y la resistencia R_{IG} . Los datos fueron tratados y almacenados en un PC mediante una tarjeta de adquisición de datos PCI-MIO-16E-4 de National Instruments, que tiene una frecuencia máxima de muestreo de datos de 500 ks/s. La muestra se introdujo en un criostato estático de helio Cryo Vac, con un rango accesible de temperaturas 5-500 K. La medida de la temperatura de la muestra se realizó mediante una resistencia de platino PT100 insertada en la célula de medida.

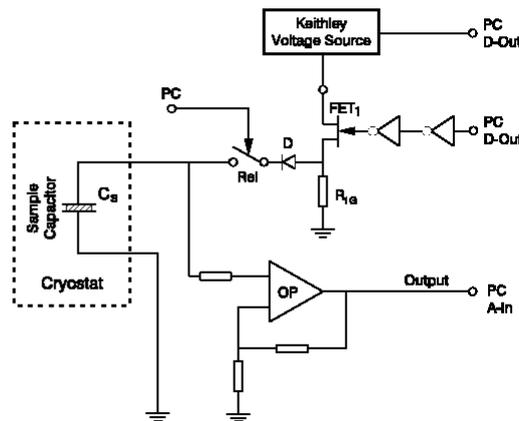


Figura 7. Esquema del montaje experimental utilizado para medir el módulo en el dominio del tiempo.

2.2.b Formalismos de análisis

El estudio de la respuesta eléctrica de la materia condensada lleva desarrollándose muchos años, y hay multitud de aproximaciones al problema desde disciplinas muy diferentes (química, física, ingeniería, mecánica). Hay por tanto una gran variedad en la representación de los datos y preferencias para todos los gustos [25,26]. Lo cierto es que coexisten varias representaciones de los mismos datos experimentales, que están relacionadas por sencillas relaciones matemáticas, aunque cada representación permite ver más acentuadamente ciertos comportamientos.

Probablemente la magnitud más usada en el análisis de conductores iónicos sea la conductividad compleja σ^* . Ya vimos en el capítulo 1 que en estos materiales la parte real muestra una universalidad de acuerdo a dependencias potenciales tipo Jonscher:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \left(1 + (i\omega / \omega_p)^n \right) \quad (23.1),$$

cuya parte real es:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 \left(1 + \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) (\omega / \omega_p)^n \right) \quad (23.2).$$

La conductividad de un material conductor iónico presenta una conductividad constante o “plateau” a bajas frecuencias, que corresponde a la conductividad a largo alcance o dc y dependencias potenciales por encima de una frecuencia de cruce ω_p , que aparecen como líneas rectas en representaciones doble logarítmicas. Se puede ver cómo la

frecuencia que separa ambos regímenes, ω_p aumenta con la temperatura con la misma energía de activación que lo hace la conductividad dc del material.

La permitividad compleja $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ está relacionada con la conductividad por:

$$\sigma^* = i\omega \epsilon_0 \epsilon^* \quad \epsilon^* = \sigma^*/i\omega\epsilon_0 \quad (24.2)$$

$$\sigma' = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad \epsilon'' = \sigma''/\omega\epsilon_0 \quad (24.3)$$

$$\sigma'' = \omega \epsilon_0 \epsilon' \quad \epsilon' = \sigma'/\omega\epsilon_0 \quad (24.4)$$

En la representación de la permitividad, la conducción iónica se manifiesta como dependencias potenciales decrecientes, pero la existencia de un valor límite de la permitividad (ϵ_∞) a altas frecuencias, hace que la información que se puede extraer de esta representación sea limitada. En los materiales ocurren otros procesos con tiempos de respuesta mucho menores que los tiempos característicos del proceso de conducción iónica, por lo que la parte real de la permitividad, ϵ' , no disminuye indefinidamente a altas frecuencias como predice la respuesta tipo Debye, que se verá en el siguiente apartado. En cambio, tiende a un valor constante ϵ_∞ debido a procesos más rápidos que los que consideramos, por ejemplo polarización de las cargas ligadas del material o procesos electrónicos o de fonones. Esta representación de la permitividad se usa comúnmente en los fenómenos de polarización por rotación de dipolos, que se estudian por ejemplo en la respuesta eléctrica de líquidos superenfriados.

Por último vamos a introducir una magnitud de gran importancia en conductores iónicos, el módulo eléctrico M^* , que se define como el inverso de la permitividad, y tiene las siguientes relaciones con ϵ^* y σ^* [27]:

$$M^* = 1/\epsilon^* ; \quad M^* = i\omega\epsilon_0/\sigma^* \quad (25).$$

El módulo eléctrico presenta varias ventajas respecto a las magnitudes clásicas de conductividad y permitividad. La primera es que es proporcional a la transformada de Fourier de la función respuesta escalón a un vector desplazamiento dieléctrico (ver apartado 2.2.c). Una consecuencia de esta relación entre el dominio del tiempo y el de la frecuencia es que se puede medir directamente la función de correlación de la conducción iónica en el dominio del tiempo, aumentando el rango accesible de frecuencias y aportando ventajas que están todavía por explotar. Otra consecuencia es que presenta un comportamiento tipo susceptibilidad, con un máximo en la parte imaginaria y una relajación en la parte real, como se verá a continuación. Además en los conductores iónicos reales los portadores iónicos se ven obstaculizados por electrodos y defectos como fronteras de grano en muestras policristalinas. Este bloqueo aparece a

bajas frecuencias y se puede obviar en la determinación de la conductividad a largo alcance del material, aunque aparece de forma evidente tanto en la representación de la conductividad como en la permitividad, mientras que en la parte imaginaria del módulo sus efectos son menores.

2.2.c Respuesta eléctrica debida a la dinámica de los iones

Quizás la manera más usada, y probablemente la más natural, de estudiar la dinámica de carga en los materiales sea el estudio de su respuesta eléctrica. Al aplicar un campo eléctrico externo a un material dieléctrico aparece en este una polarización. Si tenemos un medio lineal, la relación en equilibrio entre la polarización \mathbf{P} y el campo eléctrico \mathbf{E} , viene dada por la susceptibilidad χ_{ps} :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_{ps} \mathbf{E} \quad (26),$$

con $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm, la permitividad del vacío. En general, \mathbf{P} y \mathbf{E} son vectores, y χ_p es una magnitud tensorial, pero en nuestro caso vamos a trabajar con campos eléctricos uniformes y materiales isótropos, y podemos olvidar la dependencia con la orientación y considerar las magnitudes anteriores como escalares. La respuesta estática se puede descomponer en dos partes, una debida a la orientación de los dipolos del material, $P_{or} = \Delta\chi_p E$ y otra debida a los dipolos inducidos, $P_{\infty} = \chi_{p\infty} E$, de la forma

$$\mathbf{P} = P_{or} + P_{\infty} = \varepsilon_0 (\Delta\chi_p + \chi_{p\infty}) \mathbf{E}, \quad (27),$$

con $\Delta\chi_p = \chi_{ps} - \chi_{p\infty}$. P_{∞} nos da cuenta de todos los procesos de relajación que tienen tiempos característicos mucho menores al del proceso de orientación de los dipolos, y que corresponden a una polarización casi instantánea con respecto a la respuesta dieléctrica.

Ahora consideremos el caso dinámico, si aplicamos una función escalón de campo eléctrico, esto es, un campo E_0 constante a partir de nuestro origen de tiempo ($t=0$), la respuesta del material viene dada por la convolución de una función respuesta con el campo [28]:

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^t \Phi_p(t-t') E(t') dt' \quad (28).$$

La convolución anterior da cuenta de que la polarización del material en el tiempo t depende de todos los valores que tomó anteriormente el campo eléctrico, es decir, tiene en cuenta la historia anterior. La función respuesta Φ_p define por tanto, la variación de

la polarización con el tiempo cuando aplicamos una función escalón en el campo eléctrico $E(t)$. Definimos ahora una función de correlación de la polarización, de la forma:

$$C_p(t) = \langle P(0) \cdot P(t) \rangle \quad (29).$$

Esta función nos representa la fluctuación de la polarización en equilibrio, y también, por el teorema de fluctuación y disipación, la respuesta del sistema a un estímulo externo. De esta forma, se tiene que [28]

$$\Phi_p(t) = -\frac{d}{dt} C_p(t) \quad (30).$$

Para calcular la respuesta en frecuencia del sistema pasamos la ecuación 28 al dominio de la frecuencia. Una convolución en el tiempo equivale a una multiplicación en el dominio de la frecuencia, y tenemos por tanto:

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi_p(\omega) E(\omega) \quad (31),$$

con,

$$\chi_p(\omega) = \int_0^{\infty} \Phi_p(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (32).$$

Vemos que la respuesta en el dominio de la frecuencia de nuestro sistema es la transformada de Fourier de la función respuesta escalón. Si trabajamos con campos armónicos las ecuaciones 31 y 32 nos permiten englobar toda la dinámica de carga del material en estudio en el espectro de la susceptibilidad $\chi_p(\omega)$. Mediante las expresiones 30-32 se puede establecer la relación entre el dominio de la frecuencia y el del tiempo en la respuesta eléctrica del material.

Ahora consideramos el caso particular de una respuesta puramente exponencial de la polarización al ser excitada con un campo eléctrico. Esto implica una función de correlación del tipo

$$C_p = \exp(-t / \tau_p) \quad (33).$$

Esta es la respuesta de los sistemas cuya respuesta se puede describir por una ecuación diferencial de primer orden, y en los que la respuesta a la excitación inicial decae exponencialmente. Para nosotros tiene especial importancia el trabajo de Debye, que estudió la respuesta típica de un sistema de dipolos ideales que no interaccionan entre sí, y considerando la agitación térmica [29]. Este sistema se recupera de una excitación de forma puramente exponencial, y podemos calcular χ_p haciendo la transformada de Fourier definida en la ecuación 32: [25,27,28]

$$\chi(\omega) = \frac{1}{1+i\omega\tau_p} = \frac{(1-i\omega\tau_p)}{1+(\omega\tau_p)^2} \quad (34).$$

Donde i es la unidad compleja y τ_p es el tiempo característico de la respuesta de la polarización. En la figura 8 se presenta la forma espectral de la ecuación 34 en escala doble logarítmica, donde se aprecia la relajación de la parte real y el máximo o pico en la parte imaginaria a una frecuencia $\omega_p=1/\tau_p$. Las pendientes de baja y alta frecuencia del máximo son respectivamente $+1$ y -1 y el pico presenta una anchura a mitad de altura de 1.144 décadas [25,29].

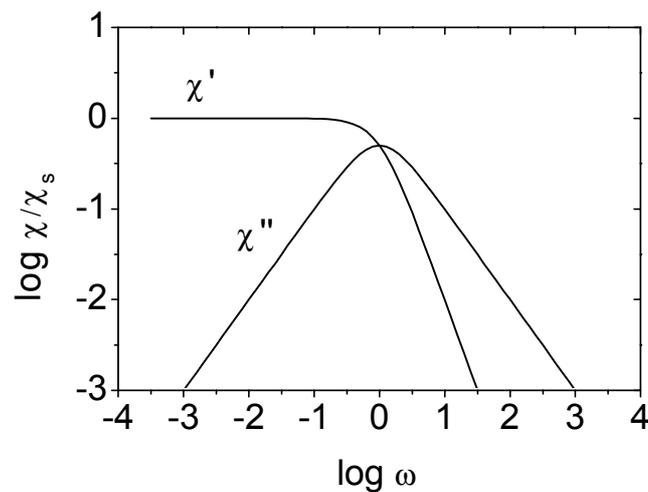


Figura 8. Respuesta en frecuencia de la relajación de la susceptibilidad de la polarización en escala doble logarítmica de acuerdo a un modelo de no interacción de los dipolos tipo Debye.

En los fenómenos de polarización por rotación de dipolos, que se estudian por ejemplo en la respuesta eléctrica de líquidos superenfriados se observa este comportamiento en la permitividad, de forma que la parte imaginaria ϵ'' presenta un pico y la real, ϵ' , una relajación con un valor asintótico a altas frecuencias ϵ_∞ [19,24].

Este modelo de no-interacción de la respuesta dieléctrica ha sido posteriormente aplicado a los conductores iónicos por la analogía eléctrica entre un dipolo oscilando y una carga saltando entre dos posiciones vecinas [25]. La diferencia en el caso de conductores iónicos reside en que ahora tenemos cargas móviles en el interior del material. Por tanto, la excitación en este caso va a ser el vector desplazamiento dieléctrico, D , de tal forma que si aplicamos un escalón en el vector desplazamiento

dieléctrico $D=D_0$ para $t \geq 0$, el campo eléctrico E en el interior del material va a decaer debido al salto de los iones en el interior del material. Expresamos esta condición matemáticamente con la introducción de la función $C_m(t)$ [26,28]:

$$E(t) = C_m(t)E(0) \quad (35).$$

Donde $E(0)$ indica el valor del campo eléctrico nada más aplicar el salto en D :

$$E(0) = \frac{D_0}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} \quad (36).$$

La derivada temporal de la ecuación 35 para tiempo $t > 0$ es

$$\frac{d}{dt} E(t) = \frac{d}{dt} C_m(t) \frac{D_0}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} \quad (37).$$

Si llamamos $\Phi_m(t) = -dC_m(t)/dt$, $E(t)$ se puede escribir como

$$E(t) = \left[D(t) - D_0 \int_0^t \Phi_m(t') dt' \right] \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_\infty} \quad (38).$$

Podemos hacer la transformada de Fourier de esta ecuación para llegar finalmente a:

$$E(\omega) = D(\omega)(1 - \Phi_m(\omega)) / \epsilon_0 \epsilon_\infty \quad (39).$$

Se puede definir el módulo eléctrico a partir de la ecuación 39, y teniendo en cuenta que $D(\omega) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) E(\omega)$:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\epsilon(\omega)}, \quad (40.1),$$

con

$$M_\infty = \frac{1}{\epsilon_\infty} \text{ y } M^*(\omega) = M_\infty (1 - \Phi_m(\omega)) \quad (40.2)$$

Podemos además escribir la ecuación anterior explícitamente para la función $C_m(t)$ [26,27]:

$$M^*(\omega) = M_\infty \left(1 - \int_0^\infty \frac{dC_m(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \right) \quad (41).$$

La función de relajación $C_m(t)$ representa la relajación del campo eléctrico en el interior de un material, cuando se le aplica un escalón en el desplazamiento dieléctrico, y Φ_m es la derivada temporal cambiada de signo de esa función de relajación. El módulo eléctrico tiene su análogo en la relajación mecánica, y ha sido muy útil en el análisis de la conductividad iónica en las últimas décadas [30-32]. Cuando introducimos una dependencia exponencial de la función de correlación $C_m(t)$ podemos calcular

$$M^*(\omega) = M_\infty \left(1 - \int_0^\infty -\frac{d \exp(-t/\tau)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \right) \quad (42),$$

y obtener el espectro del módulo eléctrico analíticamente.

$$M^*(\omega) = M_\infty \left(1 - \frac{1}{1+i\omega\tau} \right) \quad (43).$$

En la figura 9 se simula esta respuesta eléctrica ideal tipo Debye de un conductor iónico en la representación del módulo eléctrico. Tenemos un máximo simétrico con pendientes unidad a ambos lados en la parte imaginaria, y en la parte real aparece ahora un cambio, de manera que M' tiende a cero para frecuencias bajas y alcanza un valor constante o plateau a frecuencias mayores de $\omega_p = 1/\tau$. El factor $M_\infty = 1/\epsilon_\infty$ se debe a la respuesta debida a procesos más rápidos del material, y en esta representación nos da la intensidad de la relajación del sistema. Este tipo de respuesta eléctrica ideal la daría por ejemplo un ion siguiendo un camino aleatorio.

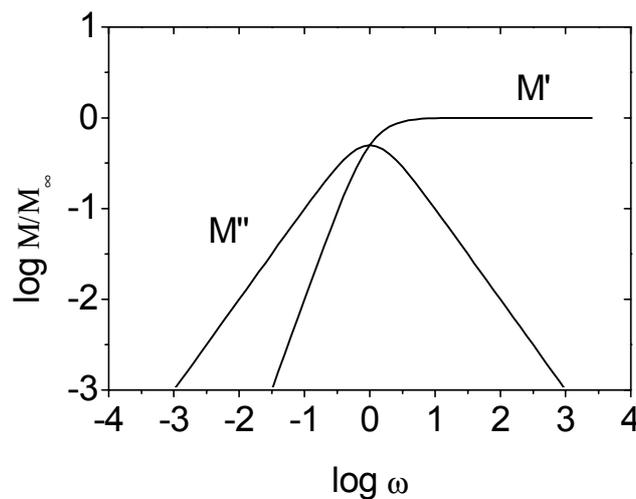


Figura 9. Respuesta en frecuencia de la relajación del módulo eléctrico M en un conductor iónico en escala doble logarítmica de acuerdo a un modelo de salto aleatorio de los portadores. La pendiente de la curva de la parte imaginaria (M'') a alta y baja frecuencia, es +1 y -1 respectivamente.

Utilizando la relación entre la conductividad y el módulo eléctrico (ecuación 25) podemos obtener la respuesta en el formalismo de la conductividad de este modelo tipo Debye:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{i\omega\epsilon_0}{M_\infty} \left(\frac{1+i\omega\tau}{i\omega\tau} \right) = \frac{\epsilon_\infty\epsilon_0}{\tau} + i\omega\epsilon_0\epsilon_\infty \quad (44).$$

La ecuación 44 muestra como en el caso de que la respuesta del campo eléctrico sea una exponencial pura, la parte real de la conductividad es independiente de la frecuencia, y toma un valor

$$\sigma' = \sigma_0 = \frac{\epsilon_{\infty} \epsilon_0}{\tau} \quad (45).$$

Poco después del establecimiento de la respuesta ideal de los conductores iónicos se observó que había desviaciones sistemáticas y universales en la respuesta de estos materiales. Se observó que el pico simétrico del espectro del módulo se convertía en un pico más ancho que el tipo Debye y claramente asimétrico [25,26,30-32]. Esta desviación obligó a revisar el modelo ideal de Debye y a introducir elementos que dieran cuenta de las desviaciones observadas. Las dos causas propuestas que dan origen a variaciones del tipo observado son interacciones entre los iones y desorden estructural [11]. Los portadores de la conducción iónica, los iones, tienen una carga eléctrica, y en el proceso de salto entre posiciones vecinas, los iones se ven estorbados o repelidos por sus compañeros, afectando al proceso de conducción [33]. Respecto al desorden estructural, en un primer momento se asoció con la estructura sin orden a largo alcance de los vidrios, pero la existencia de la misma fenomenología de la conducción iónica en materiales cristalinos obligó a refinar la idea. Por desorden estructural se entiende una matriz en la que los caminos de conducción de los iones están definidos de manera aleatoria, de forma que aquellos que percolan (que se extienden por la muestra a través de toda la estructura) son los utilizados por los iones para desarrollar un transporte iónico [16]. En el capítulo 3 analizaremos esta respuesta característica de los conductores iónicos en los materiales cristalinos $\text{Li}_x\text{La}_{(2-x)/3}\text{TiO}_3$ y zirconia estabilizada con ytria.

REFERENCIAS

- [1] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, (Clarendon, Oxford University Press, 1962).
- [2] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3ª edición, Ed. P. Fulde, Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [3] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, <http://www-keeler.ch.cam.ac.uk>
- [4] C. P. Slichter, D. Ailion, *Phys. Rev.* **135**, A1099 (1964)
- [5] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- [6] M. A. Paris, Tesis doctoral, ICMM-CSIC (1997)
- [7] H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954)
- [8] S. Meiboom, D. Gill, *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 688 (1958)
- [9] H. Scher, M. Lax, *Phys. Rev. B* **7**, 4491 (1973)
- [10] J. C. Dyre, T. B. Schroeder, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 873 (2000)
- [11] M. Meyer, P. Maass, A. Bunde, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 573-576 (1993)
- [12] Cl. Ritter, W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn, *J. Chem. Phys.* **83**, 6130 (1985)
- [13] J.L. Bjorkstam, M. Villa, *Phys. Rev. B* **22**, 5025 (1980)
- [14] H. Mattfeld, G. Balzer-Jöllenebeck, G. Meyer, P. Heitjans, *Solid State Ionics* **62**, 265 (1993)
- [15] O. Kanert, J. Diechöfer, R. Kuchler, *J. of Non-Cryst. Solids* **203**, 252 (1996)
- [16] P. Maass, M. Meyer, A. Bunde, *Phys. Rev. B* **51**, 8164 (1995)
- [17] F. Borsa, D. R. Torgeson, S. W. Martin, H. K. Patel, *Phys. Rev. B* **46**, 795 (1992).
- [18] J. R. McDonald, *Impedance Spectroscopy*, John Wiley and Sons, (1987)
- [19] P. Lunkenheimer, A. Loidl, *Chemical Physics* **284**, 205-219 (2002)
- [20] C. León, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1997)
- [21] A. Rivera, J. Santamaría, C. León, T. Blochowicz, C. Gainaru, E. Roessler, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2425 (2003)
- [22] H. Wagner, R. Richert, *Polymer* **38**, 255 (1997).
- [23] H. Wagner, R. Richert, *J. Appl. Phys.* **85**, 1750 (1999).
- [24] T. Blochowicz, Doctoral Thesis, Bayreuth University (2003)
- [25] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press (1983)
- [26] K. Funke, *Prog. Solid St. Chem.*, **22**, 111, (1993)
- [27] P. B. Macedo, C. T. Moynihan, R. Bose, *Phys. Chem. Glasses* **13**, 171 (1972)

- [28] C. J. F. Bötcher, P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization*, volumen II, Elsevier Scientific Publishing Company (1980)
- [29] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover, New York (1945)
- [30] C. Leon, M. L. Lucia, J. Santamaría, Phys. Rev. B **55**, 882 (1997)
- [31] K. L. Ngai, C. León Phys. Rev. B **60**, 9396 (1999)
- [32] A. Pan, A. Ghosh Phys. Rev. B **59**, 899 (1999)
- [33] K. L. Ngai, A. K. Jonscher y C. T. White, Nature **277**, 185 (1979)

CAPÍTULO 3. MATERIALES

Hay una gran diversidad de materiales en los que se da un transporte de carga mediante el salto de los iones que van desde monocristales o cerámicas, hasta vidrios, y líquidos. La mayoría de trabajos de conductividad iónica tratan sobre vidrios, porque presentan una estructura desordenada que favorece la conducción iónica y son mejores candidatos para aplicaciones al no presentar bloqueo de los iones portadores en fronteras de grano [1-3]. Sin embargo, como se observa la misma fenomenología de la conducción iónica en compuestos cristalinos, nosotros hemos escogido mayoritariamente materiales cristalinos con posiciones atómicas y distancias de salto bien conocidas, que nos ayuden a entender la dinámica de portadores. Durante la realización de esta tesis doctoral se han analizado materiales cristalinos conductores de litio como Li-FeOCl [4], cerámicas conductoras de iones de litio de estructura perovskita [5], compuestos tipo NASICON [6], y conductores de oxígeno como óxidos de bismuto y vanadio BIFEVOX [7], o como YSZ [8]. También se han caracterizado compuestos vítreos como boratos de iones alcalinos [9]. Entre todos ellos, hemos escogido dos grandes familias de muestras cristalinas para ilustrar en esta memoria el comportamiento de la conductividad iónica y los resultados más importantes obtenidos en este trabajo: la zirconia estabilizada con ytria y la serie de titanatos de lantano y litio.

3.1 La zirconia estabilizada con ytria (YSZ).

La alta conductividad del oxígeno en la zirconia estabilizada con ytria (ZrO_2): (Y_2O_3) a altas temperaturas (0.1 Scm^{-1} a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) es conocida desde hace muchos años y ha hecho de este material uno de los conductores aniónicos más estudiados en el rango de altas temperaturas y altas conductividades, motivado por su interés en aplicaciones industriales [10-15]. El óxido de zirconio ZrO_2 cristaliza en la estructura cúbica de tipo fluorita (grupo espacial $Fm3m$) a temperaturas superiores a 1600 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 $ZrO_2:Y_2O_3$. El acrónimo que se utiliza para nombrar a este material viene del inglés, *Ytria Stabilized Zirconia* (YSZ), y da cuenta de esta estabilización mediante la adición de ytria. Desde el punto de vista de la conducción iónica, el dopaje con Y_2O_3 es más importante si cabe porque

sirve para suministrar los huecos de oxígeno, responsables de la conductividad iónica. La conservación del equilibrio microscópico de carga requiere la incorporación de vacantes de oxígeno que son muy móviles a alta temperatura, de forma que un mol de Y_2O_3 (2 moles de $YO_{1.5}$) suministra un mol de vacantes de oxígeno que contribuyen al proceso de conducción. 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_1 en la fig. 1) ó con menor probabilidad una distancia $a/\sqrt{2}$ a lo largo de direcciones $[110]$ (O_2 en la fig. 1), donde $a=5.14 \text{ \AA}$ es el parámetro de red (ver figura 1).

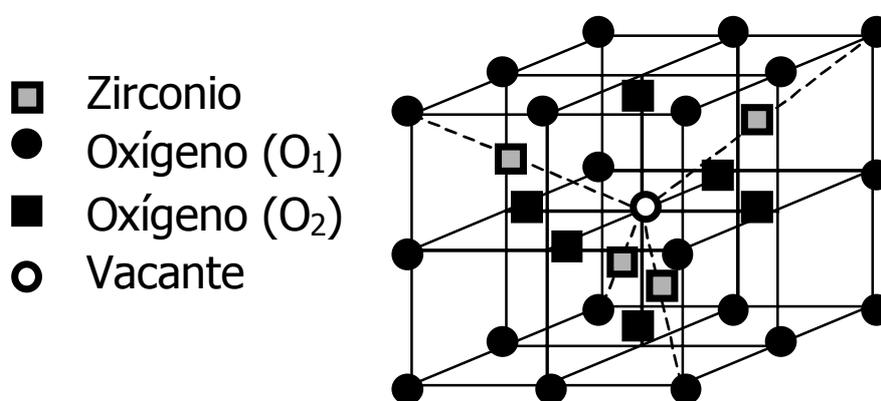


Figura 1. Estructura cristalina tipo fluorita del YSZ

En este trabajo se han usado dos tipos de muestras de YSZ, que han sido caracterizadas eléctricamente en una configuración de contactos plano-paralelos. En primer lugar se caracterizaron monocristales de la firma ESCETE, de dimensiones $5 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$ y contenidos molares en ytria del 9.5 y 16 %. En segundo lugar se fabricaron unas películas delgadas de YSZ mediante sputtering en la sala blanca del Departamento de Física Aplicada III de la Universidad Complutense, proceso que se describe a continuación por el interés y el gran potencial de los conductores iónicos en película delgada [16-18].

El sustrato utilizado fue monocristal de MgO (100), y antes del crecimiento de la película delgada, se depositó una capa de oro de unos 200 \AA por evaporación, para servir como contacto inferior para la caracterización eléctrica. En el proceso de crecimiento la temperatura del sustrato se mantuvo a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ y la atmósfera fue una mezcla de Ar y O_2 . De este modo se crecieron películas delgadas por sputtering de YSZ con un contenido del 8% molar de ytria, y un espesor de 500-800 nm, suficiente para

evitar cortocircuitos por rugosidades de la película depositada. Se definieron estructuras tipo sándwich para caracterización eléctrica depositando por evaporación pequeños contactos circulares de oro en la superficie de la película, de 1 mm de diámetro.

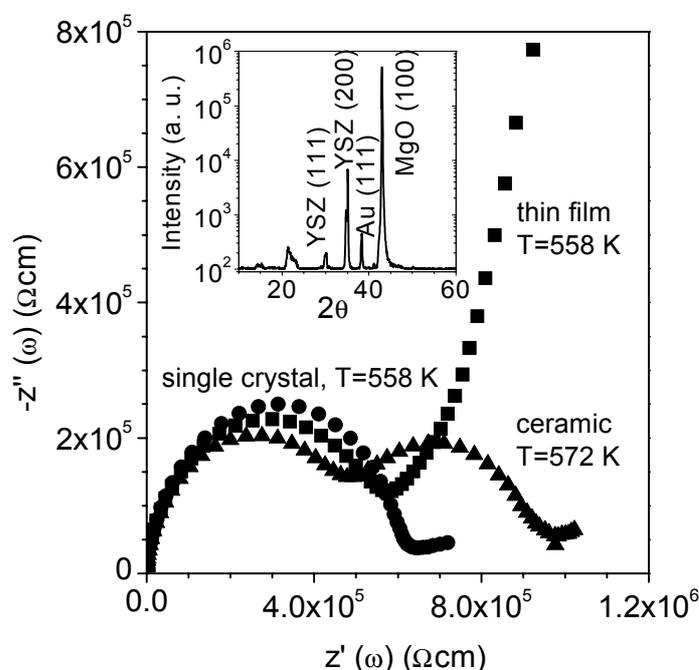


Figura 2. Gráfico de impedancia específica para una muestra monocristalina (círculos), una película delgada (cuadrados) y una cerámica (triángulos) de YSZ. El semicírculo de la izquierda en esta representación indica la relajación de la conductividad dc, y el bloqueo en las fronteras de grano de la muestra cerámica se aprecia como un segundo semicírculo a la derecha. En el inset se presenta el diagrama de difracción de rayos X de la muestra de película delgada.

Se realizó una caracterización estructural por difracción de rayos X (inset de la figura 2) mostrando que la película delgada es muy texturada en planos (h00), a pesar de la presencia de la capa de oro de 200 Å que forma el contacto eléctrico inferior, con una anchura a mitad de altura de las curvas rocking alrededor del pico (200) de 0.7° [8]. Imágenes de microscopía SEM de la sección transversal de la muestra confirmaron una estructura columnar sin fronteras de grano perpendiculares a la dirección de crecimiento. Este crecimiento tan texturado de la muestra asegura que en la configuración de contactos plano paralelos el flujo de corriente no está limitado por fronteras de grano, como sí sucede en las muestras cerámicas. En la figura 2 se muestra un gráfico de la impedancia compleja específica de la película delgada de YSZ a una

temperatura de 558 K. En esta representación, un mecanismo de relajación de la conductividad eléctrica se representa por un semicírculo, cuya intersección con el eje x nos da el valor del inverso de la conductividad asociada a dicho mecanismo. Si estos mecanismos de relajación aparecen separados en frecuencia, dan lugar a varios semicírculos consecutivos, de forma que los más cercanos al origen de coordenadas se encuentran a las frecuencias más altas. En la figura 2 se han incluido también datos de una muestra cerámica sinterizada y de un monocristal, y se han escogido temperaturas ligeramente diferentes de forma que todas las muestras tengan un valor similar de la conductividad dc y poder compararlas mejor. En la gráfica de la figura 2 el semicírculo de la izquierda (alta frecuencia) se debe a la conductividad iónica dc del material, y se observa que en la muestra cerámica aparece un segundo semicírculo a la derecha (frecuencias menores), como resultado del bloqueo de los portadores en las fronteras de grano. Para la película delgada y el monocristal se puede ver claramente la contribución de la conductividad dc, que es la que nos interesa en este estudio, y a la derecha la contribución del bloqueo de los electrodos.

3.1.a Caracterización de la conductividad iónica en YSZ

Como hemos visto en el capítulo anterior, la respuesta ideal de un conductor iónico en el que los iones portadores de carga no interaccionan, viene dada por una conductividad eléctrica con un valor constante para todas las frecuencias, que corresponde al valor dc o “*bulk*” [19]. Análogamente, el módulo eléctrico presentaría una relajación del tipo Debye, con un máximo simétrico en la parte imaginaria del módulo con dependencias ω y $1/\omega$ en los lados de baja y alta frecuencia, respectivamente [20]. Sin embargo, al analizar la conductividad eléctrica de los materiales conductores iónicos se observa universalmente un comportamiento en frecuencia alejado de la respuesta ideal de tipo Debye [19].

Vamos a analizar las características típicas de la respuesta eléctrica de los conductores iónicos en uno emblemático, la zirconia estabilizada con ytria $ZrO_2:Y_2O_3$ (YSZ). Se presentan en la figura 3 el espectro de la parte real de la conductividad eléctrica (a) y la parte imaginaria del módulo eléctrico (b) para la muestra de película delgada de zirconia dopada con un 8% molar de ytria. La temperatura se ha mantenido constante en cada medida, y se ha variado en el rango 307-522 K. En la parte superior

de la figura 3.a (altas temperaturas) se aprecia cómo la conductividad de este material conductor iónico presenta una conductividad constante o “plateau” a bajas frecuencias y dependencias potenciales, que aparecen como líneas rectas en escala doble logarítmica, a altas frecuencias. Como la película delgada fue crecida de forma muy texturada, no aparece bloqueo en fronteras de grano y el *plateau* correspondiente a la conductividad dc del material se aprecia claramente. Sin embargo, para las temperaturas más altas sí que se aprecia una disminución de la conductividad a bajas frecuencias debido a que los iones no pueden atravesar los electrodos y se bloquean en ellos.

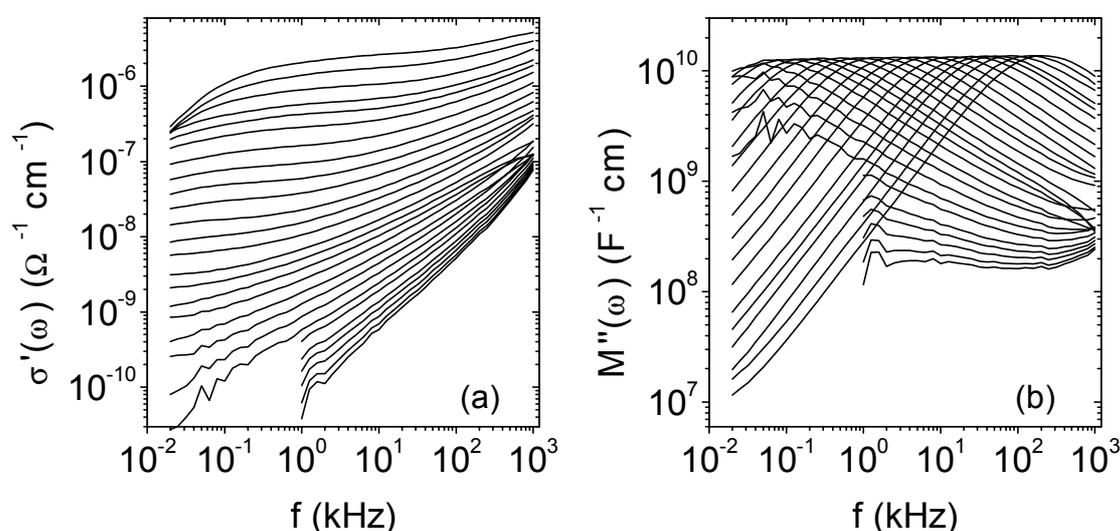


Figura 3. Dependencia en frecuencia de la parte real de la conductividad (a), y de la parte imaginaria del módulo eléctrico (b) en el rango de temperaturas 307-522 K de una muestra de película delgada de YSZ.

