

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física del Estado Sólido



TESIS DOCTORAL

**Efecto fotovoltaico en materiales ferroeléctricos en forma
cerámica**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Rosario Gómez Polledo

Madrid, 2015

TP
1981
080

María Rosario Gómez Polledo



* 5 3 0 9 8 5 5 6 5 3 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x - 53 - 031032 - 4

EFECTO FOTOVOLTAICO EN MATERIALES FERROELECTRICOS
EN FORMA CERAMICA

Departamento de Física del Estado Sólido
Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Complutense de Madrid
1981



BIBLIOTECA

© María Rosario Gómez Polledo
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-8876-1981

**EFECTO FOTOVOLTAICO EN MATERIALES
FERROELECTRICOS EN FORMA CERAMICA**

M.^a Rosario GOMEZ POLLEDO

MEMORIA PRESENTADA A LA FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS DE LA UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE DE MADRID PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS.

Madrid, Febrero de 1980



A Hasanen, mi marido.



Memoria presentada a la Facultad de Ciencias Físicas de la
Universidad Complutense de Madrid , para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas

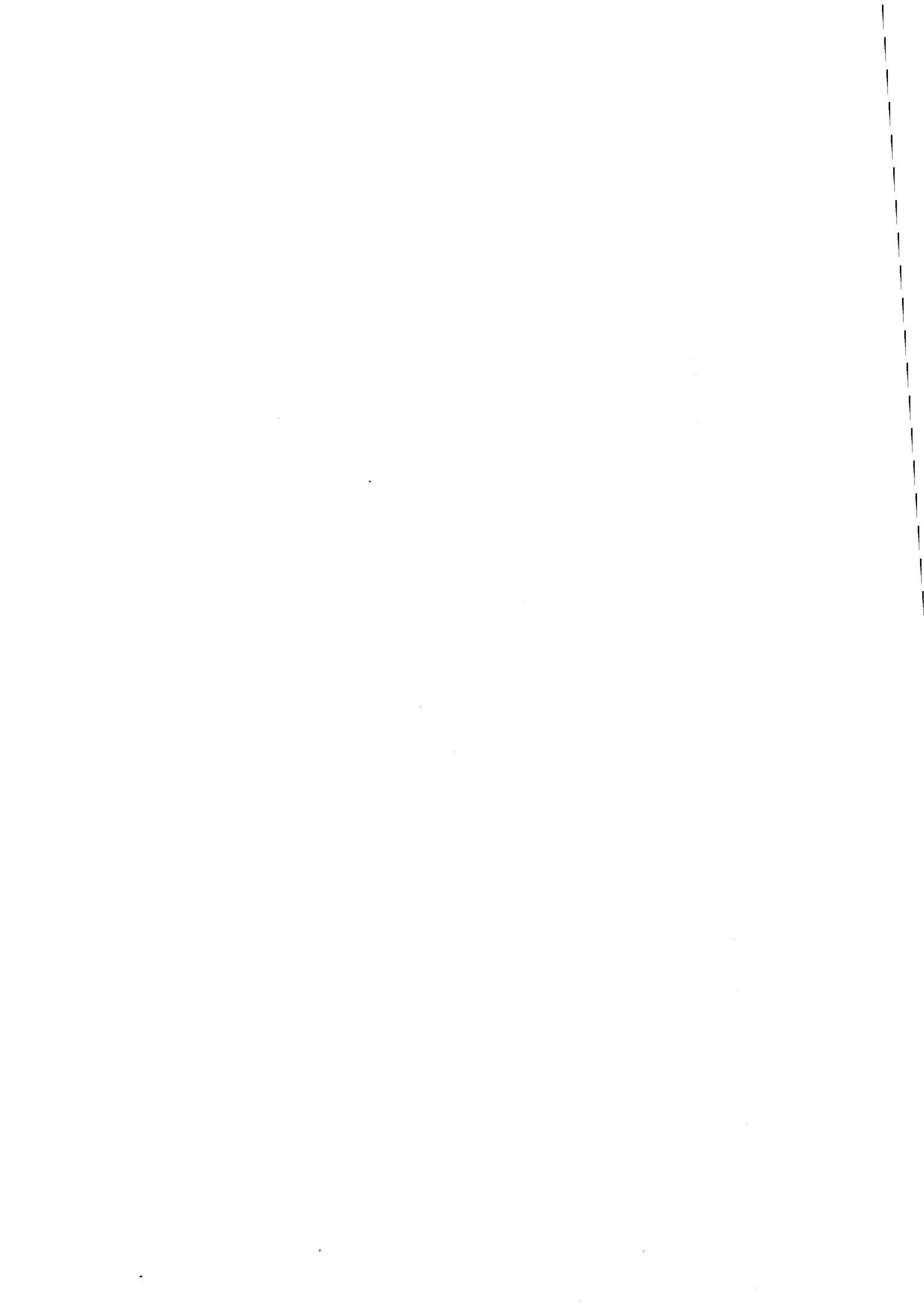
Febrero 1980

EFFECTO FOTOVOLTAICO EN MATERIALES FERROELECTRICOS EN FORMA CERAMICA

María Rosario Gómez Polledo

Director : Dr.D. Basilio Jiménez Díaz - Profesor de Investigación
Instituto de Física de Materiales - C.S.I.C. , Madrid.

Ponente : Dr.D. Luis Bró Villaseca - Catedrático
Facultad de Ciencias Físicas - Universidad Complutense de Madrid



Mi sincero agradecimiento

Al Dr. D. Basilio Jiménez Díaz, Jefe de la Unidad Estructural de Investigación "Dieléctricos No Lineales", por el interés que ha puesto en la dirección de esta Tesis y por su constante apoyo.

A los investigadores Dr. J. Mendiola, Dr. C. Alemany y Dr. E. Maurer, por su inestimable colaboración, experimental y teórica.

Al catedrático Dr. D. Luis Brú Villaseca, por aceptar la ponencia de esta Tesis y por sus valiosos consejos y sugerencias.

Al catedrático Dr. Guibé, que propició mi estancia en Francia y en cuyo laboratorio del "Institute d'Electronique Fondamentale" de Orsay me inicié en las técnicas de análisis por Resonancia Paramagnética Electrónica.

Al Dr. Collongues, al Dr. Revcolevschi y al Dr. Boniort, de la "Ecole Nationale Supérieure de Chimie" de Paris, del "Centre d'Hautes Temperatures" de Vitry, y del "Centre de Recherche de la Compagnie d'Electricité de la France" de Marcoussis, respectivamente, que pusieron a mi disposición sus laboratorios de crecimiento de monocristales.

Al Dr. Hermosín, en cuyo departamento de obtención de materiales de la CSF-Thomson de Corbeville se llevaron a cabo las primeras experiencias de prensado en caliente.

Al Dr. D. Cristóbal S. Martín, director del Instituto de Física de Materiales, que ha dado toda clase de facilidades para la ejecución de este trabajo.

A Dña. Narcisa Pinto, por su desinteresada colaboración en la confección de esta Memoria, así como a los Servicios del Instituto de Física de Materiales y a los Talleres y Servicio de Reprografía del CENFA "L. Torres Quevedo".

EFFECTO FOTOVOLTAICO EN MATERIALES FERROELECTRICOS EN FORMA CERAMICA

RESUMEN

Nuestro propósito, al comenzar esta tesis, era el de detectar y medir el fenómeno fotovoltaico anómalo en ferroeléctricos inhomogéneos en función de los parámetros que en él influyesen. Además se pretendía estudiar el efecto que la introducción de impurezas pudiese producir en la respuesta fotovoltaica, tema éste que nunca había sido tratado con anterioridad. La literatura existente al respecto, que data de fecha muy reciente, se refiere en casi su totalidad a monocristales no dopados y no es en ningún caso concluyente.

La obtención de los materiales elegidos, niobato de estroncio y bario y niobato de plomo y lantano, puros y dopados con elementos de transición y tierras raras, constituye en sí misma un logro importante de este trabajo:

- El desarrollo y puesta a punto de todas las técnicas de fabricación de cerámicas - entre las que merece especial mención el sinterizado por prensado en caliente -.
- La elaboración de monocristales de SBN por el método de la zona fundida flotante, siendo la primera vez que se consiguen por este método, monocristales de estructura bronce-tungsteno de reconocida dificultad de crecimiento.

El efecto fotovoltaico se ha estudiado en función de los siguientes parámetros fundamentales: longitud de onda e intensidad luminosa, textura y tamaño de grano, estado de polarización, y estado de oxidación-reducción. De los resultados obtenidos se deduce que, en todas las muestras, :

- a) Para longitudes de onda próximas a los 400 nm se produce un máximo tanto en las fotocorrientes como en los fotovoltajes.
- b) Las fotocorrientes crecen indefinidamente con la intensidad luminosa; los fotovoltajes lo hacen hasta una cierta intensidad a partir de la cual permanecen estacionarios.
- c) A mayor número de granos por unidad de longitud, o sea, a menor tamaño de grano y de borde de grano, la respuesta fotovoltáica es mayor comprobándose la aditividad del fenómeno fotovoltáico.
- d) A mayor polarización remanente mayor respuesta fotovoltáica.
- e) Los materiales cerámicos sufren un proceso de envejecimiento de su polarización remanente y por lo tanto de su respuesta fotovoltáica diferente en cada caso.
- f) En general, a mayor grado de oxidación mayor respuesta fotovoltáica.

Aunque cualquiera de los resultados anteriores son de interés científico apreciable, los más espectaculares son los que se obtienen por comparación del efecto fotovoltáico en los materiales puros y dopados:

- g) Los materiales puros presentan en función de la longitud de onda una inversión en el signo de la fotocorriente no detectada anteriormente en ningún ferroeléctrico; los materiales dopados dan fotocorrientes siempre del mismo signo que el pico piroeléctrico.
- h) - Los SBN dan mayor respuesta fotovoltáica que los PLN.
 - Los materiales dopados mayor que los no dopados.
 - Los dopados con cobre mayor que los dopados con otros elementos.
 - Los cerámicos mayor que los monocristales.

- Los cerámicos prensados en caliente mayor que los sinterizados por otros métodos.
- De todos los materiales estudiados el SBN 50/50 + 0,25% Cu prensado en caliente, es el que mejores resultados fotovoltaicos nos ha dado.

Dos muestras idénticas, una de SBN 50/50 puro y otra de SBN 50/50 + 0,25% Cu, ambas prensadas en caliente, del mismo tamaño de grano, polarizadas con un campo eléctrico de 20 KV/cm, dan fotovoltajes de órdenes muy diferentes:

SBN 50/50 puro	5 V/cm
SBN 50/50 + 0,25% Cu	5000 V/cm

Interpretación de resultados

La interpretación de los hechos experimentales se hace, fundamentalmente, en base a la influencia de los fenómenos de apantallamiento por cargas de espacio en las fronteras de grano que pueden dar lugar a procesos de fotoconmutación, creación de dominios por la radiación luminosa, debido a la existencia de campos fotovoltaicos. Estos procesos que pueden ser de carácter intrínseco, propios del material, o de carácter extrínseco, debido a las impurezas, y explican el comportamiento tanto de muestras dopadas como sin dopar.

Se propone, también, un modelo eléctrico, original de esta tesis, que representa al cerámico ferroeléctrico, grano a grano, y cuya solución, procesada por ordenador, abarca todas las formas de corriente obtenidas dependiendo de las condiciones de partida.

I N D I C E
=====

CAPITULO I

CONSIDERACIONES GENERALES

	<u>Pág.</u>
1.1 - INTRODUCCION	1 - 5
1.2 - ANTECEDENTES	6 - 12
1.3 - CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES Y FERROELECTRICAS DEL PLN Y SBN	13 - 19
1.3.1 - Compuestos AB_2O_6 - Estructura bronze-tungsteno	13 - 16
1.3.3 - Características estructurales y ferroeléctricas del PLN - SBN	16 - 19

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - MONTAJES EXPERIMENTALES	20 - 32
2.1.1 - Equipo utilizado para la caracterización de muestras	22 - 28
2.1.2 - Equipo utilizado para la medida del efecto fotovoltaico	28 - 32
2.2 - OBTENCION DE MATERIALES	33 - 45
2.2.1 - Obtención de SBN y PLN en forma cerámica	34 - 41
2.2.2 - Elaboración de monocristales de SBN, puro y dopado con elementos de transición, por el método de la zona fundida flotante en un horno de imagen	42 - 45

	<u>Pág.</u>
2.3 - EXPOSICION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	46 - 110
2.3.1 - SBN y PLN puros	47 - 69
2.3.2 - SBN y PLN dopados	70 - 89
2.3.3 - SBN 50/50 + 0,25% Cu	89 - 110

CAPITULO III

DISCUSION DE RESULTADOS

3.1 - INTRODUCCION	111 - 112
3.2 - SBN y PLN PUROS	112 - 124
3.3 - SBN y PLN DOPADOS	124 - 128
3.4 - MODELO ELECTRICO EQUIVALENTE DEL CERAMICO FERROELECTRICO	129 - 133
3.5 - CONCLUSIONES	134 - 135
RELACION DE FIGURAS	136 - 142
BIBLIOGRAFIA	143 - 150
APENDICE A	A1 - A5
APENDICE B	A6 - A6
APENDICE C	A7 - A20

C A P I T U L O I

CONSIDERACIONES GENERALES

1.1 - INTRODUCCION

Desde que las propiedades ferroeléctricas fueron descubiertas por Valasek en 1920 en la sal de Rochelle, la ferroelectricidad se ha considerado como una rama de la Física de Dieléctricos tradicional y ha tenido importantes aplicaciones en dinámica reticular, electrónica cuántica y óptica no lineal. Sin embargo, los estudios de procesos electrónicos en ferroeléctricos empezaron bastante más tarde. El primer material estudiado bajo este punto de vista fue el Titanato de Bario (1), (2) extendiéndose posteriormente a otros compuestos ferroeléctricos del tipo $A^V B^{VI} C^{VIII}$.

Actualmente se conoce un gran número de ferroeléctricos semiconductores que incluye materiales de banda ancha como el Niobato de Litio, el Tantalato de Litio y el Niobato de Estroncio y Bario y compuestos del tipo $A_2^{V} B_3^{VI}$, así como semiconductores de banda estrecha del tipo $A^{IV} B^{VI}$; algunos son fotosensibles y otros no. No obstante, debido a la poca exactitud en la determinación de su estructura de bandas, la dificultad en determinar la naturaleza de los niveles y sus movilidades generalmente bajas, los ferroeléctricos rara vez son considerados como semiconductores no lineales. Los resultados más interesantes los ha dado el estudio de la influencia de electrones no compensados y la excitación de electrones sobre las transiciones de fase y las propiedades ferroeléctricas.

Un fenómeno fotoferroeléctrico importante es el efecto de los electrones no compensados sobre la birrefringencia de ferroeléctricos: el efecto fotorrefringente(3), (4). La investigación de ese efecto llevó al descubrimiento de un nuevo mecanismo de carga en ferroeléctricos: el efecto fotovoltaico anómalo (5), (6).

Efecto Fotovoltaico

La aparición de una fuerza electromotriz cuando se ilumina un material se conoce como efecto fotovoltaico y se produce en muchos sólidos, especialmente en las uniones PN de semiconductores, en semiconductores iluminados inhomogéneamente, en semiconductores estriados, en el contacto electrolito-semiconductor, etc. Este efecto aparece también en los materiales piroeléctricos.