El comportamiento potencial de la conductividad eléctrica fue llamado por Jonscher “respuesta dinámica universal” [19], y puede ser descrito matemáticamente como:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \left(1 + \left(i \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \right) \quad (1)$$

El exponente n da cuenta por tanto del grado de desviación de la idealidad en el proceso de conducción, de forma que para $n=0$ tenemos el caso de portadores que no interaccionan, con una conductividad constante en frecuencia y una respuesta ideal tipo Debye en el módulo eléctrico. El inverso de la frecuencia ω_p nos da un tiempo

característico del proceso de conducción $\tau_p = 1/\omega_p$, de forma que para frecuencias menores que ω_p o tiempos mayores que τ_p los iones están en un régimen de conducción a largo alcance. Igualmente, para frecuencias mayores que ω_p o tiempos menores que τ_p , los iones están saltando a posiciones vecinas en lo que denominamos movimientos locales. Es en este régimen donde se llevan a cabo las interacciones entre los iones móviles que producen la respuesta alejada del modelo ideal de Debye. La frecuencia ω_p es en la representación de la parte imaginaria del módulo (figura 3.b) el valor que corresponde al máximo en M'' . En la figura 3 se puede observar que la frecuencia ω_p disminuye al disminuir la temperatura, al igual que lo hace la conductividad dc del material. Esta dependencia con la temperatura de ω_p nos permite explorar una zona diferente de la respuesta en frecuencia de los materiales al variar la temperatura, a pesar de tener una ventana experimental en frecuencias fija. Así, a baja temperatura (figura 3) podemos acceder a comportamientos dinámicos de los iones con frecuencias características que se encontraban por encima de nuestro límite de altas frecuencias a alta temperatura.

Para analizar los datos de la conductividad iónica ajustamos las curvas de la figura 3.a al comportamiento Jonscher (ecuación 1), y obtenemos un exponente $n=0.6\pm 0.02$ en las temperaturas medias y altas. Este valor es típico de materiales conductores iónicos, que a pesar de sus enormes diferencias presentan valores de n sorprendentemente parecidos a 0.5 [19]. La dependencia potencial de la conductividad aumenta al disminuir la temperatura, de forma que a 307 K el exponente n toma un valor muy cercano a 1. El aumento de la pendiente es debido a la aparición de otra contribución a la respuesta eléctrica de los conductores iónicos, el llamado régimen de pérdidas planas o constantes [21]. El nombre viene de que la dependencia lineal de la conductividad se traduce en un valor constante en la parte imaginaria de la permitividad ϵ'' , magnitud que nos da las pérdidas eléctricas en el material. Al estudio de este curioso régimen se dedica el capítulo 6.

En la figura 3.b se presentan los mismos datos experimentales de la respuesta eléctrica de la película delgada de YSZ pero esta vez en la representación de la parte imaginaria del módulo eléctrico. En esta representación se aprecian unos máximos debidos al proceso de relajación de la conductividad iónica de este material. También se observa, y más claramente que en la representación de la conductividad, la dependencia en temperatura de la frecuencia característica asociada al proceso de conducción, ω_p . A

522 K $\omega_p/2\pi= 200$ kHz, mientras que a las temperaturas más bajas el máximo se pierde por el límite inferior de la ventana experimental de frecuencias (20 Hz). En este rango de bajas temperaturas el módulo eléctrico tiende a un valor constante con la frecuencia, indicando la presencia de las pérdidas constantes en esta representación. En el límite opuesto, las temperaturas más altas, se observa una de las ventajas que apuntamos de la representación M'' : no se aprecian signos evidentes de bloqueo de los iones, incluso a las frecuencias más bajas en las que este bloqueo sí que es evidente en la conductividad (figura 3.a).

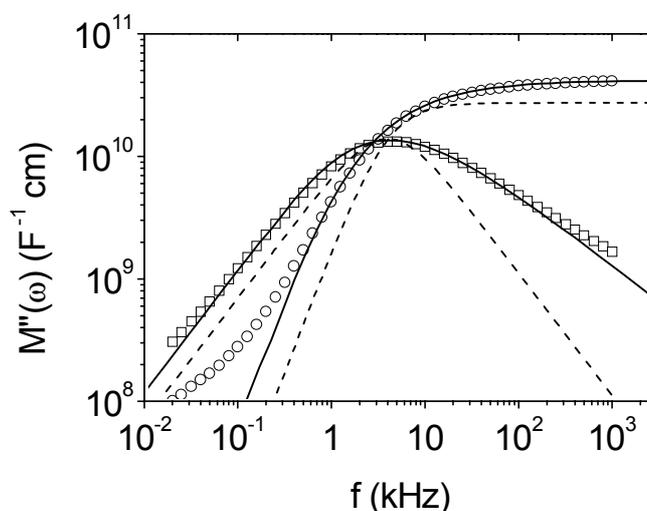


Figura 4. Dependencia en frecuencia del módulo eléctrico para una muestra de película delgada de $ZrO_2-Y_2O_3$ a 203 K. Las líneas discontinuas ilustran una respuesta ideal tipo Debye y las líneas continuas son ajustes a una respuesta tipo KWW (ver texto).

En la figura 4 se puede observar la dependencia con la frecuencia del módulo eléctrico de este conductor iónico cristalino a una temperatura de 203 K. La gráfica tiene escala doble logarítmica para ver como líneas rectas las dependencias potenciales. En la misma figura se ha representado también una relajación de tipo Debye para el modulo eléctrico como líneas discontinuas. Se observa que el máximo del módulo eléctrico del material es mucho más ancho de lo que corresponde a una relajación de Debye (figura 4) con un máximo asimétrico y más ancho que el definido por la línea discontinua. En la rama de altas frecuencias la pendiente se hace claramente menor de lo que le correspondería (-1 para respuesta Debye), pero los datos experimentales siguen formando una recta, lo que implica dependencias potenciales con la frecuencia. El espectro del módulo eléctrico se puede describir empíricamente mediante diversas

ecuaciones, pero aquí vamos a escoger la descripción en términos de una función de correlación para el módulo eléctrico $C_m(t)$ que nos permitirá un análisis común en el dominio del tiempo y de la frecuencia.

La función de correlación que mejor describe la dinámica de los iones es la llamada exponencial estirada o función Kolrausch-William-Watts (KWW):

$$C_{KWW} = \exp(-(t/\tau)^\beta) \quad (2).$$

Vimos en el capítulo 1 que esta ecuación está definida por dos parámetros, el tiempo que nos define la relajación, τ , y el parámetro fraccionario β , que en el límite $\beta=1$ nos da una respuesta exponencial pura, recuperando el caso ideal. Esta función describe fenomenológicamente las desviaciones a la respuesta exponencial que se observan en los sistemas físicos [22], y su significado es un proceso de frenado de la relajación al aumentar el tiempo. La explicación más frecuente para este frenado es la interacción mutua entre las distintas unidades del sistema, lo que convierte a la relajación en un problema de muchos cuerpos [19,23]. El módulo eléctrico que resulta de esta función de correlación se presentan en la figura 4 como una línea continua, describiendo con muy buena aproximación los datos experimentales y por lo tanto el proceso de conducción iónica [8,13,14,20]. Hay que destacar que en este ajuste se han usado únicamente tres parámetros, los dos que definen la función KWW y la intensidad de la relajación, M_∞ . A las temperaturas a las que no nos influye el régimen de pérdidas planas, los valores obtenidos para el parámetro de correlación son $\beta=0.45\pm 0.02$. En el último apartado del capítulo 2 se vio que el modelo de acoplamiento o correlación de Ngai (CM) predice una relación entre la pendiente en la representación de la conductividad iónica y el parámetro β , de forma que $\beta=1-n$ [24,25]. En este sentido los resultados de la película delgada de YSZ están en buen acuerdo con este modelo, puesto que $n+\beta=1.05\pm 0.04$.

Hemos visto en las figuras 3 y 4 que la respuesta de los conductores iónicos se separa de la respuesta ideal tipo Debye, mostrando dependencias potenciales en la conductividad eléctrica y un máximo claramente asimétrico en la parte imaginaria del módulo eléctrico. Esta desviación ha sido interpretada como una consecuencia de la interacción entre los iones portadores en el proceso de conducción [19,23-25], que se reproduce en muy buena aproximación con una función KWW para la respuesta temporal del sistema. Esta función de relajación implica un frenado, y la interacción entre los iones durante ese proceso de salto para conseguir un movimiento a larga distancia ocasionaría este frenado.

Ahora vamos a estudiar la dependencia en temperatura de los parámetros que definen la relajación de la conductividad iónica. Tanto la conductividad iónica a largo alcance σ_0 como la frecuencia característica de la conductividad ω_p dependen de la misma forma con la temperatura. En la figura 5 representamos el valor de σ_0 obtenido del ajuste de la conductividad a la ley Jonscher (ecuación 1) frente a $1000/\text{temperatura}$. Esta representación es muy usada porque para comportamientos Arrhenius obtenemos una recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación del proceso, en este caso el transporte iónico de carga (E_σ).

$$\sigma_0 = \sigma_\infty \exp(E_\sigma / k_B T) \quad (3).$$

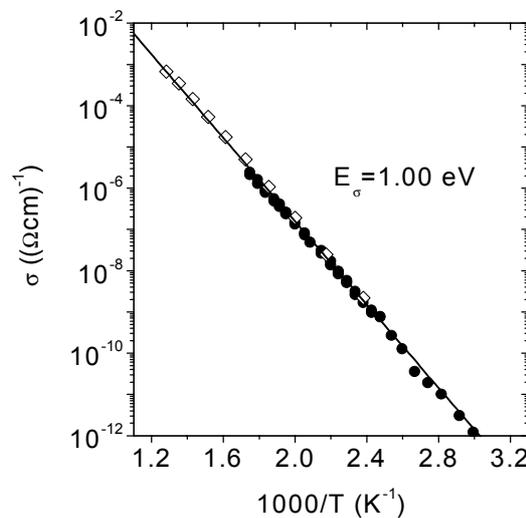


Figura 5. Dependencia de la conductividad dc con $1000/\text{temperatura}$ en la película delgada de YSZ (círculos). Se han incluido datos de un monocristal de la misma composición para comparar (rombos). La línea es un ajuste a una dependencia en temperatura tipo Arrhenius.

Observamos en la figura 5 que la conductividad iónica dc del YSZ tiene un comportamiento Arrhenius en este rango de temperaturas, con una energía de activación de $1 \pm 0.01 \text{ eV}$. Hemos incluido datos de dos muestras diferentes en la figura 2 para compararlas, los rombos son datos de un monocristal de referencia, y los círculos negros son los datos de nuestra muestra de película delgada. En la figura se aprecia el mismo comportamiento para las dos muestras, y en particular cómo el YSZ presenta conductividades por encima de 10^{-3} S/cm en el entorno de 800 K . Son estos valores tan altos de la conductividad iónica los que hacen de este compuesto el conductor de oxígeno a alta temperatura de referencia. Sin embargo, como el YSZ tiene una energía de activación relativamente elevada, $E_\sigma = 1 \pm 0.01 \text{ eV}$, al bajar la temperatura la

conductividad disminuye rápidamente, y a temperatura ambiente la muestra tiene una conductividad iónica por debajo de 10^{-12} S/cm. También se observa en la figura 5 que con una geometría adecuada, y simplemente basándose en el factor geométrico, se puede extender la caracterización de los materiales varios órdenes de magnitud. Esto es comúnmente usado en líquidos, que presentan menores valores de conductividad ó permitividad que los cristales, pero al medirlos en células con separación entre placas de 40 μm , al final se obtiene una conductancia ó capacidad similar o incluso mayor que en cristales, donde el tamaño de la muestra sólida limita el factor geométrico.

Por último, según el citado modelo de Ngai [25], la energía de activación de la conductividad dc y el parámetro de correlación β se pueden usar para obtener la energía microscópica de un ion en su pozo de potencial, como $E_m = E_\sigma \beta$. Como la activación es 1.0 eV, tenemos un valor de $E_m = 0.45$ eV. Se sabe que las vacantes de oxígenos en YSZ se ordenan formando agrupaciones o clusters a bajas temperaturas, y el valor reportado de esta energía de asociación de vacantes de oxígeno es 0.49 eV [26]. Este acuerdo tan bueno entre ambas energías indica que la activación microscópica del proceso de salto de átomos de oxígeno puede estar controlado por la asociación de vacantes de oxígeno, y que la red puede estar jugando un papel importante en la movilidad de los iones portadores. Esta indicación se opone a la tendencia general que asigna a las correlaciones entre los iones portadores el papel dominante en la respuesta de la conducción iónica.

Vemos que aunque la conductividad eléctrica es una magnitud macroscópica, su análisis con ayuda de modelos teóricos puede aportar información valiosa acerca de magnitudes microscópicas. En el capítulo 4 vamos a comparar el análisis de la conductividad iónica de la serie LLTO que se realizará a continuación con los resultados obtenidos por una técnica que es sensible a los movimientos microscópicos de los iones, la RMN.

3.2 La serie de titanatos de lantano y litio LLTO.

Esta serie, de fórmula $\text{Li}_x\text{La}_{(2-x)/3}\text{TiO}_3$ (LLTO), con $0.1 \leq x \leq 0.5$, tiene una estructura de tipo perovskita ABO_3 , en la que los átomos de lantano ocupan las posiciones centrales de la celda, tipo A, y los átomos de titanio ocupan las posiciones B (vértices de la matriz) y junto con los átomos de oxígeno forman una red tridimensional

octaédrica (figura 5). Este compuesto tiene un número nominal de vacantes de posiciones A, $[(1-2x)/3]$, que permiten el transporte iónico de carga por saltos de los átomos de litio a través de la estructura. El compuesto de partida de esta serie es el $\text{La}_{0.67}\text{TiO}_3$, compuesto que no es estable, y del que se obtiene la serie LLTO por sustitución de un átomo de La^{3+} por tres de Li^+ . El interés por esta serie surgió en los años 90, cuando A. G. Belous e Y. Inaguma descubrieron su espectacular conductividad iónica de litio a temperatura ambiente (10^{-3} S/cm) [27,28]. Desde entonces varios grupos han investigado la conductividad iónica en esta familia, con la intención de aumentar la movilidad del litio [29-31]. Sin embargo, las sustituciones de La por otros cationes, como Sr o Ba y las sustituciones de Ti por otros cationes tetravalentes o pentavalentes no mejoraron apreciablemente la conductividad iónica en esta familia [32-36]. La serie LLTO presenta por tanto, una conductividad iónica optimizada, que ha impulsado un estudio detallado de las razones estructurales que favorecen la movilidad del litio.

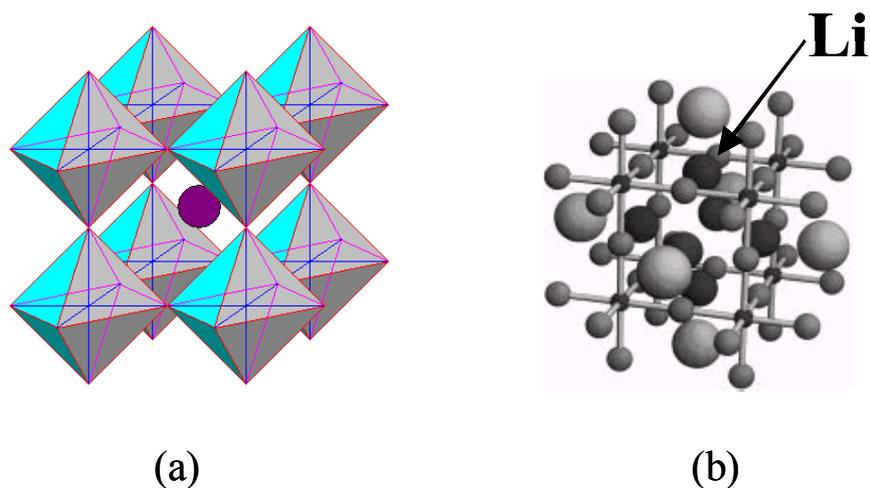


Figura 6. Estructura perovskita del conductor iónico LLTO donde se aprecian los octaedros formados por los átomos de titanio y oxígeno TiO_6^{2-} y la posición A representada por la esfera en (a), y la posición de los átomos de litio en las caras de la estructura en (b).

En un principio se pensó que los átomos de litio ocupaban las mismas posiciones que los átomos de lantano, las posiciones A de la estructura (figura 5) [27-31]. Sin embargo, pronto se intuyó que la coordinación 12 del litio en el centro de la celda perovskita no era favorable, al tener este átomo un radio iónico mucho menor que el lantano. Un estudio de difracción de neutrones en la muestra de más contenido en litio de la serie, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, confirmó la posición intersticial de los átomos de litio [37],

en el centro de las caras de la celda unidad de la perovskita (figura 2). Esta inesperada posición del litio tiene una importancia crucial en la explicación de la conductividad iónica de esta familia, como se verá en los capítulos 4 y 5, puesto que multiplica por tres el número de posiciones accesibles al litio, y aumenta también al número de posiciones A vacantes.

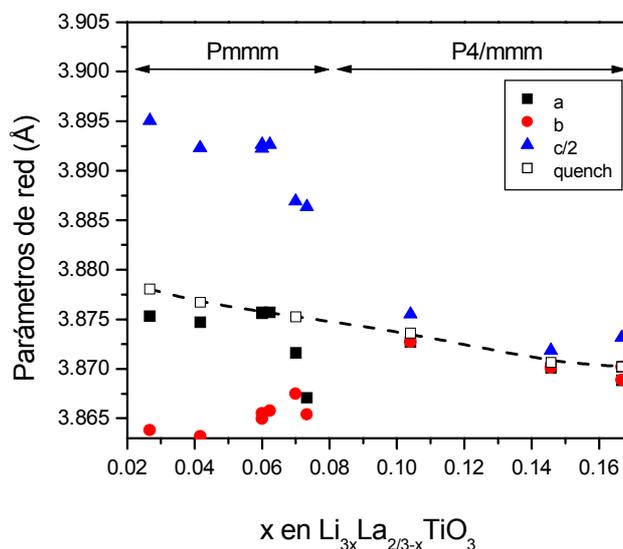


Figura 7. Dependencia de los parámetros de la estructura perovskita de la solución sólida LLTO, enfriada lenta y rápidamente, con el contenido en litio. La línea discontinua sirve de guía para las muestras enfriadas rápidamente (cuadrados blancos).

Al variar el contenido de litio en la serie LLTO se observan leves diferencias estructurales (figura 7). Así, en las muestras con contenido en litio menor que 0.25, se produce un ordenamiento de los átomos de lantano en planos xy , de forma que a lo largo del eje z se alternan planos con mayoría de vacantes y átomos de litio, con planos preferentemente ocupados por lantanos [33,34]. Este ordenamiento produce un doblado del eje c , que se manifiesta en picos de superestructura en los experimentos de difracción de rayos X y de neutrones de estas muestras. En las muestras de contenido en litio menor que 0.24 se observa además una distorsión ortorrómbica con los tres parámetros de la celda unidad diferentes [35]. Al aumentar el contenido en litio por encima de 0.3 los átomos de lantano se desordenan paulatinamente, de forma que el cociente $c/2a$ tiende a 1. El resultado que vamos a desarrollar en este trabajo es que si las muestras de la serie LLTO son enfriadas rápidamente desde 1600 K a temperatura de nitrógeno líquido en el último tratamiento térmico (*quenched*), la estructura se vuelve la misma para altos y bajos contenidos en litio [35]. Se verá que la difracción de neutrones

en estas muestras enfriadas rápidamente presenta una simetría romboédrica en toda la serie. Estas muestras no habían sido estudiadas anteriormente, y son en las que se centra este trabajo porque suponen una solución sólida ideal para observar la influencia de la concentración de portadores y/o vacantes en el proceso de conducción iónica.

Todas las muestras de la familia LLTO estudiadas en este trabajo fueron preparadas en la Universidad Carlos III de Madrid por el profesor Alejandro Várez. Se sintetizaron por reacción en estado sólido, usando como reactivos Li_2CO_3 (Merck), La_2O_3 (Aldrich 99.99%) y TiO_2 (Aldrich 99%). El La_2O_3 fue calentado a 700 °C antes del pesado, y las cantidades estequiométricas de estos reactivos se molieron juntas en un mortero de ágata y posteriormente fueron calentadas a 800 °C durante 4 horas para eliminar el CO_2 . El producto fue molido y prensado en frío a 150 MPa y luego calentado a 1150 °C durante 12 horas. Finalmente el polvo resultante fue prensado y calentado a 1350 °C durante 6 horas. Para evitar pérdidas de litio, la velocidad de calentamiento utilizada en todos los tratamientos térmicos fue de 1°/min.

En el capítulo 5 se ha estudiado también la serie $\text{Li}_y\text{Na}_{0.5-y}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LNLTO) que mantiene el contenido de iones lantano constante en 0.5 por fórmula. La síntesis de muestras para la caracterización eléctrica, con $y = 0, 0.1, 0.15, 0.18, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5 se llevó a cabo en la Academia Ucraniana de Ciencias, Kiev, por el profesor A. Belous siguiendo un método de reacción en estado sólido muy similar al descrito anteriormente. Además se prepararon muestras enriquecidas en ^7Li con $y=0, 0.3, 0.5$ para su caracterización por difracción de neutrones por el profesor A. Várez. Veremos en el capítulo 5 la caracterización estructural de esta serie por difracción de neutrones, y veremos la influencia que tiene en la movilidad iónica la sustitución parcial de cationes alcalinos.

3.2.a Caracterización de la conductividad iónica en LLTO

Vamos a hacer en este apartado una caracterización de la respuesta eléctrica en la familia de conductores iónicos LLTO. Toda esta serie presenta unas características muy similares y que se corresponden con la fenomenología de la conductividad iónica. Hemos escogido la muestra enfriada rápida $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ como representativa de toda la serie LLTO, y su estudio se presenta a continuación. En el último apartado veremos la dependencia en temperatura del mecanismo del transporte iónico utilizando la

novedosa técnica de medida del módulo eléctrico en el dominio del tiempo, que nos permite extender considerablemente el rango de caracterización de la conductividad dc.

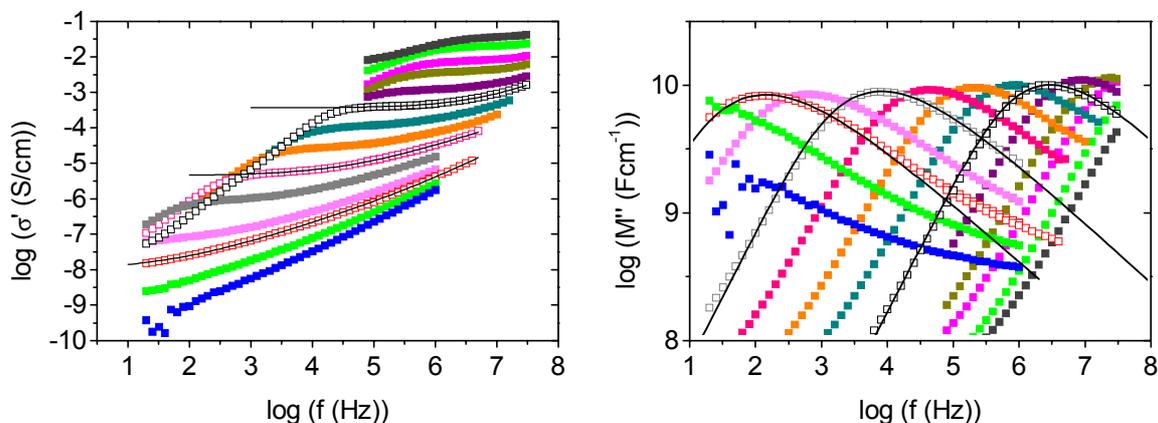


Figura 8. Dependencia en frecuencia de la parte real de la conductividad iónica (a) y de la parte imaginaria del módulo eléctrico (b) en la muestra $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ para diferentes temperaturas en el rango 153-505 K. Los cuadrados huecos corresponden a 300, 242 y 180 K de arriba abajo en (a) y de derecha a izquierda en (b). Las líneas son ajustes a la ecuación Jonscher (ec. 1) en (a) y a una respuesta temporal KWW (ec. 2) en (b).

En la figura 8 se observa la relajación de la conductividad de esta muestra $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ en el rango de temperaturas 153-505 K. Se observan las mismas características típicas que en el caso del YSZ, a altas temperaturas vemos un *plateau* de la conductividad dc que se convierte al aumentar la frecuencia en una dependencia potencial de la conductividad con la frecuencia. En este rango de temperaturas se puede observar a baja frecuencia la disminución de la conductividad debida al bloqueo de los iones portadores en las fronteras de grano de esta muestra cerámica. A las temperaturas más altas estos datos de la conductividad afectados por bloqueo se han suprimido de la figura 8 para mejorar la claridad de la gráfica. Al bajar la temperatura tenemos un aumento de la dependencia potencial hasta que llegamos a una dependencia lineal a la temperatura menor y las frecuencias más altas, que nos indica la presencia del régimen de pérdidas constantes. La dependencia potencial se ajusta adecuadamente a una ley de Jonscher (ecuación 1) a las temperaturas y frecuencias a las que no interfiere el régimen de perdidas constantes (figura 8.a). El exponente obtenido para esta muestra es $n=0.58\pm 0.02$, valor idéntico al encontrado en el resto de la serie, y que caracteriza, por lo tanto, la conducción iónica en la serie LLTO [5]. La desviación del comportamiento

ideal se puede observar claramente en la representación de la parte imaginaria del módulo eléctrico, figura 8.b. Aparecen máximos asimétricos, que indican la interacción de los iones de litio al desarrollar un transporte iónico en esta familia. Todas las muestras de la serie LLTO presentan este comportamiento debido al movimiento correlacionado de los iones de litio en este material. Estos máximos se pueden ajustar con relajaciones temporales según una función KWW, al igual que en el caso del YSZ, con un parámetro $\beta=0.45\pm 0.02$ (figura 8.b). Se cumple también en buena aproximación para la familia LLTO la relación propuesta por Ngai: $\beta=1-n$.

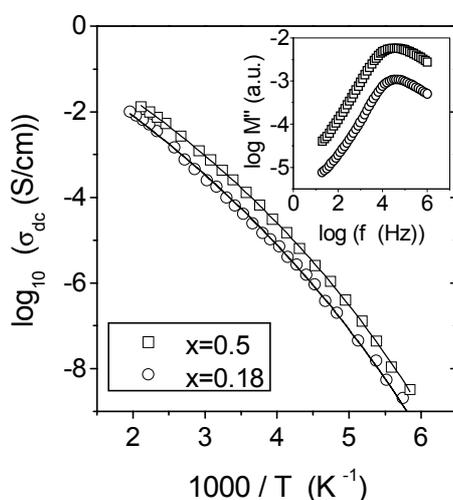


Figura 9. Gráfica de Arrhenius de la conductividad dc para las muestras de $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ (círculos) y $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (cuadrados). En el inset se representa la parte imaginaria del módulo eléctrico de ambas muestras, que presenta un pico no Debye en la familia LLTO. Las temperaturas han sido escogidas para ajustar en la ventana experimental de frecuencias todo el máximo de la relajación (221 y 201 K para $x=0.18$ y $x=0.5$ respectivamente).

De los ajustes de la conductividad al comportamiento Jonscher obtenemos también la conductividad a largo alcance σ_0 . En la figura 9 se presenta la dependencia de la temperatura de esta conductividad dc en las muestras de alto y bajo contenido en litio de la serie LLTO ($x=0.18$ y $x=0.5$). En ambas muestras se observa el mismo comportamiento no Arrhenius a alta temperatura, siendo la única diferencia que la muestra con menor contenido en litio presenta una conductividad ligeramente menor. En el inset de la figura 9 se compara la parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la frecuencia en una escala doble logarítmica para estas dos muestras. Se observa que en ambas la forma del módulo es muy similar, con un pico muy asimétrico debido a las

interacciones entre los iones en el proceso de conducción ($\beta=0.45\pm 0.02$). Las curvas del módulo eléctrico son paralelas en todo el rango de frecuencias, indicando que ambas tienen la misma forma y por tanto el mismo parámetro de correlación β . Esto sugiere que el proceso de conducción macroscópico observado mediante conductividad eléctrica no es muy sensible a la diferente concentración de vacantes y portadores que presenta la serie LLTO con el contenido en litio. En el capítulo 4 veremos que una técnica microscópica como la RMN sí distingue estas muestras de LLTO a bajos y altos contenidos en litio, y en el capítulo 5 observaremos que al sustituir iones de sodio por litio en estas perovskitas el transporte iónico se ve muy fuertemente afectado.

3.2.b Dependencia en temperatura del transporte iónico en LLTO

Una de las características más importantes y más estudiadas de la conducción iónica a largo alcance es su dependencia con la temperatura [19,39-41]. Aunque es conocido que la conductividad dc de la mayoría de los conductores iónicos se puede expresar de acuerdo a una ley de tipo Arrhenius $\sigma_{dc} = \sigma_{\infty} \exp(-E_{\sigma}/k_B T)$ en un amplio rango de temperaturas, recientemente se ha observado una desviación de este comportamiento, que consiste en un descenso de la energía de activación aparente, E_{σ} , al aumentar la temperatura. Esta desviación se ha encontrado para los materiales que presentan unos valores muy altos de la conductividad iónica, por ejemplo vidrios que presentan una conductividad optimizada [42-45], y en nuestro caso, para la familia de conductores de litio LLTO [46,47]. Esta dependencia de la conductividad iónica dc con la temperatura no Arrhenius ha sido empíricamente ajustada a una ley de tipo Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) [5,34,44-48],

$$\sigma_{dc} = \sigma_{\infty} \exp(-E_{\sigma}/k_B(T-T_0)) \quad (4).$$

La ley VFT se usa para describir la dependencia en temperatura de los tiempos de relajación del proceso primario de relajación en líquidos superenfriados que sufren una transición vítrea, y el parámetro T_0 , que da cuenta de la desviación respecto a la ley Arrhenius, es normalmente 50 o 60 grados menor que la temperatura de transición vítrea T_g [49-51]. Sin embargo no hay una explicación teórica para usar la ecuación VFT para la dependencia en temperatura del transporte iónico, y la validez del ajuste de los datos por una ley VFT es un tema controvertido [44,45,47], especialmente a bajas

temperaturas, donde aumenta la dificultad de medir experimentalmente la conductividad dc y la ley VFT predice una divergencia.

La desviación de la ley Arrhenius para la conducción iónica supone un importante inconveniente a la hora de optimizar los materiales conductores iónicos para su aplicación, pero además la naturaleza de este comportamiento tiene un interés de tipo fundamental y le dedicaremos este apartado a su estudio. Vamos a estudiar la conducción iónica a largo alcance en la familia LLTO, centrándonos en la dependencia con la temperatura. Para ello vamos a utilizar medidas de impedancia compleja en el dominio de la frecuencia de la muestra $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ en el rango de temperaturas 180-500 K, y también unas novedosas medidas del módulo eléctrico en el dominio del tiempo. Esta técnica de medida se había utilizado en líquidos superenfriados y en un conductor iónicos vítreo, el $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{KNO}_3$ (CKN) [52], pero estas medidas son las primeras que se han realizado en un conductor iónico cristalinos. Con esta técnica hemos extendido la caracterización de la conductividad dc hasta 120 K, encontrando un comportamiento tipo Arrhenius por debajo de temperatura ambiente y hasta la temperatura más baja analizada, con una energía de activación $E_\sigma=0.36\pm 0.02$ eV [53].

Los valores de la conductividad dc en los conductores iónicos no puede medirse directamente debido a los efectos de bloqueo de los portadores iónicos en los electrodos metálicos. En vez de esto, la conductividad dc se determina del análisis de los datos de conductividad ac medidos con analizadores de impedancias. La dependencia en frecuencia de la conductividad iónica para la muestra $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$, se puede expresar, de acuerdo a la ecuación de Jonscher (ecuación 1) [19].

Del ajuste de los datos experimentales se obtiene la dependencia en temperatura de la conductividad dc, que se muestra en detalle en la figura 10 en una gráfica tipo Arrhenius, es decir, en la que las dependencias activadas térmicamente aparecen como líneas rectas. En la figura se aprecia cómo en el rango estudiado de temperaturas, los datos experimentales se pueden ajustar a una ley de tipo VFT. Vamos a extender ahora este estudio de la conductividad dc a temperaturas menores, y para ello debemos resolver el siguiente problema. Tanto σ_{dc} como ω_p presentan la misma dependencia con la temperatura, y el cociente σ_{dc}/ω_p suele ser del orden de la permitividad a altas frecuencias, $\epsilon_0\epsilon_\infty$, (10^{-11} - 10^{-10} F/cm). Por consiguiente, para determinar con precisión los pequeños valores de la conductividad que tenemos a bajas temperaturas, en el rango 10^{-14} - 10^{-10} S/cm, necesitamos puentes de impedancias de alta precisión, capaces de operar a

muy bajas frecuencias, típicamente en el rango de mHz y μ Hz. Este es el motivo por el que estudios de la conductividad iónica en el rango de bajas conductividades son tan escasos.

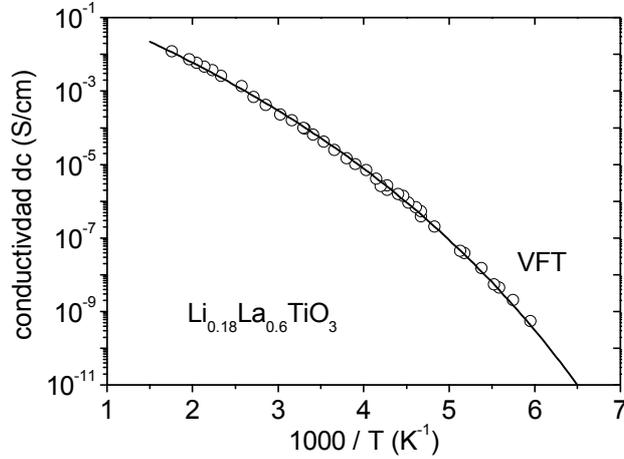


Figura 10. Dependencia de la conductividad dc con la temperatura en la muestra $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ obtenida mediante ajustes a una ley tipo Jonscher. La línea en es una ajuste a una ley VFT con los parámetros $T_0=75$ K y $E_\sigma=0.17$ eV (ver ecuación 4).

Recientemente ha surgido otra posibilidad, basada en realizar directamente medidas del módulo eléctrico en el dominio del tiempo, ya que esta técnica está especialmente indicada para la región de bajas frecuencias o tiempos largos porque requiere mucho menos tiempo de medida que los equipos que trabajan en el dominio de la frecuencia [52,54-56]. El módulo eléctrico está relacionado con la conductividad mediante la relación

$$M^*(\omega) = i\omega\epsilon_0/\sigma^*(\omega) \quad (5)$$

Siendo ϵ_0 la permitividad del vacío. Como ya vimos en el capítulo 2, además el módulo eléctrico esta definido por la integral [20,53]

$$M^*(\omega) = M_\infty \left(1 - \int_0^\infty (-dC_m(t)/dt) e^{-j\omega t} dt \right), \quad (6)$$

con M_∞ la inversa de la permitividad de alta frecuencia ϵ_∞ , y la función de relajación $C_m(t)$ el decaimiento del campo eléctrico E a vector desplazamiento dieléctrico constante D . El módulo eléctrico se puede obtener por tanto, en el dominio del tiempo midiendo $C_m(t)$. Esto se implementa experimentalmente, creando una función escalón en $\mathbf{D}(t)$ [$\mathbf{D}(t)=\mathbf{0}$ para $t<0$ y $\mathbf{D}(t)=\mathbf{D}_0$ para $t \geq 0$], y midiendo el campo eléctrico en la

muestra en función del tiempo $E(t)$ [20,52-56]. Para ello basta con establecer una cierta carga en los electrodos del condensador-muestra y mantenerlo aislado para tiempos mayores, observando el decaimiento del voltaje producido por la cancelación del campo eléctrico en el interior del material. La dependencia en frecuencia de la conductividad iónica y el valor de la conductividad dc se pueden obtener luego de las ecuaciones 5 y 6.

En la figura 11 se presenta la disminución o decaimiento del voltaje del condensador que forma la muestra cristalina de $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ y los contactos metálicos depositados en la superficie. Este decaimiento del voltaje, se debe a la relajación del campo eléctrico en el interior del conductor iónico. La primera y mayor relajación que se observa en la figura tiene una dependencia exponencial estirada (KWW), y es causada por los iones de litio, que se encuentran saltando y compensando el campo creado por la carga externa y desarrollando un movimiento a larga distancia. El proceso de transporte iónico o conductividad dc cancela completamente la carga externa en vidrios [55], pero el bloqueo de los portadores iónicos en las fronteras de grano de la muestra cerámica de $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ impide al campo eléctrico hacerse cero (figura 11). La dependencia en frecuencia del módulo eléctrico se obtiene de la ecuación 6, y supone una transformada de Fourier de los datos del decaimiento del campo eléctrico medidos en el dominio del tiempo.

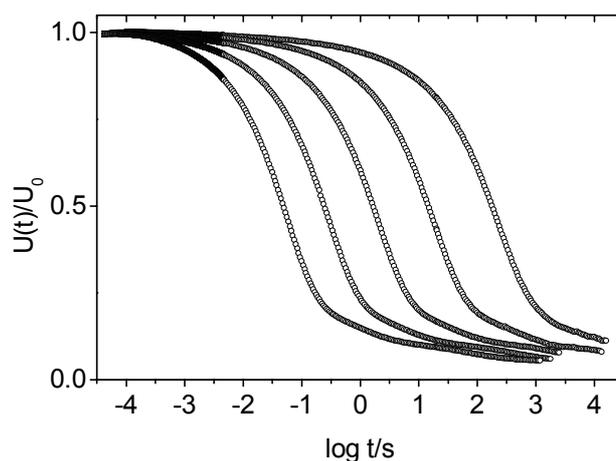


Figura 11. Decaimiento normalizado del campo eléctrico en el interior del conductor iónico cristalino $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ a vector desplazamiento D constante. La relajación que se observa es debida al salto de los iones y las temperaturas son 121, 131, 140, 151, y 161 K de izquierda a derecha.

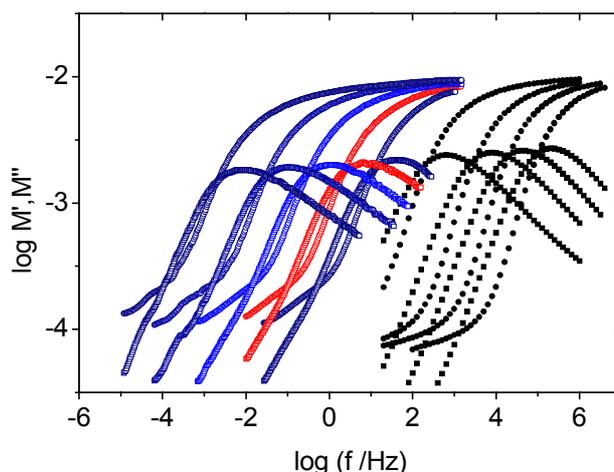


Figura 12. Espectro de la parte real (círculos) y la parte imaginaria (cuadrados) del módulo eléctrico de la muestra $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ con medidas en el dominio del tiempo (puntos blancos) y en el dominio de la frecuencia (puntos negros), cubriendo un rango de temperaturas de 121-256 K, de izquierda a derecha.

En la figura 12 se presenta el espectro de la parte imaginaria del módulo eléctrico a varias temperaturas en una escala doble logarítmica (símbolos blancos). Hemos incluido los datos obtenidos mediante medidas de impedancias en el dominio de la frecuencia a temperaturas más altas como símbolos negros. La forma de la relajación de la función de decaimiento del campo eléctrico se refleja directamente en la forma del espectro del módulo. La parte imaginaria muestra un pico con un máximo a una frecuencia característica que es inversamente proporcional al tiempo de relajación del decaimiento del campo eléctrico. Usando la ecuación 5 podemos pasar a la representación más familiar de la conductividad, que se muestra en la figura 13. Se puede ver que los datos experimentales se describen con precisión por ajustes a la ecuación de Jonscher (ecuación 4), representados por líneas continuas en la figura 13. Al comparar los datos obtenidos del dominio de la frecuencia con los obtenidos de la medida del módulo en el dominio del tiempo se obtienen las mismas características típicas de los conductores iónicos en las figuras 12 y 13. Se observa una dependencia potencial de la conductividad con la frecuencia a altas frecuencias con un valor cercano a 0.6, y un cambio a una zona constante o plateau al bajar la frecuencia. Solamente a las frecuencias más bajas, los datos experimentales se separan del ajuste al comportamiento tipo Jonscher, debido a los efectos de bloqueo de los iones portadores. Los ajustes de los datos a la ecuación Jonscher nos permiten obtener los valores de la conductividad de

para cada temperatura. Hay que resaltar en este punto la potencia del método de medida del módulo eléctrico en el dominio del tiempo para acceder a valores muy bajos de la conductividad y la frecuencia observando la figura 13. En ella se pueden ver datos en el rango de bajas frecuencias 10^{-5} - 10^2 Hz, que se cubre completamente con esta técnica, y valores de conductividad tan bajos como 10^{-14} S/cm se miden con buena precisión.

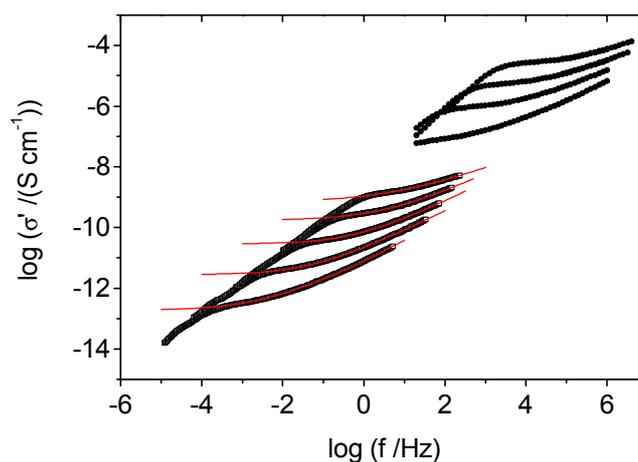


Figura 13. Espectro de la parte real de la conductividad del $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ en el rango 121-256 K obtenido a partir de los datos de la figura 11. Los cuadrados son datos tomados en el dominio del tiempo y los círculos se han medido con analizadores de impedancia en el dominio de la frecuencia.

La dependencia de la conductividad dc del $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ con la temperatura se presenta en la figura 14 en una gráfica de Arrhenius. Los cuadrados corresponden a los datos obtenidos con las medidas en el dominio del tiempo, mientras que los círculos son los datos obtenidos en el dominio de la frecuencia que ya vimos en el apartado 3.2.a. Estos datos muestran un comportamiento no Arrhenius, y se pueden describir empíricamente de acuerdo a una ley VFT (línea discontinua en la figura 14). Sin embargo, las nuevas medidas en el dominio del tiempo nos permiten extender el rango en temperaturas hasta los 120 K, y la conductividad dc muestra inequívocamente un comportamiento tipo Arrhenius con una energía de activación de $E_\sigma = 0.36 \pm 0.02$ eV, desde temperatura ambiente hasta la temperatura más baja analizada. La desviación del comportamiento Arrhenius en la conductividad dc por tanto, queda restringido a las temperaturas superiores a 300 K [53].

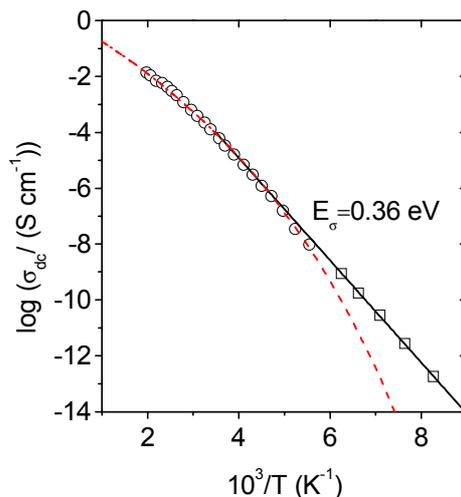


Figura 14. Dependencia de la conductividad dc en $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ en una grafica tipo Arrhenius incluyendo datos medidos en el dominio del tiempo (cuadrados) y datos del dominio de la frecuencia (círculos). El transporte iónico está activado con una energía de 0.36 eV por debajo de temperatura ambiente. Solamente por encima de 300 K la conductividad dc se desvía del comportamiento Arrhenius.

Este resultado experimental muestra inequívocamente que las desviaciones de un comportamiento tipo Arrhenius son un efecto de la disminución de la energía de activación aparente a altas temperaturas, y no hay una base física para describir esta desviación en términos de una ley VFT a bajas temperaturas. Este resultado está de acuerdo con la saturación de la conductividad dc observada a altas temperaturas para los conductores iónicos rápidos, en los que la energía de activación aparente disminuye cuando se alcanza un valor cercano a 10^{-3} S/cm [43,57,58]. En cambio, a bajas temperaturas, en el amplio rango 300-121 K, la conductividad dc muestra comportamiento Arrhenius mientras varía diez órdenes de magnitud. Este descubrimiento excluye definitivamente la posibilidad de utilizar una ley del tipo VFT para describir la dependencia en temperatura de la conductividad dc en LLTO, y sugiere que los ajustes de la conductividad iónica en otros materiales a este tipo de dependencia se deben solamente al limitado rango de temperaturas, conductividades y, sobre todo, frecuencias, accesibles en las medidas de impedancia convencionales en el dominio de la frecuencia.

REFERENCIAS

- [1] C. A. Angell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 693 (1992).
- [2] K. M Colbow, J. R. Dahn, R. R. Hearing, *J. Power Sources* **26**, 397 (1989)
- [3] A. D. Robertson, A. R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics*, **104**, 1 (1997)
- [4] A. Sagua, E. Moran, M. A. Alario-Franco, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, J. Sanz, *Int. Jour. Inorg. Mat.* **3**, 293 (2001).
- [5] A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, *J. of Alloys and Compounds* **323-324**, 545 (2001).
- [6] F. E. Mouahid, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, S. Bruque, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, A. Rivera, C. Leon, J. Santamaría, *J. Mater. Chem.* **11**, 3258 (2001).
- [7] V. Peña, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, E. García-González y J. M. González-Calbet, *Chem. Mater.* **14**, 1606 (2002).
- [8] A. Rivera, J. Santamaría, C. León, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 610 (2001)
- [9] A. Rivera, J. Santamaría, C. León, J. Sanz, C. P. E. Varsamis, G. D. Chryssikos, K. L. Ngai, *J. Non-Cryst. Solids* **307-310C**, 1024 (2002).
- [10] T. H. Etsell, S. N. Flengas, *Chem. Rev.* **70**, 339 (1970).
- [11] J.M. Dixon, L. D. La Grange, U. Merten, C. F. Miller, J. T. Porter, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 276 (1963).
- [12] D. W. Stickler, W. G. Carlson, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 122 (1964).
- [13] J. D. Solier, I. Cachadiña, A. Dominguez-Rodriguez, *Phys. Rev. B* **48**, 3704 (1993)
- [14] C. León, M. L. Lucía, J. Santamaría, *Phys. Rev. B* **55**, 882 (1997)
- [15] A. Pimenov, J. Ullrich, P. Lunkenheimer, A. Loidl and C. H. Rüscher, *Solid State Ionics* **109**, 111 (1998)
- [16] *Proceedings of the 10th International Conference on Solid State Ionics*, Special Volume of Solid State Ionics, B. V. R. Chowdari (Amsterdam, 1996)
- [17] *Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Electrochem. Soc, (Pennington, NJ, USA, 1997)
- [18] K. Suzuki, M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, H. Takaba, A. Fahmi, A. Chatterjee, K. Teraishi, A. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1502 (1998)
- [19] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press (1983)
- [20] P. B. Macedo, C. T. Moynihan, R. Bose, *Phys. Chem. Glasses* **13**, 171 (1972)
- [21] W. K. Lee, J. F. Liu, A. S. Nowick, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1559 (1991)

- [22] F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Phys., **91**, 56, (1854); F.Kohlrausch, Pogg. Ann. Phys., **119**, 352, (1863)
- [23] K. L. Ngai, A. K. Jonscher y C. T. White, Nature **277**, 185 (1979)
- [24] C. León, Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1997)
- [25] K. L. Ngai, Phys. Rev. B **48**, 13481 (1993), y sus referencias.
- [26] J. E. Bauerle and J. Hrizo, J. Phys. Chem. Solids **30**, 565 (1969).
- [27] A. G. Belous, G. N. Novitskaya, S. V. Polyanetskaya, Yu. I. Gornikov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. **23**, 470 (1987)
- [28] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, Solid State Commun. **86**, 689 (1993)
- [29] M. Itoh, Y. Inaguma, W. H. Jung, L. Chen, T. Nakamura, Solid State Ionics **70-71**, 203 (1994).
- [30] H. Kawai, J. Kuwano, J. Electrochem Soc. **147**, L78-79 (1994)
- [31] A. D. Robertson, S. García-Martín, A. Coats, A. R. West, J. Mater. Chem. **5**, 1405 (1995)
- [32] O. Bohnke, C. Bohnke, J. Ould Sid'Ahmed, M.P. Crosnier-Lopez, H. Duroy, F. Le Berre, J. L. Fourquet, Chem. Mater. **13**, 1593 (2001)
- [33] Y. Harada, Y. Hirakoso, H. Kawai, J. Kuwano, Solid State Ionics **121**, 245 (1999)
- [34] M. A. París, J. Sanz, C. León, J. Santamaría, J. Ibarra, A. Várez, Chem. Mat. **12**, 1694 (2000)
- [35] J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, L. M. Torres-Martínez, J. Sanz, Sol. Stat. Ionics **134**, 219 (2000)
- [36] Y. Inaguma, M. Itoh, Solid State Ionics **86-88**, 257 (1996)
- [37] J. A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez, M. T. Fernández-Díaz, Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 619 (2000)
- [38] A. Rivera, C. León, J. Santamaría, A. Várez, M. A. París, J. Sanz, J. of Non-Cryst. Solids **307-310**, 992 (2002)
- [39] C. A. Angell, Annu. Rev. Phys. Chem. **43**, 693 (1992).
- [40] J. R. Macdonald, J. Appl. Phys. **75**, 1059 (1994).
- [41] J. C. Dyre, T. B. Schröder, Rev. Mod. Phys. **72**, 873-892 (2000)
- [42] K. L. Ngai, U. Strom, Phys. Rev. B **38**, 10350 (1988).
- [43] J. Kincs, S.W. Martin, Phys. Rev. Lett. **76** 70 (1996) .
- [44] M. Ribes, G. Taillades, A. Pradel, Solid State Ionics **105**, 159 (1998).
- [45] R. Belin, A. Zerouale, A. Pradel, M. Ribes, Solid State Ionics **143**, 445 (2001).

- [46] C. León, M. L. Lucía, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, A. Várez, *Phys. Rev. B* **54**, 184 (1996)
- [47] C. León, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, J. Ibarra, L. M. Torres, A. Várez, *Phys. Rev. B* **56**, 5302 (1997)
- [48] J. Emery, J. Y. Buzare, O. Bohnke, J. L. Fourquet, *Solid State Ionics* **99**, 41 (1997).
- [49] H. Vogel, *Phys. Z.* **22**, 645 (1921); G. S. Fulcher, *J. Am. Chem. Soc.* **8**, 339 (1925); G. Tamman, G. Hesse, *Z. Anorg. Allgen. Chem.* **156**, 245 (1926).
- [50] G. Adams, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- [51] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, S. W. Martin, *J. Appl. Phys.* **88**, 3113 (2000).
- [52] H. Wagner, R. Richert, *J. Appl. Phys.* **85**, 1750 (1999).
- [53] A. Rivera, J. Santamaría, C. León, T. Blochowicz, C. Gainaru, E. A. Roessler, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2425 (2003).
- [54] H. Wagner, R. Richert, *Polymer* **38**, 255 (1997).
- [55] R. Richert, H. Wagner, *Solid State Ionics* **105**, 167 (1998)
- [56] R. Richert, *J. of Non-Crystalline Solids* **305**, 29 (2002).
- [57] K.L. Ngai, A.K. Rizos, *Phys. Rev. Lett.* **76** 1296 (1996).
- [58] P. Maass, M. Meyer, A. Bunde, W. Dieterich, *Phys. Rev. Lett.* **77** 1528 (1996).

CAPÍTULO 4. MOVILIDAD IÓNICA LOCAL EN LLTO

En este capítulo vamos a analizar la conducción iónica de materiales cristalinos en el régimen en el que los iones portadores se encuentran saltando a posiciones vecinas, pero sin tiempo o energía térmica suficiente para desarrollar un transporte iónico a largas distancias, en una escala aproximada de longitudes menor que 10-100 nm. En este régimen de movimientos locales de los iones portadores queremos estudiar el proceso microscópico de salto de los iones a posiciones vecinas y la importancia de las vacantes en este proceso. Para ello hemos escogido una solución sólida de conductores iónicos cristalinos con estructura bien definida, la serie de perovskitas $\text{Li}_x\text{La}_{(2-x)/3}\text{TiO}_3$ (LLTO) [1-5]. Este material había sido caracterizado anteriormente en forma de muestras enfriadas lentamente, observando una ordenación de átomos de lantano en planos alternados de la estructura al reducir el contenido en litio [6-8]. En este trabajo se caracterizará la serie LLTO en muestras enfriadas rápidamente desde 1600 K, muestras que presentan la misma simetría para todos los contenidos en litio analizados y suponen, por tanto una serie ideal para estudiar el proceso microscópico de movilidad iónica con el contenido en litio y el papel de las vacantes en este proceso.

En este análisis nos hemos basado en la caracterización estructural previamente existente de esta serie enfriada lentamente [1-10], así como de técnicas de difracción de neutrones que la han completado para las muestras enfriadas rápidas [11-14]. Se han analizado los tiempos de relajación en RMN a diferentes frecuencias y en función de la composición y de la temperatura de muestras con diferentes contenidos en litio, y se han comparado entre sí, observando diferencias en la movilidad local de esta familia que no se reflejan en la caracterización de la conductividad eléctrica. En este capítulo vamos a centrarnos en dos composiciones $x=0.18$ y $x=0.5$, que son representativas de los comportamientos a bajos y altos contenidos en litio de la familia LLTO.

4.1 Caracterización estructural

Hemos visto en el capítulo 3 que la solución sólida LLTO tiene una estructura de tipo perovskita ABO_3 , en la que los átomos de lantano ocupan las posiciones centrales de la celda, tipo A, y los átomos de titanio y los de oxígeno forman octaedros

centrados en las posiciones B [1,2]. La serie de muestras LLTO enfriada lentamente ya ha sido caracterizada en anteriormente, y se observó una ordenación de los átomos de lantano en la estructura perovskita, que provoca un doblado de la celda unidad según el eje c [6,7]. Así, las muestras enfriadas lentamente con un contenido en litio $x=0.5$ presentan el mayor desorden en la distribución de lantanos, con un cociente $c/2a$ cercano a 1, y al disminuir el contenido en litio los átomos de lantano se ordenan en planos ab alternados y este cociente aumenta produciendo un doblado de la celda unidad. En esta familia se da además una inclinación o *tilting* de los octaedros, de forma que en las muestras de menor contenido en litio ($x<0.24$) se produce una distorsión ortorrómbica con los tres parámetros de la celda unidad diferentes [12]. En este trabajo se caracterizarán las muestras de LLTO enfriadas rápidamente por difracción de neutrones, que presentan una simetría romboédrica para todos los contenidos en litio analizados. Veremos también que el ordenamiento de los lantanos así como la distorsión de los octaedros disminuye con el enfriamiento rápido desde 1600 K en el último tratamiento térmico (*quenching*).

En la figura 1.a se presenta el diagrama de difracción de neutrones de la muestra enfriada rápidamente desde 1600 K, $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$. Las reflexiones muestran una simetría romboédrica (R-3c), con parámetros de red $a=b=5.472 \text{ \AA}$ y $c=13.42 \text{ \AA}$. Estos datos han sido analizados por el método Rietveld mediante el programa FULLPROF. Los datos experimentales, el refinamiento final de la estructura, y la diferencia entre ambos en la muestra $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ observa en la figura 1.a. Los factores de ajuste son $R_B= 2.5\%$, $R_F= 2.7\%$, $R_P= 4.8\%$, $R_{wp}= 6.7\%$ y $\chi^2= 8$, y en la tabla 1 se detallan las posiciones de los átomos, los factores térmicos, y la ocupación del sitio estructural obtenidos del ajuste. En esta muestra también hay una inclinación o *tilting* de los octaedros, de manera que el ángulo Ti-O-Ti se hace menor de 180° , hasta valores de 167° . El análisis Rietveld indica que los átomos de litio se sitúan en el centro de las caras de la celda unidad de la perovskita, con distancias Li-O de 1.9 y 2.1 Å . En esta estructura los iones de litio ocupan un único sitio (posiciones Wickof 18d), y por lo tanto se esperaría que el salto del litio entre sitios vecinos sea equivalente en todas las direcciones del espacio [14]. Este resultado está de acuerdo con el análisis de la estructura de la muestra enfriada rápidamente con mayor contenido en litio $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ [11]. En este caso (figura 1.b) se observó la misma simetría romboédrica y se localizó a los átomos de litio en el centro de las ventanas que dejan los octaedros entre celdas unidad. Se observó para esta muestra un ángulo Ti-O-Ti muy similar, de

170° con unos octaedros inclinados, y unas distancias Ti-O de 1.943 (1) Å. Las distancias Li-O en las ventanas cuadradas en las que se localiza el litio son 1.81 y 2.07 Å [11]. Los parámetros estructurales usados en el refinamiento Rietveld de esta muestra se presentan en la tabla 2.

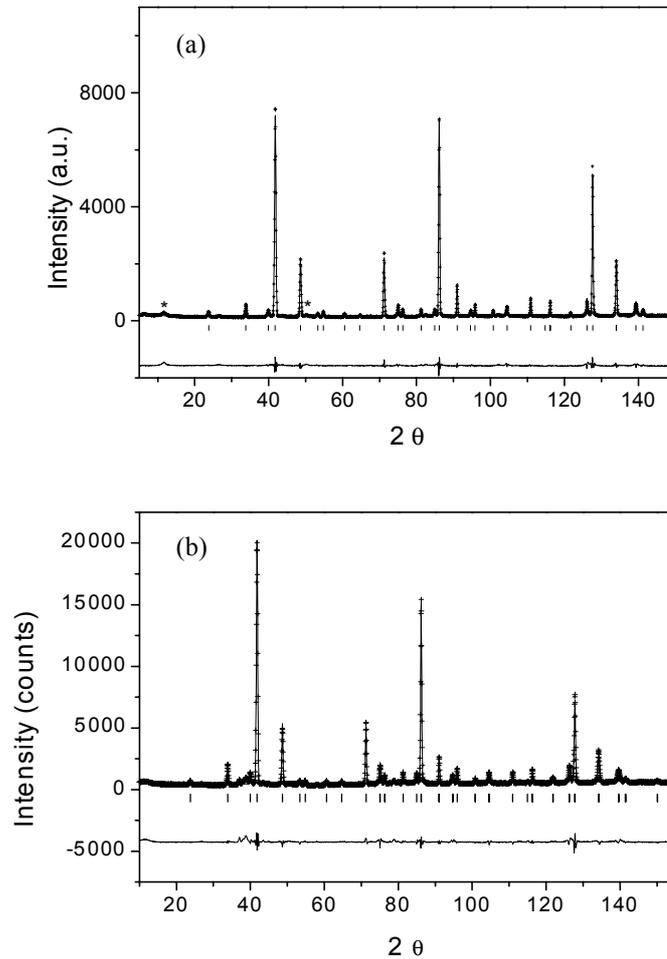


Figura 1. (a) Diagramas de difracción de neutrones de la muestra enfriada rápidamente $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$. En la figura también se incluye el resultado final del refinamiento estructural obtenido con el método Rietveld. Los asteriscos marcan los picos residuales del doblado de celda que se observan en las muestras enfriadas lentamente. (b) Diagramas de difracción de neutrones de la muestra quenched $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$. En la figura también se incluye el resultado final del refinamiento estructural obtenido con el método Rietveld.

La posición observada del litio presenta una coordinación 4 en el plano de la cara de la estructura, con distancias Li-O muy similares al valor del enlace Li-O y mucho menores que las que corresponden al enlace La-O en las posiciones A (La-O = 2.6 Å). Este hecho explica que la coordinación más estable para el litio se consiga en

esta posición de las caras de la celda unidad. La ocupación preferencial de las caras de la celda unidad por el litio sugiere que la geometría de las ventanas cuadradas que dejan los octaedros TiO_6 es un factor que puede afectar el proceso microscópico de movilidad del litio en la serie LLTO. En este sentido se observa una pequeña diferencia en las muestras analizadas de LLTO. Para $x=0.5$ las distancias Li-O son ligeramente menores que en el caso de $x=0.18$, lo que favorecería una mayor movilidad local en la muestra con menor contenido en litio.

Tabla 1. Parámetros estructurales de la muestra quenched $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ deducidos del refinamiento Rietveld de difracción de neutrones a 5 K.

| Átomo | wickoff. | x/a | y/b | z/c | B_{iso} | O_{cc} |
|-------|----------|-----------|-----|------|------------------|-----------------|
| La | 6a | 0 | 0 | 0.25 | 2.40(99) | 0.61 (2) |
| Li | 18d | 0.5 | 0 | 0 | 3.04(99) | 0.06 (2) |
| Ti | 6b | 0 | 0 | 0 | 3.04(99) | 1 |
| O1 | 18e | 0.5260(5) | 0 | 0.25 | (*) | 1 |

Grupo Espacial: R-3c (167), $a = b = 5.4750(3)$, $c = 13.4105(2)$ Å

Factores de ajuste: $R_B = 2.46$, $R_F = 2.72$, $R_P = 4.85$, $R_{WP} = 6.75$, $\chi^2 = 8.74$

(*) Factores de agitación térmica anisotrópicos: $\beta_{11} = 0.07(2)$, $\beta_{22} = 0.04(1)$, $\beta_{33} = 0.004(1)$, $\beta_{12} = 0.035(9)$, $\beta_{13} = 0.0004(8)$, $\beta_{23} = -0.00020(8)$

Tabla 2. Parámetros estructurales de la muestra enfriada rápidamente $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ deducidos del refinamiento Rietveld de difracción de neutrones a 295 K.

| Átomo | wickoff. | x/a | y/b | z/c | B_{iso} | O_{cc} |
|-------|----------|-----------|-----|------|------------------|-----------------|
| La | 6a | 0 | 0 | 0.25 | 0.17(10) | 0.504(9) |
| Li | 18d | 0.5 | 0 | 0 | 6.7(10) | 0.162(3) |
| Ti | 6b | 0 | 0 | 0 | 1.17(12) | 1.0 |
| O1 | 18e | 0.5321(6) | 0 | 0.25 | 1.75(8)* | 1.0 |

Grupo Espacial: R-3c (167), $a = b = 5.4711(4)$, $c = 13.404(1)$ Å

Factores de ajuste: $R_B = 4.8$, $R_F = 1.9$, $R_P = 6.1$, $R_{WP} = 8.6$, $\chi^2 = ?$

* Factores de agitación térmica anisotrópicos: $\beta_{11} = 0.024(2)$, $\beta_{22} = 0.008(1)$, $\beta_{33} = 0.0026(5)$, $\beta_{12} = 0.004(3)$, $\beta_{13} = -0.0019(5)$, $\beta_{23} = -0.0037(5)$

Tanto en la muestra de alto contenido en litio $x=0.5$ como en la de $x=0.18$, el modelo que mejor describe la estructura es el romboédrico (grupo espacial R-3c). En

ambas muestras la inclinación o tilting de los octaedros se produce a lo largo de los tres ejes ($a^*a^*a^*$ en la notación de Glazer), y los átomos de litio ocupan el centro de las caras de la celda unidad de la perovskita. En la estructura de las muestras con alto y bajo contenido en litio hay una sola posición para el litio, y la gran diferencia, por tanto, entre estas muestras es la diferente concentración de portadores y vacantes que viene determinada por su diferente contenido en litio.

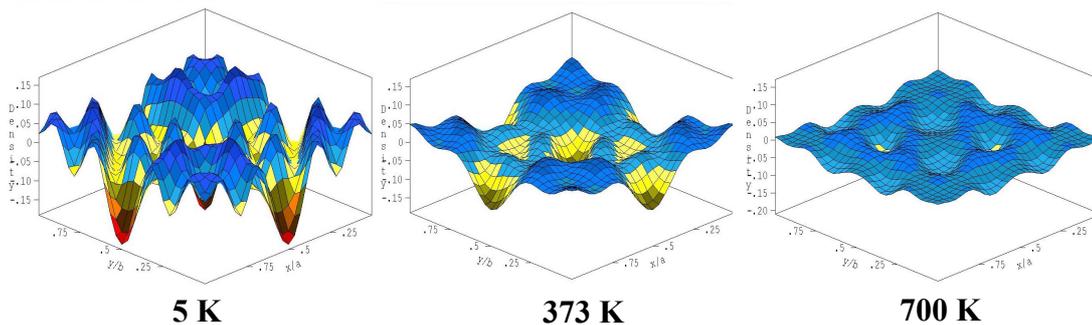


Figura 3. Mapa de diferencias de Fourier a $z=0$ en la muestra enfriada rápidamente $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$. Los mínimos en la figura corresponden a las posiciones detectadas para los átomos de litio, que no han sido incluidos en el modelo de refinamiento. Al aumentar la temperatura los iones de litio se deslocalizan.

En el análisis de los diagramas de difracción de neutrones se pueden omitir los átomos de litio y analizando la síntesis de Fourier de diferencias entre las intensidades observadas y las calculadas en los difractogramas se puede obtener información sobre los átomos no incluidos en el modelo de difracción [11,14]. En la figura 3 se presentan los mapas de diferencias de Fourier de la muestra de alto contenido en litio $x=0.5$ para tres temperaturas, mostrando las posiciones del litio en la estructura del LLTO. En esta figura se puede observar cómo a baja temperatura los iones de litio están inequívocamente localizados en el centro de las caras de la celda unidad, observándose picos de intensidad negativa ($-1.1 \text{ fm } \text{Å}^{-3}$) en el plano de Fourier $z=0$ para las posiciones $(1/2,0,0)$ y equivalentes. Al aumentar la temperatura estos iones se deslocalizan y su intensidad de difracción de neutrones apenas contribuye al difractograma total. Esta deslocalización de los átomos de litio en la estructura se puede observar también al calcular los factores de agitación térmica de este átomo frente a la temperatura. En la figura 4 se presenta esta variación, y se tienen unos valores en general muy altos para el litio, incluso a 5 K ya se tiene un valor cercano a 6 Å^2 debido al desorden de lantanos y

vacantes en la estructura, que contribuye como un fondo constante a la deslocalización del litio. Por encima de esta temperatura los átomos de litio tienen una agitación térmica elevada, en torno a $8-9 \text{ \AA}^2$, y al superar los 450 K estos factores B se disparan hasta valores de $20-30 \text{ \AA}^2$, que indican la poca contribución del litio a la densidad de difracción total, siendo por tanto difícil su localización durante el refinamiento.

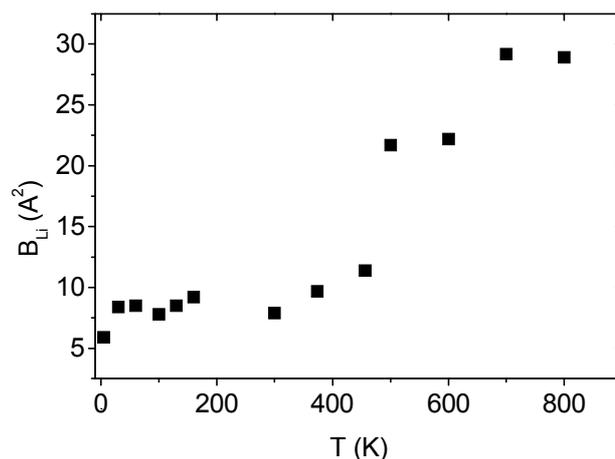


Figura 4. Dependencia en temperatura de los factores de agitación térmica en la muestra quenched $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$.

4.2 Análisis de la forma de línea en RMN

El espectro de absorción RMN del ^7Li se presenta en la figura 5 para las muestras $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ y $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$. Como vimos en el capítulo 2, en general, los núcleos cuadrupolares presentan tres transiciones en el espectro RMN. Sin embargo, en las muestras enfriadas rápidamente de la familia LLTO, la alta movilidad del litio promedia la interacción cuadrupolar que da origen esas tres transiciones, y se observa una sola línea de absorción. En el inset de la figura 5 se observa que la intensidad en la base de la línea es más intensa que el ajuste a una componente lorentziana, indicando la presencia de una segunda componente. Por lo tanto se ha ajustado el espectro de las muestras enfriadas rápidamente considerando dos componentes con anchuras muy diferentes. La línea fina se asignó a una población de iones de litio que tienen una movilidad muy alta, mientras que los iones de litio que tienen una movilidad menor originan una segunda componente 30 veces más ancha. La existencia de dos

poblaciones de litio con una movilidad muy diferente fue corroborada por los espectros de RMN tomados con la técnica de rotación alrededor del ángulo mágico (MAS). En este estudio de la forma de línea en MAS se detectaron las mismas dos componentes y en la misma proporción que en el espectro en estático.

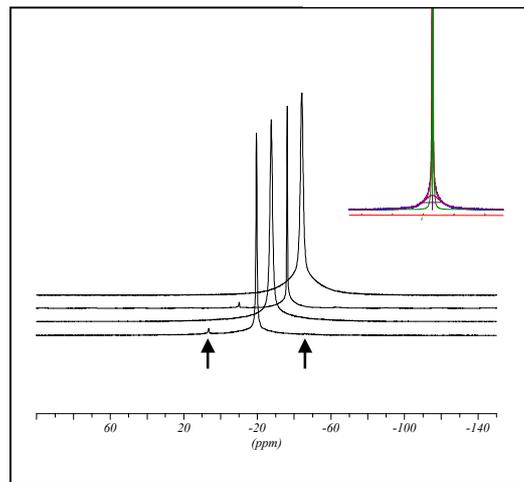


Figura 5. Espectro de absorción RMN de ${}^7\text{Li}$ de diferentes muestras de la serie $\text{Li}_{3s}\text{La}_{(2/3-s)}\text{TiO}_3$ (LLTO), $x=0.5$ en rotación MAS y en estático, y $x=0.18$ en MAS y en estático, de adelante a atrás. Las flechas marcan las bandas de rotación asociadas al giro de la muestra.