El efecto fotovoltaico convencional puede deberse a los siguientes mecanismos:

- a) El fotovoltaje Dember que se desarrolla entre las superficies anterior y posterior de un cristal semiconductor cuando se ilumina la cara anterior con luz que se absorbe inhomogéneamente. El voltaje resulta de una diferencia en la movilidad de electrones y huecos creados en la superficie iluminada.
- b) En una unión PN el fotovoltaje se produce por la absorción homogénea de luz en un cristal que contiene inhomogeneidades macroscópicas que hacen que se doblen las bandas de energía. El exceso de portadores se difunde en direcciones opuestas bajo la influencia de campos eléctricos debidos a la carga de espacio.(7)

- c) El efecto fotovoltaico en la superficie de contacto de un semiconductor y un electrolito se produce por la fotogeneración de portadores que crea un exceso sobre las concentraciones de equilibrio y hace que la distribución de carga en la doble capa del semiconductor varíe.
- d) En semiconductores estriados, monocristales de S₂N particularmente, un gran número de investigaciones han establecido la existencia de un efecto fotovoltaico llamado "anómalo". Sus principales características son que el fotovoltaje es mucho más alto que el voltaje correspondiente a la banda prohibida y que invierte el signo con la longitud de onda de la radiación. Este efecto fotovoltaico se produce únicamente en monocristales con algún tipo de desorden de construcción, cuando menos (p.e. cambios en la estructura de cúbica a exagonal). (8)-(11).

En los materiales ferroeléctricos también aparece el efecto fotovoltaico y está íntimamente ligado a la polarización espontánea y, de igual modo, aquí el fotovoltaje es mucho mayor que el correspondiente a la banda prohibida.

Efecto fotovoltaico anómalo en ferroeléctricos

Debemos distinguir entre monocristales ferroeléctricos homogéneos y cerámicos policristalinos o ferroeléctricos no homogéneos.

El efecto fotovoltaico anómalo ha sido observado en un buen número de monocristales ferroeléctricos homogéneos, encontrándose fo-

tovoltajes en circuito abierto del orden de $10^3 - 10^5$ V; estos voltajes exceden el valor de E_g en dos o cuatro órdenes de magnitud. El efecto fotovoltaico se observa únicamente en la dirección de la polarización espontánea P_s del ferroeléctrico y desaparece en la región paraeléctrica. El valor del fotovoltaje es proporcional a la longitud del cristal en la dirección de P_s .

Cuando un ferroeléctrico homogéneo está cortocircuitado y se ilumina uniformemente, aparece una corriente estacionaria que pasa por el cristal. Esta corriente fotovoltaica circula en la dirección de la polarización espontánea P_s y es directamente proporcional a la intensidad de la luz. Esta corriente fotovoltaica es la responsable del efecto fotovoltaico anómalo en el ferroeléctrico. Cuando se mide el fotovoltaje en circuito abierto, la corriente transitoria que pasa a través del ferroeléctrico en la dirección de P_s es

$$J^* = J + (\sigma_o + \sigma_f) E \quad (1.6)$$

donde E es el campo eléctrico macroscópico creado por causa de la corriente J que carga el condensador formado por el cristal; σ_o y σ_f son las conductividades en la oscuridad y con luz, respectivamente. Cuando el condensador queda cargado ($J^* = 0$) entonces

$$V = E l = \frac{J}{\sigma_o + \sigma_f} \cdot l \quad (1.7)$$

siendo l la distancia entre electrodos. Puede observarse que V no está limitado por la banda de energía prohibida y depende de la foto-

conductividad del material, siendo $\sigma_f > \sigma_o$.

Si la corriente fotovoltaica es la responsable del fotovoltaje anómalo es necesario conocer el origen de esta corriente. Hay varios modelos que tratan de explicar el origen desde un punto de vista microscópico, unos están basados en la relajación Frank-Condon y otros en el acoplo del fonón óptico transversal.

La ecuación general de transporte incluye, por este orden, los términos fotovoltaicos, fotoconductor, difusión, piroeléctrico y polarización de estados excitados

$$J = k \alpha I + \sigma E = q D_e \frac{dn}{dz} + f \frac{dT}{dt} + \Delta\mu \frac{dn_i}{i dt} \quad (1.8)$$

de los cuales el término primero es el que se trata de explicar por los modelos teóricos que se citan en la bibliografía (8), (14)-(22).

1.2 - ANTECEDENTES

El efecto fotovoltaico en materiales ferroeléctricos ha sido estudiado fundamentalmente en monocristales, unas veces por métodos indirectos a través de medidas en características típicas ferroeléctricas como la temperatura de transición de fase ferroparaeléctrica (23), (24) de las que se deduce la existencia de campos internos del orden de 10^3 V/cm; sin embargo, los resultados no concuerdan con los obtenidos por otros procedimientos lo que ha hecho pensar en la existencia de otros efectos que pueden influir en los cambios observados en la temperatura de transición.

La característica que ha dado una indicación más clara de la aparición de fuertes campos eléctricos a causa de la radiación luminosa ha sido la birrefringencia óptica (5) cuya variación refleja claramente el efecto de campos eléctricos en el material.

Actualmente, no obstante, no es necesario recurrir a estas técnicas para detectar y medir el efecto fotovoltaico. Las medidas eléctricas en cortocircuito y en circuito abierto son suficientes para determinar los parámetros fundamentales que dan cuenta del fenómeno.

El interés por los efectos fotovoltaicos en ferroeléctricos aumenta de forma espectacular cuando se comprueba que la introducción de ciertas impurezas (25) producen unos cambios muy acusados en la birrefringencia y unos fotovoltajes extremadamente elevados, del orden de 10^4 V en niobato de litio con impurezas de hierro.

Los materiales más estudiados han sido los niobatos de litio y potasio impurificados con Fe^{2+} y Cu^{2+} (8), (13), (27)-(33). Los resultados, representados en la Fig. (1), muestran la variación espectral de la fotocorriente y el fotovoltaje producidos por la radiación luminosa, observándose máximos en las fotocorrientes alrededor de los 320 nm y 400 nm, mientras que solo aparece un máximo alrededor de los 400 nm en el fotovoltaje. Estos máximos pueden corresponder a transiciones intrínsecas y de la impureza respectivamente.

El efecto fotovoltaico en niobato de estroncio y bario (SBN) (34)-(37), se ha estudiado únicamente en monocristal no impurificado debido fundamentalmente a la dificultad de su crecimiento, no obstante, existen trabajos sobre cambios de índice de refracción (38) y fotoconmutación encontrándose variaciones del índice del orden de 5×10^{-4} y la evidencia de una conmutación local de la polarización debida a la radiación luminosa (39)-(43).

En estos materiales no existe una relación proporcional entre el fotovoltaje y los cambios en el índice de refracción medidos, achacándose a la existencia de inhomogeneidades en el cristal. La distribución del fotovoltaje a lo largo de la muestra se representa en la Fig. (2), donde puede observarse un cambio de signo. Este comportamiento se produce generalmente en semiconductores homogéneos donde existe un campo macroscópico interno en el interior del cristal con distribución no uniforme y cuyas propiedades dependen del tratamiento previo del cristal. También se ha observado en el sulfuro de antimonio, SbSI , un comportamiento análogo en la distribución del efecto

401

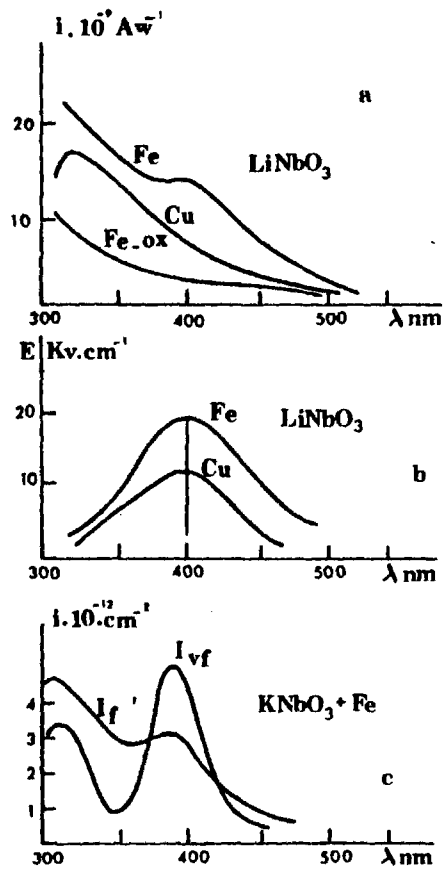


FIG.1

piroeléctrico dinámico (44), (49)-(51), Fig. (3). Así pues, la no concordancia entre el fotovoltaje y el cambio en el índice de refracción puede atribuirse a la existencia de inhomogeneidades en el interior del cristal.

La distribución espectral de fotocorrientes en SBN (45) (46) y titanato de bario con impurezas de hierro (47) se representan en las Figs. (4) y (5) respectivamente. En el SBN aparece un máximo alrededor de los 370 nm típico de transiciones de carácter intrínseco y en el titanato de bario las fotocorrientes debidas a luz polarizada paralela y perpendicular que son de sentido contrario según intervengan en el proceso los oxígenos situados en los sitios c y a de la red, respectivamente (48).

La bibliografía consultada y comentada sobre los estudios fotovoltáicos en monocristales se da en el Apéndice C de esta memoria. Aquí hemos expuesto solamente los aspectos más destacados que han servido de apoyo para la realización de este trabajo.

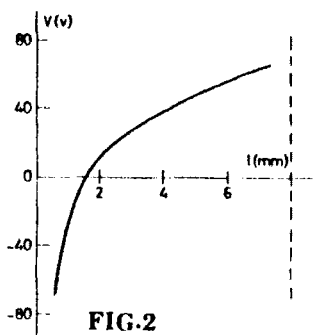


FIG.2

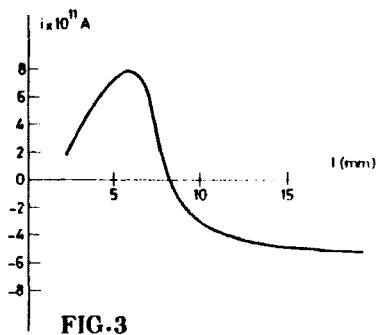


FIG.3

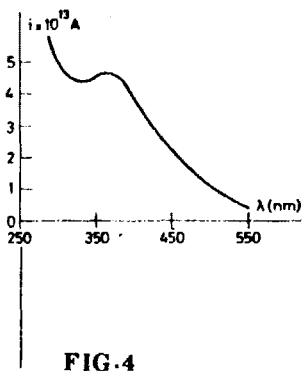


FIG.4

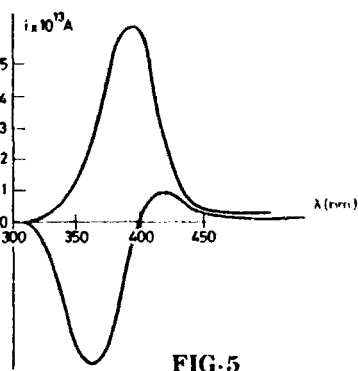


FIG.5

Cerámicas ferroeléctricas

No es mucho el trabajo realizado sobre efectos fotovoltaicos en ferroeléctricos en forma cerámica, debido probablemente a la falta de transparencia a la radiación visible en la mayoría de las cerámicas y principalmente por las dificultades que se presentan a la hora de interpretar los resultados.

La producción de altos fotovoltaicos en cerámicas fué observada por primera vez por Brody (56) en BaTiO_3 con una pequeña cantidad de Ca ($\approx 3\%$ en peso) encontrando que el fotovoltaico es proporcional a la longitud de la muestra y a la polarización remanente. Más tarde extendió los estudios a otras cerámicas ferroeléctricas (57) (58), como $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}, \text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$, (PZT), con 1% en peso de Nb, o $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,65}, \text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$ con 7 y 8% de lantano en peso. Los fotovoltaicos dependen también del material y del tamaño de grano, así como de la temperatura. Propone el autor que el alto fotovoltaico proviene de la suma de los pequeños voltajes producidos en los granos individuales que están relacionados con la polarización espontánea de los mismos. Concluye, en este trabajo, que el mecanismo para producir un fotovoltaico neto en un material desordenado es la ordenación de la polarización espontánea de los dominios.

Los resultados espectrales en $\text{BaTiO}_3:\text{Ca}$ y PZT muestran máximos de fotocorriente cortocircuito alrededor de 400 nm que en el caso del titanato de bario corresponde a la energía de la banda prohibida (≈ 3 eV) (59). No obstante, el autor no encuentra ningún máximo para el fotovoltaico en el margen de longitudes de onda estudiado.

En un trabajo posterior (60) el mismo autor propone un mecanismo para explicar la aparición de los altos fotovoltajes, en él se da cuenta del carácter aditivo del efecto fotovoltaico, grano a grano, a través del cerámico.

Trabajos más recientes (61) (62) muestran también un aumento sustancial de la conductividad para energías iguales o mayores que la correspondiente a la banda de absorción (3,35 eV ó 370 nm). Se ha observado, además, que la iluminación con luz próxima al ultravioleta y con baja intensidad disminuye el campo eléctrico requerido para conmutar los dominios ferroeléctricos en cerámicas PLZT (Titanato Zirconato de Plomo con Lantano 8%) (63). En este proceso, los portadores fotoexcitados difunden sin campo aplicado o son arrastrados por la influencia de un campo eléctrico externo aplicado a nuevas trampas por encima de la profundidad de absorción del PLZT. Los portadores reatrapados originan un campo eléctrico de carga de espacio E_{CE} que modula el campo aplicado y ayuda al proceso de inversión de polarización. Al mismo tiempo aparece un transitorio de corriente debido a los portadores que originan el campo E_{CE} . Los portadores que permanecen en estado de conducción contribuyen a una corriente estacionaria, corriente fotovoltáica o fotocorriente, que está gobernada por el efecto fotovoltáico. Ambas corrientes ayudan a la nucleación de dominios y al proceso de conmutación.

Las medidas de fotocorriente cortocircuito utilizando una lámpara de vapor de mercurio centrada en una longitud de onda de 365 nm, han dado en su evolución con el tiempo curvas que muestran el tran

itorio piroeléctrico y la corriente estacionaria fotovoltaica. Las curvas presentan una estructura fina probablemente debida a impulsos Barkhausen asociados con concentraciones localizadas de carga de espacio o campos fotovoltaicos. El estado de polarización remanente de las muestras proporciona formas de corriente que cambian de signo con el tiempo y tienden a anularse.

Los fotovoltajes en circuito abierto saturan al cabo del tiempo y se encuentra que no varía con la intensidad luminosa, aunque sí el tiempo necesario para llegar a saturación.

Otros trabajos (64) (65) en cerámicas PLZT demuestran que existe un campo de carga de espacio capaz de explicar los resultados experimentales sobre fotorrefracción.

A la vista de lo expuesto, se puede decir por una parte, en el caso de monocristales, que las impurezas catiónicas de elementos del grupo de transición proporcionan altos fotovoltajes, mucho mayores que en cristales puros; que existe un proceso de transferencia de carga entre la impureza y los cationes Nb^{5+} o Ti^{4+} , que la impureza en un estado de valencia actúa como dador y en otro como aceptor, que los portadores fotoexcitados no atrapados proporcionan el efecto fotovoltaico y los atrapados el efecto fotorrefringente, siempre que exista un estado de polarización permanente en el cristal y que existen modelos teóricos, citados previamente en la Introducción, que pueden explicar el efecto fotovoltaico en monocristales.

En el caso de ferroeléctricos inhomogéneos, por otra parte, - cristales desordenados y cerámicas - el fotovoltaje proviene de una

suma de fotovoltajes elementales que según los autores no pueden ser superiores al correspondiente a la banda prohibida. En el ZnS aparecen inversiones de fotocorriente y fotovoltajes en función de la longitud de onda de la radiación luminosa, sin que hasta el momento se haya dado una explicación satisfactoria del hecho. Los modelos existentes para el monocristal no son totalmente aplicables en estos casos. No se ha tratado el tema de la influencia de las impurezas en la respuesta fotovoltaica, (52)-(55).

1.3 - CARACTERISTICAS ESTRUCTURALES Y FERROELECTRICAS DEL PLN Y SBN

1.3.1 - Compuestos AB_2O_6 - Estructura bronce - tungsteno

Los compuestos AB_2O_6 derivan de un óxido simple MO_2 en el que el ión metálico M es sustituido por los iones A y B en la relación $A/B = 1/2$.

En un óxido MO_2 donde los oxígenos forman un apilamiento exagonal o pseudoexagonal, todos los sitios octaédricos ocupados lo son de forma idéntica por el ión M. Cuando los cationes A y B remplazan a M ocupan, respectivamente, $1/6$ y $1/3$ de los sitios octaédricos.

Estos compuestos AB_2O_6 presentan, a veces, distribuciones desordenadas de A y B; tal es el caso del $MgNb_2O_6$ que tiene una estructura rutilo a alta temperatura; pero, lo más frecuente es encontrar a los iones metálicos en una distribución ordenada.

La estructura ordenada más parecida al rutilo que se puede producir es la del trirutilo: los iones A y B se suceden en el orden ABBABB a lo largo del eje c en los sitios metálicos del rutilo, lo que triplica el parámetro c . Los óxidos que presentan esta estructura son aquellos en los que A y B tienen radios iónicos parecidos y comprendidos entre $0,6$ y $0,75 \text{ \AA}$. Es el caso del óxido $MgSb_2O_6$.

Cuando el ión B es Nb y el A un elemento de transición, el óxido presenta la estructura columbíta, también llamada niobita. En este caso los iones no forman un apilamiento rigurosamente exagonal y la malla se vuelve ortorrómbica. El orden se establece en la dirección del parámetro a del rutilo que se triplica. En la sucesión de capas

de oxígeno encontramos, entre dos capas sucesivas, sea iones A ó iones B que ocupan los sitios del Ti en el rutilo.

Si en los compuestos AB_2O_6 el catión A es de tamaño importante, del orden de 1 \AA , la estructura tipo trirutilo sufre una deformación: el apilamiento en capas de la red exagonal de los oxígenos se acentúa y se puede considerar que hay una segregación en capas de octaedros BO_6 entre los que se insertan los iones A.

Los octaedros BO_6 se unen en anillos formando las hojas densas de la estructura. La sucesión de estas hojas deja, siguiendo el eje de los anillos, una especie de columnas vacías o túneles donde se colocan los iones A. Hay tres clases de túneles:

T - Prisma trigonal de coordinación 9.

S - Cubo-octaedro distorsionado de coordinación 12.

P - Prisma pentagonal de coordinación 9. La coordinación en este túnel debería ser 15, pero, como el pentágono presenta una sección alargada, dos de los enlaces no se efectúan por ser más distintos resultando una coordinación en el plano de 3.

Solo los túneles S y P están ocupados normalmente por los iones A que se sitúan en cota $1/2$ con respecto al grupo de coordinación.

La naturaleza de los sitios ocupados por los iones A permite suponer que puedan existir estructuras parecidas en las que solo varíe la proporción ocupada de tales sitios. También es de prever que otros iones de menor tamaño puedan entrar en la composición del óxido, sustituyendo a iones A u ocupando sitios vacíos, sin variar apenas dicha estructura.

Esta es la propiedad que caracteriza a la estructura bronce-tungsteno de composición variable.

La estructura bronce-tungsteno fué descrita por Magneli (66) en 1949 referida al compuesto K_xWO_3 . Desde entonces, se ha encontrado un gran número de compuestos que, poseyendo dicha estructura, presentan una acusada variación en sus propiedades dependiendo del tamaño y carga de sus iones metálicos y de los sitios por ellos ocupados. Estos compuestos forman tres grupos bien diferenciados:

El primer grupo contiene los bronce no estequiométricos, con color característico, brillo metálico, alta conductividad y no ferroeléctricos como el K_xWO_3 .

El segundo grupo contiene compuestos aparentemente estequiométricos y no ferroeléctricos del tipo $(AO)_x(B_2O_5)$.

El tercer grupo contiene los bronce ferroeléctricos, estequiométricos, en general incoloros, que responden a la fórmula AB_2O_6 donde A es un ión metálico divalente y B el Nb o el Ta.

Todos los bronce ferroeléctricos tienen cinco moléculas por celda unidad, siendo su fórmula verdadera $A_5B_{10}O_{30}$ usualmente simplificada como AB_2O_6 . En cada celda unidad hay diez octaedros de oxígeno en el centro de los cuales se colocan los iones B en dos clases de sitios, el B_1 y el B_2 . Hay seis posiciones A, dos A_1 en coordinación 12 y cuatro A_2 en coordinación 9; los cinco iones A pueden ser distribuidos en seis sitios pudiendo ser incrementado su número hasta un máximo de seis, por sustitución de B por A, o, alternativamente, por introducción de cationes de pequeño radio en el cristal. El máximo empa-

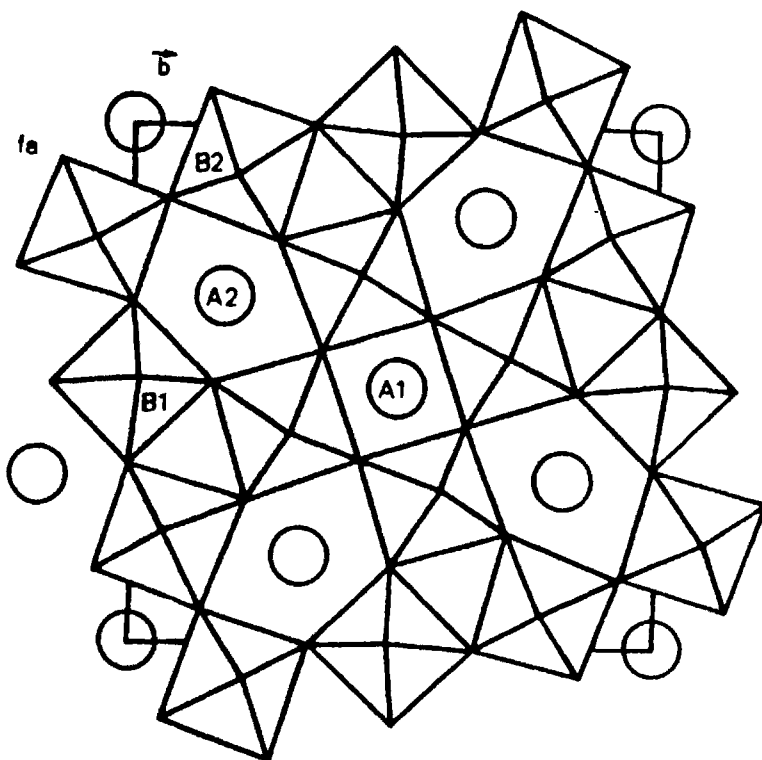
quetamiento resulta para seis iones grandes y cuatro pequeños en cada celda unidad.

La estructura bronce-tungsteno ha sido gráficamente representada en la Figura (6) y en ella se ha indicado la posición de los sitios A_1 , A_2 , B_1 y B_2 .

1.3.2 - Características estructurales y ferroeléctricas del PLN - SBN

Los niobatos de plomo y lantano (PLN) y de estroncio y bario (SBN), objeto de este trabajo, pertenecen a una familia de niobatos ferroeléctricos que presentan propiedades ópticas no-lineales de gran interés electro-óptico y que cristalizan en el sistema $P4/mbm$ con la estructura bronce-tungsteno descrita en el apartado anterior.

FORMULA	SIMETRIA	PARAMETROS (\AA)	ESTADO ELECTRICO
PbNb_2O_6 570°C	Tetragonal	$a_o = 12,46$ $c_o = 3,907$	Paraeléctrico
PbNb_2O_6 20°C	Ortorrómico (pseudo-tetragonal)	$a_m = c_m = 12,573$ $b_m = 2 \times 3,868$ $\beta = 90^\circ 56'$	Ferroeléctrico (eje polar $[10\bar{1}]$)
$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ $x < 0,15$	Tetragonal	$a_o = 12,46$ $c_o = 3,98$	Ferroeléctrico (eje polar $[00\bar{1}]$)
$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ $0,2 < x < 0,45$	Tetragonal	$a_o = 12,45$ $c_o = 3,94$	Ferroeléctrico (eje polar $[00\bar{1}]$)
$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ $0,6 < x < 0,75$	Ortorrómico (pseudo-tetragonal)	$a_o = 12,41$ $c_o = 3,92$	Ferroeléctrico (eje polar $[10\bar{1}]$?)



ESTRUCTURA BRONCE - TUNGSTENO

FIG. 6

Niobato de plomo y lantano: PLN

El niobato de plomo fué el primer óxido ferroeléctrico conocido con estructura diferente a la perovskita; Goodman (67) lo reportó en 1953.

El PLN tiene un x% menos de plomo que el PN sustituido por un x% de lantano. La razón de esta sustitución no es otra que la de bajar la temperatura de Curie de 570°C. El lantano para $0 < x < 10^\circ\text{C}$ no introduce ningún otro cambio apreciable ni estructural ni ferroeléctrico con respecto al PN.

Estructuralmente el PLN presenta una fase paraeléctrica tetragonal. Al enfriar por debajo del punto de Curie la malla se hace ortorrómbica debido a la torsión ferroeléctrica. Las dimensiones de la celda ortorrómbica son:

$$\begin{aligned}a_o &= 17,65 \\b_o &= 17,91 \\c_o &= 7,736 \text{ (\AA)}\end{aligned}$$

esta celda está centrada en las caras pudiendo ser descrita como una celda pseudotetragonal con a_m y c_m aproximadamente $1/\sqrt{2}$ veces las dimensiones ortoédricas a_o y c_o :

$$\begin{aligned}a_m &= c_m = 12,573 \\b_m &= 2 \times 3,868 \text{ (\AA)} \\ \beta &= 90^\circ 56'\end{aligned}$$

Cada celda contiene dos unidades tipo bronce apiladas, una sobre otra, en la dirección b_m .

PLN

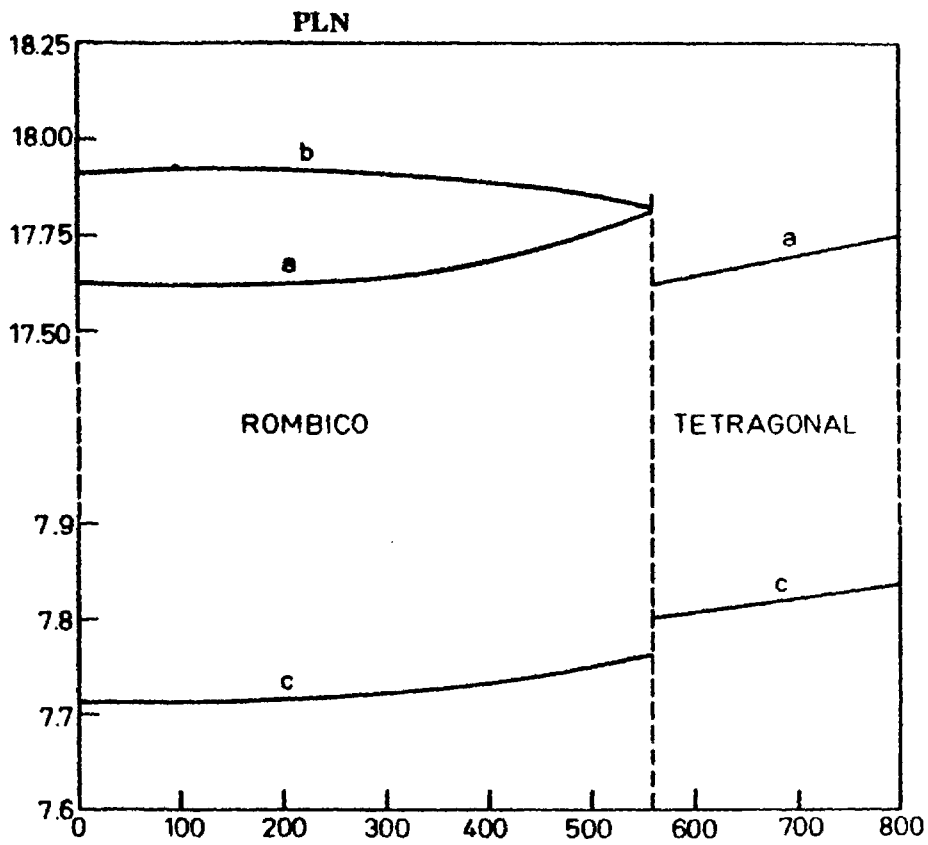


FIG.7

El eje ferroeléctrico del PLN es el $[101]$. Su campo coercitivo E_c es muy alto y la polarización espontánea P_s es, aproximadamente, $P_s = 7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

En la Figura (7) se muestra la variación de los parámetros de red del PLN con la temperatura.

Niobato de estroncio y bario: SBN

La existencia de esta solución sólida ferroeléctrica fue descubierta independientemente en 1960 por Francombe (68) e Ismailzade (69) quienes dieron como regiones de existencia las de $0,30 < x < 0,80$ y $0,35 < x < 0,75$, respectivamente.

El diagrama de fases ternario $\text{BaO-SrO-Nb}_2\text{O}_5$ propuesto por Carruthers (70) en 1970, aparece en la Figura (8), así como el diagrama de fases sólido-líquido con las correspondientes temperaturas de fusión para cada composición.

En la Figura (9) se muestra la variación de los parámetros de red con la composición. Como puede verse se producen variaciones rápidas de dichos parámetros para $x = 0,15$ y $x = 0,55$. Esto puede explicarse en razón de que para $x < 2$ todos los sitios pentagonales están ocupados por iones Ba e igualmente todos los tetragonales; estos últimos a partir de $x = 2$ se van llenando de iones Sr progresivamente sin que la celda unidad cambie de volumen; a partir de $x = 0,50$ los iones Sr ocupan también los sitios pentagonales decreciendo el volumen de la celda unidad.

Cuando la proporción de Sr aumenta, la fase tetragonal se

1871

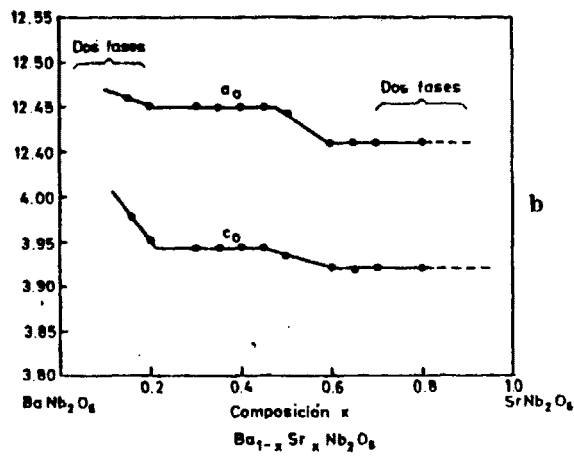
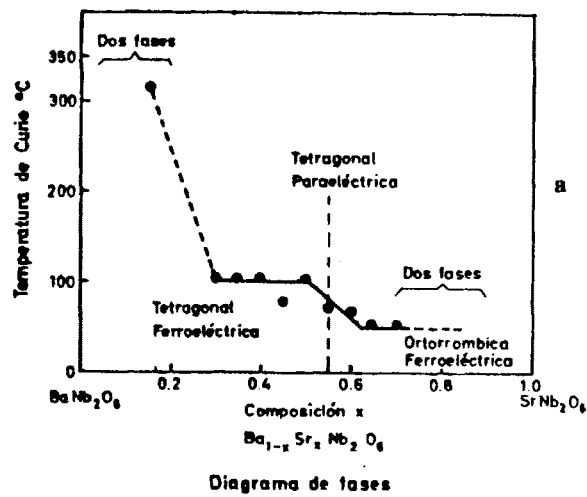


FIG. 9

distorsiona haciéndose isomorfa con el SN y su ferroelectricidad se debilita considerablemente.

El SBN es un buen ferroeléctrico para $x < 0,6$. Su eje polar es el $[001]$. La temperatura de Curie es de $T_c \approx 100^\circ\text{C}$ o inferior, como indica la Figura (9), en función de la composición. Su campo coercitivo se estima en $E_c \approx 200 \text{ V/cm}$ y la polarización espontánea en $P_s \approx 30 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$.

C A P I T U L O I I

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - MONTAJES EXPERIMENTALES

La formación de los materiales objeto de este estudio se efectúa a partir de los correspondientes óxidos y carbonatos comerciales que es necesario pesar, mezclar, moler, prensar, calcinar y sintetizar.