Todas las muestras de la serie LLTO presentan un estrechamiento de la línea central al aumentar la temperatura. Se presenta en la figura 6 esta dependencia en temperatura de la forma de línea en la muestra enfriada rápidamente $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ como representativa de toda la serie. Se observa que por debajo de 160 K, el espectro de ${}^7\text{Li}$ de RMN presenta una forma gaussiana con una anchura constante, que corresponde a la “anchura de red rígida” (*rigid lattice linewidth*) [15,16]. La forma gaussiana indica que los iones no tienen una movilidad apreciable, siendo este tipo de línea típica de núcleos con movilidad muy baja, mientras que la forma lorentziana está asociada a una alta movilidad de los núcleos en estudios en RMN. La anchura del espectro constante y de forma gaussiana a baja temperatura significa que los iones de litio están mayoritariamente quietos en tiempo de medida. Al aumentar la temperatura, la línea se

estrecha por el promediado que significa el movimiento de los núcleos de litio, y la forma de la línea se vuelve lorentziana. En el espectro de las muestras $x=0.18$ y $x=0.5$ no se observan las transiciones laterales asociadas a la interacción cuadrupolar, y la anchura de la línea central se debe a la transición $1/2, -1/2$, siendo su origen dipolar. En este caso, el valor de la anchura constante de baja temperatura se puede usar para estimar la distancia media Li-Li en las muestras de LLTO según la expresión de Van Vleck para el segundo momento [17].

$$\Delta\omega^2 = \frac{3}{5} \gamma^4 \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 I(I+1) \sum_k \frac{1}{r_k^6} n_k \quad (1).$$

En la ecuación anterior I es el espín nuclear, γ es la constante giromagnética, r_k es la posición del isótopo y n_k es la concentración de los átomos de litio que rodean al isótopo.

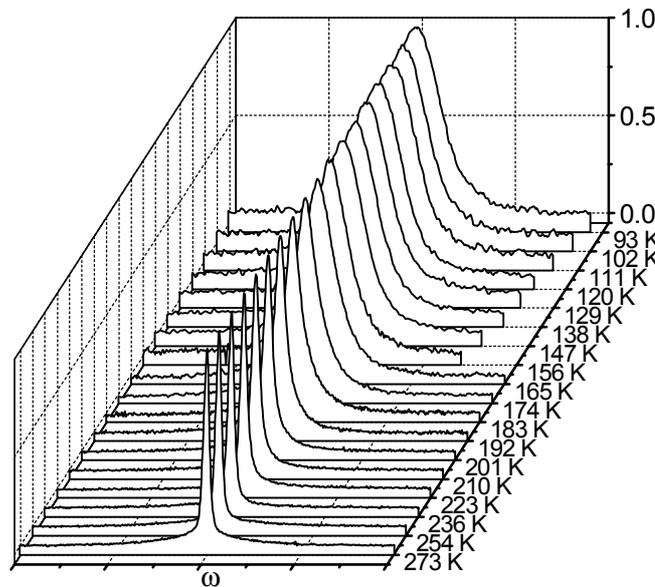


Figura 6. Dependencia de la forma de línea de RMN ${}^7\text{Li}$ con la temperatura en la muestra $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ a una frecuencia de resonancia $\nu_L=30$ MHz.

El valor obtenido en la figura 6 de la anchura de línea constante a bajas temperaturas significa una distancia de 3.7 \AA , considerando una ocupación parcial de los sitios estructurales para tener en cuenta la composición química de la muestra. Esta distancia media Li-Li deducida del cálculo de la anchura de línea en el límite de red rígida está en buen acuerdo con la distancia deducida de la difracción de neutrones para la celda unidad cúbica (3.9 \AA). La dependencia en temperatura del tiempo de relajación

espín-espín T_2 para muestras de alto y bajo contenido en litio se presenta en la figura 7. Se observa en la figura que la anchura de línea constante es mayor en la muestra de $x=0.5$ $\Delta\omega=8400$ Hz que en la de $x=0.18$ $\Delta\omega=5800$ Hz. Esto es debido a la mayor concentración de litio en la muestra $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, que produce una suma mayor en la ecuación 1.

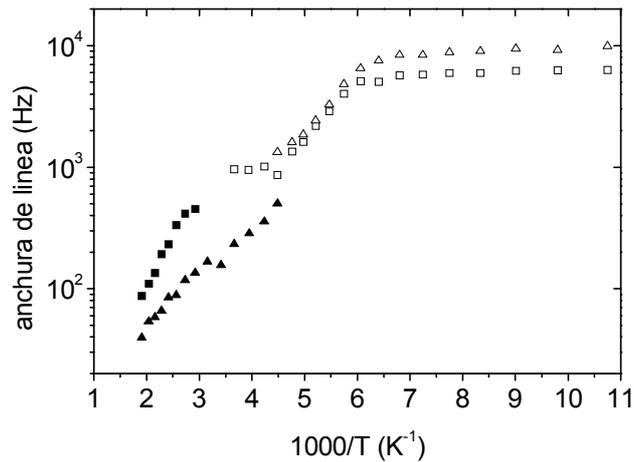


Figura 7. Dependencia de la anchura de línea ó $1/T_2$ con la temperatura para las muestras $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (triángulos) y $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ (cuadrados). Los puntos negros se han determina mediante la secuencia CPMG que cancela la inhomogeneidad del campo magnético.

En el T_2 ocurre una cancelación de las interacciones dipolares Li-Li cuando el tiempo de residencia del litio en los sitios estructurales es menor que $(\Delta\omega^2)^{-1}$ (efecto de estrechamiento por movilidad). Vemos en la figura 7 que en la muestra de alto contenido en litio $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, se observa una disminución progresiva de la anchura de la línea por encima de 160 K. Sin embargo, la muestra bajo contenido en litio ($x=0.18$) presenta un rango de temperaturas en el que la anchura de la línea permanece constante (figura 7) y aparece un plateau del T_2 en el rango de temperaturas 230-300 K, que es el mismo en el que se necesitan dos poblaciones de litio para ajustar la forma del espectro RMN. En la figura 8 se presenta la comparación de los datos de T_2 para las muestras de bajo contenido en litio enfriadas lenta y rápidamente, donde los datos de la muestra enfriada lenta se han tomado de la referencia 15. Se observa la existencia de este plateau también para las muestras enfriadas lentamente, que presentan un ordenamiento de los átomos de lantano en planos *ab* alternados. Por ello este plateau se

ha asignado a un movimiento bidimensional del litio a través de estos planos con minoría de lantanos. Al aumentar más la temperatura se sigue estrechando la línea y cuando su anchura disminuye por debajo de 1 kHz, la línea se hace más fina de lo que permite la inhomogeneidad del campo magnético y para la determinación del verdadero T_2 se necesita aplicar la secuencia de pulsos Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [18,19]. En este rango de temperaturas se observa de nuevo el estrechamiento de la línea debido al movimiento de los iones de litio. Este estrechamiento por encima de 300 K indica un régimen donde las interacciones entre los iones portadores se reducen al aumentar la temperatura, y podría ser debido al inicio de procesos de intercambio entre diferentes planos ab en la estructura, y por tanto a un movimiento tridimensional de los iones de litio.

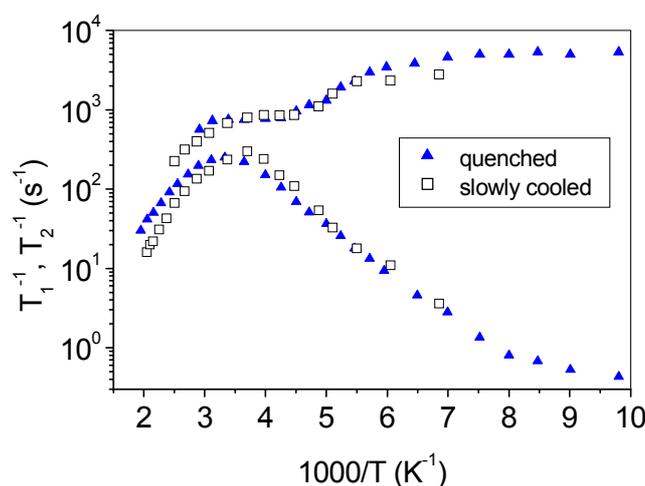


Figura 8. Dependencia de los tiempos de relajación en RMN de $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ a $\nu_L=10.6$ MHz. Se presentan datos de una muestra enfriada lenta y otra rápidamente. Ambas presentan un *plateau* en el T_2 en el mismo rango de temperaturas 230-300 K.

4.3 Relajación espín-red

La dependencia en temperatura de los tiempos de relajación espín-red T_1 se presenta en la figura 9 a las frecuencias de 10.6 y 30 MHz para la muestra $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$. En la figura también se han incluido el tiempo de relajación $T_{1\rho}$ a frecuencias de 60 y 78 kHz. A las temperaturas más bajas, los inversos de los tiempos de relajación permanecen prácticamente constantes con una energía de activación muy

pequeña, en el rango de 10 meV. En este régimen los valores de $1/T_1$ disminuyen acusadamente con la frecuencia. Cuando la difusión del litio contribuye a la relajación espín-red, a temperaturas en torno a los 160 K, los valores de T_1^{-1} aumentan con la temperatura, pasando por un máximo a 300 K y disminuyendo finalmente a temperaturas por encima de esta [20-26]. La posición del máximo indica que a esa temperatura el mecanismo de conducción del litio tiene un tiempo característico de 10^{-8} y $3.4 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ para $\nu_L=10.6$ y 30 MHz a 295 y 318 K respectivamente, indicando la alta movilidad del litio en la familia LLTO. Vemos por tanto, que el máximo se desplaza hacia altas temperaturas y su intensidad disminuye al aumentar la frecuencia ν_L de 10.6 a 30 MHz siguiendo cualitativamente el comportamiento activado típico de los conductores iónicos descrito en el capítulo 2. Sin embargo, en el rango de altas temperaturas, en el régimen $\omega\tau \ll 1$, se observa una dependencia monótona de los tiempos de relajación con la frecuencia que se desvía de las predicciones de la teoría BPP para los tiempos de relajación [20]. En la rama de baja temperatura del máximo del T_1^{-1} , que corresponde a movimientos locales, se observa una dependencia en frecuencia asociada al proceso de movilidad iónica local cuando $\omega\tau \gg 1$ [21,22].

En la figura 9 se representan también los tiempos de relajación espín-red frente al inverso de la temperatura para la muestra $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$. Se observa un comportamiento general muy parecido a la muestra de menor contenido en litio, sin embargo, sí se pueden establecer diferencias entre ambas muestras. Las energías de activación para las muestras de $x=0.18$ y $x=0.5$ deducidas de la figura 9 se muestran en la tabla 3. La diferencia más relevante es que en la muestra de menor contenido en litio, la energía de activación aparente determinada para el movimiento local disminuye al pasar de 30 MHz a 10.6 MHz en la frecuencia de resonancia RMN. Esta dependencia en frecuencia de los tiempos de relajación T_1 en el régimen $\omega\tau \ll 1$ está asociado a un mecanismo complejo con la presencia de dos componentes en el movimiento de los iones como se discutirá en el siguiente apartado [27-30]. En el caso de la muestra $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ se han realizado además experimentos de relajación en el sistema de referencia rotante, $T_{1\rho}^{-1}$, que ha permitido observar que hay un mecanismo con un tiempo característico de los iones de litio de $3 \times 10^{-6} \text{ s}$. El máximo en el $T_{1\rho}^{-1}$ que indica este mecanismo se consigue a una temperatura sorprendentemente cercana a la ambiente, 285 K, y la energía de activación a largo alcance deducida del lado de alta temperatura es de $0.26 \pm 0.02 \text{ eV}$, mientras que en el régimen de movimientos locales podría ser 0.14 eV,

aunque no hay suficientes datos como para garantizar este valor de la energía de activación y no se usará este valor en el análisis de los resultados.

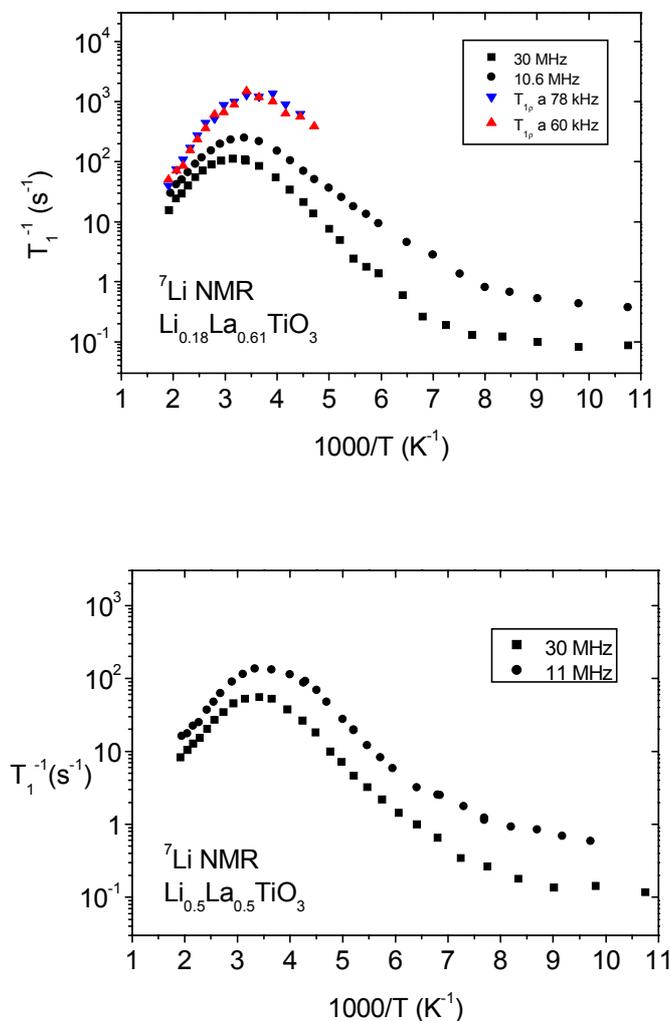


Figura 9. Dependencia de los tiempos de relajación $1/T_1$ y $1/T_{1p}$ con la temperatura para la muestra de $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ (arriba) y $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (abajo) en la misma escala.

En la figura 8 se observa la diferencia respecto a los tiempos de relajación T_1 de las muestras de $x=0.18$ enfriadas lenta y rápidamente. Ambas muestras presentan características similares, con la misma energía de activación para los movimientos locales de los iones de litio en el rango $\omega\tau \gg 1$, y una energía de activación de la conductividad a largo alcance algo mayor, 0.24 eV, para la muestra enfriada lentamente.

Tabla 3. Energías de activación en eV para el movimiento a largo alcance y el movimiento local deducidas de los tiempos de relajación T_1 en las muestras de alto y bajo contenido en litio de la serie $\text{Li}_x\text{La}_{(2-x)/3}\text{TiO}_3$

| Muestra | 10.6 MHz | 30 MHz | 10.6 MHz | 30 MHz |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | $\omega\tau \ll 1$ | $\omega\tau \ll 1$ | $\omega\tau \gg 1$ | $\omega\tau \gg 1$ |
| $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ | 0.18 | 0.18 | 0.16 | 0.16 |
| $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ | 0.22 | 0.22 | 0.12 | 0.18 |

Vimos en el capítulo 2 que los tiempos de relajación espín-red se pueden describir de acuerdo a las expresiones [20]

$$T_1^{-1}(\omega_L, T) = K [J(\omega_L) + 4J(2\omega_L)] \quad (2).$$

Con $J(\omega)$ la función densidad espectral. En estas ecuaciones K es la constante que define la interacción responsable de la relajación nuclear, y ω_L es la frecuencia de resonancia. Del máximo de la curva de T_1^{-1} se obtiene un valor de $K=2 \times 10^{10} \text{ s}^{-2}$, que sirve para identificar la interacción responsable de la relajación de la magnetización en esta familia. Hay un acuerdo general en considerar que en los conductores iónicos de litio la relajación de la magnetización se debe a la interacción del gradiente de campo eléctrico con el momento cuadrupolar del núcleo [21-26]. Sin embargo, se ha propuesto recientemente por Emery y colaboradores [31] que la relajación en RMN podría estar producida por interacciones dipolares, debido a que se observó que el cociente entre los tiempos de relajación para los diferentes isótopos de litio, $T_1(^7\text{Li})/T_1(^6\text{Li})$, era diferente del valor esperado de la diferencia entre sus momentos cuadrupolares [$Q(^6\text{Li})/Q(^7\text{Li})$]. Sin embargo, en el caso de que la interacción dominante de la relajación espín-red fuera de tipo dipolar en el ^7Li , la constante de interacción K vendría dada por la anchura constante de baja temperatura:

$$K = C_\omega \approx (\Delta\omega_{RL})^2 \quad (3)$$

Los valores deducidos de la figura 6 determinan una constante de interacción de 10^8 s^{-2} , que es claramente menor de lo que se observa experimentalmente ($2 \times 10^{10} \text{ s}^{-2}$). Si la relajación espín-red se debe a interacciones cuadrupolares, la constante que nos da la intensidad de la relajación del $1/T_1$, K , se puede expresar como $(2\pi^2/5)C_Q^2$, con $C_Q = e^2QV_{zz}/h$. El valor de C_Q deducido de la intensidad del máximo en la relajación espín-red $C_Q=70 \text{ kHz}$, está en buen acuerdo con el valor observado a bajas temperaturas en las muestras de bajo contenido en litio de la familia LLTO [6]. En la figura 9 se observa a

baja temperatura un fondo común a todas las muestras, que varía apreciablemente con la frecuencia y que podría dominar la relajación espín-red del ${}^6\text{Li}$ cuando la interacción cuadrupolar disminuye en intensidad. Por lo tanto, podemos concluir que la relajación de la magnetización del ${}^7\text{Li}$ sobre el fondo detectado es debida a interacciones cuadrupolares, mientras que en el caso del ${}^6\text{Li}$, los valores de T_1 pueden efectivamente deberse a otro tipo de interacción diferente, de origen dipolar.

4.4 Proceso de movilidad local en LLTO

Para obtener más información acerca del movimiento microscópico de los iones portadores, analizamos los datos del T_1^{-1} y T_2^{-1} con la frecuencia y temperatura. En general, el descenso del T_2^{-1} al aumentar la temperatura está asociado al aumento de la movilidad del litio. Sin embargo, en la figura 7 observamos un plateau en 230-300 K en las curvas del T_2 , que indican la existencia de un régimen intermedio, en el que hay una cancelación parcial de las interacciones Li-Li. Este mismo fenómeno se observa en las muestras de bajo contenido en litio enfriadas lentamente (figura 8), cuya estructura es ordenada en capas de lantanos y de litios y vacantes. Hemos asignado por tanto el plateau observado en el T_2 en las muestras de bajo contenido en litio a un movimiento bidimensional del litio. Por encima de 400 K, los valores de T_2^{-1} disminuyen otra vez, lo que podría corresponder a un proceso de intercambio entre los diferentes planos de la estructura.

Ahora analizamos la dependencia en frecuencia y temperatura de las curvas del T_1^{-1} (figura 9). Por debajo de 170 K, el T_1 cambia con la temperatura pero los valores de T_2 permanecen constantes. Este comportamiento indica que la distancia media Li-Li no cambia, pero existen movimientos residuales del litio o de los oxígenos que definen los octaedros TiO_6 , produciendo la relajación observada del litio. Por debajo de 125 K, los datos de T_1^{-1} son prácticamente constantes, mostrando una energía de activación en el rango de 10 meV. Kanert y colaboradores [23,32-34] han observado una variación similar, muy lenta, de los tiempos de relajación espín-red a bajas temperaturas en vidrios conductores iónicos, y lo han asignado a procesos de relajación por excitaciones de baja energía debidas a la naturaleza desordenada de los vidrios. La dependencia en frecuencia que predice su modelo es mucho más suave que la que observamos nosotros en las muestras de LLTO. En vidrios se observa una dependencia sub-lineal con la

frecuencia, con ω^{-s} con $0.5 < s < 1$, mientras nuestros datos muestran una dependencia considerablemente mayor que lineal, que se ajusta a $\omega^{-1.5}$. Otra posibilidad es que la relajación espín-red observada en este rango de temperaturas y frecuencias (10-30 MHz 100 K) esté relacionada con las pérdidas constantes (NCL) observadas en la respuesta eléctrica del LLTO en el mismo rango de frecuencias y temperaturas. Este comportamiento NCL llevaría a una dependencia del $1/T_1$ como ω^{-1} , que es menor que la observada experimentalmente. En todo caso, para establecer esta relación del T_1 y el régimen NCL se necesitaría la caracterización de los tiempos de relajación a bajas temperaturas (por debajo de 100 K) en LLTO, cosa que no fue posible en este trabajo por limitaciones experimentales.

Para analizar los tiempos de relajación en RMN hemos utilizado una densidad espectral modificada, como ya discutimos en el capítulo 2. Los máximos asimétricos que se observan en los conductores iónicos se pueden describir con una función densidad espectral modificada [22,26,32,35,36]:

$$J(\omega_L, T) = \tau_c / (1 + (\omega_L \tau_c)^{1+\beta}) \quad (4).$$

Donde τ_c es el tiempo característico del movimiento de los iones y β es el parámetro de idealidad de la relajación, que en el límite $\beta=1$ nos da el formalismo BPP. Cuando $\beta < 1$ la ecuación anterior predice pendientes diferentes a ambos lados del máximo, con energías de activación E_{dc} y $E_m = \beta E_{dc}$ que corresponden a las barreras para el movimiento a largo alcance y el salto local de portadores, respectivamente.

En ambas muestras se observan máximos similares que indican la relajación del T_1 como consecuencia del proceso de conducción. Los valores máximos de $1/T_1$ en ambas muestras indican unos tiempos característicos de este mecanismo de 10^{-8} s a 295 K. La intensidad del máximo es también muy similar, ya que viene determinada por las fluctuaciones de gradiente de campo eléctrico, que tratándose de muestras con la misma estructura se espera tenga un valor muy similar. Sin embargo la muestra con menos contenido en litio muestra energías de activación aparentes diferentes en el rango de movimientos locales al cambiar la frecuencia (figura 10.a). La dependencia en temperatura y frecuencia del T_1 de la serie LLTO se puede describir en función de la densidad espectral modificada de la ecuación 4. Las líneas discontinuas de la figura 10 son ajustes de la dependencia del $1/T_1$ utilizando esa función $J(\omega)$. Para la muestra de mayor contenido en litio observamos una buena descripción de la relajación del T_1 (figura 10.b), sin embargo, para la muestra $x=0.18$ se aprecia una diferencia en las

energías de activación a 10.6 y 30 MHz (figura 10.a) que indica la presencia de características adicionales con respecto a la muestra $x=0.5$.

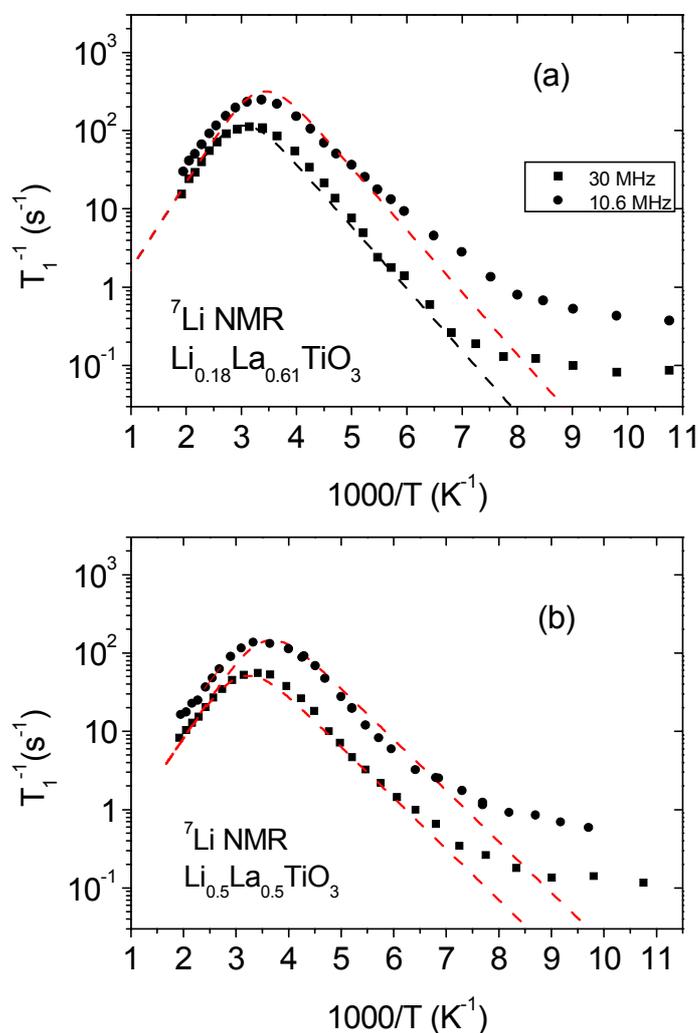


Figura 10. Dependencia de los tiempos de relajación $1/T_1$ con la temperatura para bajos (a) y altos (b) contenidos en litio en la serie LLTO. Las líneas discontinuas son la simulación del comportamiento esperado en frecuencia y temperatura del máximo en $1/T_1$ de acuerdo a la fenomenología de los conductores iónicos (ver texto).

Además de la diferencia observada en las energías de activación entre las dos muestras de LLTO se observa un plateau en la dependencia en temperatura del $1/T_2$ para la muestra de menor contenido en litio. La presencia de un plateau en el rango de temperaturas 230-300 K sugiere un régimen de movimiento de los iones en el que las distancias medias entre ellos varían lentamente en un rango considerable de temperaturas. Este mecanismo se ha asignado a una movilidad bidimensional de los

iones de litio en este rango de temperaturas, apoyados en el hecho de que las muestras enfriadas lentas que tienen una estructura tetragonal con planos de lantanos y vacantes y poseen esta misma fenomenología en el T_2 .

Respecto al T_1 de la muestra de bajo contenido en litio, en la figura 9 hemos visto que los tiempos de relajación T_1 a 30 MHz en el régimen de movimientos locales de baja temperatura presenta una energía de activación $E_m = 0.16$ eV mientras que a alta temperatura la energía para el movimiento a larga distancia es de $E_{dc} = 0.22$ eV. De acuerdo al modelo CM de Ngai ambas energías están relacionadas por el factor de correlación β , con $E_m = \beta E_{dc}$ [32,33]. Los valores anteriores de las energías de activación nos determinan $\beta \sim 0.65$, valor que difiere notablemente del encontrado en conductividad eléctrica en el capítulo 3. Este resultado y el hecho de que la energía de activación de movimientos locales a 10.6 MHz es extremadamente baja, 0.12 eV (figura 9), sugieren la existencia de varios mecanismos para la difusión del litio. Para ajustar conjuntamente los datos de T_2^{-1} y T_1^{-1} se necesita la consideración de dos mecanismos de relajación en el LLTO (figura 11). Además la variación de la energía de activación al cambiar la frecuencia de resonancia en la muestra de $x=0.18$ evidencia que estos dos mecanismos dependen de manera diferente con la frecuencia o la temperatura. Esta dinámica de carga complicada detectada en las curvas del T_2^{-1} y T_1^{-1} para las muestras de bajo contenido en litio no se aprecia en la relajación de la conductividad. Vimos en el capítulo 3 que en la caracterización eléctrica solamente se observa una dependencia en temperatura de la conductividad dc que muestra una desviación del comportamiento Arrhenius a temperaturas cercanas a 300 K. Esta desviación se ha observado también en conductores iónicos vítreos optimizados y supone uno de los grandes problemas por resolver en la dinámica de la conducción iónica. En este sentido, los tiempos de relajación de RMN analizados sugieren la posibilidad de una cierta relación entre la dimensionalidad de la conducción y la desviación del comportamiento Arrhenius.

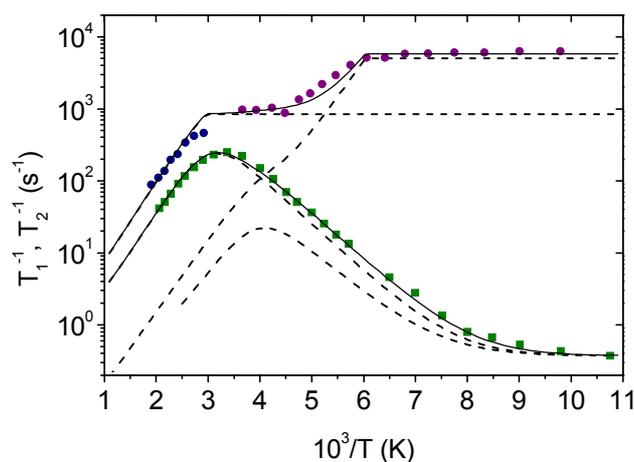


Figura 11. Diferentes contribuciones al mecanismo de la movilidad iónica deducida de los tiempos de relajación en RMN para la muestra $x=0.18$. Las líneas discontinuas son las dos componentes que se necesitan para describir la dependencia en temperatura de los tiempos de relajación en RMN T_1 y T_2 .

Vamos a discutir ahora el mecanismo microscópico de conducción del litio en esta serie de perovskitas. Hemos visto en el apartado 4.1 que la difracción de neutrones de las muestras enfriadas rápidamente indica una simetría romboédrica, con un único sitio para los átomos de litio. Sin embargo, existen pequeños picos de superestructura en los diagramas de difracción de neutrones de la muestra $x=0.18$, en las mismas posiciones observadas en las muestras enfriadas lentas. Esto sugiere que el desorden de vacantes esperado en las muestras enfriadas rápidamente según los trabajos de Harada y colaboradores [10] no se consigue completamente en nuestra muestra, y en nuestra muestra $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ podría permanecer cierto orden estructural que podría facilitar un movimiento bidimensional del litio. Podemos considerar la estructura de la muestra enfriada rápidamente de menor contenido en litio como formada por pequeños dominios en los que los átomos de lantano conservan cierto orden en la estructura.

Si se produce el ordenamiento de lantano y vacantes en planos alternados de la estructura de LLTO, el movimiento de los iones de litio debe ser bidimensional en los primeros instantes del proceso de conducción iónica. Podemos considerar un doblado de celda que produce una diferenciación de las celdas unidad que rodean los sitios vacantes en los planos $z/c=0$ y 0.5 . En los planos $z/c=0.5$ los iones de litio deben estar situados preferentemente en las ventanas cuadradas que separan sitios A vecinos (sitios a en la figura 12). En el caso de los planos preferentemente ocupados por lantano, $z/c=0$, los

iones de litio deberían estar desplazados a las ventanas del plano $z/c=0.25$, consiguiendo una configuración con dos vacantes A en planos vecinos $z/c=0$ y $z/c=0.5$ (sitios b en la figura 12).

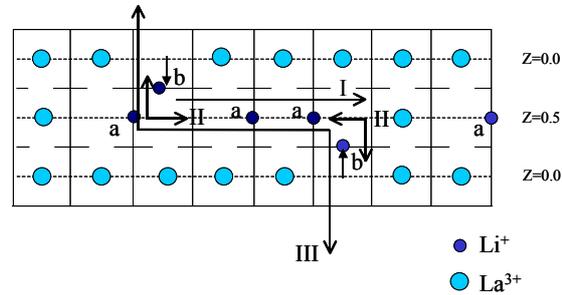


Figura 12. Esquema que ilustra los tres tipos de movimiento del litio en las muestras de la serie LLTO para bajos contenidos en litio, en el mismo plano (tipo I), intercambiando con el plano adyacente (tipo II) y movimiento a largas distancias en el eje c (tipo III).

La presencia de dos mecanismos en la curva del T_1^{-1} sugiere la existencia de movimientos localizados y extendidos simultáneamente para el litio en los planos $z/c=0.5$ de la perovskita. Este hecho se puede explicar asumiendo que el máximo de baja temperatura, 250 K, se debe a movimientos del litio mayoritariamente en el plano $z/c=0.5$ (tipo I). El mecanismo de alta temperatura detectado a 300 K se produciría entonces por el intercambio de los iones de litio en los planos $z/c=0.25$ y $z/c=0.5$ (figura 12, tipo II). Estos intercambios entre las dos poblaciones de litio están apoyados por la disminución del T_2^{-1} a temperaturas mayores de 300 K. La dependencia en frecuencia observada en el rango de movimientos extendidos en el T_1^{-1} sólo se encuentra en los casos de movilidad iónica en una dimensionalidad menor que 3, de acuerdo a la teoría general de difusión en RMN [15,16,20,27-30]. Si hubiera un movimiento tridimensional del litio dominante (tipo III en la figura 12), los valores de T_1^{-1} no deberían depender de la frecuencia. Sin embargo, en la figura 9 se observa esta dependencia en la frecuencia de los tiempos de relajación T_1 a 10.6 y 30 MHz. Esta dependencia se observa en menor grado para la muestra $x=0.5$, que indicaría cierto orden residual también en la estructura de esta muestra. Aunque este resultado difiere de lo que esperaríamos del modelo estructural obtenido por difracción de neutrones, muy recientemente se ha observado mediante difracción de rayos X de alta temperatura que no hay un desorden de átomos de lantano en la estructura de la serie LLTO hasta que no se superan los 1000 K [37]. Además, en este trabajo, experimentos de Raman en la serie LLTO han evidenciado la

existencia de microdominios tetragonales incluso en las muestras enfriadas rápidamente, apoyando la existencia de este movimiento microscópico bidimensional del litio.

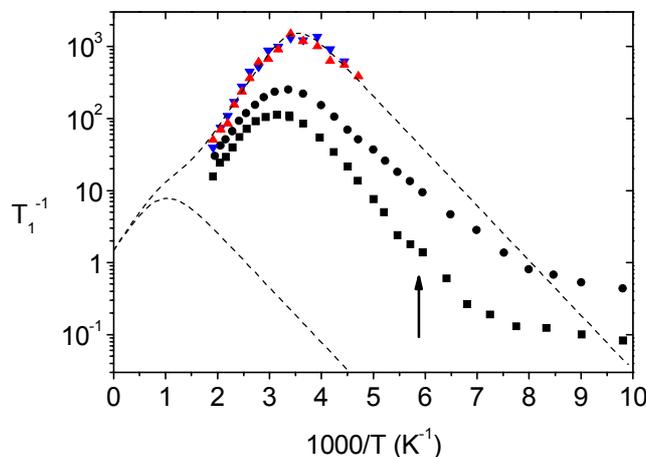


Figura 13. Diferentes contribuciones al mecanismo de la movilidad iónica deducida de los tiempos de relajación en RMN para la muestra enfriada rápidamente $x=0.18$. La línea discontinua es el desplazamiento esperado del máximo en $T_{1\rho}$ de acuerdo a la dependencia en frecuencia esperada de los tiempos de relajación en RMN de conductores iónicos.

El movimiento del litio a lo largo del eje c en muestras con cierto orden de los átomos de lantano en planos ab se hace difícil. Por consiguiente, el mecanismo de relajación asociado a un movimiento tridimensional del litio debería estar desplazado hacia temperaturas mayores. En este sentido podemos analizar la posición del máximo del $T_{1\rho}$ a frecuencias de 60 y 78 kHz. Esta frecuencia menor implica que tenemos un mecanismo con un tiempo característico de 3×10^{-6} s casi a temperatura ambiente para la muestra $x=0.18$. La dependencia en frecuencia del máximo típica en el T_1^{-1} debido a la difusión de portadores, indica que las frecuencias del $T_{1\rho}$ este máximo debería estar muy desplazado hacia bajas temperatura respecto a la posición en la que se observa experimentalmente (figura 8). Esta diferencia sugiere que el máximo observado a 300 K en el $1/T_{1\rho}$, con un tiempo característico de 3×10^{-6} s se debe a otro mecanismo con tiempos de relajación mucho más largos, pero probablemente debido al salto de los iones portadores, ya que la forma del máximo es muy similar a la observada a frecuencias mayores en las que ese mecanismo es el dominante. La dependencia en frecuencia característica de la conducción iónica desplazaría a este máximo a frecuencias de resonancia de 10.6 y 30 MHz (línea discontinua en la figura 13) hasta

temperaturas de 1000 K. Esta interpretación está apoyados por un análisis similar en medidas de $1/T_{1\rho}$ publicados por Emery y colaboradores [30] en muestras de la misma serie LLTO, y sugieren que el máximo asociado a un movimiento tridimensional del litio podría estar desplazado fuera de nuestra ventana experimental de temperaturas. Este desplazamiento estaría de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X de alta temperatura, que indican que el cociente c/a de las muestras de bajo contenido en litio se aproxima a 1 solamente por encima de 1000 K. Por tanto, el completo desorden de los átomos de lantano no se consigue a temperaturas menores a 1000 K y la movilidad microscópica del litio por debajo de esa temperatura muestra un cierto carácter bidimensional, que es más acusado al disminuir el contenido en litio. La detección de este mecanismo, que muestra una forma muy similar a la observada a 10.6 y 30 MHz, ha sido posible solamente con estas medidas de los tiempos de relajación a frecuencias de 60 y 78 kHz.

Aunque las muestras LLTO enfriadas rápidamente de alto y bajo contenido en litio son muy similares desde el punto de vista estructural, la movilidad de los iones estudiada por RMN presenta diferencias, especialmente en el régimen $\omega\tau \gg 1$. Para la muestra de bajo contenido en litio la presencia de dos poblaciones de litio en el espectro, y la dependencia en frecuencia y temperatura de los tiempos de relajación de RMN indican dos mecanismos de difusión de los átomos de litio. Estos mecanismos se han adscrito a un orden residual de los átomos de lantano en la estructura, que provocaría un movimiento bidimensional del litio. La muestra de contenido en litio $x=0.5$ presenta una dinámica de iones que se puede describir con una componente, y una movilidad muy cercana a tridimensional, aunque se observa un cierto carácter bidimensional. Sin embargo, la variación en la concentración nominal de vacantes definida por el diferente contenido en las muestras no afecta de forma clara el proceso de conducción. En el capítulo 5 se analizarán en más detalle las vacantes y su papel en la conducción iónica en estas perovskitas, mediante la inclusión de sodio en la estructura.

REFERENCIAS

- [1] A. G. Belous, G. N. Novitskaya, S. V. Polyanetskaya, Yu. I. Gornikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **23**, 470 (1987)
- [2] Y. Inaguma, C. Liquan, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Commun.* **86**, 689 (1993)
- [3] M. Itoh, Y. Inaguma, W. H. Jung, L. Chen, T. Nakamura, *Solid State Ionics* **70-71**, 203 (1994).
- [4] H. Kawai, J. Kuwano, *J. Electrochem Soc.* **147**, L78-79 (1994)
- [5] A. D. Robertson, S. García-Martín, A. Coats, A. R. West, *J. Mater. Chem.* **5**, 1405 (1995)
- [6] M. A. París, J. Sanz, C. León, J. Santamaría, J. Ibarra, A. Várez, *Chem. Mat.* **12**, 1694 (2000)
- [7] J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, L. M. Torres-Martínez, J. Sanz, *Sol. Stat. Ionics* **134**, 219 (2000)
- [8] Y. Inaguma, M. Itoh, *Solid State Ionics* **86-88**, 257 (1996)
- [9] O. Bohnke, C. Bohnke, J. Ould Sid'Ahmed, M.P. Crosnier-Lopez, H. Duroy, F. Le Berre, J. L. Fourquet, *Chem. Mater.* **13**, 1593 (2001)
- [10] Y. Harada, Y. Hirakoso, H. Kawai, J. Kuwano, *Solid State Ionics* **121**, 245 (1999)
- [11] J. A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez, M. T. Fernández-Díaz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 619 (2000)
- [12] J. Sanz, J. A. Alonso, A. Várez, M. T. Fernández-Díaz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **7**, 1406 (2002)
- [13] A. Rivera, C. León, J. Santamaría, A. Várez, O. V'yunov, A. G. Belous, J. A. Alonso, J. Sanz, *Chem. Mater.* **14**, 5148 (2002)
- [14] MRS Fall Meeting Proceedings, Boston (2003), en prensa.
- [15] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, (Clarendon, Oxford University Press, 1962).
- [16] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3ª edición, Ed. P. Fulde, Springer-Verlag, Berlin (1991)
- [17] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **74**, 1168 (1948)
- [18] H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **94**, 630 (1954)
- [19] S. Meiboom, D. Gill, *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 688 (1958)
- [20] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948)

-
- [21] M. Meyer, P. Maass, A. Bunde Phys. Rev. Lett. **71**, 573 (1993)
- [22] F. Borsa, D. R. Torgeson, S. W. Martin, H. K. Patel, Phys. Rev. B **46**, 795 (1992)
- [23] O. Kanert, J. Dieckhöfer, R. Küchler, J. of Non-Cryst. Solids **203**, 252 (1996)
- [24] C. León, M. L. Lucía, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, A. Várez, Phys. Rev. B **54**, 183 (1996).
- [25] C. León, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, J. Ibarra, L. M. Torres, Phys. Rev. B **56**, (1997) 5302
- [26] A. Rivera, C. León, J. Santamaría, A. Várez, M. A. París, J. Sanz, J. of Non-Cryst. Solids **307-310**, 992 (2002)
- [27] H. C. Torrey, Phys. Rev. **92**, 962 (1953)
- [28] A. Abogadro and M. Villa, J. Chem. Phys. **66** (1977), 2359.
- [29] J. L. Bjorkstam, M. Villa, Magn. Res. Rev. **6**, 1 (1980)
- [30] C. A. Sholl, J. Phys. C **14**, 447 (1981)
- [31] O. Bohnke, J. Emery, J. L. Fourquet, Solid Stat. Ionics **158**, 119 (2003)
- [32] G. Balzer-Jöllennebeck, O. Kanert, H. Jain, K. L. Ngai, Phys. Rev. B **39**, 6071 (1989)
- [33] H. Sieranski, O. Kanert, M. Backens, U. Strom, K. L. Ngai, Phys. Rev. B **47**, 681 (1993)
- [34] J. Dieckhöfer, O. Kanert, R. Küchler, A. Volmari, H. Jain, Phys. Rev. B **55**, 14836 (1997)
- [35] C. Ritter, W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn, J. Chem. Phys., **83** (1985) 6130.
- [36] J.L. Bjorkstam, M. Villa, Phys. Rev. B **22** (1980) 5025.
- [37] A. Várez J. Ibarra, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, M. A. Laguna, M. L. Sanjuán, J. Sanz, Chem. Mater. **15**, 225 (2003)

CAPÍTULO 5. TRANSPORTE IÓNICO, PERCOLACIÓN

En este capítulo se presenta un estudio de la conductividad iónica a tiempos largos, cuando los iones recorren distancias macroscópicas en los sólidos, y hay por tanto un verdadero transporte iónico de carga. La mayoría de las publicaciones sobre conductividad iónica tratan sobre vidrios, porque presentan una estructura desordenada que favorece la conducción iónica y son mejores candidatos para aplicaciones al no presentar bloqueo de los iones portadores en fronteras de grano [1-3]. Sin embargo, como se observa la misma fenomenología de la conducción iónica en compuestos cristalinos, nosotros hemos escogido materiales cristalinos con posiciones atómicas y distancias de salto bien conocidas, que nos ayuden a entender la dinámica de portadores. Para ello hemos escogido las soluciones sólidas $\text{Li}_y\text{La}_{(2-y)/3}\text{TiO}_3$ (LLTO) y $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LNLTO), que permiten variar el número de portadores y de vacantes con la composición. Veremos por tanto, la influencia de las vacantes en la conducción iónica a largo alcance de estas series mediante difracción de neutrones, espectroscopia de impedancias y RMN.

5.1 Antecedentes, conductividad iónica y composición en LLTO

En los sólidos conductores iónicos la conducción iónica se ve favorecida por una distribución desordenada de iones móviles en estructuras con sitios vacantes. Estas vacantes son energéticamente equivalentes a los sitios ocupados por los iones móviles, permitiendo a dichos iones saltar de un sitio a otro a través de la estructura y desarrollar un transporte iónico de carga. La conductividad iónica resulta proporcional entonces a la concentración de iones portadores n_c , pero también a su movilidad, que es proporcional al número de posiciones vacantes n_v . Por tanto, una de las estrategias más usadas en la búsqueda de nuevos materiales conductores iónicos consiste en la optimización del producto $n_c n_v$ por la sustitución parcial de ciertos átomos por otros de estado de oxidación menor, en compuestos con estructuras con vacantes que formen caminos de conducción. Este es el caso de la familia de perovskitas LLTO, que posee una estructura con un número nominal de posiciones A vacantes $n_v=(1-2y)/3$, que permiten el movimiento de los iones de litio. Desde el descubrimiento de su excelente

conductividad iónica (10^{-3} S/cm a temperatura ambiente), varios grupos han investigado el papel de las posiciones A vacantes en la conductividad iónica de esta serie [4-14]. La dependencia de la conductividad iónica a largo alcance en LLTO con la composición se presenta en la figura 1 [12]. Para una distribución aleatoria de vacantes tenemos que $n_c=y$, y se esperaría un máximo de la conductividad iónica en $y=0.25$ de acuerdo a $n_c n_v = y(1-2y)/3$, anulándose para los compuestos límite $y=0$ y $y=0.5$, puesto que no hay vacantes nominales de sitios A (línea discontinua en la figura 1). Sin embargo, el valor más alto de esta serie se tiene para $y=0.31$, y en las muestras de concentración cercana al valor extremo $y=0.5$, como vemos en la figura 1, se observan valores inesperadamente altos de la conductividad iónica, cercanos al valor máximo 10^{-3} S/cm [12]. Inaguma e Itoh han propuesto la existencia de un movimiento limitado por percolación para explicar el desplazamiento observado en el máximo de la conductividad de hacia valores de mayor concentración en litio (de 0.25 a 0.31) [13], pero la existencia de una elevada conductividad iónica en la muestra $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ no se entiende con este modelo.

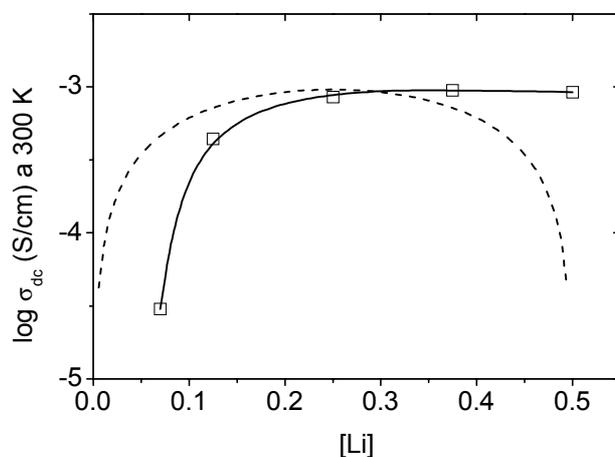


Figura 1. Dependencia del logaritmo de la conductividad de en función del contenido en litio en la solución sólida $\text{Li}_x\text{La}_{(2-y)/3}\text{TiO}_3$. La línea discontinua es la dependencia esperada de acuerdo a una optimización del número de vacantes A, n_v , y portadores n_c (ver texto).

Por otra parte, Inaguma y Belous reportaron que la muestra análoga a $y=0.5$, pero siendo el ion alcalino sodio en vez de litio ($\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$), no se comporta como un conductor iónico, sino como un aislante [15,16]. Las propiedades eléctricas tan diferentes de los compuestos extremos en la solución sólida $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LNLTO) nos motivaron el estudio del transporte iónico a largo alcance en función de

sus propiedades estructurales y en particular de las vacantes reales para la conducción. Para ello se ha analizado la conductividad iónica dc de las muestras de diferentes composiciones en la serie LNLTO ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.18, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5). Los parámetros estructurales se han caracterizado primero con difracción de rayos X, y posteriormente se midieron con difracción de neutrones tres muestras representativas ($x=0, 0.3, 0.5$) en el difractómetro D1A del ILL-Grenoble. De estos experimentos de difracción de neutrones se han deducido las características estructurales por refinamiento Rietveld, mientras que la movilidad local de los iones alcalinos ha sido estudiada por RMN de los isótopos ^7Li y ^{23}Na y el transporte iónico o conductividad dc se ha estudiado por medio de espectroscopia de impedancias.

5.2 Estudio estructural de LNLTO

Los diagramas de difracción de rayos X (DRX) y de neutrones (DN) de la serie LNLTO presentan en todos los casos una sola fase, con una simetría romboédrica de parámetros de malla cercanos a $a=5.48 \text{ \AA}$ y $c=13.42 \text{ \AA}$ y que no cambian apreciablemente con la composición. Durante el refinamiento de los difractogramas (figura 2), las celdas unidad cúbicas, tetragonales y ortorrómbicas fueron descartadas. El modelo cúbico no ajustaba los picos pequeños de superestructura (flechas en la fig. 2), mientras que las celdas ortorrómbica y tetragonal presentaban un número de reflexiones mayor del observado experimentalmente. Los parámetros estructurales de la serie LNLTO han sido obtenidos del refinamiento Rietveld de los diagramas de DN mediante el programa FULLPROF [17] y en la figura 2 se presenta este ajuste Rietveld y las diferencias con los datos de la difracción de neutrones para las muestras $x=0$, $x=0.2$ y $x=0.5$. En el refinamiento se determinaron en un primer momento los parámetros experimentales: factor de escala, coeficientes de fondo, posición cero- 2θ , semianchura y parámetros de forma de pico. Los parámetros de posición, la ocupación atómica y los factores isotrópicos / anisotrópicos de Li, Na, La, Ti y O se muestran en la tabla 1. Los factores de ajuste R_B fueron en todos los casos menores del 4% y los R_{WP} menores del 8%, y las ocupaciones deducidas para los sitios A concuerdan con las composiciones nominales de las tres muestras.

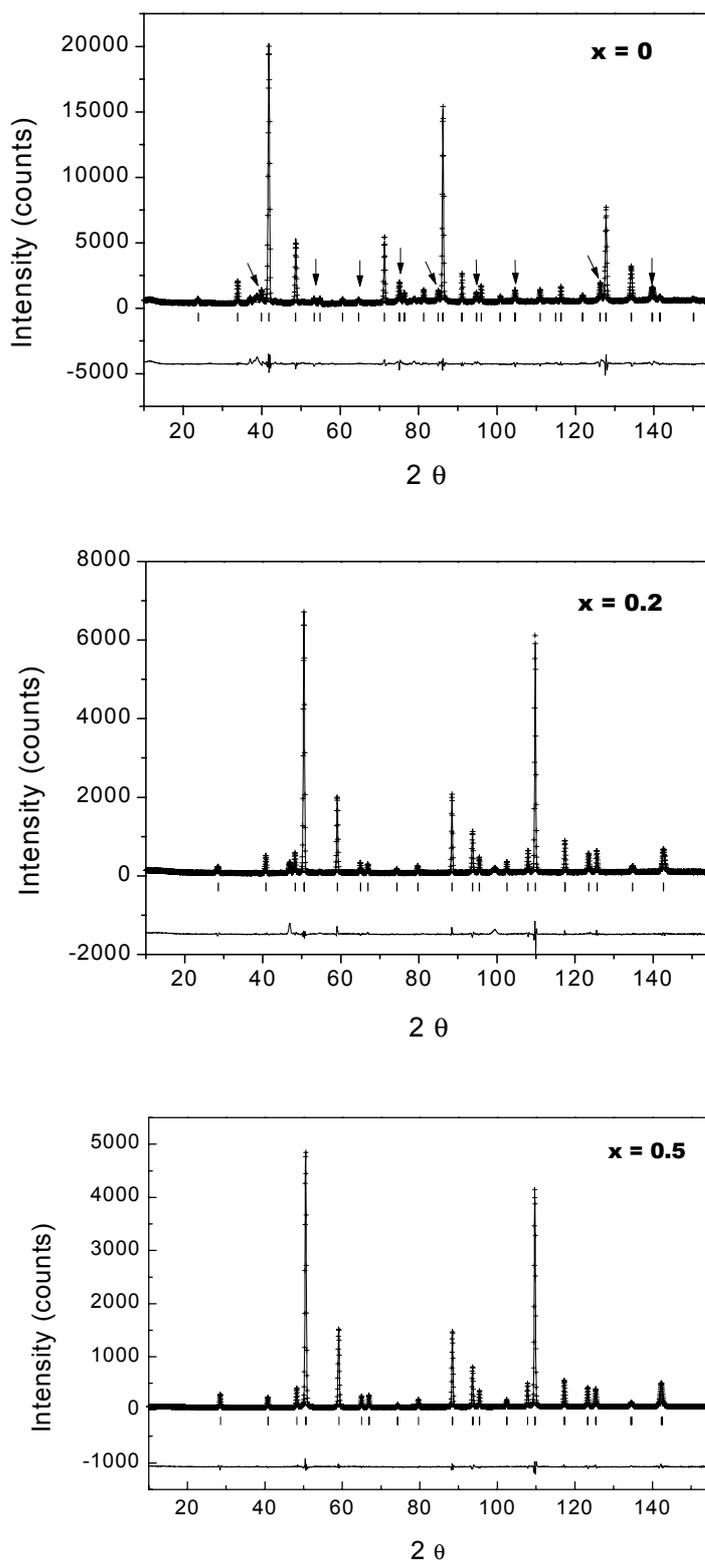


Figura 2. Diagramas de difracción de neutrones de tres muestras de la serie $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$. En la muestra $x=0$ las flechas indican los picos de superestructura de la fase romboédrica. En esta figura también se incluye el resultado final del refinamiento estructural obtenido con el método Rietveld.

El análisis de los parámetros que definen la estructura, mediante DN (tabla 1), muestra que los átomos de lantano y de sodio se encuentran en las posiciones A de la perovskita. La estructura de la serie LNLTO está compuesta, por tanto, por una red octaédrica formada por los átomos de titanio (en el centro) y oxígeno (en los vértices), en la que los átomos de lantano y sodio ocupan las posiciones A con una coordinación 12 con los oxígenos. Se da además una inclinación o *tilting* de los octaedros, que produce una disminución del ángulo Ti-O-Ti de 180° hasta 167° y produce una distorsión de las ventanas cuadradas que conectan posiciones A vecinas. En estas ventanas las diagonales se hacen diferentes, con distancias O-O de 3.60 y 4.20 Å [18]. Estos valores no permiten el paso de los iones sodio a través de las ventanas que dejan los octaedros a temperatura ambiente, por lo tanto no esperamos una contribución de este ion a la conductividad iónica en estos materiales.

| | $x = 0$ | $x = 0.2$ | $x = 0.5$ |
|-----------------------|------------|------------|------------|
| a (Å) | 5.4712(3) | 5.4799(1) | 5.4868(1) |
| c (Å) | 13.4046(7) | 13.4230(7) | 13.4239(5) |
| V (Å ³) | 347.49(3) | 349.08 (2) | 349.99(2) |
| R_p | 5.18 | 5.86 | 5.29 |
| R_{wp} | 7.23 | 7.89 | 7.19 |
| R_B | 3.93 | 3.62 | 2.88 |
| R_F | 3.75 | 2.98 | 2.55 |
| χ^2 | 7.67 | 3.36 | 2.66 |
| La occ | 0.504(10) | 0.498(10) | 0.501(11) |
| B_{iso} | 0.10(3) | 0.25(6) | 0.68(7) |
| 3·Li occ | 0.495(40) | 0.210(30) | |
| B_{iso} | 10.1(9) | 9.2 (9) | |
| Na occ | | 0.177(20) | 0.480(20) |
| B^{iso} | | 0.25(6) | 0.68(8) |
| Ti B_{iso} | 1.08(12) | 0.51(7) | 0.48(7) |
| O x | 0.5317(5) | 0.5397(3) | 0.5396(3) |
| B_{iso} | 1.75(8) | 1.29(9) | 1.02(8) |
| Ti-O | 1.942(2) | 1.949(2) | 1.951(2) |
| (M-O) _{av.} | 2.739(2) | 2.744(1) | 2.744(2) |
| (Li-O) _{av.} | 1.938(9) | 1.943(8) | |
| (O-O) _{l.} | 4.121(5) | 4.190(5) | 4.192(5) |
| (O-O) _{s.} | 3.632(5) | 3.584(5) | 3.588(5) |
| Ti-O-Ti | 169.8(4) | 167.3(3) | 167.4(4) |

Tabla 1. Parámetros del refinamiento Rietveld a temperatura ambiente de tres muestras de la serie LNLTO. Los factores de agitación térmica de los iones en la red se denominan B_{iso} , y los correspondientes al lantano y al sodio se variaron conjuntamente durante el proceso de refinado de la estructura.

Vemos que los parámetros estructurales de la serie LNLTO son prácticamente indistinguibles respecto a la familia LLTO. En particular, el estudio del refinamiento Rietveld de los difractogramas de neutrones de la serie LLTO mostró que el litio se sitúa en una posición intersticial, en el centro de las caras de la celda unidad [14]. Los

parámetros obtenidos en las muestras de la serie LNLTO están de acuerdo con el trabajo previo, indicando que el litio se mantiene en las mismas posiciones a lo largo de toda la familia [18]. La distancia media Li-O en esta posición se corresponde bien con las distancias de una coordinación 4 del litio con oxígenos (2.0 Å). Por otro lado los factores de agitación térmica del litio son considerablemente más altos que los del Na, La, Ti y O (ver tabla 1), indicando la alta movilidad del litio a temperatura ambiente. En particular estos datos sugieren que la movilidad del litio es muy superior a la del sodio, apuntando que el transporte de carga sería debido mayoritariamente al litio. Al aumentar el contenido en litio en la serie se da un aumento de los factores térmicos del O y Ti, que produce una agitación mayor en los octaedros. Esta agitación de los átomos de las ventanas o cuellos de botella que separan posiciones A podría favorecer una mayor movilidad iónica de los iones de litio.

5.3 Movilidad y diferencias estructurales por RMN

Los dos isótopos ${}^7\text{Li}$ y ${}^{23}\text{Na}$ que hemos estudiado en la serie LNLTO tienen un espín nuclear $I=3/2$, y el espectro de ambos núcleos está formado en primera aproximación por una línea central que corresponde a la transición $(-1/2, 1/2)$ y dos líneas satélites a ambos lados de la central, que corresponden a las transiciones entre los niveles de energía $(-3/2, -1/2)$ y $(1/2, 3/2)$. Al aplicar la técnica de rotación alrededor del ángulo mágico (MAS), el espectro RMN aparece modulado por líneas equiespaciadas cuya separación corresponde a la frecuencia de giro de la muestra, líneas que se las suele llamar bandas de rotación. El espectro de ${}^7\text{Li}$ MAS RMN de la serie LNLTO se muestra en la figura 3, y vemos la aparición de estas bandas laterales que nos indican la intensidad de la interacción cuadrupolar para las muestras con mayor contenido en sodio. Al reducir este contenido, las transiciones laterales desaparecen y tenemos el espectro observado en el capítulo 4, con una única línea fina.

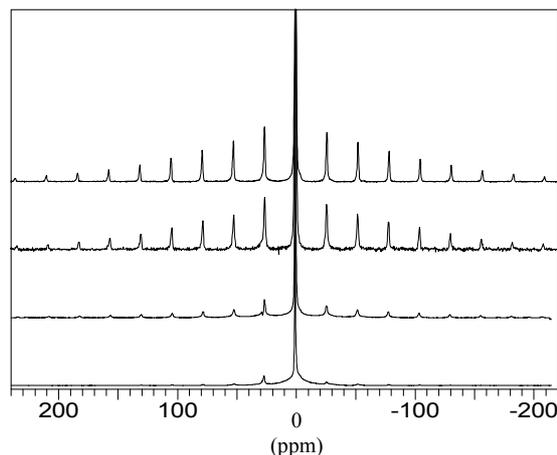


Figura 3. Espectros MAS-RMN de ^7Li normalizados de las muestras de la serie LNLTO para contenidos en sodio de $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, de abajo a arriba.

La línea central de la figura es más intensa de lo que le correspondería a las transiciones satélites que determina la interacción cuadrupolar, indicando la presencia de dos clases de litio con diferente movilidad. El espectro RMN de la especie más móvil de litio está formado por una única línea con una constante cuadrupolar C_Q cercana a cero, mientras que el de la especie de litio menos móvil presenta unas transiciones laterales que se ajustan en toda la serie con parámetros similares ($C_Q = 60$ kHz y $\eta = 0.5$). En las muestras con alto contenido en litio, la mayoría del litio pertenece a la especie móvil y la intensidad de las transiciones satélites es mínima. Al aumentar el contenido en sodio en la serie LNLTO la intensidad de las transiciones laterales asociadas con la especie de litio menos móvil aumenta, como se puede ver en la figura 4. Para la muestra de $x=0.4$ todo el litio se corresponde con la especie más lenta y por tanto, la línea central tiene la intensidad que le corresponde ajustando las bandas laterales a una interacción cuadrupolar de primer orden. Esta evolución de la población de litio muy móvil está en desacuerdo con la que se esperaría de la optimización de vacantes n_{cn_v} . En la serie LNLTO tanto las vacantes reales de posiciones A como la concentración de portadores aumentan linealmente con el contenido en litio, y se esperaría una dependencia parabólica de la movilidad con el contenido en litio que no se observa en la figura 4. Lo que sí se aprecia en la figura 4 es un descenso acusado de la población de litio rápido al disminuir el contenido en litio de 0.3 a 0.2 (equivale a pasar de contenido en sodio $x=0.2$ a $x=0.3$).

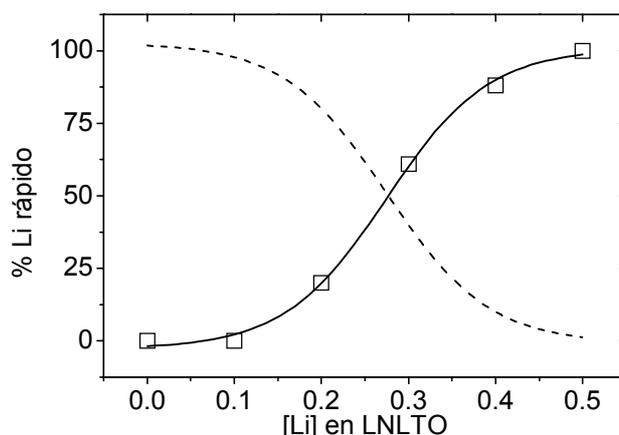


Figura 4. Evolución de la población de litio rápido (cuadrados y línea continua) y de litio menos móvil (línea discontinua) detectadas en el ajuste de la forma de línea.

En la figura 5 se presenta el inverso del tiempo de relajación T_1 de la línea central a temperatura ambiente, en función del contenido de litio de la serie LNLTO. Aunque los núcleos cuadrupolares pueden presentar en general tiempos de relajación diferentes para cada transición de energía, en nuestro caso se observó en todas las muestras una relajación exponencial con la existencia de un único T_1 . Como se puede ver en la figura 5 los valores de $1/T_1$ aumentan con el contenido en litio, llegando a un valor límite para $[Li] \geq 0.4$. En estos materiales la relajación espín-red está provocada por fluctuaciones de las interacciones cuadrupolares de los núcleos con el gradiente de campo eléctrico de la estructura en los sitios ocupados por los núcleos [11,19-21]. Vimos en el capítulo 2 que esta interacción viene dada por la constante cuadrupolar C_Q ,

$$C_Q = e^2 Q V_{zz} / h \quad (1).$$

Donde e es la carga del electrón, Q es el momento cuadrupolar del núcleo, V_{zz} es el valor principal del gradiente de campo eléctrico y h es la constante de Planck. Como el sodio tiene un momento cuadrupolar nuclear mayor que el litio, los valores del inverso del T_1 para el ^{23}Na son siempre mayores que los del ^7Li . Además su variación en la figura 5 refleja la diferencia de movilidad en la solución sólida LNLTO, ya que los parámetros de red apenas varían y la estructura es la misma para los diferentes contenidos en sodio, esperando valores de las interacciones cuadrupolares similares para esta serie. En este sentido, hemos visto en el capítulo anterior que la muestra común a ambas series, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, presenta a temperatura ambiente un tiempo de correlación

de 10^{-8} s [19-21], de forma que al disminuir el contenido en litio en la serie LNLTO observamos un aumento de ese tiempo característico y la relajación espín-red se hace menos efectiva (figura 5). En las muestras con menor contenido en litio estamos a temperatura ambiente por tanto en un régimen $\omega\tau \gg 1$. La figura 5 muestra que en ambos núcleos la variación del T_1 con la composición es la misma, lo que sugiere que las fluctuaciones de campo eléctrico se deben a la misma causa para ambos núcleos, en este caso al movimiento de los átomos de litio en la estructura.

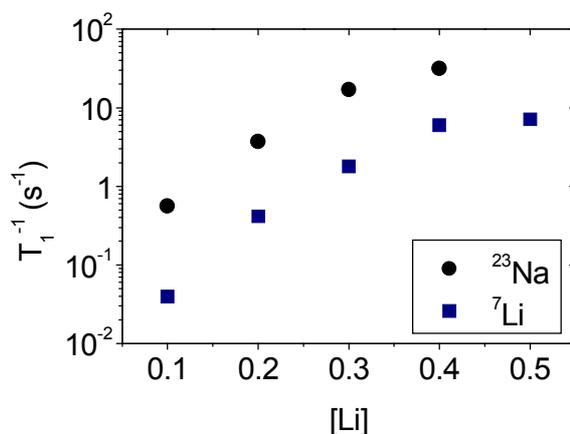


Figura 5. Inverso del tiempo de relajación espín-red T_1 frente al contenido en litio de las muestras de la serie LNLTO a temperatura ambiente.

Vimos en el capítulo 4 que como consecuencia de la elevada movilidad del litio, las interacciones cuadrupolares son promediadas en el espectro RMN de la serie LLTO [12]. Al aumentar el contenido en sodio en la serie LNLTO, la cantidad de litio móvil disminuye, pasando a ser litio “lento”, y aparecen las transiciones satélites cuadrupolares en el espectro de estas muestras (figura 4). Se aprecia en la figura 3 que la intensidad de las transiciones laterales aumenta con el contenido en sodio, manteniendo parámetros similares de simetría del sitio (forma de la envolvente de las transiciones laterales) a lo largo de la serie LNLTO. Esto indica que los sitios estructurales ocupados por el litio son los mismos en todas las muestras, y que sólo se da un cambio en la cantidad y proporción de litios rápidos y lentos al insertar sodio. El descenso del $1/T_1$ del núcleo ^7Li al aumentar el contenido en sodio observado en la figura 5 se debe, pues, a la progresiva disminución de la movilidad local media del litio. La misma variación del $1/T_1$ se observa para los núcleos de sodio, pero en este caso su mayor tamaño les dificulta el paso por las ventanas cuadradas, y de hecho exhiben una

agitación térmica menor que los litios, apuntando a que a las temperaturas estudiadas los átomos de sodio no se mueven apreciablemente por la estructura. La evidencia de que estos iones no desarrollan una conductividad iónica mediante salto la tenemos en el comportamiento aislante de la muestra $\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ [15,16]. Por tanto, el aumento del $1/T_1$ del ^{23}Na al aumentar el litio se debe a que los núcleos de sodio relajan inducidos por el movimiento de los átomos de litio. Cuando todo el litio pertenece a la especie rápida los tiempos de relajación de los dos iones alcalinos llegan a un valor de saturación.

5.4 Conducción iónica a largo alcance en LNLTO, percolación

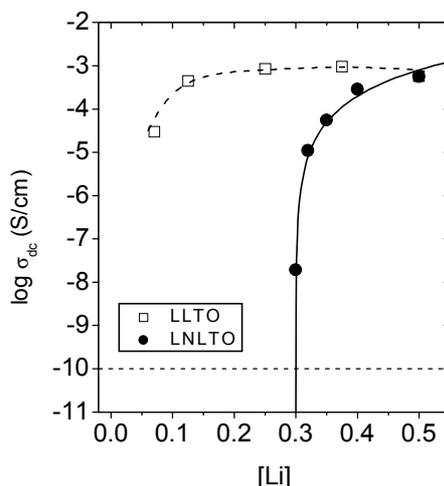


Figura 6. Conductividad dc a temperatura ambiente de la serie LNLTO frente al contenido en litio (círculos negros). Se han incluido también los datos de conductividad dc de la serie LLTO para compararlos (cuadrados). La línea continua es un ajuste a la expresión de la conductividad iónica limitada por un fenómeno de percolación, $\sigma_{dc} \sim (n - n_p)^2$ y la línea discontinua es una línea de guía.

La figura 6 presenta la dependencia de la conductividad dc o a largo alcance, con el contenido en litio para la serie LNLTO (círculos negros) a temperatura ambiente. En la misma figura se presentan también los valores de la conductividad dc ya reportados para la serie LLTO (cuadrados). Como el eje y tiene una escala con 9 órdenes de magnitud, las variaciones de la conductividad iónica para la serie LLTO se ven muy reducidas. Las muestras de la serie LNLTO con bajo contenido en sodio (alto contenido

en litio) presentan valores de la conductividad dc en el rango 10^{-3} S/cm, similares a los encontrados en la serie LLTO. El resultado más espectacular es el brusco descenso observado en la conductividad dc hasta valores por debajo de 10^{-8} S/cm a temperatura ambiente para la muestra con $x=0.2$ [18]. Cuando se aumenta más el contenido en sodio la conductividad dc a temperatura ambiente está por debajo del límite de resolución del puente de impedancias, 10^{-10} S/cm.

Como se ha visto en el apartado de estructura, la posición de los átomos de litio en el centro de las caras de la celda unidad de la perovskita en la serie LNLTO es fundamental para explicar la difusión del litio en esta familia. Efectivamente, si los dos iones alcalinos ocuparan las posiciones A de la perovskita, la conductividad dc en toda la serie LNLTO debería ser muy baja o indetectable, porque no habría vacantes libres para la conducción iónica. Como se aprecia en la figura 6 este no es el caso, las muestras con $x < 0.2$ muestran valores muy altos de la conductividad dc, evidenciando que hay vacantes para la conducción iónica en estas muestras. La posición del litio en las caras de la estructura perovskita hace que la cantidad de posiciones A vacantes en la estructura sea mayor de lo que se deduciría de la fórmula química. De hecho, puesto que el litio no ocupa la posición A tenemos en la serie LNLTO el mismo número de posiciones A vacantes que de átomos de litio, de forma que en realidad el número de posiciones A vacantes aumenta con el contenido en litio. Además la posición intersticial del litio supone un aumento del número de sitios accesibles para la localización del litio. Por cada celda unidad tenemos seis posiciones accesibles al litio en las caras, que compartidas entre dos celdas resultan en tres posiciones para el litio por celda unidad. Estas dos razones explican los altos valores de la conductividad dc de la serie LNLTO para altos contenidos en litio. Por otro lado, comparando en la figura 6 las muestras con bajo contenido en litio de la serie LNLTO con la serie LLTO, las primeras presentan una conductividad mucho menor que las segundas para el mismo número de portadores iónicos, lo que evidencia que el factor limitante en la conducción de la serie LNLTO son las vacantes de posiciones A y no el contenido de portadores.

Para explicar el descenso tan brusco de la conductividad dc observada en la familia LNLTO hemos considerado un modelo de percolación para la difusión de los átomos de litio [18]. En este modelo los sitios A asociados con los iones de litio están vacíos y participan de la difusión iónica, pero los sitios A asociados al sodio y al lantano están ocupados por estos átomos y bloquean la difusión del litio. Tenemos por tanto una red aproximadamente cúbica de posiciones A, de las cuales están bloqueadas las que nos definen la estequiometría del sodio y el lantano. El resto de posiciones A están vacías, de forma que al agruparse aleatoriamente forman caminos de conducción por los que se puede mover el litio a través de la estructura.