Dada la importancia de todos y cada uno de los pasos de este proceso, se hace imprescindible el uso de técnicas analíticas instrumentales para el control de la pureza de los productos de partida, de técnicas granulométricas y de evaluación de la textura cristalina, de prensas especiales - isostática y con horno incorporado - para conseguir altos grados de homogeneidad y óptimos empaquetados. Igualmente, es básico disponer de hornos de alta temperatura, con control y programación y susceptibles de emplear atmósferas seleccionadas, de sumo interés en la síntesis por reacción sólida y en la sinterización. En las fases previas, es necesario utilizar balanzas de precisión, mezcladoras, molinos y desecadoras.

En la preparación de muestras, para su caracterización y para el estudio del efecto fotovoltáico, se hacen necesarios procesos de conformación geométrica y tratamiento de las superficies. Ello implica el empleo de taladros especiales, de sierras con hoja de diamante de mecánica fina, desbastadoras, pulidoras, etc. Asimismo se necesita un sistema de aplicación de electrodos y de polarización de las

muestras.

En la fase de caracterización se realizan las siguientes medidas:

Estructurales

- Fases estructurales presentes en las muestras
- Situación preferente del dopante
- Tamaño de grano y textura
- Grado de empaquetamiento

Eléctricas

- Polarización espontánea, remanente y campo coercitivo
- Coeficiente piroeléctrico. Diagrama P con T.
- Constante dieléctrica. Evolución con la temperatura
- Conductividad

En la recogida de datos de características estructurales se emplearon métodos de difracción de Rayos X, de resonancia paramagnética electrónica y de microscopía óptica y electrónica.

Para llevar a cabo las medidas eléctricas se necesitaron puentes de impedancias, osciloscopios, picoamperímetros o amplificadores operacionales, seguidores de capacidades, equipo electrónico de control de temperatura, de amplificación y registro, etc.

El equipo de que se dispuso para la caracterización de las muestras fue el siguiente:

2.1.1 - Equipo utilizado para la caracterización de muestras

Difractómetro de Rayos X que da información sobre la completa o incompleta formación del material, sobre los compuestos no reaccionados y sobre las fases estructurales presentes.

Sistema de resonancia paramagnética electrónica utilizado como técnica de análisis para determinar la formación del compuesto y la situación de los iones paramagnéticos utilizados como dopantes.

Así por ejemplo, la raya de resonancia del Fe^{3+} cuando forma parte del óxido Fe_2O_3 es única y de gran anchura, pero cuando se introduce como dopante en la red del SBN se descompone en dos correspondientes a un campo cristalino fuertemente axial, dando los factores de desdoblamiento g siguientes:

$$g_{\parallel} = 2,0085$$

$$g_{\perp} = 5,4000$$

lo que indica que el Fe^{3+} ha entrado a formar parte de la red cristalina del SBN sustituyendo al Nb^{5+} .

Método para la observación del tamaño de grano

El tamaño de grano y la textura se observaron por técnicas de microscopía óptica y electrónica convencionales, una vez preparada adecuadamente las muestras. Para ello es necesario, en primer lugar, conseguir un pulido óptico perfecto.

Como las muestras a pulir, han sido cortadas con la sierra

de hoja de diamante de mecánica fina, ya presentan, a simple vista, una superficie bastante uniforme se comienza el pulido a partir del disco abrasivo de 100 arenillas/cm² desbastando durante unos pocos minutos, y se continúa con un paño aterciopelado impregnado de pasta de alúmina de 1 micrón de tamaño de partícula durante una hora, finalizándose el pulido sobre un disco de seda empapado con gel de sílice humedecida durante dos horas. Se consigue así un brillo especular.

Se somete después a la muestra a un choque térmico consistente en introducir bruscamente la muestra en un horno a 1200°C, mantenerla a esta temperatura durante un cuarto de hora y enfriarla bruscamente, también. De esa forma se pone de manifiesto la textura mosaico del cerámico haciendo visibles los granos, los bordes de grano y las posibles imperfecciones microscópicas.

Medida del grado de empaquetamiento

El grado de empaquetamiento se mide en función de la densidad de la cerámica por comparación con la densidad teórica del monocristal. El resultado se da en tantos por ciento.

Características eléctricas

Medidas de ciclos de histéresis

Por el hecho de ser policristalinos los materiales ferroeléctricos cerámicos carecen del fenómeno cooperativo en el proceso de inversión del momento dipolar. Esto hace que el tiempo de inversión sea del orden del segundo y aún mayor en vez de ser del orden de microsegundos como correspondería a un ferroeléctrico monocristalino.

En consecuencia, los campos eléctricos externos y variables, necesarios para producir la inversión, y en definitiva para describir los ciclos de histéresis, deben ser lo suficientemente amplios como para que aquella aparezca, dados los elevados valores de los campos coercitivos que presentan los cerámicos - del orden de los 10.000 V/cm - y también lo suficientemente lentos en su variación como para vencer la ausencia del fenómeno cooperativo.

Estos requisitos del campo eléctrico no están cubiertos por los dispositivos convencionales de trazado de ciclos de histéresis que emplean frecuencias de 50 ciclos - que nosotros hemos utilizado para obtener información de los monocristales - por lo que se ha desarrollado el dispositivo que se esquematiza en la Fig. (10).

El campo eléctrico variable se consigue mediante una fuente de tensión continua programable que origina una onda triangular entre +1000 V y -1000 V con una pendiente de variación de 200 V/min.

A pesar de la pequeña conductividad de las muestras es necesario compensar la corriente de pérdidas, restándola de la intensidad total que pasa por la muestra, mediante el puente de resistencias situado en una de las dos ramas de entrada del amperímetro diferencial. Ello se logra midiendo la intensidad de saturación y anulándola por ajuste de los potenciómetros del puente. La lentitud en el trazado del ciclo de histéresis - de 15 a 20 minutos - hace que la acumulación de la corriente de pérdidas, si no se compensara, pueda enmascarar la integración de la corriente de inversión del momento dipolar.

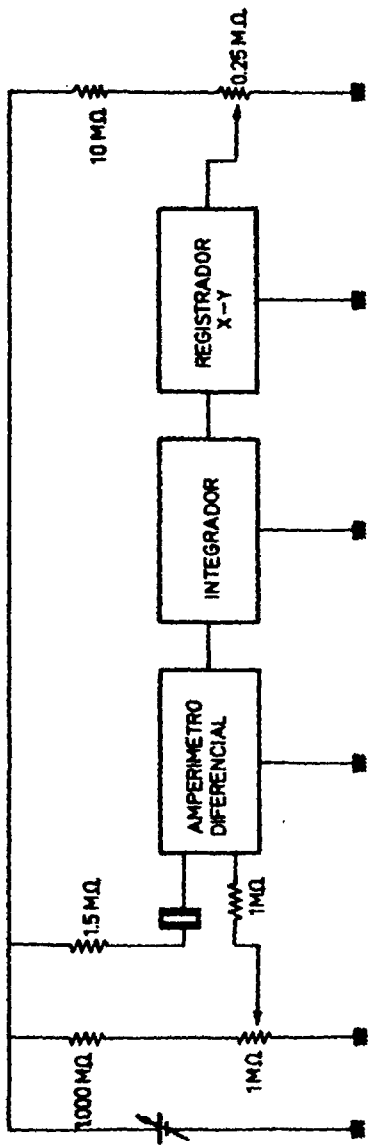


FIG.10

2400

Una tensión más pequeña y proporcional a la tensión de barrido es llevada al eje de ordenadas del registrador X-Y mientras que en abscisas se representa la señal del integrador.

La calibración se realiza empleando una tensión constante cualquiera y acumulando en el integrador la intensidad de corriente producida durante un tiempo conocido. Dicha corriente produce una deflexión de la Y del registrador. El factor calibrador es entonces:

$$C = \frac{\text{Intensidad x Tiempo}}{\text{Altura calibración}}$$

La polarización remanente es igual a

$$P = C \frac{\text{Altura ciclo}}{2 \times \text{área}}$$

El campo coercitivo se deduce por simple lectura de la X del registrador en las unidades correspondientes a dicha escala.

El portamuestras empleado en el trazado de ciclos sujeta a la muestra entre dos electrodos. El electrodo inferior es una cazoleta llena de aceite de alta rigidez dieléctrica, en la base de la cual va apoyada la muestra. Teniendo en cuenta el alto campo coercitivo de los materiales cerámicos es necesario utilizar muestras de espesores muy finos para conseguir con la fuente de tensión continua antes citada campos eléctricos de 40 KV/cm.

Medidas piroeléctricas

El vector polarización P existente en el interior de un cristal o de un cerámico ferroeléctrico polarizado es debido a la poca estructura cristalina del material, es decir, a una cierta disposición de los átomos que componen la celda unidad.

La magnitud de P viene dada por el tipo de átomos y su grado de ionizabilidad y de polarizabilidad - parámetros fijos para un material dado - y también por las distancias interatómicas, distancias que pueden cambiar debido a agentes externos como la temperatura, campos eléctricos, etc. produciendo variaciones en el valor de P .

Los desplazamientos atómicos que hacen variar la polarización no son desplazamientos de cargas libres y por tanto no producen paso de corriente dentro del material, es decir, no existe conducción eléctrica ferroeléctrica aunque puede haber conducción electrónica e/o iónica, sobre todo a altas temperaturas.

Sin embargo, una polarización espontánea exige la presencia de un campo interno despolarizante, campo que es siempre nulo en el caso de los ferroeléctricos porque sobre las superficies del material vienen a colocarse cargas espaciales de tal signo que crean en todo momento un campo eléctrico igual y opuesto al anterior.

Medidas piroeléctricas son aquellas que proporcionan información de la variación de P en función del cambio de temperatura de las muestras.

Al variar la polarización se altera el campo interno despolarizante y quedan sin compensar las cargas superficiales, las cuales circulan

culan a través del montaje eléctrico externo en, exactamente, igual cuantía que la variación de la carga dentro del material, y su detección y medida suministran completa información de la evolución térmica de la polarización.

El dispositivo utilizado para el registro de diagramas P con T y medida del coeficiente piroeléctrico es el que muestra la Fig.(11,1) Consta de un horno de resistencia, regulado por un variac donde se calienta el portamuestras. Un picoamperímetro CIF mide la corriente que circula por el circuito exterior y que se va acumulando en el integrador obteniéndose un voltaje de salida igual a:

$$V = \text{cte} \times \text{superficie muestra} \times (\Delta P)_{T_1}^{T_2}$$

tensión que va siendo registrada en el registrador X-Y como una función continua de la temperatura de la muestra conforme ésta se calienta.

El portamuestras empleado es todo él de plata y sujeta a la muestra entre dos electrodos mediante una ligera presión. En su interior lleva un termopar cromel-alumel, con referencia 0, que mide la temperatura existente a 1 mm por debajo de la muestra.

La muestra se halla completamente apantallada y el portamuestras lleva conexión coaxial para evitar cualquier tipo de corriente ajena a la de la propia experiencia que, por ser del orden de los picoamperios, pudiese verse enmascarada.

Medida de la constante dieléctrica ϵ' . Evolución con la temperatura

Empleando el mismo portamuestras que en el caso anterior se

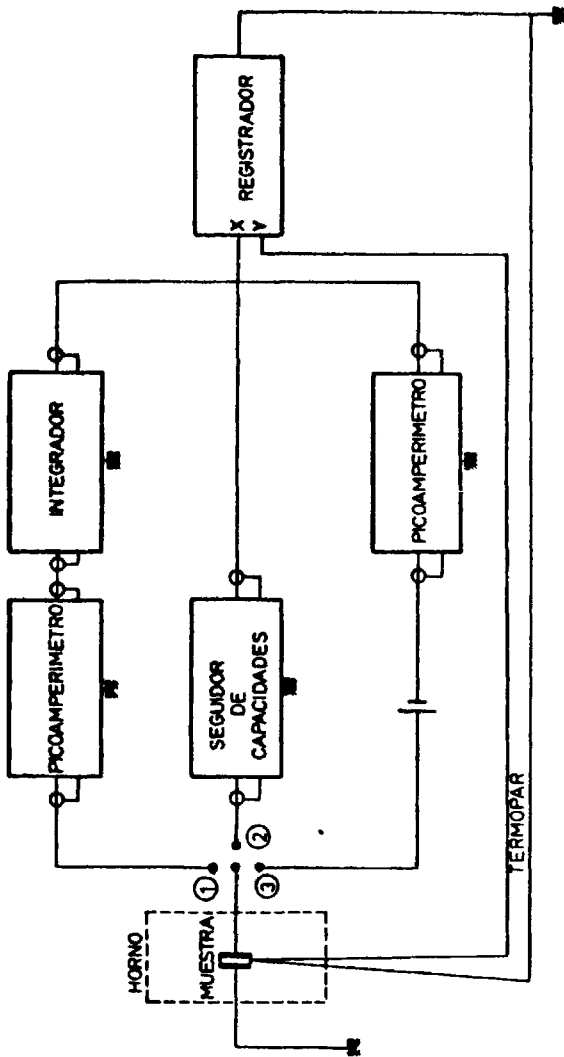


FIG. 11

ha utilizado, para la medida de la constante dieléctrica en función de la temperatura, el circuito que muestra la Fig. (11,2).

La evolución de la constante dieléctrica, a medida que se calienta la muestra, se mide con un seguidor de capacidades IEC Modelo 6/78 para valores entre un picofaradio y mil picofaradios.

Medida de conductividades en función de la temperatura

El circuito eléctrico empleado para la medida de conductividades consta, simplemente, de una pila de 1,5 V convenientemente apantallada y un picoamperímetro CIF Mod. FG 4/73, como muestra la Fig. (11,3). El portamuestras empleado es el mismo que el de casos anteriores.

2.1.2 - Equipo utilizado para la medida del efecto fotovoltaico

Portamuestras

Para la detección del efecto fotovoltaico, a medida que avanzábamos en nuestras experiencias, hemos diseñado diversos portamuestras que se han ido ajustando a las necesidades de cada momento, experimentando sucesivas mejoras.

El que usamos actualmente, consiste en una caja cilíndrica de acero inoxidable provista de una ventana de plexiglás transparente que lleva acoplada en el centro una lente.

La muestra, con electrodos de pintura de plata en los bordes superior e inferior, convenientemente polarizada, está situada en el in

terior del portamuestras entre dos electrodos de acero inoxidable. El electrodo inferior permite la colocación de la muestra a diferentes alturas según se precise. El superior lleva incorporado un muelle que la aprisiona suavemente. De dichos electrodos salen conectores coaxiales que llevan la señal eléctrica al aparato medidor correspondiente. Todos los aislantes empleados son de teflón cuidadosamente limpios con el fin de no dar lugar a señales ajenas a la de la propia medida.

El centro del sistema de colimación de la luz, el centro de la lente y la muestra están alineados sobre un mismo eje. La lente tiene su foco imagen a la distancia que está situada la muestra.

Detrás de la muestra existe una placa metálica que uniformiza el calor producido por el elemento de caldeo compuesto por seis resistencias cerámicas de alta potencia.

El portamuestras está previsto, gracias a una junta tórica que permite su cierre hermético, para ser llenado con aceite de parafina transparente a las longitudes de onda que se manejan, con el fin de homogeneizar la temperatura de la muestra que, con el sistema de caldeo citado anteriormente, puede alcanzar los 150°C .

Dentro del baño de aceite a excusa distancia de la muestra está colocado, permanentemente, un termopar cromel-alumel con referencia 0 que envía su señal a un regulador proporcional de temperatura y a un milivoltímetro digital para su estabilización y control, respectivamente.

El portamuestras es soportado por una bandeja de doble movimiento que permite el centrado de la muestra según se desee.

En la Fig. (12) se ha representado esquemáticamente el porta muestras mencionado. Los números que en ella aparecen corresponden a los siguientes elementos:

1. Muestra
2. Electrodo superior
3. Electrodo inferior
4. Elemento calefactor
5. Aislante de teflón
6. Conectores coaxiales
7. Junta tórica
8. Carcasa de acero inoxidable roscada
9. Tapa con cierre a presión
10. Ventana con lente acoplada

Fuente luminosa

Como fuente luminosa hemos utilizado una lámpara de Xenon y otra de Mercurio de alta presión alimentadas por una fuente de potencia a la que llega corriente alterna estabilizada. El espectro de intensidades en función de las longitudes de onda fué comprobado mediante un Flux-Radiant-Detector 8334A.

Un monocromador, susceptible de acoplarse a ambas lámparas, nos permite barrer longitudes de onda entre los 350 y los 850 nm.

Tanto el portamuestras, como las lámparas y el monocromador están dispuestos sobre un banco de óptica. A su vez todo el aparataje eléctrico está colocado en un bastidor.

30 670

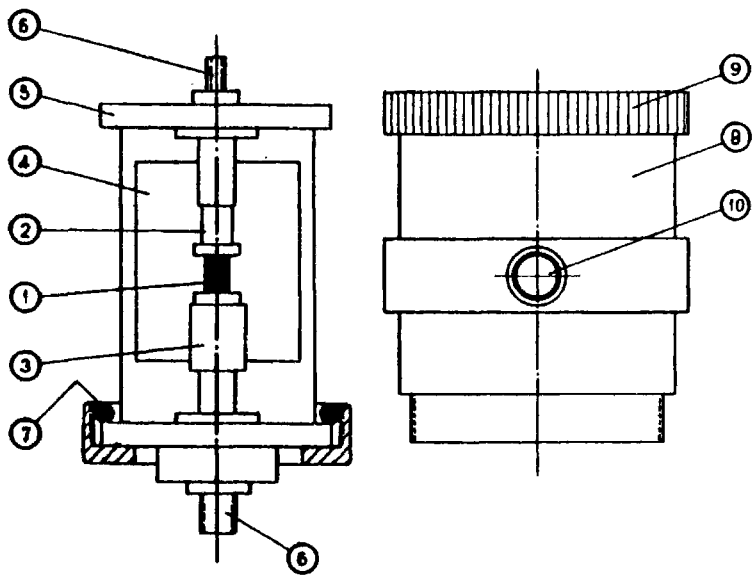


FIG. 12

En dicho bastidor se encuentran los siguientes aparatos de medida:

Electrómetro digital Keithley, 616, para la medida de intensidades fotovoltáicas y fotovoltajes.

Fuente de tensión continua variable, consistente en un juego de baterías 45F40 de 67,5 V de alta estabilidad. Los correspondientes potenciómetros permiten una salida variable desde 0,1 V hasta 250 V.

Regulador proporcional de temperatura, IEC-TS3, que, comandado por la salida del termopar de la muestra, actúa sobre el elemento calefactor del portamuestras, con un doble objetivo: alcanzar la temperatura programada y estabilizarla con un error inferior a $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Milivoltímetro digital, Newport, que recoge la señal del termopar para lectura de la temperatura de la muestra.

Registrador X-Y

Montaje eléctrico

La medida de intensidades fotovoltáicas se realiza en situación de cortocircuito por lo que la impedancia de entrada del picoamperímetro debe ser despreciable frente a la de la muestra. Efectivamente, usando las escalas adecuadas ésta se puede mantener siempre superior a la anterior en, al menos, 3 órdenes de magnitud.

A su vez, la medida de fotovoltaje se realiza en situación de circuito abierto. Para ello, la impedancia de la muestra debe ser

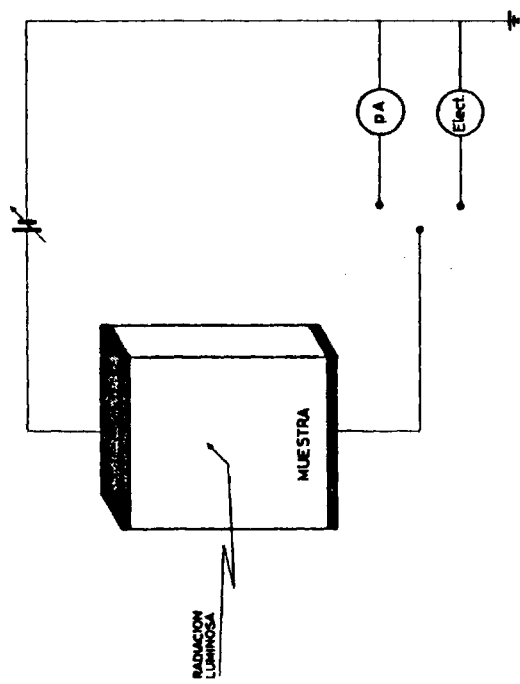


FIG. 13

despreciable frente a la de entrada del electrómetro y así es, teniendo en cuenta que ésta es en todo momento mayor que $2 \cdot 10^{14}$ ohmios.

La muestra está inserta en el circuito de detección y medida del efecto fotovoltaico de la forma que esquematiza la Figura (13).

El conjunto del equipo se muestra en la Figura (14). Los números que en ella aparecen corresponden a los siguientes elementos:

1. Portamuestras
2. Termopar
3. Bandeja de doble movimiento
4. Fuente luminosa de Xenon
5. Monocromador
6. Lente
7. Fuente luminosa de Mercurio
8. Bastidor
9. Registrador
10. Milivoltímetro digital
11. Fuente de tensión continua variable
12. Electrómetro digital
13. Estabilizador proporcional de temperatura
14. Banco óptico

3290

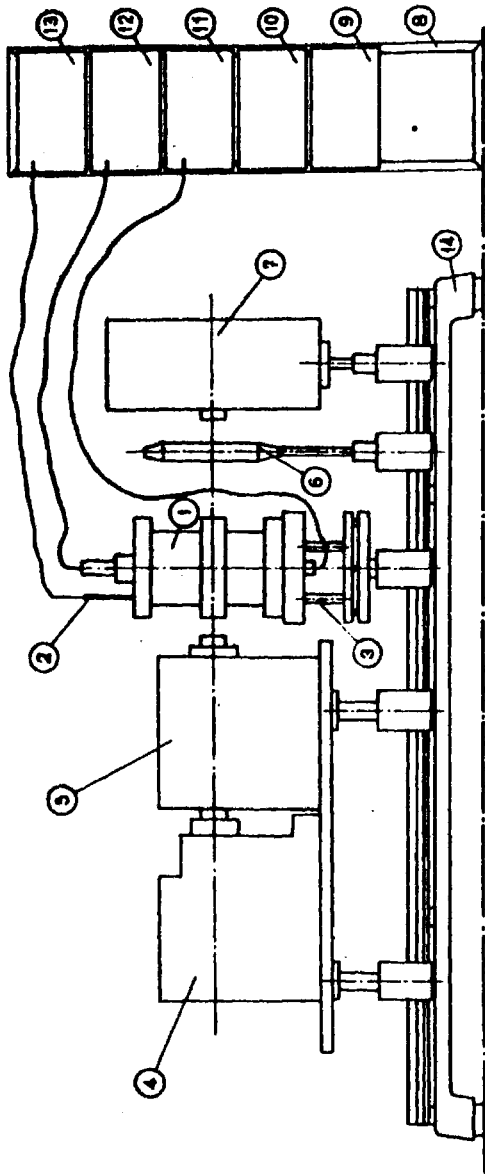


FIG. 14

2.2 - OBTENCION DE MATERIALES

2.2.1 - Obtención de SBN y PLN en forma cerámica

El proceso de obtención de los materiales cerámicos objeto de nuestro estudio, que comporta dos fases bien diferenciadas - la síntesis y la sinterización -, puede esquematizarse en las siguientes operaciones básicas:

Síntesis

1. Mezcla estequiométrica de los compuestos químicos de partida
2. Molienda
3. Prensado
4. Reacción sólida

Sinterización

5. Molienda del material formado
6. Prensado
7. Crecimiento de grano

A lo largo del proceso hemos efectuado un metódico control de cada uno de los pasos sucesivos con el fin de conocer y poder actuar sobre los parámetros que en él intervienen:

- Pureza de los compuestos de partida
- Tiempos de molienda
- Tipo de molde y de prensado
- Presión de moldeo
- Clase de crisol y atmósfera en el mismo
- Temperaturas, tiempos y velocidades de caldeo y enfriamiento.

Después de la síntesis, el material se somete a un análisis químico o de difracción de rayos X o de resonancia paramagnética electrónica con el fin de conocer el grado de formación del material, los compuestos no reaccionados y las fases estructurales presentes.

Una vez sinterizado, además de los análisis previamente citados, y de la observación del aspecto de conformación macroscópico - existencia de grietas, poros, deformaciones o mezcla de colores - se impone la evaluación del grado de empaquetamiento, medido a través de la densidad, como parámetro más significativo en relación con las propiedades que ha de presentar el material. Asimismo, es necesario comprobar su resistencia al proceso de polarización, imprescindible para su caracterización eléctrica y para el estudio del efecto fotovoltaico.

Síntesis

1 - Mezcla estequiométrica de los compuestos químicos de partida

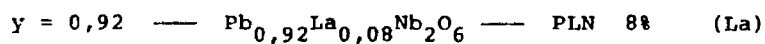
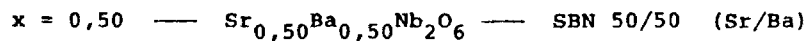
Se han elaborado cerámicas de SBN - $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ - y de PLN - $\text{Pb}_y\text{La}_{1-y}\text{Nb}_2\text{O}_6$ - de las siguientes composiciones:

$$0,50 \leq x \leq 0,75$$

$$0,92 \leq y \leq 1,00$$

La estequiometría de las reacciones que tienen lugar entre el carbonato de estroncio, el carbonato de bario y el óxido de niobio en el caso del SBN y entre el óxido de plomo, el óxido de lantano y el óxido de niobio en el caso del PLN, depende del valor de x e y, respectivamente. Aquí se indicarán sólo las correspondientes a las composi-

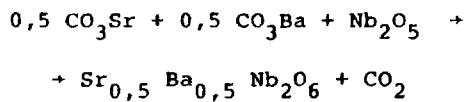
ciones:



por considerarlas las más representativas de este trabajo.

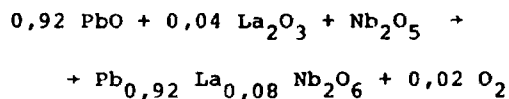
SBN 50/50

	CO_3Sr	73,81 gr
1 mol	CO_3Ba	98,65 gr
	Nb_2O_5	266,00 gr



PLN 8%

	PbO	214,55 gr
1 mol	La_2O_3	13,00 gr
	Nb_2O_5	266,00 gr



También se han elaborado cerámicas de SBN y PLN dopadas con Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , etc. para concentraciones comprendidas entre el 0,05% y el 2% en peso. En este caso, las cantidades de Fe_2O_3 , Cr_2O_3

MnO, CuO, etc. correspondientes, son introducidas, por adición, en el momento de la mezcla de los compuestos de partida.

A lo largo del sistemático estudio de concentraciones y dopantes se pudo observar que, para concentraciones inferiores al 0,5%, el dopante es asimilado por la red del SBN o PLN, tanto si se introduce estequiométricamente por sustitución de otro componente, como si, simplemente, se añade a la fórmula del SBN o PLN puros. Por otra parte, el error consustancial a las pesadas, a veces supera la propia concentración del dopante.

Se hicieron ensayos sobre la posibilidad de introducir el dopante una vez formado el material y no antes, para facilitar así la obtención de las distintas cerámicas, ahorrando muchas horas de molienda, secado y calcinados. Se comprobó que, salvo para concentraciones inferiores al 0,1% lo cual no fué, en general, nuestro caso, era obligada la introducción del dopante antes de la formación para una asimilación por la red en sustitución y no intersticialmente.

La homogeneización de la mezcla se realiza en el mezclador giratorio de baja velocidad (30 rev/mín) introduciendo una cierta cantidad de bolas de alúmina y el agua destilada necesaria. La relación de productos químicos, bolas y agua debe ser de 1/3, 1/3 y 1/3, respectivamente. El tiempo de mezcla oscila entre 20 y 30 horas.

Hasta aquí solo hemos hecho referencia al método convencional de mezcla directa de los productos comerciales de partida. Sin embargo, hemos utilizado también el método de coprecipitación para la obtención del SBN.

Dicho método consiste en hacer precipitar, simultáneamente, sobre una fina suspensión del óxido de niobio, los carbonatos de estroncio y bario por adición de carbonato amónico a una solución de los nitratos respectivos.

Este método consigue una perfecta homogeneización de la mezcla y un tamaño de partícula muy fino, por lo que no es necesario emplear mezcladora ni molino antes del prensado. Tiene como inconveniente el que es preciso someter a muchos lavados el precipitado obtenido, con el fin de asegurarnos de que no quedan restos de ácido nítrico que impedirían la reacción sólida.

2 - Molienda

Se utiliza un molino de bolas de carburo de tungsteno, girando a 700 rev/min, para reducir y uniformizar el tamaño de partícula. A la mezcla se añade un poco de acetona o alcohol para favorecer la molienda que debe tener lugar durante 10 horas para obtener un tamaño de partícula de 1 - 2 μ .

3 - Prensado

El prensado en esta fase del proceso solo tiene por misión aproximar las partículas de la mezcla entre sí para facilitar la reacción sólida. Al mismo tiempo hay que tener en cuenta que se necesita una buena aireación de tales partículas para conseguir una perfecta estequiometría.

Después de ensayar diferentes presiones e incluso de prescindir del prensado, a la vista de los resultados, hemos optado por un ligero moldeado unidireccional de 200 Kg/cm².

4 - Reacción_sólida

Tanto la mezcla estequiométrica, como la molienda y el prensado, tienen por objeto conseguir la máxima reaccionabilidad de los productos químicos.

La reacción a alta temperatura de los componentes sólidos se lleva a cabo en un horno programable a la temperatura de 800 - 1000 °C, empleando tres horas en alcanzarla, durante 10-20 horas.

El crisol empleado para la formación del SBN es de níquel. En el caso del PLN se utiliza un crisol de circonio en el que se ha introducido además ZrO_3Pb con el fin de asegurar una atmósfera rica en plomo y evitar, así, pérdidas del mismo por volatilización.

Sinterización

5 - Molienda_del_material_formado

Una vez bien formado el material, lo que se comprueba por difracción de rayos X o por resonancia paramagnética electrónica, se vuelve a emplear el molino de bolas de carburo de tungsteno durante 10-20 horas para obtener un tamaño de partícula $< 2\mu$.

6 - Prensado

Este nuevo prensado es el que va a conformar y compactar definitivamente el material antes de la sinterización y es el que va a controlar, una vez realizada ésta, la bondad macroscópica de la cerámica obtenida, así como su grado de empaquetamiento y su resistencia a la polarización eléctrica que son, en definitiva, las características

que van a decidir su posible aprovechamiento para el estudio fotovoltáico a realizar.

Se empleó primeramente una prensa unidireccional con un molde cilíndrico convencional que presentaba, después de comprimir el material a 800 Kg/cm^2 y debido a la dureza de éste, problemas de desmoldeo: grietas, hojaldrado, roturas, etc.

Desechado el empleo de aglomerantes que facilitan el desmoldeo pero producen deficiencias en el empaquetamiento - en la sinterización se volatilizan produciendo chimeneas o poros -, se diseñó un molde troncocónico, descrito en la Figura (15), que mejoró sensiblemente la técnica del prensado.

Con este prensado unidireccional se consiguieron, tras la sinterización, densidades entre el 96-98% de la densidad teórica.

Intentando conseguir mejores empaquetamientos, se utilizó, entonces, una prensa isostática. El polvo molido se introduce en unos moldes cilíndricos de látex que son comprimidos a una presión de 1500 Kg/cm^2 en todas direcciones. El compacto obtenido de alta homogeneidad presenta, después de la sinterización, densidades superiores al 99% de la teórica.

7 - Crecimiento de grano

La cerámica, como ya se ha indicado, es esencialmente un aglomerado de pequeños monocristales unidos entre sí por material amorfo que constituye los bordes de grano.