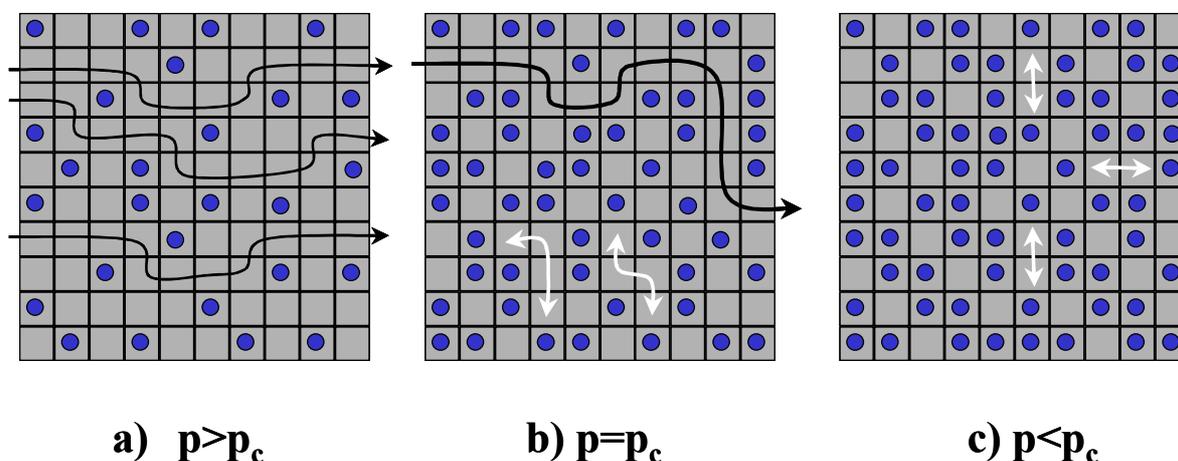


Figura 7. Ilustración de una conducción iónica limitada por percolación en una red cuadrada. La probabilidad de existencia de vacantes está por encima (a), por debajo (c), y justo en el umbral de percolación (b). Las flechas blancas indican la movilidad local del litio en clusters finitos de vacantes.

La teoría de la percolación estudia la ocupación aleatoria de sitios en redes regulares [22,23]. Si tenemos una red cuadrada lo suficientemente grande como para que funcione en buena aproximación la estadística, y se van ocupando sitios al azar, al tener varias posiciones vecinas ocupadas se forman agregados o “clusters” de sitios ocupados. Al aumentar la probabilidad de ocupación, aparecen más sitios ocupados de forma que el tamaño de los clusters aumenta. Para cada red con una geometría dada hay una probabilidad de ocupación determinada, llamada umbral de percolación P_c para la cual el cluster más grande se hace infinito, esto es, se extiende en todas las dimensiones de la red hasta su límite. Cuando se da este fenómeno se dice que las posiciones

ocupadas percolan a través de la red, y el valor del umbral de percolación calculado para el caso de una red cúbica tridimensional es 0.31, mientras que para una red cuadrada plana es 0.5 [22,23]. Si seguimos aumentando la probabilidad de ocupación, el cluster mayor sigue creciendo hasta cubrir todas las posiciones de la red para la probabilidad de ocupación 1. Esta teoría estudia el comportamiento de diversas magnitudes cerca del umbral de percolación, prediciendo un comportamiento del tipo potencial de la conductividad dc con la concentración de vacantes en una red cúbica [22,23]. En la figura 7 se presenta un esquema de este fenómeno de percolación para el caso sencillo de una red cuadrada en la que percolan las vacantes, con concentraciones de esta por encima (a), por debajo (c), y en el umbral de percolación (b).

Volviendo a la conductividad de la serie LNLTO, y suponiendo que la ocupación de lantanos y sodios es aleatoria en la red perovskita, esperamos que se dé un proceso de transporte iónico cuando la concentración de sitios A vacantes esté por encima del umbral de percolación 0.31. Además, la conductividad dc debe cumplir la ecuación para la conductividad dc debida a la percolación tridimensional del litio en la red cúbica formada por las posiciones A de la perovskita [22,23].

$$\sigma_{dc} \sim (n-n_p)^2 \quad (2).$$

En la ecuación anterior, n es la concentración de posiciones A no bloqueadas, n_p la concentración que corresponde al umbral de percolación y el exponente 2 corresponde a una percolación en una red que se extiende en las tres direcciones del espacio. Al representar la ecuación 2 en la figura 6 vemos un buen acuerdo entre los datos de la conductividad dc y los valores esperados siguiendo el modelo de percolación en una red cúbica $n_p=0.31\pm 0.1$ (línea continua de la figura 6). La conductividad dc es muy alta cuando el número de vacantes por celda unidad es mayor de 0.3 ($x < 0.2$), y a $x=0.2$ la cantidad de vacantes es muy cercana al umbral de percolación y el cluster infinito está a punto de desaparecer, reduciendo drásticamente el valor de la conductividad dc. Para contenidos de sodio mayores que 0.2 todas las agrupaciones de vacantes tienen un tamaño menor que la muestra, y no existe un transporte iónico a largo alcance. La existencia de fenómenos de percolación en la conducción iónica se viene investigando desde hace tiempo [24-27], y en particular, Inaguma y colaboradores sugirieron un movimiento del litio limitado por percolación para explicar la dependencia de la conductividad dc con la concentración de litio en la serie LLTO [13]. Sin embargo, el rango de composición estudiado no permitía observar la principal característica de una

transición de percolación, la supresión de la conductividad dc, con una caída de hasta 6 órdenes de magnitud, como se ve en la figura 6.

En la serie LNLTO la presencia de un proceso de percolación para la difusión del litio también puede explicar los resultados de relajación del T_1 en RMN. Al aumentar el contenido en sodio, se observa un descenso en la movilidad local del litio, debido a una probabilidad más elevada de encontrar la posición A vecina ocupada. No obstante, permanece una cierta movilidad del litio en los clusters de vacantes que existen por debajo del umbral de percolación de vacantes. Esta idea se ilustra con las flechas blancas de la figura 7, en la que se observan las agrupaciones de vacantes en el umbral de percolación (b) y por debajo de él (c) en una red cuadrada bidimensional. En las muestras con más contenido en litio la movilidad se ve muy favorecida, sin embargo en las muestras con más sodio, sólo es posible una movilidad restringida del litio (flechas blancas en la figura 7). El tamaño de los clusters finitos de vacantes disminuye al aumentar el número de sitios A bloqueados por el sodio, reduciendo la movilidad local del ión portador y por tanto el $1/T_1$.

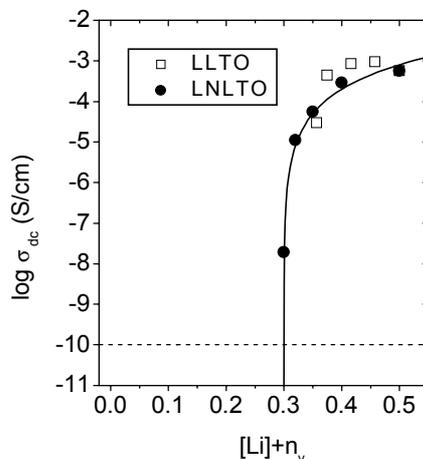


Figura 8. Se representan los mismos datos de conductividad dc a temperatura ambiente que en la figura 6, pero esta vez en función del contenido real de posiciones A vacantes por fórmula unidad, $[Li]+n_v$.

Por último vamos a analizar la conductividad de la serie precursora LLTO, con la información sobre el proceso de transporte iónico que hemos obtenido de la familia LNLTO. La cantidad de posiciones A no bloqueadas viene dada en esta serie por la suma de las vacantes nominales y el contenido en litio $[Li]+n_v$. El resto de posiciones A

están ocupadas por átomos de lantano o de sodio y permanecen bloqueadas para el proceso de conducción. $[Li]+n_v$ es el número real de posiciones A vacías, y el que controla la percolación de los iones litio por la estructura y por lo tanto el transporte iónico. En la figura 8 hemos representado la conductividad dc a temperatura ambiente para las dos series estudiadas, LLTO y LNLTO, en función del contenido real de vacantes $[Li]+n_v$. En esta gráfica, todos los puntos de la serie LNLTO se sitúan en la curva deducida para una percolación tridimensional de sitios A vacíos (línea continua en la figura). Sin embargo, los valores de la concentración de vacantes en la serie LLTO quedan siempre por encima del umbral de percolación (0.31), aumentando su número con el contenido en litio, desde 0.33 a 0.5 por fórmula unidad. La bajada de dos órdenes de magnitud encontrada en la conductividad dc en las muestras con bajo contenido en litio de la serie LLTO es mucho mayor que la esperada para una dependencia lineal de la conductividad con el contenido en litio, y sugiere la proximidad del umbral de percolación en las muestras de bajo contenido en litio (figura 8). La dependencia con la composición de la conductividad dc en la serie LNLTO sí que muestra claramente la transición de percolación, debido a que los iones de sodio sí ocupan la posición A de la perovskita, bloqueando los caminos de conducción para la difusión del litio [18]. Vemos que aunque los átomos de litio se encuentran en el centro de las caras de la celda perovskita y no ocupan las posiciones A, este sitio tiene un papel imprescindible para la conducción iónica, de forma que si estas posiciones se bloquean, los iones de litio son incapaces de recorrer largas distancias y desarrollar una conductividad dc. Por tanto, la condición de que exista una concentración mínima de vacantes para la difusión iónica, y de que estas vacantes formen un camino continuo que se extienda por toda la muestra es esencial para que exista conducción iónica a largas distancias. Estas condiciones vienen dadas en nuestra solución sólida LNLTO por la teoría de la percolación, de forma que la ocupación aleatoria de vacantes A en la estructura perovskita es una buena aproximación, y el número $[Li]+n_v$ se revela como el parámetro más importante para controlar la difusión del litio en todas las muestras analizadas. Cuando el número de posiciones A vacantes disminuye por debajo del umbral de percolación el transporte iónico a largo alcance se suprime.

REFERENCIAS

- [1] C. A. Angell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 693 (1992).
- [2] K. M Colbow, J. R. Dahn, R. R. Hearing, *J. Power Sources* **26**, 397 (1989)
- [3] A. D. Robertson, A. R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics*, **104**, 1 (1997).
- [4] A. G. Belous, G. N. Novitskaya, S. V. Polyanetskaya, Yu. I. Gornikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **23**, 470 (1987)
- [5] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, *Solid State Comm.* **86**, 689 (1993).
- [6] M. Itoh, Y. Inaguma, W. H. Jung, L. Chen, T. Nakamura, *Solid State Ionics* **70-71**, 203 (1994).
- [7] H. Kawai, J. Kuwano, *J. Electrochem Soc.* **147**, L78-79 (1994)
- [8] A. D. Robertson, S. García-Martín, A. Coats, A. R. West, *J. Mater. Chem.* **5**, 1405 (1995)
- [9] O. Bohnke, C. Bohnke, J. Ould Sid'Ahmed, M.P. Crosnier-Lopez, H. Duroy, F. Le Berre, J. L. Fourquet, *Chem. Mater.* **13**, 1593 (2001)
- [10] Y. Harada, Y. Hirakoso, H. Kawai, J. Kuwano, *Solid State Ionics* **121**, 245 (1999)
- [11] M. A. París, J. Sanz, C. León, J. Santamaría, J. Ibarra, A. Várez, *Chem. Mat.* **12**, 1694 (2000)
- [12] J. Ibarra, A. Várez, C. León, J. Santamaría, L. M. Torres-Martínez, J. Sanz, *Sol. Stat. Ionics* **134**, 219 (2000)
- [13] Y. Inaguma, M. Itoh, *Solid State Ionics* **86-88**, 257 (1996)
- [14] J. A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez, M. T. Fernández-Díaz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 619 (2000)
- [15] R. M. V. Rao, H. Munekata, K. Shimada, M. Lippmaa, M. Kawasaki, Y. Inaguma, M. Itoh, H. Koinuma, *Journal of Appl. Phys.* **88**, 3756 (2000)
- [16] A.G. Belous, *Third Euro-Ceramics*, Edited by P. Duran and J.F. Fernandez, **2**, 341 (1993)
- [17] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica (Amsterdam)* **192B**, 55 (1993)
- [18] A. Rivera, C. León, J. Santamaría, A. Várez, O. V'yunov, A. G. Belous, J. A. Alonso, J. Sanz, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 5148.
- [19] C. León, M. L. Lucía, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, A. Várez, *Phys. Rev. B* **54**, 184 (1996)

- [20] C. León, J. Santamaría, M. A. París, J. Sanz, J. Ibarra, L. M. Torres, A. Várez, *Phys. Rev. B* **56**, 5302 (1997)
- [21] A. Rivera, C. León, J. Santamaría, A. Várez, M. A. París, J. Sanz, *J. of Non-Cryst. Solids* **307-310**, 992 (2002)
- [22] Stauffer, D; Aharony, A. *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis (1992).
- [23] M. B. Isichenko, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 961-1043 (1992)
- [24] Wicks, J. D.; Börjesson, L.; Bushnell-Wye, G.; Howells, W. S.; McGreevy, R. L. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 726 (1995)
- [25] J. C. Dyre, T. B. Schröder, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 873-892 (2000)
- [26] St. Adams, J. Swenson, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4144 (2000)
- [27] St. Adams, J. Swenson, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 155507 (2003)

CAPÍTULO 6. LÍMITE DE ALTAS FRECUENCIAS Y BAJAS TEMPERATURA, RELAJACIÓN VIBRACIONAL

6.1 El régimen de pérdidas dieléctricas constantes

Como se ha comentado en varias ocasiones en esta memoria, durante las últimas décadas se ha realizado un esfuerzo considerable por caracterizar y entender la dinámica del transporte iónico en los materiales conductores iónicos. En esta caracterización del transporte iónico, se descubrió hace casi tres décadas que la parte real de la conductividad eléctrica de los conductores iónicos mostraba una dependencia lineal en el límite de altas frecuencias y bajas temperaturas [1]. Esta dependencia lineal de la conductividad, de forma $\sigma' \sim A\omega\epsilon_0$, resulta en unas pérdidas dieléctricas casi constantes (régimen NCL de *Nearly Constant Loss*) al pasar a la permitividad $\epsilon'' = \sigma'/\omega\epsilon_0 \sim A$. Este comportamiento se observó en una amplia variedad de conductores iónicos, y se propuso el NCL como una característica universal de estos compuestos [2], extendiéndose incluso a otros materiales, de forma similar a la respuesta Jonscher. A pesar de que como propiedad universal, hay un interés fundamental en ella para comprender la dinámica de iones en los conductores iónicos a tiempos cortos, la investigación de este régimen de pérdidas constantes ha avanzado lentamente y los estudios experimentales enfocados a su análisis eran escasos hasta el momento en que comenzó este trabajo [3]. Esto se debe a que la mayoría de los trabajos en conductores iónicos trataban sobre el origen y propiedades de la conductividad iónica dc, por las aplicaciones de estos compuestos en dispositivos.

En este apartado vamos a definir el rango en frecuencias y temperaturas en el que observa experimentalmente este régimen de pérdidas eléctricas constantes. En la figura 1 se presenta la respuesta en frecuencia de la conductividad eléctrica para el conductor iónico $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$. Hemos visto que esta dependencia de la conductividad se suele describir matemáticamente usando la expresión de Jonscher [4]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 \left[1 + (i\omega/\omega_p)^n \right] \quad (1)$$

En la parte real se observa el plateau que define la conductividad a largo alcance del material y la dependencia potencial de la conductividad con un exponente n por encima de una cierta frecuencia característica ω_p , de acuerdo a la ecuación 1. Al disminuir la temperatura, tanto la conductividad dc (σ_0) como la frecuencia de corte ω_p

disminuyen puesto que están térmicamente activadas con la energía de activación E_{σ} , indicando que la conductividad iónica dispersiva está originada por el movimiento de los iones [4,5-9]. A suficientes bajas temperaturas o altas frecuencias (figura 1) la conductividad dc toma valores muy bajos y la frecuencia de corte desaparece por nuestro límite experimental de bajas frecuencias. Sin embargo, aparece la contribución de pérdidas constantes, y la conductividad tiene una dependencia lineal con la frecuencia, $\sigma' \sim A\omega \epsilon_0$ (línea en la figura 1). Hasta hace unos años, los conocimientos que se tenían de este régimen eran limitados, se sabía que el NCL se caracteriza por una dependencia con la temperatura muy suave, de forma que A no está térmicamente activada, y su dependencia con la temperatura es mucho menor que σ_0 ó ω_p [3,10,11]. La sustitución parcial de los iones alcalinos por otros de distinta clase tiene un efecto de reducción del NCL [3,12-14], pero esta reducción en A es mucho menor que la caída en la conductividad dc debida al efecto mezcla de iones alcalino (*mixed-alkali effect*) [12]. Con este conocimiento limitado se propuso que las vibraciones locales reflejadas en el desplazamiento cuadrático medio de los iones podrían ser el origen del régimen de pérdidas planas en los conductores iónicos [3].

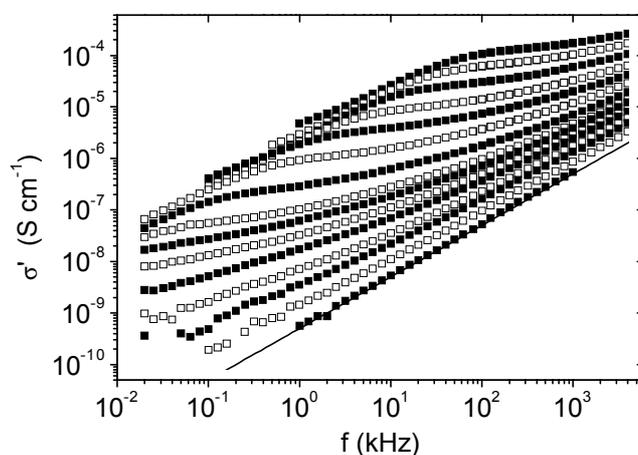


Figura 1. Conductividad de $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ frente a la frecuencia en el rango de temperaturas 120-300 K de abajo a arriba. Se aprecia cómo al bajar la temperatura la conductividad tiene una dependencia lineal con la frecuencia (línea continua) que equivale a unas pérdidas dieléctricas constantes (NCL).

Vimos en el capítulo 2 que en el estudio de los conductores iónicos se suele definir un tiempo característico de salto microscópico τ_m de tal forma que,

estadísticamente, para tiempos $\tau < \tau_m$ los iones están vibrando en sus pozos de potencial y para tiempos $\tau > \tau_m$ abandonan los pozos de potencial. En la escala de tiempos muy cortos los iones están vibrando en sus pozos de potencial, que tienen una altura E_m , con una frecuencia ν_∞ , llamada frecuencia de intento. La dependencia en temperatura de este tiempo de residencia microscópico medio vendrá dada por:

$$\tau_m = \nu_\infty^{-1} \exp(E_m/k_B T) \quad (2),$$

y el inverso de este tiempo de residencia nos da una frecuencia efectiva microscópica de salto del ion de su posición estructural. La dependencia en temperatura de este tiempo de residencia microscópico puede ser obtenida directamente de magnitudes que son sensibles a la dinámica microscópica, como por ejemplo la RMN. De la rama de baja temperatura (movimientos locales) del máximo del $1/T_1$ en RMN podemos obtener esta energía de activación E_m . En la figura 2 se presenta esta determinación de la energía de activación microscópica para el salto del litio en el compuesto $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ a partir del T_1 en RMN [7,15]. Este tiempo de salto microscópico va a tener una enorme importancia en la aparición del régimen NCL y por eso nos hemos detenido en recordarlo.

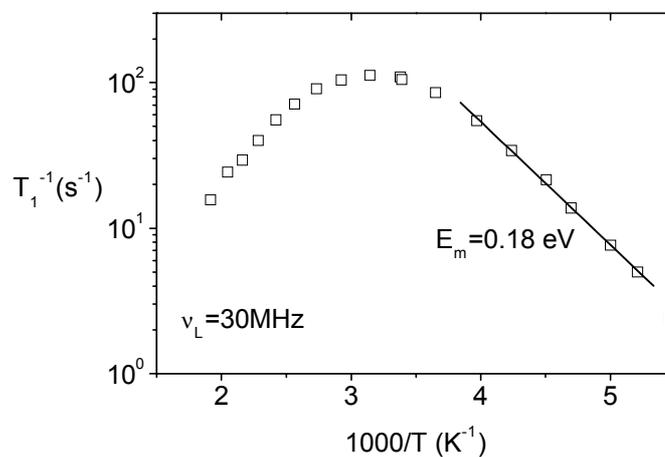


Figura 2. Dependencia con la temperatura del tiempo de relajación espín-red en $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ mostrando una energía de activación para el salto de portadores de $E_m=0.18$ eV

En los últimos años, y a raíz de los trabajos que se presentan en este capítulo, el interés en el NCL ha aumentado y se ha generado un intenso debate sobre su naturaleza [16-21]. Roling y colaboradores [17,19,21] sugieren que el NCL se debe al salto

continuado de los iones, de la misma forma que la frecuencia característica de la conductividad ω_p o el valor de la conductividad dc. Este análisis está apoyado por aproximaciones y simulaciones de dinámica molecular [22,23]. En este capítulo se aportarán estudios experimentales y también teóricos que rebaten este origen del NCL debido al salto mayoritario de portadores, e indican claramente que el NCL se observa cuando la mayoría de los iones portadores están confinados en sus pozos de potencial [16,18,20].

Vamos a estudiar, pues, las propiedades y el origen del régimen de pérdidas constantes en conductores iónicos mediante medidas de impedancia compleja a bajas temperaturas. En concreto, se han realizado medidas de la conductividad hasta temperaturas de 9 K en diferentes muestras conductoras iónicas, escogidas por su alta conductividad iónica y el alto valor del régimen NCL (LLTO, YSZ, y vidrios triboratos alcalinos). Estos datos han permitido investigar la dependencia del NCL con la temperatura y la variación de este régimen en función del ion alcalino móvil en la serie de triboratos alcalinos. También veremos las razones que determinan el régimen de frecuencias y temperaturas que hacen que el NCL domine la conductividad iónica. Por último, comentaremos una descripción teórica basada en el *coupling model* (CM) de Ngai, que da cuenta de las características del NCL observadas experimentalmente.

6.2 Propiedades del régimen de pérdidas constantes.

En este apartado vamos a realizar un estudio sistemático y detallado del régimen NCL en diferentes materiales conductores iónicos. Acabamos de ver que este régimen domina la conductividad iónica a bajas temperaturas, pero veremos que a temperatura ambiente y en el rango de GHz obtenemos también una respuesta del tipo NCL.

6.2.a Dependencia con la temperatura

Para caracterizar de manera fiable la conductividad en el régimen NCL de los materiales conductores iónicos a baja temperatura hemos optado por realizar medidas de impedancias manteniendo fija una frecuencia determinada, y barriendo la temperatura suavemente con la ayuda del montaje del criostato que se explicó en el capítulo 2. De esta forma se obtienen medidas isócronas de la conductividad en función de la

frecuencia, que se pueden repetir para diferentes valores en frecuencia y obtener el espectro de la conductividad a una temperatura fija.

En la figura 3 se presentan este tipo diferente de medidas de la conductividad ac con la temperatura del $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ para varias frecuencias en el rango 0.3-100 kHz. Este modo de medida permite observar la evolución de la conductividad de manera continua desde 9 hasta 300 K, y resulta muy apropiado por tanto para estudiar el régimen NCL que aparece en el LLTO por debajo de 150 K [24]. En esta representación aparecen la misma fenomenología de los conductores iónicos que veíamos en el espectro en frecuencia de la conductividad, solo que ahora de manera distinta. A altas temperaturas (250-300 K) las curvas que corresponden a frecuencias diferentes tienden a colapsar unas encima de las otras. Esto significa que la conductividad tiene un valor constante con la frecuencia y corresponde al régimen de conducción iónica dc. Al bajar la temperatura (150-200 K) entramos en el régimen de salto iónico local, de tal forma que las curvas de diferentes frecuencias se separan siguiendo una dependencia potencial en frecuencia. Si disminuimos aun más la temperatura (9-100 K) observamos que las curvas de conductividad a diferentes frecuencias están espaciadas de acuerdo a una dependencia lineal en frecuencia. Como las frecuencias están escogidas equiespaciadas en escala logarítmica, las curvas aparecen también equiespaciadas en la figura 3. Esta dependencia lineal con la frecuencia supone un valor constante en la parte imaginaria de la permitividad $\sigma'(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega) \approx A \epsilon_0 \omega$. La magnitud de $\epsilon''(\omega)$ nos da las pérdidas eléctricas del material, de acuerdo a

$$\epsilon''(\omega) \approx A \quad (3).$$

Por eso a este régimen se le llama pérdidas constantes o NCL (*Nearly Constant Loss*). El valor constante de las pérdidas se puede ver más claramente en el inset de la figura 3, en el que se presenta $\epsilon''(\omega)$ frente a la temperatura. Los datos de seis frecuencias diferentes en el rango 300 Hz-100 kHz colapsan en una única curva a baja temperatura, indicando que ϵ'' es prácticamente independiente de la frecuencia y por lo tanto tenemos un auténtico régimen de pérdidas constantes o NCL. A altas temperaturas las pérdidas ϵ'' a diferentes frecuencias se separan, debido a la respuesta tipo Jonscher que origina el salto de los iones portadores (ecuación 1).

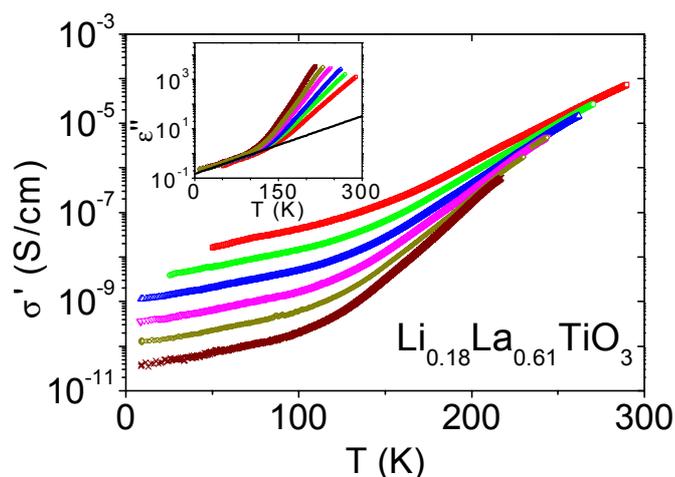


Figura 3. Dependencia en temperatura de la parte real de la conductividad, $\sigma'(\omega)$, a frecuencias fijas para $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$. Los datos han sido medidos a las frecuencias 0.3, 1, 3, 10, 30 y 100 kHz de abajo a arriba, en un rango de temperaturas 9-300 K. A bajas temperaturas los datos están espaciados de acuerdo a una dependencia lineal de la conductividad con la frecuencia. Esto se aprecia mejor en el inset, donde hemos representado la parte imaginaria de la permitividad $\varepsilon'' = \sigma' / \omega \varepsilon_0$, que nos da las pérdidas dieléctricas, para las mismas frecuencias, mostrando que es independiente de la frecuencia a bajas temperaturas. Sólo a las temperaturas más altas hay una dependencia en la frecuencia en ε'' debido a la difusión por salto de los iones portadores. El error en la medida es menor que el tamaño de los símbolos.

De la misma manera, en la figura 4 se muestran la dependencia en temperatura de la conductividad ac de un monocristal de YSZ con un contenido en ytria de 16% molar. En este material el proceso de conducción iónica se da a temperaturas más altas, y en la figura 4 no vemos el régimen de conducción dc, aunque sí se aprecia a las temperaturas más altas el régimen de dependencia potencial con la frecuencia debido al comportamiento tipo Jonscher. Cada curva se ha obtenido variando la temperatura de 100 a 500 K a frecuencia constante en el rango 1-100 kHz. El inset de la figura 4 presenta la dependencia en temperatura de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica $\varepsilon''(\omega)$ para el YSZ, que es independiente de la frecuencia, dentro del error experimental, hasta casi temperatura ambiente en este rango de frecuencias.

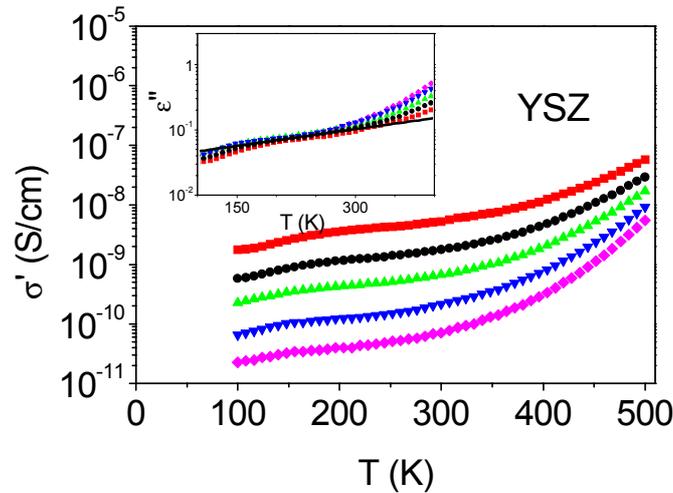


Figura 4. Dependencia en temperatura de la parte real de la conductividad, $\sigma'(\omega)$, de $(Y_2O_3)_{0.16}(ZrO_2)_{0.84}$ a frecuencias fijas (1, 3, 10, 30 y 100 kHz de abajo a arriba). La dependencia lineal de la conductividad con la frecuencia se aprecia mejor en el inset, donde hemos representado la parte imaginaria de la permitividad $\epsilon'' = \sigma' / \omega \epsilon_0$ para las mismas frecuencias, mostrando que es independiente de la frecuencia a bajas temperaturas. Sólo a las temperaturas más altas, donde hay una contribución del salto de los iones portadores a la difusión, hay una dependencia en la frecuencia de ϵ'' . El error en la medida es menor que el tamaño de los símbolos.

Igualmente, en la figura 5 se muestra las gráficas de conductividad, a cinco frecuencias diferentes entre 1 y 100 kHz, frente a una escala lineal de temperatura para el vidrio triborato de litio ($Li_2O \cdot 3B_2O_3$). El régimen NCL se observa claramente a bajas temperaturas cuando se considera la dependencia en temperatura de ϵ'' a varias frecuencias (inset de la figura 5).

Hemos visto tres materiales conductores iónicos muy diferentes, una cerámica de estructura perovskita conductora de litio, un monocristal conductor por vacantes de oxígeno y un vidrio conductor de litio. Las tres muestras presentan el régimen NCL al bajar la temperatura en el rango de frecuencias estudiado (0.3-100 kHz), y una vez que esta contribución domina la conductividad eléctrica, lo hace hasta las temperaturas más bajas analizadas, 9 K. Además se observa un comportamiento remarcablemente similar en temperatura para estas tres muestras en particular y todas las que muestran el NCL en general. De las figuras 3-5 se puede obtener la magnitud del NCL para los tres diferentes conductores iónicos analizados a una temperatura de referencia de 100 K. El

valor de A es mucho más alto en el $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$, $A=1.0\pm 0.2$, que en el YSZ $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}:(\text{ZrO}_2)_{0.84}$, $A=3.6\pm 0.4\times 10^{-2}$, o en el vidrio $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $A=2.4\pm 0.2\times 10^{-2}$ [25]. La magnitud de A resulta tener una dependencia muy suave con la temperatura para los tres materiales que contrasta fuertemente con la dependencia en temperatura de la conductividad iónica dc. El caso más claro es el vidrio triborato de litio, que presenta un aumento muy lento del NCL al aumentar la temperatura en un amplio margen de temperatura de más de 100 K. Esta dependencia tan suave de la conductividad con la temperatura cuando la contribución debida al NCL es dominante es una característica diferenciadora del régimen de pérdidas constantes y vamos a analizarla en más detalle.

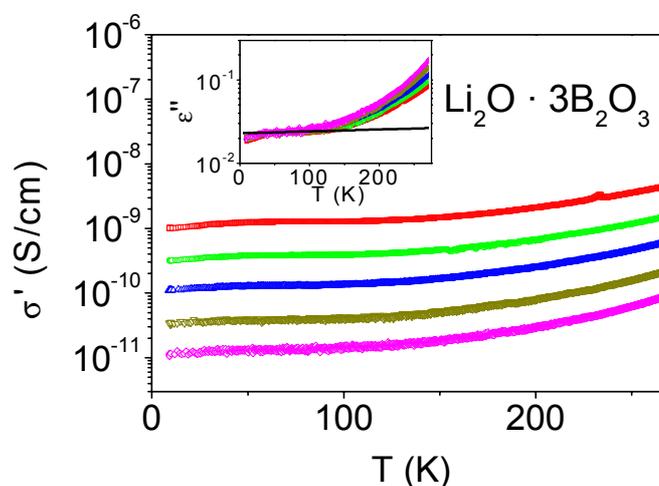


Figura 5. Dependencia de la parte real de la conductividad, $\sigma'(\omega)$, de $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ a frecuencias fijas (1, 3, 10, 30 y 100 kHz de abajo a arriba) frente a una escala lineal de temperatura. Para enfatizar la dependencia lineal de la conductividad con la frecuencia se representa las pérdidas dieléctricas, la parte imaginaria de la permitividad $\epsilon''=\sigma'/\omega\epsilon_0$ para las mismas frecuencias. Únicamente a las temperaturas más altas, donde hay una contribución del salto de los iones portadores a la difusión se ve cierta dependencia con la frecuencia de ϵ'' . El error en la medida es menor que el tamaño de los símbolos.

La figura 6 muestra una ampliación de la figura 3 en el rango de bajas temperaturas. En ella se representa la parte real de la conductividad frente a la temperatura a las frecuencias 0.3, 1, 3, 10, 30 y 100 kHz para la muestra $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$. En el rango de temperaturas de la figura 6 se observa la contribución dominante del NCL, estando las curvas a diferentes frecuencias espaciadas de acuerdo con una dependencia lineal en frecuencia. En esta figura se aprecia especialmente bien

que una vez que aparece, el régimen NCL domina la conductividad ac hasta las temperaturas más bajas (9 K). El régimen de pérdidas constantes se caracteriza por tanto, por una dependencia lineal de la conductividad iónica con la frecuencia y una dependencia muy débil con la temperatura.

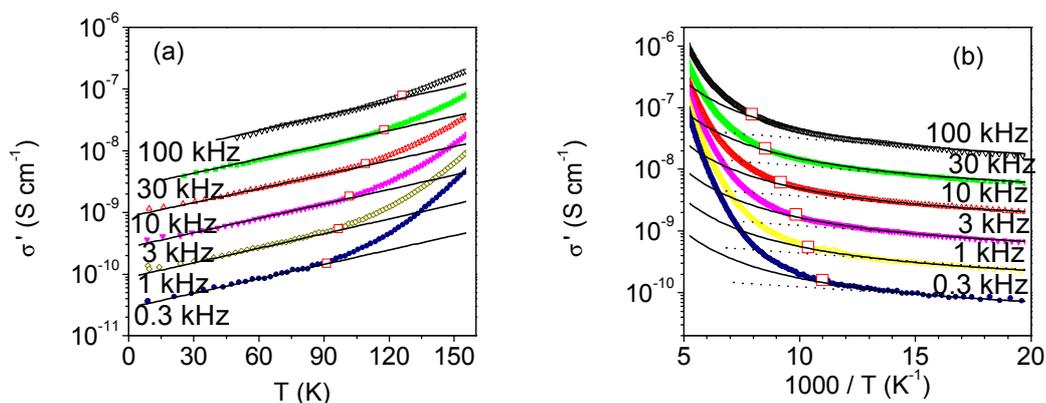


Figura 6. Detalle de la dependencia en temperatura de la parte real conductividad en $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$. Los datos de conductividad se presentan en una escala lineal de temperaturas (a) y en una representación Arrhenius (b). Las líneas continuas son ajustes de la conductividad a una dependencia $\exp(T/T_0)$, y las líneas discontinuas en (b) son ajustes a una dependencia del NCL activada con la temperatura. Los cuadrados representan la temperatura a la cual la conductividad debida al NCL se separa de una dependencia $\exp(T/T_0)$.