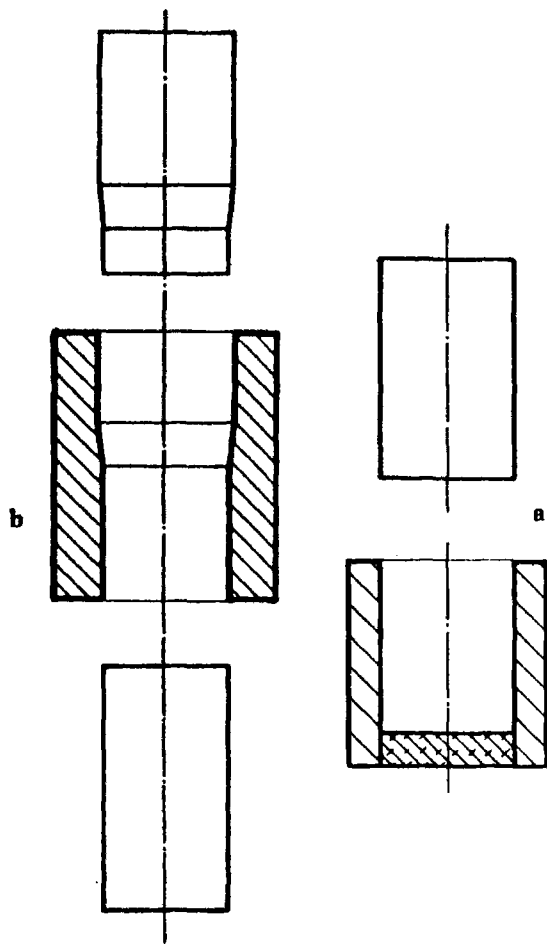


FIG. 15

Estos pequeños granos monocristalinos se producen a alta temperatura por coalescencia y crecimientos de unas partículas del material prensado a expensas de las restantes.

En general, la sinterización tiene lugar en un horno programable a 1200 - 1300 °C durante 1-10 horas, siendo la velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 °C/min.

Jugando con tiempos y temperaturas de sinterización se pueden conseguir diferentes texturas y diferentes tamaños de grano.

Intentando optimizar la calidad de las cerámicas, se puso a punto la técnica de sinterizado por prensado en caliente, utilizándose para ello la prensa con horno incorporado, descrita en la Fig.(16).

Antes de las experiencias es necesario hacer un calibrado previo de la temperatura de la muestra para cada diferente molde de alúmina usado. Se emplean, con este fin, tres termopares:

- Termopar de regulación del horno.
- Termopar introducido paralelamente a la generatriz del molde en un orificio practicado en la pared del mismo.
- Termopar situado en el lugar que debe ocupar la muestra dentro del molde.

observándose que existe, por ejemplo en el caso del molde de 30 mm de diámetro interior, los siguientes gradientes: cuando la muestra alcanza los 1200 °C estabilizados, el molde está a 1225 °C y el termopar del horno marca 1125.

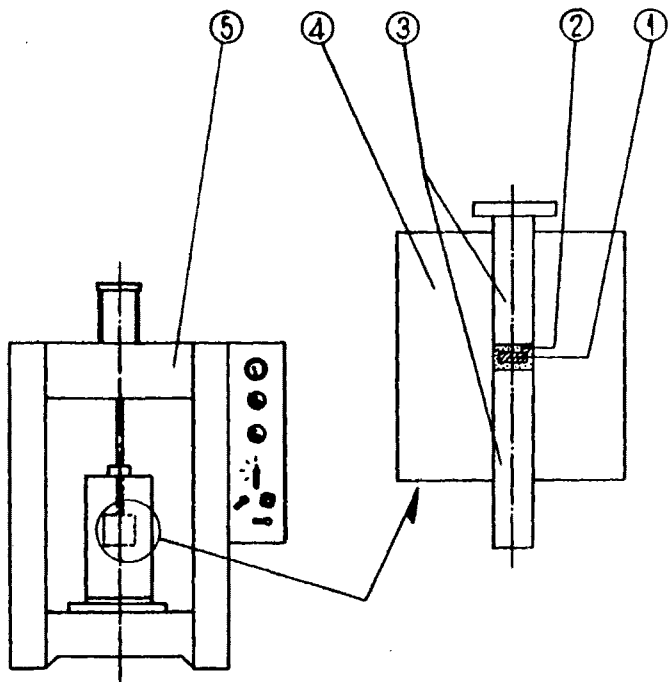


FIG. 16

En general, el termopar de regulación del horno marca una temperatura inferior en 75°C a la real de la muestra. Cuando se aplica la presión, la temperatura desciende 4 ó 5°C al contacto con el émbolo necesitándose un tiempo para recuperar la temperatura de estabilización.

El programa de sinterizado a realizar viene expresado gráficamente en la Fig. (17) y consiste en:

- Subir la temperatura del horno 50°C cada cinco minutos desde 100°C hasta 1075°C .
- Subir la temperatura del horno 50°C cada media hora desde 1075°C hasta alcanzar la temperatura de mantenimiento, que es la deseada menos 75°C .
- Dejar estabilizar la temperatura de mantenimiento con el émbolo en contacto sin presionar, durante dos horas.
- Aplicar la presión
- Apagar el horno y dejar enfriar.

La muestra, presada isostáticamente, se coloca rodeada de 1 mm de polvo de alúmina dentro del molde. Se le aplica una presión de 210 Kg/cm^2 durante dos horas, una vez estabilizada la temperatura de mantenimiento según el programa anterior, que es de 1250°C para el SBN y de 1225°C para el PLN y se desmoldea usando la taladradora con broca hueca del mismo diámetro que el interior del molde.

Las cerámicas sinterizadas por el procedimiento de prensado en caliente tienen densidades superiores al 99,8%, presentan las mejores características y dan las más altas respuestas fotovoltaicas.

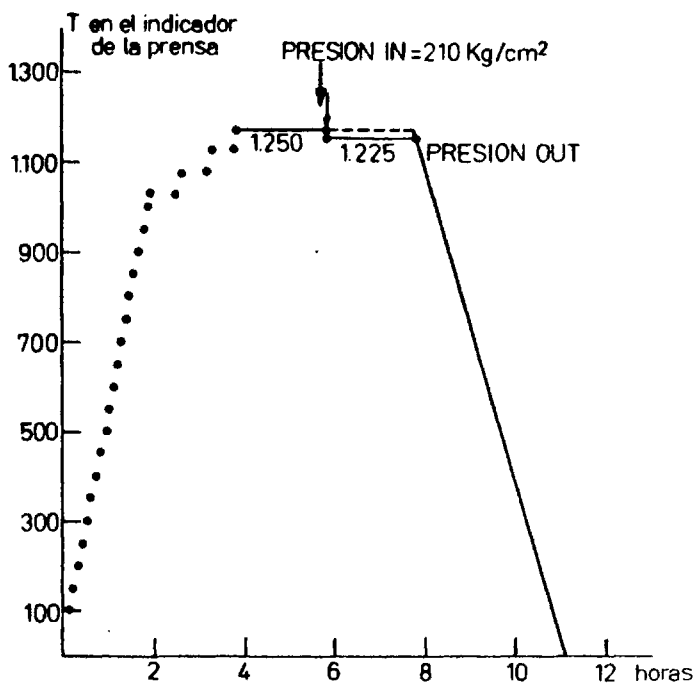


FIG. 17

2.2.2 - Elaboración de monocristales de SBN, puro y dopado, con elementos de transición, por el método de la zona flotante en un horno de imagen

La bibliografía existente sobre crecimiento de monocristales de SBN se refiere siempre al método de estirado de Czochralski y da cuenta de los problemas que el método conlleva: contaminación, clivaje, estríación, etc.

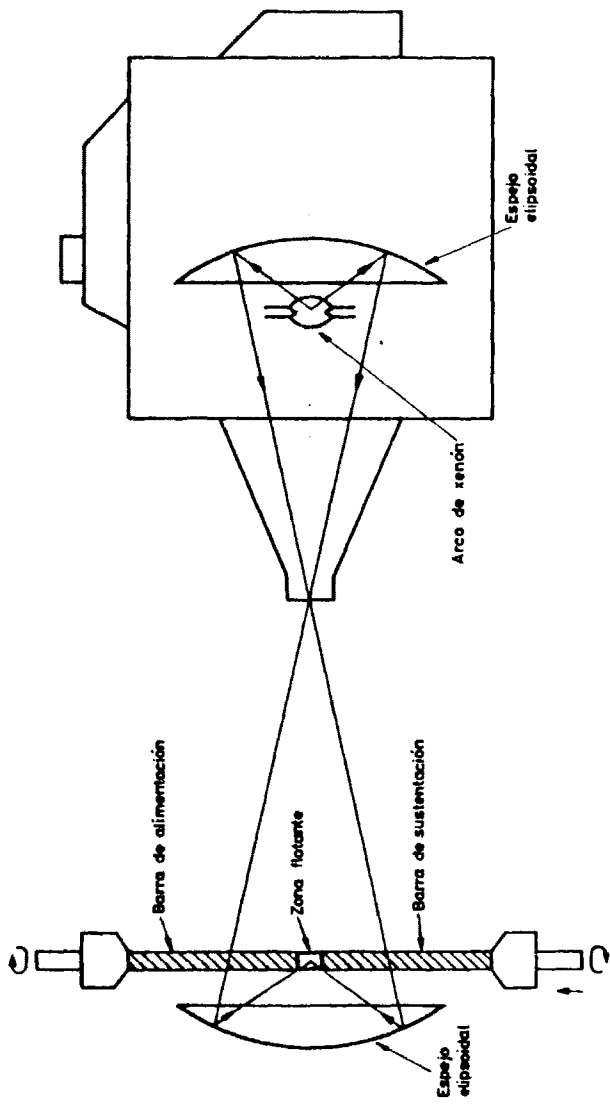
A J.Y. Boniort y C. Brhen (71), que son los autores más cualificados, agradezco sus valiosos consejos personales y la aportación de gérmenes cristalinos para mis experiencias.

Las desorientaciones observadas en los monocristales crecidos por el método de Czochralski, el largo tiempo empleado en su estirado, varios meses, y la gran cantidad de materia prima necesaria, nos llevaron a intentar otro método de crecimiento.

La técnica de fusión por zonas, aunque nunca empleada anteriormente en la obtención de monocristales bronce-tungsteno, nos pareció particularmente interesante. Dicha técnica, además de evitar el empleo de crisol y por tanto los riesgos de contaminación, permite crecer cristales de tamaño importante con pequeníssima cantidad de material.

Aunque el calentamiento se realiza, generalmente, por inducción a alta frecuencia, en nuestro caso, dado que el material presenta una insuficiente conductividad eléctrica y una temperatura de fusión de 1500°C , se pensó en un calentamiento por concentración de radiación.

A tal fin se utilizó el horno de imagen descrito en la fig.



Horno de imagen utilizado para el crecimiento de monocristales de SBN por zona flotante.

FIG. 18

Figura (18), diseñado por el profesor Dr. Alexander Revcolevschi y montado en el "Centre d'Etudes de Chimie Metallurgique" de Vitry, Francia.

Todas las experiencias de crecimiento de monocristales de este trabajo, fueron realizadas en este Centro en el "Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide" bajo la supervisión del propio Dr. Revcolevschi quien dió toda clase de facilidades para su ejecución y a quien agradezco su desinteresada e inestimable ayuda.

Dado que la temperatura mínima que se alcanza en el foco caliente de dicho horno de imagen es superior a la temperatura de fusión del SBN 50/50, aproximadamente de 1500°C , fué necesario desfocalizar el punto de contacto de las barras de alimentación y sustentación para conseguir la temperatura adecuada.

En la barra de alimentación se colocó un cilindro de material formado de 10 mm de diámetro y 30 mm de altura, prensado isostáticamente, de alta compacidad. En la de sustentación se colocó un germen monocristalino cortado según el eje c que es el de crecimiento preferente.

El empleo de germen monocristalino en vez de material prensado, ayuda a la cristalización del material desde el inicio del proceso, pero presenta el inconveniente de que es muy difícil encontrar la temperatura que funde simultáneamente el material prensado de la barra de alimentación y dicho germen monocristalino a la vez que mantiene la zona fundida flotante.

Dada la gran dificultad que entraña el crecimiento monocristalino del SBN, es necesario cuidar sobremanera la formación del mate-

rial y el proceso de crecimiento:

- 1.- Utilizando como materia prima carbonatos de estroncio y bario y óxido de niobio "ultrapuros", "Jhonson Mathey" de cuatro nueves de pureza, para evitar la presencia de impurezas alcalinas que, además de cambiar la coloración, implican fenómenos de estriación.
- 2.- Siguiendo el método de coprecipitación de los carbonatos de estroncio y bario sobre una fina suspensión del óxido de niobio con el fin de conseguir una perfecta reactividad y homogeneidad.
- 3.- Prensando isostáticamente el material formado, intentando conseguir una barra de alimentación suficientemente compacta.
- 4.- Sinterizando dicha barra a 1400°C durante muchas horas hasta obtener exclusivamente fase tetragonal y evitar tensiones mecánicas.
- 5.- Haciendo girar en sentidos opuestos a las barras de alimentación y sustentación a una velocidad óptima de 50 vueltas/min. para que, por agitación, el líquido de la zona fundida se homogenice en temperatura y composición.
- 6.- Desplazando el conjunto formado por las dos barras, verticalmente de arriba a abajo - lo que equivale a un movimiento ascendente de la zona flotante - a la mínima velocidad permitida por las condiciones de diseño de 1 mm/hora, para una perfecta cristalización sin maclas.
- 7.- Evitando los contactos metálicos de sujeción que pueden producir descargas eléctricas en el material por piezoelectricidad.

- 8.- Trabajando en atmósfera de oxígeno para asegurar una perfecta estequiometría.
- 9.- Rodeando la barra de alimentación con un horno de platino que permita un enfriamiento lento del monocristal a medida que se va formando, evitando así problemas de "choc" térmico.
- 10.-Recociendo los monocristales ya formados a 1000°C durante 24 horas con el fin de obtener una buena transparencia.

De esta forma se han conseguido monocristales cilíndricos de SBN de composición 50/50 y 75/25 puro y dopado con Fe, Cu, Ni, Co, etc. al 0,1% atómico, de 10 mm de altura y 6 mm de diámetro, aproximadamente.

La bondad monocristalina del niobato de estroncio y bario, así conseguido, se puso de manifiesto por difracción de rayos X que ha dado perfectos lauegramas.

2.3 - EXPOSICION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Antes de pasar a la exposición concreta de los resultados experimentales obtenidos, se hace necesario un breve comentario crítico de los mismos:

Aunque muchos cientos de muestras fueron objeto de nuestras experiencias en este trabajo - cerámicas y monocristales de SBN y PLN puros y dopados con Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ce^{2+} , La^{5+} , Co^{5+} , etc., abarcando toda la gama de composiciones entre el 75/25 y el 50/50 de Sr y Ba para el SBN y entre el 0% y el 10% de La para el PLN y toda la gama de concentraciones de dopantes entre el 0,01% y el 2% en peso de cada uno de ellos - tras un estudio sistemático de los correspondientes rendimientos fotovoltaicos, se escogieron, sólo, aquellas composiciones, tipo y concentraciones de dopantes que permitieran una mejor observación del fenómeno, desechando todas las demás.

Pero que el fenómeno fotoeléctrico sea perfectamente observable no implica, necesariamente, que los estudios a realizar en función de las distintas variables den resultados comparativamente diferenciados.

Hubo, pues, que llegar a dominar las técnicas de obtención de muestras no sólo en lo referente a composición y concentración de dopantes, sino a tamaño de grano y textura deseados controlando tiempos de molienda, tipos de prensado, temperaturas, atmósferas y tiempos de sinterizado y hubo, también, que controlar las propiedades dieléctricas, el estado de oxidación-reducción, el grado de polarización, el envejecimiento y un largo etcétera de parámetros que se escapan, a

veces, de los medios del experimentador.

Es por ésto que casi la mayor parte del material gráfico y tablas de resultados de estos cinco años de trabajo doctoral, van a quedar relegados a los cuadernos de bitácora y sólo aquellos que hemos comprobado que son totalmente reproducibles son los que se presentan y estudian en esta memoria de tesis.

En general diremos que, fotovoltáicamente, rinden más los cerámicos que los monocristales; los SBN que los PLN; los dopados más que los materiales puros, y de entre éstos el SBN 50/50 + 0,25% Cu por excelencia.

2.3.1 - SBN y PLN puros

Características

Si no se especifica lo contrario, al hablar de SBN nos referiremos al SBN 50/50: $Sr_{0,5}Ba_{0,5}Nb_2O_6$.

También hemos utilizado en nuestras experiencias el SBN 60/40 y el SBN 75/25 - este último interesante en el caso de los monocristales por presentar efectos electro-ópticos intensos - y aunque ambas composiciones son válidas en el caso de SBN no dopados, ya que las temperaturas para las que ϵ' se hace máximo son de 60°C y 40°C respectivamente, no sirven a la hora del dopado porque las impurezas bajan dichas temperaturas a valores inferiores a las del rango de ambiente en que nos movemos.

El SBN 50/50 puro da muy buenos resultados piroeléctricos y fotovoltáicos alcanzando el máximo de ϵ' a la temperatura de 100°C y facilita el estudio comparativo con el estado de impurezas ya que las nuevas temperaturas a las que alcanza el máximo ϵ' se mantienen por encima de los 50°C .

En cuanto al PLN escogido, es aquel que tiene un 8% de lantano sustituyendo al plomo: $\text{Pb}_{0,92}\text{La}_{0,08}\text{Nb}_2\text{O}_6$. La adición de La al meta-niobato de plomo tiene por objeto bajar la alta temperatura - 570°C - a la que se produce el máximo en la constante dieléctrica. El 8% de La consigue rebajarla en 100°C y da texturas mejores que otras composiciones ensayadas, sin producir variaciones estructurales apreciables.

Todas las muestras estudiadas pasaron los correspondientes controles de bondad estructural, avaladas por sus diagramas de polvo de RX en el caso de los cerámicos, Figs. (19) y (20) y por sus lauegramas en el caso de los monocristales.

La densidad de todas las cerámicas empleadas ha sido siempre superior al 98% de la densidad teórica.

El tamaño de grano y la textura fueron observados por microscopía óptica, desechándose las no adecuadas.

Algunas muestras fueron sometidas a un tratamiento de recocido a 1050°C durante 10 horas, observándose una optimización de sus propiedades.

Los mejores rendimientos fotoeléctricos han correspondido al SBN 50/50 prensado en caliente, recocido, de densidad 99,8% y de un tamaño de grano inferior a las $5\ \mu$.

4860

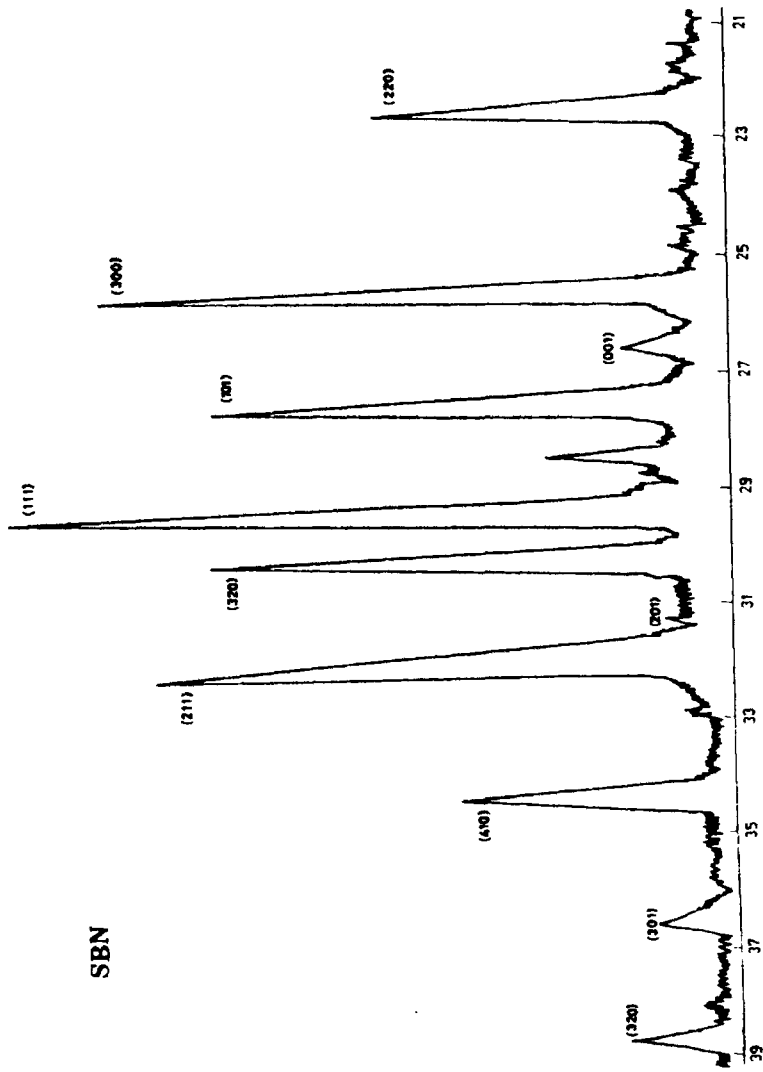
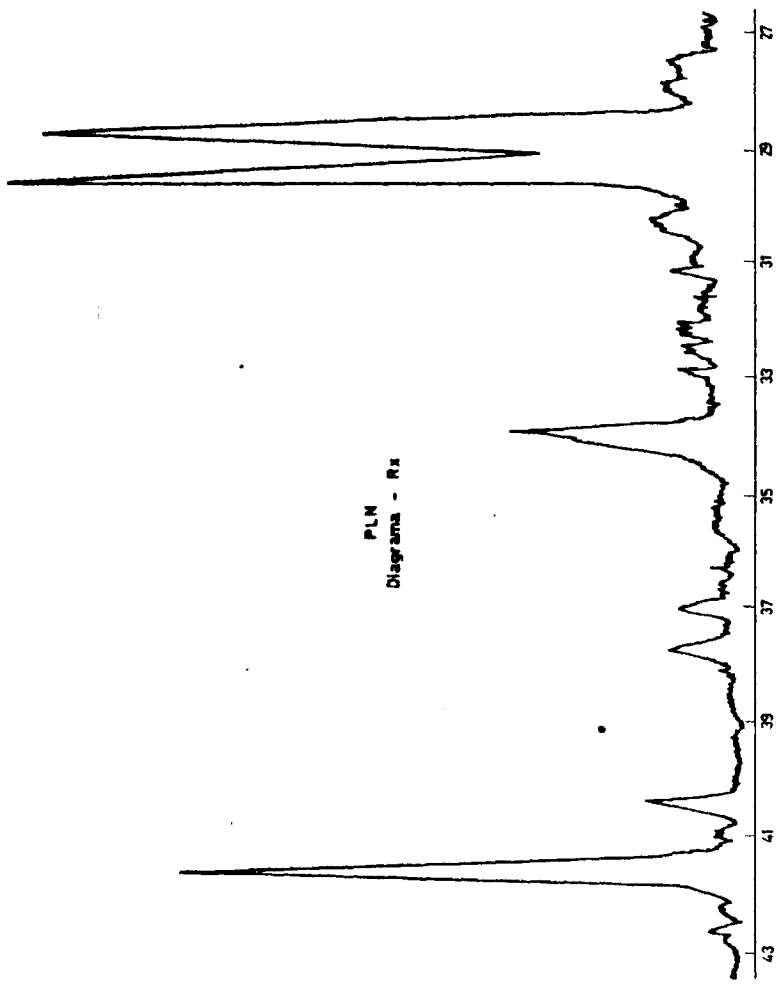


FIG. 19

SBN

10/11



PLN
Diagrama - Rx

FIG.20

Las características ferroeléctricas se estudiaron sobre ciclos de histéresis a 50 ciclos/seg. o por técnica de ciclos lentos, Fig. (21), por seguimiento de capacidades y pérdidas dieléctricas en función de la temperatura, etc. En la Tabla (1) se da una relación de estas características.

TABLA 1

Material		ρ ($\Omega \times \text{cm}$)	ϵ'	$\text{tg}\delta$	$T, ^\circ\text{C}$ ($\epsilon'_{\text{máx}}$)	P_R/P_S (50 Hz)
SBN monocristal	75/25	10^{11}	450	0.02	40	0,5
	50/50	10^{11}	435	0.05	100	0,5
SBN 50/50 cerámico P.C.	normal	10^{12}	3520	0.02	100	0,25
	recocido	10^{14}	2100	0.005	100	0,32
PLN cerámico		10^{10}	300	0.03	450	

La Fig. (22) muestra la variación de la constante dieléctrica en función de la temperatura para el SBN:

- (1) SBN prensado en caliente
- (2) SBN prensado en caliente y recocido a 1050°C durante 10 horas.

Por su parte, la Fig. (23) muestra dicha variación para el caso del PLN.

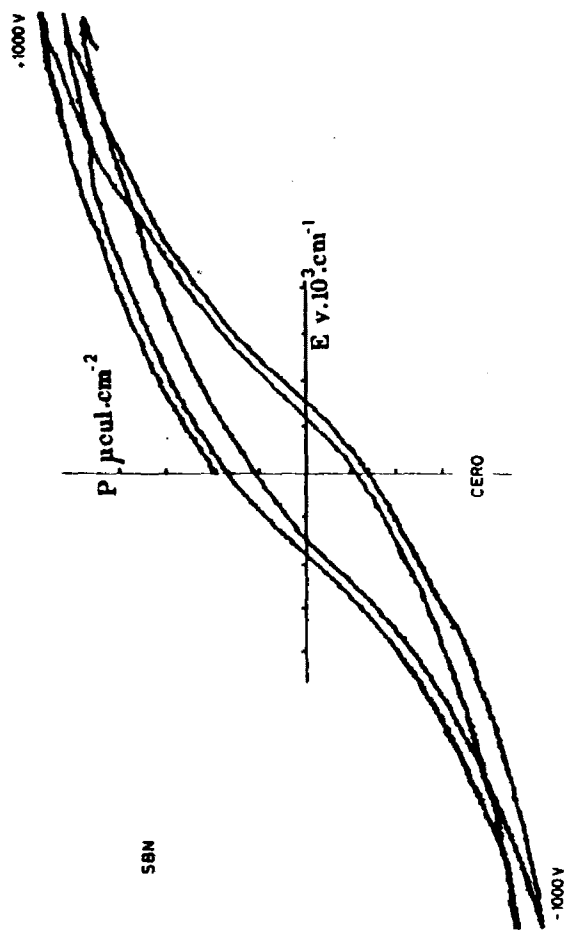


FIG. 21

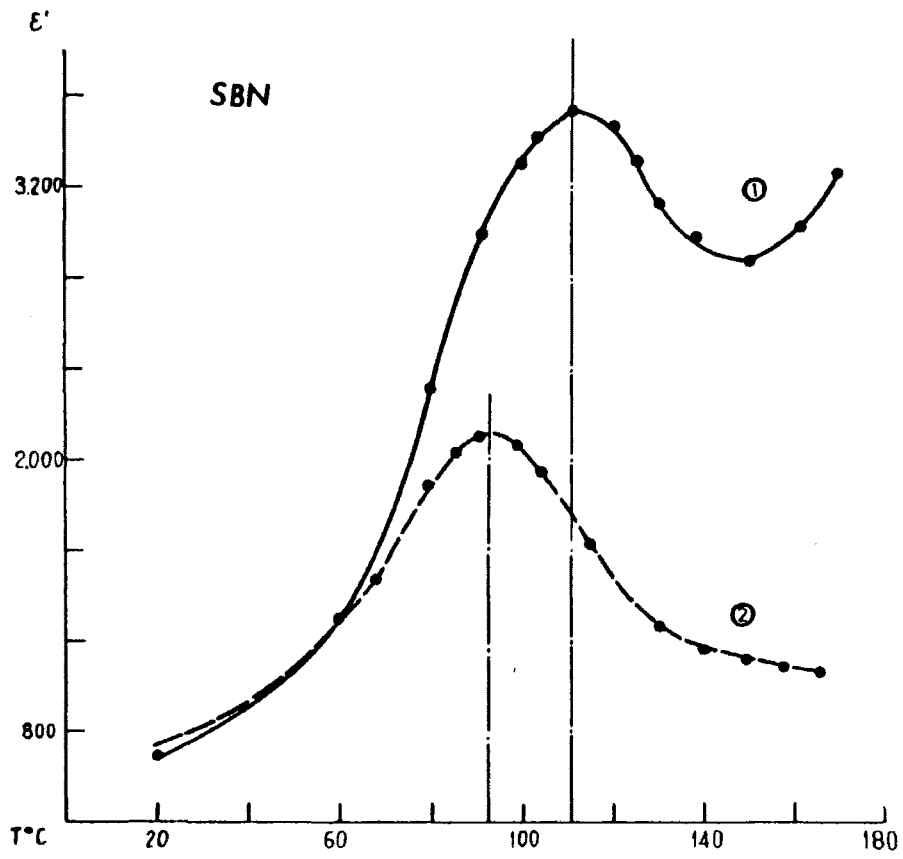


FIG. 22

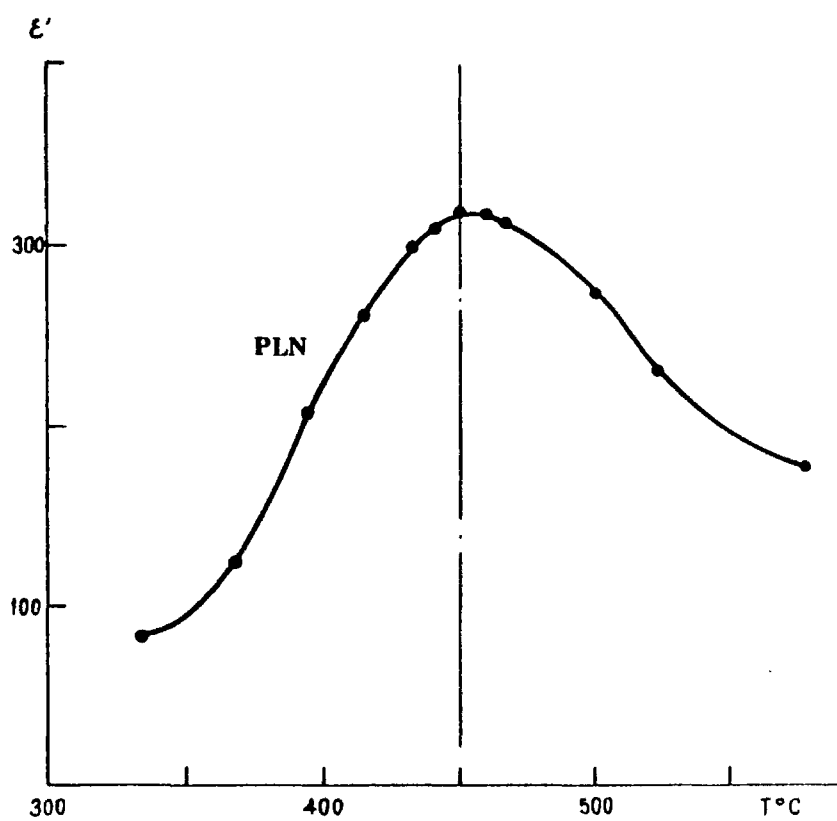


FIG. 23

En la Tabla (2) se hace un estudio comparativo del efecto del recocido en el valor de la ϵ' máxima y la temperatura a la que ocurre, observándose cómo dicho proceso produce un descenso de dicha temperatura de 20°C respecto al SBN no recocido, lo que debe implicar mejores respuestas fotoeléctricas en el rango de ambiente.

TABLA 2

T °C	SBN ϵ'	SBN recocido ϵ'
20	800	800
60	1300	1300
90	3000	<u>2100</u>
100	3310	2075
110	3520	1750
140	2970	1170

Medidas de fotocorrientes

Teóricamente, al iluminar un material ferroeléctrico, debemos esperar una doble respuesta: piroeléctrica y fotoeléctrica simultáneamente.