Ahora vamos a investigar esta dependencia en temperatura fijándonos en los inset de las figuras 3-5, en los que se aprecia cómo la dependencia en temperatura del NCL resulta en rectas a baja temperatura en una escala logarítmica de la permitividad. Esta dependencia se describe por $\exp(T/T_0)$, y se han representado en los inset de las figuras 3-5 por líneas continuas, que son ajustes a esta dependencia exponencial a cada frecuencia, y dan un valor de $T_0=60\pm 3$ K en $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$, $T_0=260\pm 20$ K para el YSZ, y $T_0=2000\pm 200$ K para el $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [25]. Sin embargo la dependencia del NCL no se sabe a priori, y su suave dependencia con la temperatura puede surgir como un salto térmicamente activado de los iones a través de barreras de baja energía. Como la dependencia de la conductividad con la temperatura en el NCL podría ser de tipo activado, en la figura 6 se presentan los mismos datos de conductividad en una representación tipo Arrhenius. Las líneas de puntos en la figura representan ajustes a una dependencia tipo Arrhenius de la forma $A \sim \exp(-B/T)$, mostrando líneas casi

horizontales con $B=55\pm 10$ K, que equivalen a energías de activación de 5 ± 1 meV. En la figura también se han dibujado los ajustes de los datos experimentales a una dependencia del tipo $\exp(T/T_0)$ como líneas continuas. Se puede observar claramente que estos últimos ajustes corresponden a curvas hiperbólicas en una representación tipo Arrhenius, y que ajustan la dependencia en temperatura de los datos experimentales en un rango mayor de temperaturas que el ajuste a una dependencia térmicamente activada. Además, la escala inversa de temperaturas de la representación Arrhenius nos separa mucho las bajas temperaturas, de forma que los valores de la conductividad a 10 K se van en esa escala hasta $x=100$, resultando en una curvatura progresiva de los datos hacia una asíntota horizontal, imposible de ajustar por una dependencia Arrhenius. Por otra parte, los puntos de la figura 6, definidos como el comienzo de la dependencia $\exp(T/T_0)$ de los ajustes representados por las líneas, continuas coinciden exactamente con el inicio de la dependencia lineal en frecuencia al bajar la temperatura, como se verá en el apartado 6.3. De esta forma podemos concluir que la mejor descripción de la dependencia con la temperatura del NCL es una ley de tipo $\exp(T/T_0)$. Esta dependencia había sido observada con anterioridad [26], pero hasta este trabajo no se estableció como una característica propia del régimen NCL [16,27].

6.2.b Dependencia con el tipo de ion móvil

En este apartado vamos a continuar con la caracterización rigurosa del régimen NCL. Con este objetivo queremos diseñar un experimento para conocer la dependencia de las pérdidas constantes con el tipo de ion portador en una serie de materiales conductores iónicos que sean lo más parecidos posibles. Antes de este trabajo se había publicado un análisis de la conductividad iónica en unos vidrios germanatos ($0.25\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.75\text{GeO}_2$ y $0.2\text{K}_2\text{O}\cdot 0.8\text{GeO}_2$) que permitía observar que el NCL es mayor para los átomos más ligeros [28], pero no había un estudio sistemático de la influencia del ion portador. Para realizar un experimento dirigido a establecer la dependencia del régimen NCL con el ion móvil escogimos una serie de boratos alcalinos suministrados por el profesor Chryssikos del *Theoretical and Physical Institute, National Hellenic Research Foundation*, Atenas (Grecia). Esta serie tiene una fórmula química $\text{M}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (donde M representa Li, Na, K y Rb) y presenta temperaturas de transición vítrea por encima de 690 K [29], de tal forma que a temperaturas inferiores, la estructura se congela y se da una conducción iónica debida a los portadores alcalinos. Las energías de activación E_σ

para el transporte iónico en esta serie van aumentando progresivamente desde los 0.84 eV para la muestra de litio hasta los 0.99 eV de la muestra con rubidio. Sin embargo, lo que hace de estas muestras candidatos idóneos para descubrir la dependencia del NCL con el ion portador es que esta serie tiene unos pozos de potencial para los diferentes iones alcalinos muy similares [29]. De hecho, del análisis de los picos de absorción en el infrarrojo lejano debidos a las vibraciones localizadas de los iones alcalinos, se obtiene un valor idéntico para la constante de recuperación K que define la forma del potencial de los pozos [29]. En este apartado vamos a estudiar el régimen de pérdidas constantes NCL en función del ion portador en esta familia de vidrios conductores iónicos, que tiene diferentes iones portadores pero conservando la misma carga eléctrica.

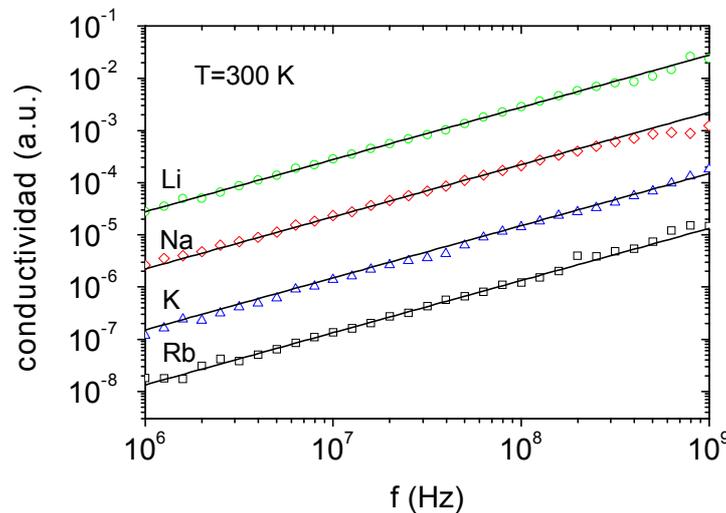


Figura 7. Dependencia en frecuencia de la parte real de la conductividad a temperatura ambiente y en el rango 1 MHz-1 GHz para los triboratos alcalinos $M_2O \cdot 3B_2O_3$, con $M = Li, Na, K$ y Rb . Los datos correspondientes al Li, Na, K y Rb se han multiplicado por 1000, 100 y 10, respectivamente, para evitar su solapamiento. Las líneas corresponden a ajustes a una dependencia lineal, es decir, a un régimen NCL en la conductividad.

Ya hemos visto en los apartados anteriores que para el rango de frecuencias normalmente usado en espectroscopia de impedancias (1 Hz-1 MHz) es necesario realizar medidas de la conductividad compleja a temperaturas bien por debajo de temperatura ambiente para obtener una contribución dominante del NCL en los conductores iónicos típicos. A temperatura ambiente, sin embargo, el NCL se puede observar si las frecuencias de medida se extienden hasta los GHz. La figura 7 muestra la conductividad frente a la frecuencia en el rango 1 MHz - 1 GHz a 300 K, para los cuatro

vidrios alcalinos estudiados. Los datos experimentales de la conductividad de cada muestra se han desplazado verticalmente para separarlos unos de otros. En la figura se observa claramente la dependencia lineal de la conductividad σ en este rango de frecuencias para todas las muestras. Los ajustes lineales a los datos de conductividad en escala doble logarítmica nos dan el exponente de la dependencia potencial de la conductividad con la frecuencia, $\sigma'(\omega) = A\epsilon_0\omega^p$, obteniéndose $p=0.99\pm 0.03$ para todas las muestras, y la magnitud de A se puede obtener de los ajustes de la figura.

La figura 5 mostró la variación de conductividad con la temperatura para cinco frecuencias en el rango 1-100 kHz para la muestra vítrea $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. Se observa en la figura que los datos a diferentes frecuencias están separados de acuerdo a una dependencia lineal con la frecuencia, y la magnitud de A depende muy suavemente con la temperatura. El NCL es la contribución dominante a la conductividad en el rango de frecuencias 1 kHz-1 MHz y de temperaturas 9-250 K. Esto se ve más claramente en el inset de la figura 5, en la que los datos de la parte imaginaria de la permitividad a las cinco frecuencias colapsan a baja temperatura indicando la presencia del NCL y se separan a las temperaturas más altas. En la representación de la conductividad las curvas a las temperaturas más altas se desvían también del espaciado lineal que tienen a baja temperatura, debido al cambio hacia una dependencia potencial en frecuencia.

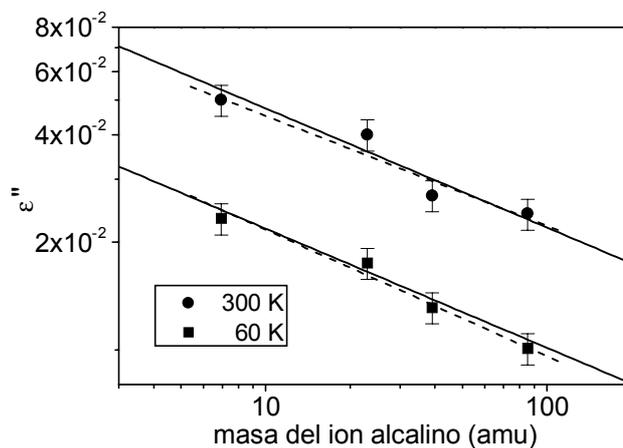


Figura 8. Dependencia del régimen de pérdidas dieléctricas $\epsilon''(\omega) \sim A$ con la masa del ion alcalino para los vidrios $\text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, con $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ y Rb . Los valores de A se obtuvieron a 60 y 300 K de los datos de conductividad a 10 kHz y 100 MHz respectivamente. La magnitud del NCL disminuye aproximadamente un factor 2 al cambiar el ion alcalino de litio a rubidio. Las líneas discontinuas son ajustes a una dependencia potencial, m^{-a} con exponentes $a=0.35\pm 0.03$ y 0.31 ± 0.05 , a 60 y 300 K respectivamente. Las

líneas continuas son un ajuste a la dependencia del NCL con la masa según $m^{-1/3}$, que describe los datos dentro del error experimental.

La dependencia del régimen NCL con la masa del ion alcalino portador se presenta en la figura 8 a dos temperaturas. Tanto los datos del NCL a 60 como a 300 K muestran la misma tendencia, evidenciando que el régimen NCL observado a temperaturas criogénicas y frecuencias de kHz y la respuesta lineal de la conductividad a 300 K y frecuencias de GHz son originados por el mismo mecanismo. En la figura 8 la magnitud del NCL disminuye lenta pero sistemáticamente al aumentar la masa del portador alcalino [20], y este cambio es mucho menor que la variación de la conductividad dc en esta familia de vidrios. A temperatura ambiente, 300 K, A varía un factor 2, mientras que la conductividad dc disminuye más de 3 órdenes de magnitud al cambiar el ion alcalino de litio a rubidio. Esta diferencia, junto con el contraste entre la suave dependencia en temperatura del NCL y la dependencia térmicamente activada de la conductividad dc, sugiere que el régimen de pérdidas planas está relacionado con los iones portadores, pero tiene un origen diferente que la conductividad dc. La existencia de cierta correlación entre la magnitud de A y la conductividad dc ya se había observado anteriormente [3], y se sabe que los conductores iónicos que muestran altos valores del NCL tienen una conductividad dc muy alta, incluso a temperatura ambiente, perteneciendo a los llamados conductores superiónicos.

Analizamos ahora cuantitativamente la figura 8. Los mejores ajustes a los datos de la magnitud del NCL frente a la masa del ion alcalino portador indican una dependencia del tipo potencial, con un exponente $a = 0.35 \pm 0.03$ y 0.31 ± 0.05 a 60 K y 300 K respectivamente (líneas discontinuas en la figura 3). La línea continua en la gráfica representa una dependencia con la masa de la forma $m^{-1/3}$, que da cuenta dentro del error experimental y a las dos temperaturas, de la variación observada en la magnitud del NCL con la masa del ion alcalino. Es conocido que el desplazamiento cuadrático medio de un ion vibrando en un pozo de potencial definido por un perfil armónico es independiente de la masa del ion [36]. Experimentalmente se observa una dependencia con la masa como $m^{-1/3}$, que apunta a que los pozos de potencial en los que se encuentran vibrando los iones no deberían ser armónicos, indicando que el NCL pudiera estar relacionado con vibraciones anarmónicas. En todo caso no se pretende aquí dar una explicación teórica rigurosa del NCL, sino más bien hacer completar una caracterización detallada de este régimen. De hecho se verá en el último apartado de

este capítulo que la variación del NCL que hemos observado con la masa del ion alcalino puede estar afectada por otros factores.

6.3 Origen del régimen de pérdidas constantes

Una vez que conocemos las características generales de la respuesta eléctrica en el régimen NCL, queremos ahora ir un paso más lejos y analizar detalladamente este régimen para investigar su origen. La característica que define el régimen de pérdidas constantes, es decir, la dependencia lineal de la conductividad con la frecuencia, se puede escoger como criterio para determinar a cada frecuencia una temperatura de transición en la que el término NCL se hace la contribución dominante a la conductividad ac (figura 9.a). Buscamos un criterio que sea independiente de cualquier modelo teórico de la conductividad iónica, de tal forma que definimos la temperatura de transición del régimen NCL cuando la conductividad se desvía de la linealidad un 10%. Este criterio se detalla en la figura 9.b, de forma que el cociente de los valores de la parte imaginaria de la permitividad ϵ'' a dos frecuencias diferentes f_1 y f_2 es igual a uno a bajas temperaturas, donde el régimen NCL es la contribución dominante a la conductividad. Este cociente empieza a disminuir cuando aumenta la temperatura y el salto de portadores iónicos contribuye a la conductividad ac. Las dos curvas de datos que se muestran en la figura 9.b son para las frecuencias $f_1=3$ y 100 kHz (triángulos y círculos, respectivamente), mientras que $f_2=f_1/10$. Las temperaturas de transición se obtuvieron cuando el cociente entre curvas toma un valor de 0.9. En la figura 9.b se marcan las temperaturas de transición con flechas, y se calculan unas barras de error del 10%, de forma que la diferencia entre la temperatura de transición con un criterio del 5% de desviación y con el 15% de desviación significa una diferencia en temperatura de ± 7 K (líneas de puntos). Los puntos definidos con este criterio y que marcan el límite del régimen NCL se representan como cuadrados blancos en la figura 9.a.

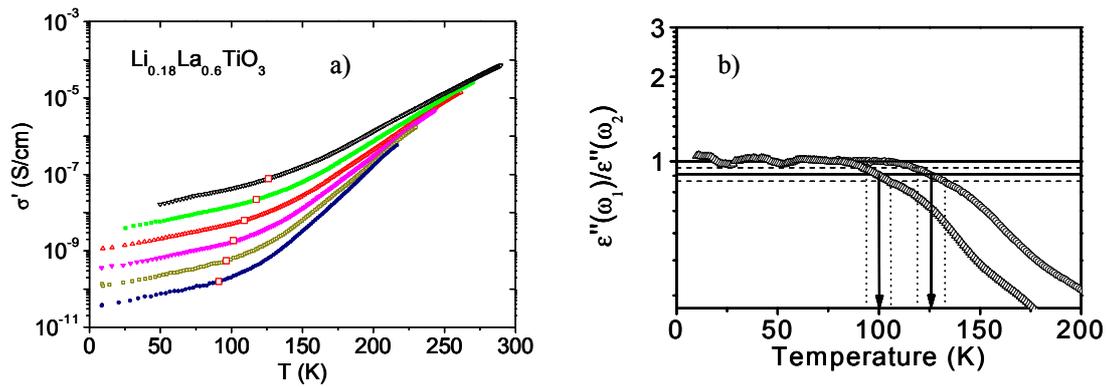


Figura 9. (a) Gráfica de la conductividad frente a la temperatura para $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ a diferentes frecuencias (0.3, 1, 3, 10, 30 y 100 kHz de abajo a arriba). Los cuadrados representan la transición entre la dependencia lineal en frecuencia del NCL y el régimen potencial debido al salto cooperativo de los iones. En (b) se muestra en detalle el criterio que se ha usado para calcular los puntos de cambio de régimen en (a). El cociente de los valores de la parte imaginaria de la permitividad ϵ'' a dos frecuencias diferentes f_1 y f_2 es igual a uno a bajas temperaturas, donde el régimen NCL es la contribución dominante, pero empieza a disminuir cuando aumenta la temperatura y el salto de portadores iónicos contribuye a la conductividad ac. Los datos en (b) son para $f_1=3$ (triángulos) y 100 kHz (círculos), con $f_2=f_1/10$. Las temperaturas de cambio se han obtenido para una desviación del 10% (flechas) de la dependencia lineal. Las líneas continuas corresponden a un error para desviaciones del 5 y del 15%, que significan una indeterminación en la temperatura de ± 7 K.

Consideremos ahora la dependencia en frecuencia de la conductividad ac del LLTO a varias temperaturas en las que se observa en nuestra ventana experimental de frecuencias la transición de la dependencia potencial a la dependencia lineal de la conductividad. Los círculos negros en la figura 10.a marcan el punto en el que la conductividad ac se desvía un 10% de la dependencia lineal en frecuencia mostrada a frecuencias mayores ($\sigma' = 1.1A$). En la figura 10.b se presenta una gráfica más detallada del cambio de régimen en la conductividad. Los círculos negros en la figura nos permiten extender la determinación experimental de los puntos de transición al régimen NCL en el rango de frecuencias 100 kHz - 3 MHz.

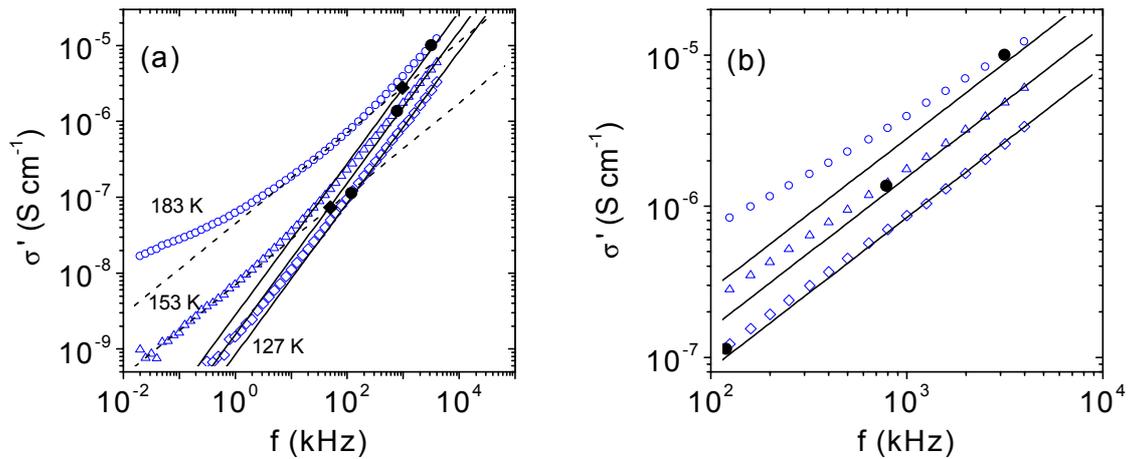


Figura 10. (a) Dependencia en frecuencia de la conductividad del $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ mostrando el cambio entre el término potencial y el NCL a tres temperaturas. Se han definido puntos de transición (círculos negros) cuando los datos muestran una desviación del 10% sobre el comportamiento lineal observado a altas frecuencias. Los rombos negros representan los puntos de cambio asumiendo la validez de la ecuación 6. Las líneas continuas y discontinuas representan los comportamientos asintóticos del régimen NCL y el término potencial, respectivamente. (b) Ampliación de la figura (a) mostrando en detalle la desviación del 10% sobre la linealidad.

Los mismos datos de la conductividad en función de la temperatura de la figura 9.a se presentan en una gráfica tipo Arrhenius en la figura 11. En la misma gráfica se han incluido los puntos de transición al régimen NCL calculados de las medidas de conductividad a frecuencias fijas en la figura 9.a (cuadrados blancos) y los puntos calculados de medidas temperatura fija en la figura 10 (círculos negros). El acuerdo entre los dos conjuntos de puntos para la transición al NCL es muy bueno, teniendo en cuenta que se han medido en montajes experimentales diferentes [27]. En la figura 11 se observa como la dependencia en temperatura de la transición al NCL está activada térmicamente, puesto que los puntos de transición forman una línea recta dentro del error experimental en esta representación. La energía de activación que se obtiene de la transición al NCL es $E=0.17\pm 0.03$ eV. Sorprendentemente, casi el mismo valor de energía de activación, $E_m=0.18\pm 0.02$ eV, se obtiene para el pozo de potencial, y por lo tanto para el movimiento local de las medidas del tiempo de relajación espín-red en RMN (figura 2) o de la relajación de la conductividad eléctrica [31]. La extrapolación a temperatura infinita de la recta que marca la transición al régimen NCL tiene un valor

de 1 S/cm. Este valor tiene el mismo orden de magnitud que los valores de la conductividad dc de algunos conductores iónicos rápidos que saturan a altas temperaturas [32-34]. En estos casos, la conductividad dc a alta temperatura muestra una energía de activación menor E_m , mientras que se encuentra un valor mayor E_σ al reducir la temperatura [35]. Esto se suele interpretar como una energía adicional necesaria para superar las interacciones de los iones, que se hacen más importantes al bajar la temperatura. El valor de la conductividad dc se puede expresar en función de la frecuencia de vibración con la ecuación de Nerst-Einstein.

$$\sigma_0 = \frac{Nq^2 d^2}{6k_B T} \frac{1}{\tau_m} \quad (4).$$

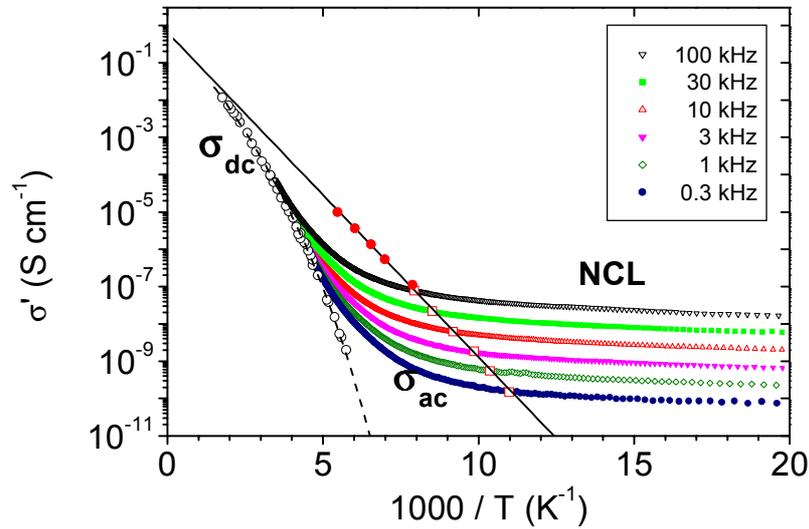


Figura 11. Gráfica de Arrhenius de la conductividad a diferentes frecuencias en $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$. Los cuadrados blancos son los puntos de transición de regímenes obtenidos en la figura 9, y los círculos negros han sido obtenidos a frecuencias mayores en la figura 11. La línea continua es un ajuste a una ley de Arrhenius para la dependencia en temperatura del cambio de régimen. Los círculos blancos son los datos de la conductividad dc.

En la ecuación anterior, N es la concentración de iones móviles, q es la carga iónica, d es la distancia de salto, T es la temperatura y τ_m^{-1} es la frecuencia de salto efectiva que ya hemos visto en el apartado 5.1, ecuación 2, $\tau_m = \nu_\infty^{-1} \exp(E_m/k_B T)$

El valor extrapolado de 1 S/cm está determinado por una frecuencia de intento en el rango $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$, para las concentraciones normales de iones móviles ($N \sim 10^{21} - 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) y distancias de salto de unos pocos angstroms.

Para buscar la generalidad de este resultado hemos analizado también datos de la respuesta eléctrica del conductor iónico vítreo de composición $61\text{SiO}_2 \cdot 35\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{P}_2\text{O}_5$ de Hsieh y Jain [36], del cual se han publicado datos de conductividad hasta temperaturas de 4 K, suficientemente bajas para que el régimen NCL sea dominante. En la figura 12.a se muestra la dependencia con la temperatura de la conductividad a frecuencias fijas usando esos datos. En el rango de frecuencias medido por dichos autores (de 20 Hz a 10 kHz), el régimen de conductividad de no se alcanza completamente por debajo de temperatura ambiente, pero la transición entre el régimen NCL y el proceso de salto iónico que da origen a la respuesta tipo Jonscher se observa claramente en el rango de temperaturas 125-150 K. Vemos una vez más que los mejores ajustes del régimen NCL se consiguen con una dependencia exponencial con la temperatura, de la forma $\exp(T/T_0)$ de acuerdo a lo establecido en el apartado 6.2.a. Hemos aplicado el criterio del 10% previamente usado en el LLTO para definir la transición al régimen NCL. En la figura 12.b se presentan los mismos datos en una representación tipo Arrhenius. En la figura se observa que la transición del NCL a la conductividad ac debida al salto de iones se da a una frecuencia que está térmicamente activada, y la recta de ajuste a los puntos cuadrados nos define la región en frecuencia y temperatura de dominio del NCL. La energía de activación que se obtiene para los puntos de transición es $E_m=0.27\pm 0.04$ eV, que es la misma energía de activación que se obtiene para la conductividad ac en el régimen potencial de la conductividad eléctrica a temperaturas más altas [36]. Esta energía se asocia a la altura de las barreras de potencial en los sitios de residencia del ion. Los valores de la conductividad de la recta que marca la transición del régimen NCL a temperatura infinita vuelven a estar en torno a 1 S/cm.

Hemos visto en dos conductores iónicos muy diferentes, uno vítreo y otro cristalino, que el régimen de pérdidas planas se observa a una temperatura dada para frecuencias:

$$\omega > \tau_m^{-1} = \nu_\infty \exp(-E_m/k_B T) \quad (5).$$

Análogamente para una frecuencia fija ω , el NCL se observa a temperaturas por debajo de $E_m/[k_B \ln(\nu_\infty/\omega)]$, a las que los iones tienen una probabilidad despreciable de abandonar sus pozos de potencial. Las líneas continuas de la figura 11, obtenida de los puntos de transición de régimen, nos dividen las gráficas en dos mitades diferentes. La mitad de la derecha es la región en la que los iones no tienen energía térmica suficiente

para saltar fuera de sus pozos de potencial y permanecen en sus posiciones, originando la respuesta característica NCL. La mitad de la izquierda corresponde al régimen en el que la energía térmica permite a los iones salvar la barrera de potencial de sus sitios y saltar a posiciones vecinas, dando una contribución a la conductividad ac que domina sobre el régimen NCL. Lo mismo se observa en la figura 12 para el vidrio conductor iónico $61\text{SiO}_2 \cdot 35\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{P}_2\text{O}_5$. Estos resultados muestran una clara separación entre los dos procesos, el NCL y la conductividad ac debida al salto de portadores iónicos, y suponen la primera explicación experimental del rango de frecuencias y temperaturas en las que domina la contribución del NCL la conductividad iónica [16].

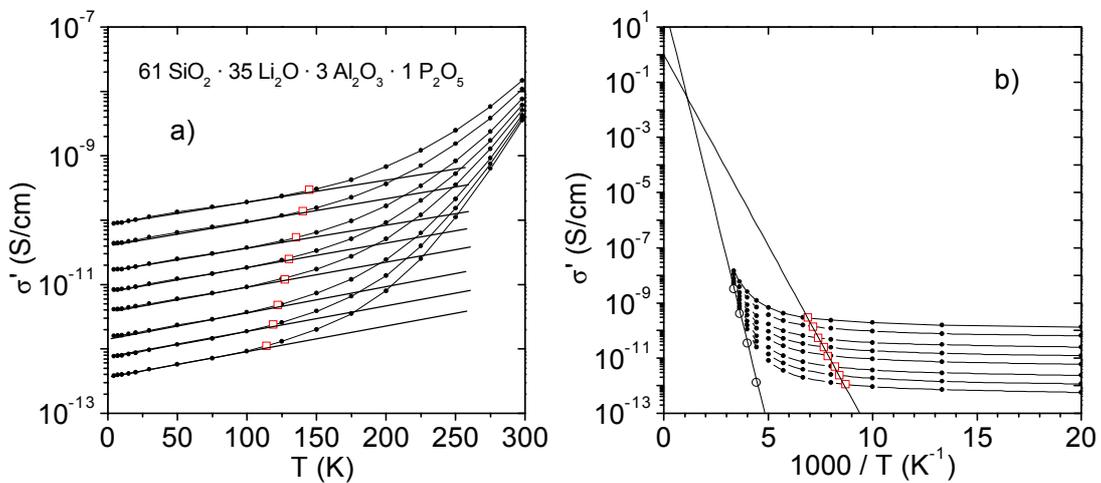


Figura 12. Dependencia de la conductividad del vidrio $61\text{SiO}_2 \cdot 35\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{P}_2\text{O}_5$ a las frecuencias 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 kHz (de abajo a arriba) tomadas de la referencia 42. En (a) se muestran los datos frente a una escala lineal en temperatura, y en (b) en una representación Arrhenius. Los cuadrados en ambas graficas son los puntos de transición del régimen potencial en la conductividad al régimen NCL. Las líneas continuas en (a) son ajustes a una dependencia exponencial con la temperatura, los círculos blancos en (b) son los datos de conductividad dc, y la línea continua en (b) es un ajuste a los puntos de transición de regímenes, mostrando una dependencia Arrhenius con la temperatura.

6.4 El régimen de pérdidas constantes no es aditivo

Hemos visto en repetidas ocasiones en este trabajo que la respuesta eléctrica de los conductores iónicos se puede describir adecuadamente según una ley de Jonscher

(ecuación 1). Así, cuando se observó la aparición del NCL en el límite de bajas temperaturas y altas frecuencias, la manera más simple de incluirlo en la descripción previa de la conductividad en estos materiales fue mediante la inclusión de un término aditivo con una dependencia lineal con la frecuencia:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 \left(1 + \left(\omega/\omega_p\right)^n\right) + A\omega\epsilon_0 \quad (6).$$

Esta descripción, a veces llamada ecuación de Jonscher aumentada, proporciona muy buenos ajustes de los datos experimentales del espectro de la conductividad a temperaturas fijas, y era comúnmente usada para describir el régimen NCL[2,10-15,37,38]. De esta forma, del análisis de los parámetros obtenidos de la ecuación 5 al variar la temperatura se concluía sobre propiedades de la dinámica de los conductores iónicos, de forma similar a lo realizado en los capítulos 3 y 4 de esta memoria. En los últimos años además se utilizó la ecuación 6 para analizar el cambio de la respuesta potencial al NCL por Roling y colaboradores [17-19]. Sin embargo, la capacidad de la ecuación 5 para describir de forma adecuada este cambio de régimen y en un rango de temperaturas lo suficientemente grande como para observar desviaciones si las hubiera, no se había hecho hasta el momento. Presentamos en este apartado un análisis de la transición del régimen NCL a una dependencia potencial de la conductividad asumiendo la validez de la ecuación de Jonscher aumentada y calculando de manera sencilla cual sería la activación de unos puntos de cambio de régimen definidos según el criterio del 10% seguido en el apartado 6.3. Así, comparando la energía de activación obtenida si la ecuación 6 es correcta con lo observado experimentalmente podemos concluir sobre la validez de dicha ecuación.

Asumiendo la validez de la ecuación 6 y teniendo en cuenta el criterio del 10 % usado para definir los puntos de transición de régimen, la frecuencia de transición ω_x debe cumplir la expresión

$$\sigma'(\omega_x) = \sigma_0 \left[1 + \left(\omega_x/\omega_p\right)^n\right] + A\omega_x = 1.1A\omega_x \quad (7).$$

Como demuestran los datos experimentales de la figura 11, a la frecuencia ω_x la conductividad dc es despreciable con respecto al valor $\sigma'(\omega_x)$, de forma que la conductividad se puede expresar como

$$\sigma'(\omega_x) \approx \sigma_0 \left(\omega_x/\omega_p\right)^n + A\omega_x = 1.1A\omega_x \quad (8)$$

Y despejando para la frecuencia ω_x tenemos:

$$\omega_x = \sigma_0 (0.1A)^{-1/(1-n)} (\sigma_0 / \omega_p)^{n/(1-n)} \quad (9).$$

Como σ_0 y ω_p están térmicamente activadas con la energía de conducción de E_σ , se puede observar con la ecuación anterior que, asumiendo una dependencia con la temperatura muy suave para el NCL, como la observada experimentalmente $\exp(T/T_0)$, y sustituyendo la ecuación 9 en la 8 obtenemos la energía de activación de los puntos de transición de régimen:

$$E_x = -k_b \left[d \ln \sigma'(\omega_x) / dT^{-1} \right] = E_\sigma - (n/(1-n)) k_B T^2 / T_0 \quad (10),$$

que es básicamente igual a E_σ , puesto que $T/T_0 \leq 1$ y $k_B T$ es unos dos órdenes de magnitud menor que E_σ .

Aunque en el razonamiento previo se ha escogido un criterio del 10% ($\sigma'(\omega_x) = 1.1 A \omega_x$) para definir la transición de régimen, es importante señalar que la obtención de E_σ para los puntos de la transición de régimen es independiente del porcentaje escogido. Si la ecuación de Jonscher aumentada se cumple (ecuación 5), la conductividad ac debida al salto de portadores y el NCL deberían ser contribuciones aditivas, y la energía de activación de la transición entre ambos regímenes debe ser similar a la energía de activación de E_σ [27]. Este valor es significativamente mayor, aproximadamente el doble que la energía de activación microscópica E_m . La obtención experimental de esta energía de activación microscópica para el cambio del régimen potencial al NCL es la evidencia que demuestra la invalidez de la ecuación 5.

La ecuación 10, derivada de la ecuación 5, no tiene base física puesto que ninguno de los mecanismos a ambos lados de la transición tienen nada que ver con el desplazamiento de largo alcance de los iones o su energía de activación E_σ . Los datos experimentales (figura 11) evidencian que la conductividad en la transición entre el régimen potencial y el NCL está activada con E_m , la barrera de energía microscópica para el salto de un ion a posiciones vecinas. La ecuación 5 se puede usar correctamente como una relación empírica que describe la conductividad iónica a una temperatura dada. Sin embargo, la dependencia en temperatura de los parámetros de la ecuación 5 no se corresponden con la dependencia experimental observada del NCL en un rango de temperaturas amplio, y su empleo puede llevar a conclusiones equivocadas sobre el origen del NCL [17-19]. La transición del régimen NCL, observado a tiempos menores que el tiempo de residencia microscópico τ_m de los iones en sus pozos de potencial, al régimen del salto de los portadores a las posiciones vecinas, para tiempos mayores que

τ_m , es más complicado que una simple suma de la conductividad en el dominio de la frecuencia. De hecho, la ecuación 6 implica en último término que la contribución NCL está presente a las frecuencias más bajas, donde estamos en un régimen de difusión de los iones con una conductividad constante. La dependencia en temperatura de la conductividad iónica y el NCL no puede ser descrita por una simple suma, porque esta suma significa una existencia continuada del NCL a tiempos mucho mayores que el tiempo de residencia de los iones en sus pozos de potencial, lo que no se observa experimentalmente. De hecho, recientemente se ha observado en medidas de dispersión cuasielástica de luz que la susceptibilidad a bajas frecuencias decae por debajo del valor constante que tiene a altas frecuencias cuando el NCL es dominante, y por tanto el NCL no existe a tiempos largos o frecuencias bajas [39]. Los resultados presentados en este trabajo sugieren procesos diferentes, de forma que el régimen de pérdidas constantes NCL se termina cuando los iones tienen una probabilidad apreciable de salir de sus pozos de potencial y saltar a posiciones vecinas. En este sentido hay un auténtico cambio de mecanismo al pasar del régimen NCL a la conductividad potencial causada por el salto de los iones portadores.

6.5 Proceso de relajación vibracional

En este apartado se pretende discutir el proceso que origina el régimen NCL, de forma que expliquemos cualitativamente las propiedades de este régimen observadas experimentalmente. Para ello nos ayudaremos del modelo de acoplamiento o interacción (*coupling model*, CM) del profesor K. L. Ngai [40-42].

La conductividad iónica está relacionada con la dependencia temporal del desplazamiento cuadrático medio de los iones mediante la transformada de Laplace:

$$\sigma(\omega) \propto \omega^2 T^{-1} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dt \langle r^2(t) \rangle e^{i\omega t - \epsilon t} \quad (11).$$

En esta ecuación se han despreciado correlaciones cruzadas y que el factor de Haven no tiene un valor unidad constante. N es la densidad de iones móviles, q es la carga iónica, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Esta ecuación implica que para un incremento suave del desplazamiento cuadrático medio de una partícula cargada eléctricamente (como en el caso de los conductores iónicos) según $\langle r^2 \rangle \sim \log(t)$, la conductividad iónica tiene una dependencia exactamente lineal $\sigma \sim \omega^{1.0}$ y observamos un

régimen de pérdidas dieléctricas constantes $\epsilon'' \sim A$. Por tanto, la causa inmediata de que observemos un régimen lineal en la conductividad iónica, el NCL, es que el desplazamiento cuadrático medio de los iones portadores aumenta muy lentamente con el tiempo, siguiendo una ley logarítmica $\langle r^2(t) \rangle \sim \log(t)$. Análogamente, una dependencia logarítmica con el tiempo en las funciones de correlación del movimiento iónico resulta en un comportamiento de tipo NCL. Este comportamiento acaba de ser observado en medidas de la función de correlación de la polarizabilidad mediante efecto Kerr, observándose dependencias logarítmicas en el rango de tiempos 2 ps – 1 ns en diversos líquidos superenfriados [43].

Pasamos a discutir ahora qué nuevos fenómenos físicos pueden ocasionar esta variación tan lenta en $\langle r^2(t) \rangle$. En primer lugar, consideremos a los iones vibrando en pozos de potencial armónicos que no varían con el tiempo. En un potencial armónico, el desplazamiento cuadrático medio viene dado por una función que aumenta rápidamente con el tiempo como t^2 (régimen balístico) hasta un valor máximo de saturación que es proporcional a la temperatura [30]. Por tanto, en esta situación no se produciría un régimen NCL que se extiende por varias décadas de tiempo ó frecuencia y que domina la conductividad eléctrica, como el que se observa en los conductores iónicos.

Hemos observado experimentalmente el NCL en el régimen de tiempos menores que el tiempo medio de residencia microscópico, τ_m . Por tanto la mayoría de los iones móviles se encuentran localizados o confinados, de forma que sólo pueden realizar vibraciones en su pozo de potencial. Sin embargo, la activación térmica del salto de un ion fuera de su pozo de potencial es un proceso estocástico que tiene una probabilidad distinta de cero incluso para tiempos menores que τ_m . Como los iones portadores vecinos contribuyen a definir el pozo de potencial para el ion, la pequeña probabilidad de escape del ion de su pozo de potencial varía lentamente con el tiempo, y la energía potencial del pozo también decae con el tiempo. Este leve decaimiento del pozo de potencial es muy lento en el régimen de tiempo $\tau \ll \tau_m$, y origina unas pérdidas casi independientes en frecuencia para frecuencias en el rango $\omega \gg 1/\tau_m$.

En general, el potencial que confina a un ion portador está determinado por los átomos de la matriz así como los otros iones móviles. Una evidencia de esto es la función que se usa para obtener los potenciales en simulaciones de dinámica molecular [44,45] que calculan una función de correlación generalizada que incluye la posición de los átomos, $C_{vH}(\vec{r}, t)$, llamada función de van Hove. Por lo tanto, el potencial que

confina a los iones móviles no es invariable, y hay al menos dos razones que pueden causar variaciones en este potencial. En primer lugar, la relación espacial con la matriz de iones inmóviles puede cambiar, como sugiere el ensanchamiento con el tiempo del primer pico de la función van Hove. En segundo lugar, otros iones portadores tienen cierta probabilidad de saltar a otras posiciones vecinas, y la probabilidad de que esto suceda aumenta con el tiempo, como puede verse en el aumento de intensidad con el tiempo en los sitios vecinos y vacantes de la función de van Hove.

Esta contribución de las partículas vecinas al decaimiento del potencial de la partícula central ya ha sido observada experimentalmente mediante el estudio del movimiento de partículas concentradas en suspensión coloidal por Weeks y Weitz [46]. En este caso, el potencial que confina al ion está formado íntegramente por las partículas vecinas de la misma clase, y al definir una función de correlación del potencial que confina al ion y observar su evolución con el tiempo, este decae muy lentamente. Esta disminución tan lenta produce un incremento del desplazamiento cuadrático medio de la partícula central con el tiempo, que es también muy lento. En estas condiciones, el desplazamiento cuadrático medio presenta una plateau, que se puede describir por una ley logarítmica [46]. Al igual que en los sistemas coloidales, en los conductores iónicos los potenciales que confinan a los iones decaen con el tiempo, debido a que los iones portadores siempre tienen una probabilidad no nula de saltar a una posición vecina y el régimen NCL se origina en los conductores iónicos por el lento aumento de $\langle r^2(t) \rangle \sim \log(t)$ de los iones móviles.

Finalmente vamos a realizar un análisis del régimen NCL con la ayuda del *Coupling Model* (CM) del profesor K. L. Ngai. Este estudio nos proporcionará dependencias específicas del NCL con la temperatura y con el ion portador, que podremos comprobar experimentalmente.

A tiempos suficientemente cortos, cuando casi todos los iones móviles están confinados en sus posiciones, hay unos pocos saltos de los iones a posiciones vecinas, estos saltos son muy infrecuentes, y por lo tanto independientes unos de otros y no hay una dinámica cooperativa del tipo que se da en la conducción iónica. La frecuencia de salto independiente según el CM, es $1/\tau_0$ [40-42]. A tiempos mucho más cortos que τ_0 , es muy infrecuente que se dé un salto de un ion móvil fuera de su pozo de potencial. Por consiguiente, el decaimiento de los potenciales de confinamiento de los iones o el incremento de $\langle r^2(t) \rangle$ con el tiempo en este rango de tiempos debe ser muy pequeño, resultando en el régimen NCL. Tenemos que el NCL es un proceso de relajación muy

lento y puede existir solamente en el régimen $t \ll \tau_0$, en el que el incremento del número de saltos efectivos de los iones fuera de sus pozos de potencial es despreciable en varias décadas de tiempo. El NCL termina en un tiempo de cambio t_{x1} , cuando la probabilidad de salto de todos los iones se hace significativa, y el desplazamiento cuadrático medio aumenta más rápidamente que $\log(t)$. Sin embargo, t_{x1} tiene que ser todavía más pequeño que τ_0 , puesto que τ_0 es el tiempo característico de los iones para dejar sus pozos de potencial $t_{x1} < \tau_0$. El NCL existe por lo tanto en el régimen de tiempos muy cortos, $t_{on} < t < t_{x1}$ en el que hay unos pocos e infrecuentes saltos de los iones a pozos de potencial vecinos, proceso que tienen un tiempo característico $\tau_0 = 1/\tau_\infty \exp(-E_d/k_B T)$. t_{on} es un tiempo de comienzo del régimen NCL, que se puede obtener de estudios de conductividad eléctrica a muy altas frecuencias, en los que se observa que t_{on} es del orden de 10^{-11} - 10^{-12} s. A frecuencias todavía mayores, la contribución del pico bosónico y del pico de vibración dominan la conductividad eléctrica [47].

Por la definición que hemos hecho del NCL, t_{x1} tiene que ser un tiempo mucho menor que τ_0 , para que haya unos pocos e infrecuentes saltos aleatorios, luego el valor $\exp(-t_{x1}/\tau_0)$ es todavía cercano a la unidad, y es un valor independiente de la temperatura, puesto que el valor de la exponencial viene determinado por t_{x1} ser el principio del régimen NCL. Esto explica que t_{x1} tiene la misma dependencia térmicamente activada de τ_0 , $t_{x1} = t_\infty \exp(-E_m/k_B T)$, resultado experimental que hemos comprobado en apartados anteriores. De la definición de t_{x1} también se deduce que $\langle r^2(t) \rangle$ aumenta la misma pequeña cantidad en el periodo $t_{on} < t < t_{x1}$ a todas las temperaturas. Sin embargo, como t_{x1} está térmicamente activado, este mismo incremento se traslada a una serie de décadas que viene dado por $(\ln(t_{x1}) - \ln(t_{on}))/2.303$. Por lo tanto, el desplazamiento cuadrático medio es inversamente proporcional al $\log(t_{x1}/t_{on})$. De esta relación se deduce que la intensidad del NCL viene dada por [25]:

$$A \propto \frac{1}{E_m} [1 - (kT/E_m) \ln(t_{on}/t_\infty)]^{-1} \quad (12).$$

Esta expresión para la magnitud del régimen de pérdidas planas deducida del CM se puede aproximar para calcular la dependencia en temperatura de A . Si llamamos

$$T_o = E_m / k_B \ln(t_{on} / t_\infty) \quad (13),$$

tenemos

$$A \propto \frac{1}{E_m} [1 - (T/T_0)]^{-1} \quad (14).$$

La ecuación anterior se puede aproximar para temperaturas menores que T_0 como $A \sim \exp(T/T_0)$. Hemos visto que $t_{xl} < \tau_0$ y t_∞ es menor que el factor τ_∞ , que nos da la frecuencia de intento, lo que implica que $\ln(t_{on}/t_\infty)$, y por tanto T_0 , son números positivos. La dependencia muy lenta con la temperatura observada experimentalmente del NCL se explica por tanto, con este modelo del NCL basado en el CM. Sin embargo, se ha obtenido este resultado de una descripción cualitativa del problema, y no se puede esperar que la descripción analítica del NCL encontrada sea totalmente precisa. En particular, si se consideran rangos de temperatura muy amplios, pueden entrar en juego otras contribuciones del NCL a más bajas temperaturas o altas frecuencias. Por ejemplo, no se han tenido en cuenta la contribución a $\langle r^2(t) \rangle$ debida a la dinámica de vibración local, que tiene una dependencia con temperatura característica y similar a la del factor de Debye-Waller. Esta contribución debería aumentar la dependencia con la temperatura del NCL con respecto a la descrita en las ecuaciones anteriores.

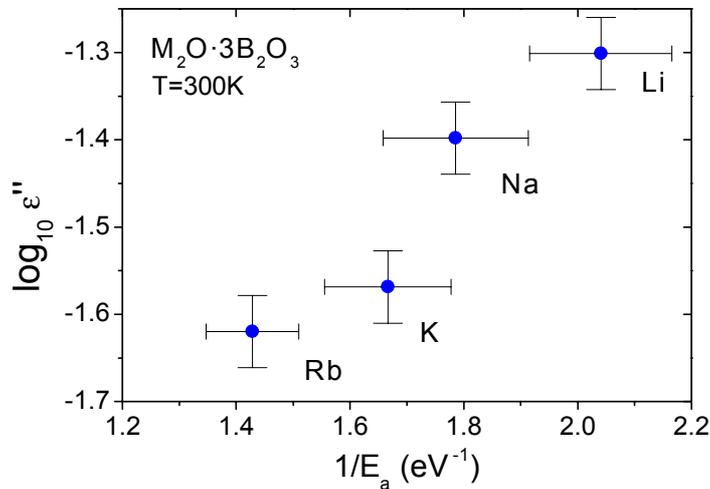


Figura 13. Gráfica de la magnitud del NCL $\epsilon''(\omega) \sim A$ a 300 K en función del inverso de la energía de activación microscópica para el salto de los iones $1/E_m$, en la familia de triboratos alcalinos $M_2O \cdot 3B_2O_3$, con $M = \text{Li, Na, K y Rb}$.

Por último, la ecuación 14 derivada del CM, nos indica que a una temperatura fija, la magnitud del NCL debe disminuir con la energía de activación microscópica, si todos los otros factores que intervienen en el mecanismo del NCL permanecen

constantes. Si estas condiciones se cumplen para algunos materiales conductores iónicos determinados, esperaríamos una proporcionalidad inversa entre A y la energía microscópica E_m . En el estudio de la familia de vidrios triboratos alcalinos $M_2O \cdot 3B_2O_3$ (con M siendo Li, Na, K y Rb) sólo cambiaba el ion portador alcalino y todos los valores de los diferentes factores que determinan la contribución de pérdidas constantes eran similares, salvo la energía de activación. Podemos utilizar este sistema para investigar la exactitud de la relación predicha anteriormente. En la figura 13 se presenta la magnitud del NCL, A , frente al inverso de la energía de activación, y se observa la proporcionalidad inversa entre A y E_m , dentro del error experimental [48]. Este resultado indica que el resultado de la dependencia del NCL con la masa del ion alcalino en el apartado 5.2, está influido por la diferente energía de activación de los componentes de esta familia de vidrios conductores iónicos. Un experimento ideal dirigido a ver la variación de la masa con el NCL, por lo tanto, debería hacerse con materiales de energía de activación similar, además de presentar estructura y pozos de potencial similares para los portadores iónicos. El resultado de la correlación entre A y $1/E_m$ apunta a la validez general de los resultados obtenidos con la ayuda del CM sobre el origen del NCL. Esta descripción del NCL es, a fecha de este trabajo, la única que explica cualitativamente el origen de este régimen y cuantitativamente las diferentes características experimentales observadas en el estudio del NCL.

REFERENCIAS

- [1] J. Wong and C.A Angell, *Glass Structure by Spectroscopy* (Dekker, New York, 1976); C. A. Angell, Chem. Rev. **90**, 523 (1990).
- [2] W. K. Lee, J. F. Liu, A. S. Nowick, Phys. Rev. Lett. **67**, 1559 (1991).
- [3] K. L. Ngai, J. Chem. Phys. **110**, 10576 (1999).
- [4] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids* (Chelsea Dielectric Press, London, 1983)
- [5] F. S. Howell, R. A. Bose, P. B. Macedo, C. T. Moynihan, J. Phys. Chem. **78**, 639 (1974).
- [6] K. L. Ngai, Comments Solid State Phys. **9**, 127 (1979).
- [7] K. L. Ngai, Phys. Rev. B **48**, 13481 (1993).
- [8] K. Funke, Prog. Solid State Chem. **22**, 111 (1993).
- [9] J. C. Dyre, J. Appl. Phys. **64**, 2456 (1988).
- [10] C. León, M. L. Lucia, J. Santamaria, Phys. Rev. B **55**, 882 (1997).
- [11] A. S. Nowick, A. V. Vaysleb, W. Liu, Solid State Ionics **105**, 121 (1998).
- [12] K. L. Ngai, J. Non-Cryst. Solids **203**, 232 (1996).
- [13] D. L. Sidebottom, P. F. Green, R. K. Brow, Phys. Rev. Lett. **74**, 5068 (1995).
- [14] H. Jain and X. Lu, J. Non-Cryst. Solids **196**, 285 (1996).
- [15] F. Borsa, D. R. Torgeson, S. W. Martin, H. K. Patel, Phys. Rev. B **46**, 795 (1992).
- [16] C. Leon , A. Rivera, A. Varez, J. Sanz, J. Santamaria, K. L. Ngai, Phys. Rev. Lett. **86**, 1279 (2001).
- [17] B. Roling, C. Martiny, S. Murugavel, Phys. Rev. Lett. **87**, 085901 (2001)
- [18] C. León, A. Rivera, J. Santamaría, C. T. Moynihan, K. L. Ngai, Phys. Rev. Lett. **89**, 079601 (2002).
- [19] B. Roling, C. Martiny, S. Murugavel, Phys. Rev. Lett. **89**, 079602 (2002)
- [20] A. Rivera, C. León, C. P. E. Varsamis, G. D. Chryssikos, K. L. Ngai, C. M. Roland, L. J. Buckley, Phys. Rev. Lett. **88**, 125902 (2002)
- [21] S. Murugavel, B. Roling, Phys. Rev. Lett. **89**, 195902 (2002)
- [22] K. Funke, B. Roling, M. Lange, *Solid State Ionics*, **105**, 195 (1998)
- [23] C. León, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaria, C. T. Moynihan, K. L. Ngai, J. Of Non-Cryst. Solids **305**, 88 (2002)
- [24] A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, J. of Alloys and Compounds **323-324**, 545 (2001).

- [25] C. León, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaria, C. T. Moynihan, K. L. Ngai, *J. Non-Cryst. Solids* **305**, 88 (2002).
- [26] T. Blochowicz, A. Kudlik, S. Benkhof, J. Senker, E. Roessler, G. Hinze, *J. of Chem. Phys.* **110**, 12011 (1999)
- [27] A. Rivera, C. León, J. Sanz, J. Santamaria, C. T. Moynihan, K. L. Ngai, *Phys. Rev. B* **65**, 224302 (2002)
- [28] H. Jain, S. Krishnaswami, *Solid State Ionics* **105**, 129 (1998)
- [29] G. D. Chryssikos, L. Liu, C. P. Varsamis, E. I. Kamitsos, *J. Non-Cryst. Solids* **235-237**, 761 (1998).
- [30] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
- [31] C. León, J. Santamaria, M. A. Paris, J. Sanz, J. Ibarra, L. M. Torres, *Phys. Rev. B* **56**, 5302 (1997).
- [32] J. Kincs, S.W. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 70 (1996).
- [33] K.L. Ngai, A.K. Rizo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1296 (1996).
- [34] P. Maass, M. Meyer, A. Bunde, W. Dieterich, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1528 (1996).
- [35] K.L. Ngai, G.N. Greaves, C.T. Moynihan, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1018 (1998).
- [36] C. H. Hsieh, H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids* **203**, 293 (1996).
- [37] K. L. Ngai, H. Jain, O. Kanert, *J. Non-Cryst. Solids* **222**, 383 (1997).
- [38] J. R. Macdonald, *J. Chem. Phys* **115**, 6192 (2001).
- [39] K. L. Ngai, seminario, Bayreuth University (2002)
- [40] K. L. Ngai, *Comments Solid State Phys.* **9**, 121 (1979)
- [41] K. L. Ngai, R.W. Rendell, H. Jain, *Phys. Rev. B* **30**, 2133 (1984)
- [42] K Y Tsang, K L Ngai, *Phys. Rev. E* **56**, R17 (1997)
- [43] C. Huang, A.N. Cormack, *J. Chem. Phys.* **95**, 3634 (1991).
- [44] J. Habasaki, Y. Hiwatari, *Phys. Rev. E* **59**, 6962 (1999).
- [45] E. R. Weeks, D.A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 95704 (2002); Cond-Mat URL: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0107279>.
- [46] K.L. Ngai, R.W. Rendell, C. León, *J. Of Non-Cryst. Solids* **307-310**, 1039 (2002)
- [47] P. Lunkenheimer, A. Loidl, *Chemical Physics* **284**, 205-219 (2002)
- [48] A. Rivera, J. Santamaría, C. León, K. L. Ngai *J of Phys: Condens. Matter.* **15**, S1633 (2003)

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos planteados en el capítulo 1 de esta memoria, en este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de la conducción iónica cubriendo los diferentes regímenes del proceso de transporte de carga. Exponemos a continuación las conclusiones más importantes.

Hemos estudiado en un primer momento la conducción iónica de materiales cristalinos utilizando una muestra de película delgada de zirconia dopada con un 8% molar de ytria (YSZ) y la familia de conductores iónicos $\text{Li}_x\text{La}_{(2-x)/3}\text{TiO}_3$ (LLTO). Encontramos que los conductores iónicos tienen una respuesta común alejada del modelo de Debye, que evidencia la existencia de interacción entre los iones móviles en el proceso de conducción. Hicimos también un estudio de la dependencia con la temperatura de la conductividad dc en un miembro representativo de la serie LLTO. Previamente se habían observado desviaciones de una ley Arrhenius para este compuesto, que habían sido ajustadas por una ley VFT $\sigma_{dc} = \sigma_{\infty} \exp(-E_{\sigma}/k_B(T-T_0))$. La implementación de una técnica nueva de medida del módulo eléctrico en el dominio del tiempo permitió realizar estas medidas por primera vez en un conductor iónico cristalino, y extender la caracterización de la conductividad dc hasta 120 K. De esta forma se vio que por debajo de temperatura ambiente el transporte iónico en LLTO se describe por una ley tipo Arrhenius, invalidando el uso de la ley VFT. Solamente por encima de 300 K hay una disminución de la energía de activación aparente de la conductividad dc.

En la serie $\text{Li}_x\text{La}_{(2-x)/3}\text{TiO}_3$, el estudio conjunto de la estructura por difracción de neutrones, la conductividad eléctrica y la RMN ha permitido investigar el proceso microscópico de salto de los iones móviles. En esta serie, al enfriar rápidamente las muestras desde 1600 K en el último tratamiento térmico, se consigue una simetría romboédrica común para altos ($x=0.5$) y bajos ($x=0.18$) contenidos en litio. El análisis de los tiempos de relajación T_1 y T_2 y $T_{1\rho}$ de estas muestras indica un movimiento bidimensional de dichos iones en los primeros momentos de la conducción iónica en las muestras de bajo contenido en litio. Este carácter bidimensional permanece, aunque en menor medida, en las muestras con alto contenido en litio. El movimiento

bidimensional de los iones de litio sin embargo, no afecta apreciablemente la relajación de la conductividad eléctrica, y la respuesta eléctrica de las muestras de alto y bajo contenido en litio en función de la frecuencia y la temperatura es idéntica. Mediante medidas de relajación en RMN a frecuencias de kHz se ha detectado también un mecanismo de relajación del litio a 285 K con un tiempo característico de 3×10^{-6} s, que se ha asignado al movimiento de los iones de litio en las tres dimensiones del espacio.

Estudiamos después la conductividad iónica a tiempos largos, en el régimen de transporte iónico de carga. Para ello escogimos la serie de perovskitas $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LNLTO), y estudiamos conjuntamente la estructura por difracción de neutrones, la movilidad local por RMN y la conducción iónica a largo alcance por conductividad eléctrica. Observamos que los átomos de litio ocupan una posición intersticial dentro de la estructura, mientras que los átomos de sodio y de lantano se sitúan en la posición A bloqueándola para la conducción iónica. Así hemos observado una transición de percolación en la serie LNLTO para un contenido en sodio $y=0.2$, de forma que para contenidos en sodio ligeramente menores tenemos una conductividad iónica de propia de los mejores conductores iónicos, 10^{-3} S/cm, y para contenidos en sodio ligeramente mayores, la conductividad de decrece por debajo de 10^{-10} S/cm. Hemos encontrado que los resultados experimentales pueden ser descritos en términos de una percolación en una red cúbica para la que la teoría establece un umbral de percolación que se corresponde con $y=0.19$. Este resultado asigna un papel fundamental a las vacantes de posiciones A en el proceso de conducción iónica, de forma que esta se suprime si no hay un camino continuo de vacantes que atraviese el material.

Hemos realizado un estudio detallado del régimen de pérdidas constantes que aparece universalmente en los conductores iónicos en el límite de bajas temperaturas y altas frecuencias. La puesta a punto de un sistema de medida basado en un criostato de ciclo cerrado de helio permitió la caracterización eléctrica exhaustiva de muestras conductoras iónicas a bajas temperaturas hasta 9 K. Este análisis sistemático ha permitido establecer características típicas del régimen NCL. Se ha observado en todos los materiales analizados una dependencia de la respuesta eléctrica del NCL con la temperatura del tipo $\exp(T/T_0)$. Esta dependencia había sido observada con anterioridad puntualmente, pero este trabajo ha establecido una generalidad que no existía. Se analizó también el NCL en la familia de triboratos alcalinos $\text{M}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ (donde M

representa Li, Na, K y Rb), con la caracterización eléctrica a baja temperatura completada además con medidas de impedancia en el rango de los GHz. En estos materiales que presentan una matriz muy similar para todos los iones alcalinos se observó por primera vez una dependencia sistemática de la magnitud del NCL con la masa del ion móvil como $m^{-1/3}$. Este comportamiento es idéntico para la caracterización a baja temperatura en el rango de los kHz y a temperatura ambiente en los GHz, evidenciando que se trata del mismo mecanismo y confirmando la espectacular extensión en frecuencia del NCL.

También se realizó un estudio detallado del régimen NCL a bajas temperaturas en una muestra de la familia LLTO. Se definieron unos puntos de cambio de régimen del NCL al régimen potencial de la conducción iónica de forma independiente a cualquier modelo, y se observó que esta transición se corresponde con el tiempo microscópico τ_m de residencia de los iones en sus pozos de potencial.

$$\tau_m = v_\infty^{-1} \exp(E_m/k_B T) \quad (1).$$

Este importante resultado nos permite comprender el origen y el rango de frecuencias y temperaturas en las que la contribución del NCL domina la respuesta eléctrica. El NCL se observa cuando los iones permanecen estadísticamente confinados en sus pozos de potencial, a temperaturas bajas en las que no hay suficiente energía térmica para que el ion sea capaz de saltar a posiciones vecinas, y a frecuencias altas en las que el ion permanece confinado en su pozo de potencial porque no ha tenido tiempo suficiente para efectuar el salto a otras posiciones. Otra consecuencia de que la transición del régimen potencial al NCL sea τ_m es el problema detectado en la aplicación de la ecuación más utilizada para describir su dependencia en frecuencia, la ecuación de Jonscher ampliada:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \left(1 + (i\omega/\omega_p)^n\right) + A\omega \quad (2).$$

Hemos demostrado que esta ecuación no es válida para estudiar la dependencia en temperatura del régimen NCL y puede llevar a conclusiones erróneas al analizar sus parámetros.

Por último, se discutió el mecanismo físico que origina una respuesta eléctrica en los conductores iónicos del tipo NCL. Se vio que los iones móviles originan el NCL cuando su desplazamiento cuadrático medio varía muy lentamente con una ley logarítmica $\langle r^2(t) \rangle \sim \log(t)$. Se comentaron ejemplos de dependencias de este tipo, y se vio en particular que el potencial de un ion puede venir definido por los iones que lo

rodean, de forma que saltos muy infrecuentes de esos iones ocasionan una muy lenta variación del potencial del ion central originando un comportamiento NCL. Analizando este proceso de saltos infrecuentes con ayuda del *Coupling Model* de K. L. Ngai, conseguimos además reproducir la dependencia en temperatura del NCL observada experimentalmente y predecir una relación entre la magnitud del NCL y la energía de activación microscópica para el salto de los iones E_m . Esta relación ha sido comprobada experimentalmente, apuntando la validez de los análisis anteriores, que constituyen, hasta la fecha, la explicación más completa del régimen NCL.

PUBLICACIONES DE LA TESIS DOCTORAL

A. Várez, J. Ibarra, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, L.M. Torres-Martínez y J. Sanz, "Effect of composition and heat treatment on the structure of lithium ion conducting perovskites $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($0.03 < x < 0.167$)", Proceedings of the 8th International Scientific Conference on Achievements in Mechanical & Materials Engineering, 623 (1999).

A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaría y C. León, "Low temperature investigation of the constant loss term in $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ ", J. of Alloys and Compounds **323-324**, 545 (2001).

A. Rivera, C. León y J. Santamaría, "Electrical conductivity relaxation in thin-film yttria-stabilized-zirconia", App. Phys. Lett. **78**, 610 (2001).

C. León, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaría y K. L. Ngai, "Origin of constant loss in ionic conductors", Phys. Rev. Lett. **86**, 1279 (2001).

A. Sagua, E. Moran, M. A. Alario-Franco, A. Rivera, C. León, J. Santamaría y J. Sanz, "Lithium intercalation in FeOCl revisited", Int. Jour. Inorg. Mat. **3**, 293 (2001).

F. E. Mouahid, M. Zahir, P. Maldonado-Manso, S. Bruque, E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, A. Rivera, C. León y J. Santamaría, "Na-Li exchange of $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.6 < x < 0.9$) NASICON series: a Rietveld and impedance study", J. Mater. Chem. **11**, 3258 (2001).

C. León, A. Rivera, J. Santamaría, C. T. Moynihan y K. L. Ngai, Comment on "Ionic Conduction in Glass: New Information on the Interrelation between the "Jonscher law" and the Nearly Constant-Loss Behavior from Broadband Conductivity Spectra" by B. Roling, C. Martiny, and S. Murugavel, Phys. Rev. Lett. **89**, 79601 (2002).

A. Rivera, C. León, J. Santamaría, A. Várez, M. A. París y J. Sanz. " $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ fast ionic conductors. Correlation between lithium mobility and structure", J. Non-Cryst. Solids **307-310C**, 992 (2002).

A. Rivera, J. Santamaría, C. León, J. Sanz, C. P. E. Varsamis, G. D. Chryssikos y K. L. Ngai. "Origin and properties of the nearly constant loss in crystalline and glassy ionic conductors", *J. Non-Cryst. Solids* **307-310C**, 1024 (2002).

A. Rivera, C. León, J. Sanz, J. Santamaría, C. T. Moynihan y K. L. Ngai. "Crossover from ionic hopping to nearly constant loss in the fast ionic conductor $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ ", *Phys. Rev. B* **65**, 224302 (2002).

A. Rivera, C. León, C. P. E. Varsamis, G. D. Chryssikos, K. L. Ngai, C. M. Roland y L. J. Buckley, "Cation mass dependence of the nearly constant loss in alkali triborate glasses", *Phys. Rev. Lett.* **88**, 125902 (2002).

V. Peña, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, E. García-González y J. M. González-Calbet, "Correlated oxygen diffusion in BIFEVOX", *Chem. Mater.* **14**, 1606 (2002).

C. León, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaría, C. T. Moynihan y K. L. Ngai, "Crossover of nearly constant loss to ion hopping relaxation in ionically conducting materials: experimental evidences and theoretical interpretation", *J. Non-Cryst. Solids* **305**, 88 (2002).

A. Rivera, C. León, J. Santamaría, J. Sanz, A. Várez, O. V'yunov y A. Belous, "Percolation limited ionic diffusion in $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskites ($0 < x < 0.5$)", *Chem. Mater.* **14**, 5148 (2002).

A. Rivera, J. Santamaría, C. León, T. Blochowicz, C. Gainaru, E. A. Roessler, "Temperature dependence of the ionic conductivity in $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$: Arrhenius versus non-Arrhenius", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2425 (2003)

A. Várez, J. Ibarra, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, M. A. Laguna, M. L. Sanjuán y J. Sanz, "Influence of Quenching Treatments on Structure and Conductivity of the $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ Series", *Chem. Mater.* **15**, 225 (2003).

A. Rivera, J. Santamaría, C. León y K. L. Ngai, "Temperature dependence of the near constant loss in ionic conductors: a coupling model approach", *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S1633 (2003).

COMUNICACIONES A CONGRESOS

4th International Conference on f-elements, Madrid, 2000; A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaría y C. León, “Constant dielectric losses at low temperatures in the ionic conductor perovskite $\text{Li}_{0.18}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ ”

Second International Conference on Inorganic Materials, Santa Barbara, California (USA) Sept. 2000; A. Sagua, E. Morán, M. A. Alario, A. Rivera, C. León, J. Santamaría y J. Sanz, “Lithium intercalation in Li-FeOCl revisited”

First International Congress for Dielectrical Applications in Biological, Physical and Chemical Applications. Jerusalem, marzo 2001; C. León, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz., J. Santamaría, C. T. Moynihan y K. L. Ngai, “Electrical Conductivity Relaxation in Ionic Conductors: From long range diffusion to localization”

International Workshop on LLTO, Le Mans, Francia, 23-26 de abril de 2001; A. Várez, J. Ibarra, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, J. A. Alonso y J. Sanz, “Effect of composition and heat treatment on the structure of Li ion conducting perovskites $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ($0.03 < x < 0.167$)”

International Workshop on LLTO, Le Mans, Francia, 23-26 de abril de 2001; C. León, A. Rivera, A. Várez, J. Sanz, J. Santamaría, y K. L. Ngai, “ac conductivity at low temperatures in the fast ionic conductor $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ”

International Workshop on LLTO, Le Mans, Francia, 23-26 de abril de 2001; J. Sanz, A. Rivera, C. León, J. Santamaría y A. Várez, “NMR study of Li mobility in fast ionic conductors $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ”

V Reunión Nacional de Electrocerámica, Barcelona, 31 de mayo-1 de junio de 2001; A. Rivera, J. Santamaría, C. León, A. Belous, A. Várez y J. Sanz, “Structure and Transport Properties of $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ Perovskites”

4th International Discussion Meeting on Complex Systems, Creta, Grecia, 25-29 de junio de 2001; J. Sanz, J. A. Alonso, A. Várez, J. Ibarra, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, “Influence of structure on lithium mobility in fast ionic conductors $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ”

II Reunión Nacional de Física del Estado Sólido, Calella (Barcelona), 6-8 de febrero de 2002; A. Rivera, J. Santamaría, C. León, J. Sanz, A. Várez, A. Belous, “Estudio de la movilidad de los iones de litio en los conductores $\text{Li}_{0.5-x}\text{La}_{0.5+x/3}\text{TiO}_3$ y $\text{Li}_{0.5-x}\text{Na}_x\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ”

104th Annual Meeting & Exposition of The American Ceramic Society, April 28 – May 1, 2002. St Louis, MO, USA; C. León, A. Rivera, J. Santamaria, A. Belous, J. Sanz y K. L. Ngai, “Electrical conductivity relaxation and nearly constant loss in $\text{Li}_{0.5-y}\text{La}_{0.5+y/3}\text{TiO}_3$ and $\text{Li}_{0.5-y}\text{Na}_y\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ionic conductors”

CECAM Workshop on Atomic Structure and Transport in Glassy Networks, Junio 2002, Lyon (France); C. León, A. Rivera, J. Santamaria y K. L. Ngai. “Origin and properties of the nearly constant in crystalline and glassy ionic conductors”

10th International Ceramics Congress, CIMTEC, Julio 2002. Florence, Italy; C. León, A. Rivera, J. Santamaria, A. Várez y J. Sanz, “ Ionic conductivity and lattice effects in $\text{Li}_{0.5-y}\text{La}_{0.5+y/3}\text{TiO}_3$ ”

VII Congreso Nacional de Materiales 2002. Madrid, 16-18 Octubre 2002; V. Peña, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, E. García-González y J. M. González-Calbet. “Efecto del orden de vacantes en la difusión de oxígeno en el sistema BIFEVOX.”

MRS 2002 Fall Meeting. Boston. USA; A. Várez, A. Rivera, C. León, J. Santamaría, O. V'yunov, A.G. Belous, J.A. Alonso y J. Sanz, “Ionic conductivity in Li-Na-La-Ti-O perovskites. A model system for the percolation theory”