El efecto piroeléctrico debe dar corrientes cuya intensidad tienda a cero con el tiempo.

El efecto fotovoltaico, que es el que a nosotros nos interesa, debe producir, por su parte, corrientes cuya intensidad dependa de

la longitud de onda con la que se ilumina. Como esta intensidad se presupone proporcional a la polarización remanente e inversamente proporcional a la constante dieléctrica, con el tiempo debe decrecer ligeramente ya que por el calentamiento de iluminación la polarización remanente disminuye mientras que la constante dieléctrica aumenta. Cuando la temperatura llegase a estabilizarse lo haría también la corriente que sería, a partir de entonces, constante con el tiempo.

Por otro lado, de acuerdo con toda la bibliografía existente la corriente fotovoltaica debe presentar el mismo signo que la piroeléctrica, Fig. (24.1).

En nuestras experiencias, cuando con luz blanca procedente de una lámpara de Xe cuyo espectro aparece en la Figura (25), se irradia SBN o PLN puros cerámicos y se mide la corriente fotovoltaica cortocircuito, se observa, primeramente, un transitorio muy agudo en la intensidad que corresponde al efecto piroeléctrico y que tiende a cero rápidamente; en segundo lugar, aparece una corriente de fondo que decrece muy lentamente y que suponemos es la corriente fotovoltaica por variar en función de la longitud de onda, como cabe esperar de la banda de absorción que corresponde a estos materiales.

Sin embargo, contra todo pronóstico, la corriente de fondo fotovoltaica es de signo contrario al pico piroeléctrico y esto ocurrió sorprendente pero repetidamente en todas y cada una de las muestras cerámicas estudiadas de SBN y PLN puros.

Pensando encontrar un comportamiento distinto en los monocristales de acuerdo con la literatura, se hicieron experiencias en mo

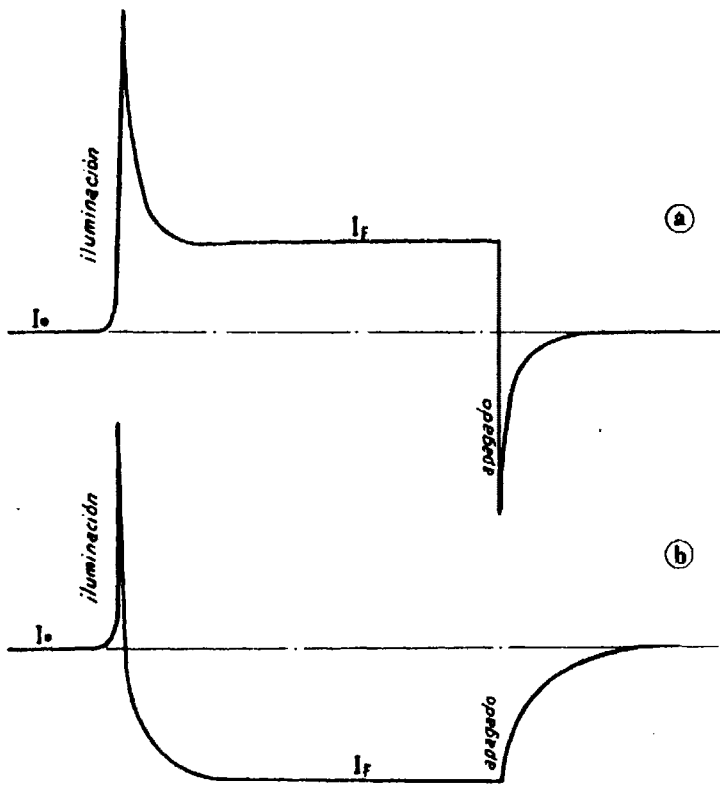


FIG. 24

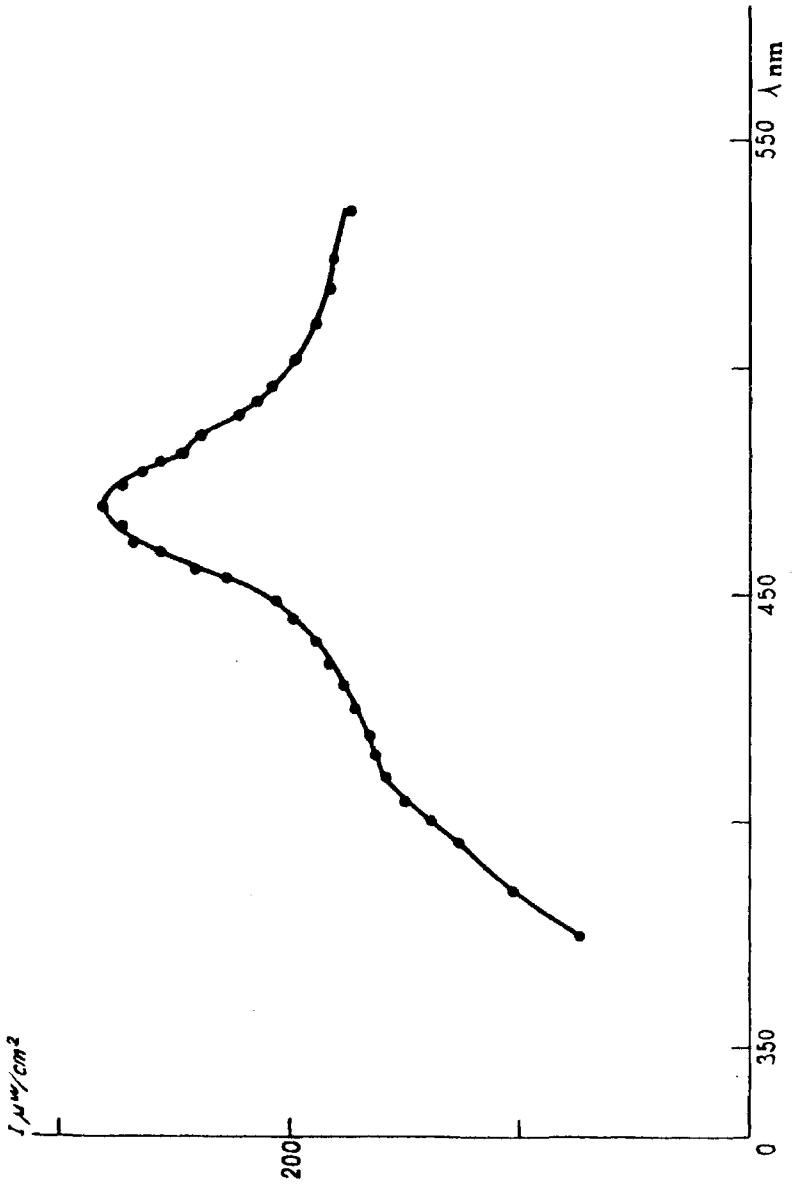


FIG. 25

nocristales de SBN 50/50 y 75/25, pero el resultado fué siempre el mismo: la fotocorriente se presentaba de signo contrario al pico piroelétrico, Fig. (24.2).

En muestras de tamaño de grano entre 5-10 μ , para intensidades luminosas del orden de 10 mV/cm², las intensidades de las fotocorrientes son del orden de picoamperios/cm², como se ve en la Tabla (3), que recoge muestras escogidas al azar de SBN y PLN.

TABLA 3

SBN monocristal	I_P (A/cm ²)	I_F (A/cm ²)
1	+ 1.10 ⁻⁹	- 1.10 ⁻¹¹
2	+ 1,5.10 ⁻¹⁰	- 9.10 ⁻¹²
3	+ 3.10 ⁻¹⁰	- 3.10 ⁻¹¹
4	+ 4.10 ⁻¹⁰	- 1,5.10 ⁻¹²
5	+ 8.10 ⁻¹⁰	- 7,5.10 ⁻¹²
SBN cerámico		
1	+ 1.10 ⁻⁸	- 1.10 ⁻¹⁰
2	+ 5.10 ⁻⁹	- 3.10 ⁻¹¹
3	+ 6,5.10 ⁻⁸	- 8.10 ⁻¹¹
4	+ 1.10 ⁻⁸	- 2,5.10 ⁻¹⁰
5	+ 1.10 ⁻⁸	- 9.10 ⁻¹¹

PLN cerámico	I_P (A/cm ²)	I_F (A/cm ²)
1	+ 2.10 ⁻¹¹	- 9.10 ⁻¹³
2	+ 1.10 ⁻¹⁰	- 1,6.10 ⁻¹²
3	+ 3.10 ⁻¹¹	- 4,5.10 ⁻¹³
4	+ 2,5.10 ⁻¹⁰	- 2,2.10 ⁻¹²
5	+ 1.10 ⁻¹⁰	- 8.10 ⁻¹³

Cada muestra alcanza la corriente estacionaria de forma diferente dependiendo del tamaño de grano, estado de oxidación, polarización, etc. Las formas más comunes se han representado en la Fig. (26). Todas ellas se dan tanto en el SBN como en el PLN puros y tanto en los cerámicos como en los monocristales. Todas estas formas de corriente quedan perfectamente razonadas en el capítulo de interpretación de resultados de acuerdo con el modelo eléctrico que allí se propone.

Variación de las intensidades de corriente fotovoltaica en función de la temperatura - Efecto Memoria

La muestra objeto de nuestra medida está sumergida en un baño de aceite que homogeiniza su temperatura. El portamuestras está en una habitación cuya temperatura ambiente se puede variar entre 5° y 35°C empleando una media hora en cada estabilización, después de alcanzada la temperatura deseada, registrada por el termopar que se encuentra próximo a la muestra, con un error de ± 1°C.

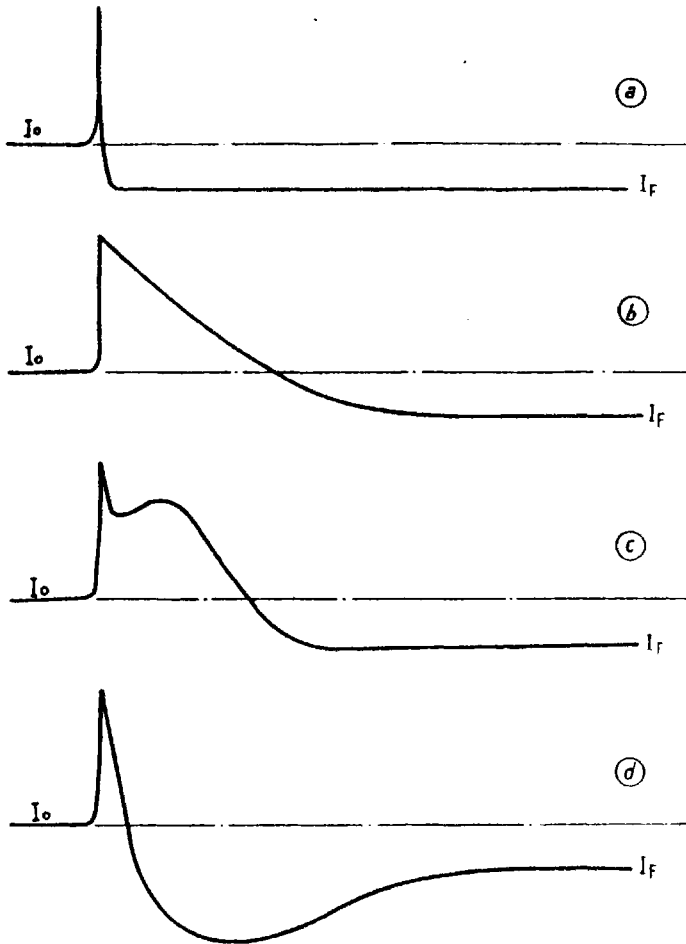


FIG. 28

En el SBN, a los 10°C, la intensidad de corriente fotovoltaica estacionaria es, al menos, tres veces superior a la correspondiente a los 20°C, y en algunas muestras incluso la supera en un orden de magnitud. A los 30°C es siempre inferior a la de los 20°C, aunque la diferencia es menor. En la Tabla 4 se pueden apreciar estas variaciones para un SBN monocristal y otro cerámico prensado en caliente. El PLN, por tener una temperatura de transición de 470°C, no presenta en el rango de ambiente oscilaciones tan fuertes, aunque siempre a temperatura menor, las intensidades fotovoltaicas son mayores.

TABLA 4

I_F (SBN monocristal) (A/cm ²)	I_F (SBN cerámico) (A/cm ²)	Temperatura °C
- 1,5.10 ⁻¹⁰	- 8.10 ⁻¹⁰	10
- 3.10 ⁻¹¹	- 2,5.10 ⁻¹⁰	20
- 1,8.10 ⁻¹¹	- 1,5.10 ⁻¹⁰	30

Esto está de acuerdo, cualitativamente, con la mejora que deben experimentar las propiedades dieléctricas de los materiales al disminuir la temperatura. Por tanto, era esperada una mayor respuesta fotovoltaica para temperaturas inferiores.

Lo que no había sido previsto es que una misma muestra, sin haber sido alteradas en ninguna manera sus propiedades dieléctricas, estabilizada a una temperatura y aún dando medidas repetitivas de fotocorriente estacionaria, presentase, sin motivo aparente, las más varia

das formas de fotocorriente antes de alcanzar la estabilización. Formas, algunas, totalmente impensables como que el pico presupuesto piroeléctrico pudiese desaparecer, invertirse o desdoblarse en dos picos de signos contrarios. Del mismo modo, al dejar de iluminar la muestra podría recuperar la corriente de cero de las formas más insólitas, sin que hubiese explicación para ello.

Dado que nuestros materiales son magníficos piroeléctricos y teniendo en cuenta que la iluminación siempre produce un calentamiento de la muestra, por ligero que éste sea, es evidente que debe existir un pico piroeléctrico y ser éste siempre del mismo signo: el correspondiente a una variación negativa de P con T.

Así los hechos, se siguió un proceso sistemático de varios días de experiencias con cada muestra, encaminado a descubrir el motivo causante de tales transitorios.

La primera experiencia del día era siempre la más conflictiva. Después de estabilizar a $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ durante una hora, al iluminar la muestra, aparecían la mayor parte de las veces dos picos en sentido contrario. Sin embargo, en las siguientes experiencias solo aparecía el pico presumiblemente piroeléctrico y la corriente fotovoltáica recuperaba su forma habitual.

Se pensó entonces en un almacenamiento de carga espacial durante la noche, que era descargado con las sucesivas iluminaciones. Para evitar esto, al acabar las experiencias de un día se dejaban cortocircuitados los electrodos de la muestra hasta la 1ª experiencia del día siguiente. Los transitorios raros, a pesar de todo, siguieron apa-

reciendo.

Se hicieron pruebas estabilizando sucesivamente a distintas temperaturas el mismo día: 20 °C, 25 °C, 15 °C, etc., obteniéndose los resultados anormales en la primera experiencia tras cada nueva estabilización.

A la vista de estos hechos, se impuso el estudio del comportamiento de la fotocorriente, estabilizada siempre a 20 °C, pero después de haber sido sometida la muestra a un proceso programado de caldeo o enfriamiento bruscos. Cada 1ª experiencia ofrecía una forma de fotocorriente distinta y mucho más acentuada la espectacularidad de sus transitorios. Sin embargo, tanto la 2ª iluminación como iluminaciones sucesivas no mostraban ningún tipo de comportamiento anormal.

Si durante la iluminación se sometía a la muestra, mediante una lámpara de infrarrojos o un ventilador, a un proceso de calentamiento o enfriamiento, respectivamente, se inducía un comportamiento anómalo en la forma de recuperar la corriente de cero al cesar la iluminación de la muestra. Es decir, la muestra acusaba de alguna forma el proceso térmico a que había sido sometido antes de la iluminación o apagado, lo que nos hizo pensar que la estabilización de temperatura de la muestra no era la adecuada.

Se ideó, entonces, un sistema más sofisticado con el que obtener una estabilización más eficaz. Se introdujo en el portamuestras un sistema calefactor uniformemente distribuido mediante una placa metálica. La señal del termopar introducido en el baño de aceite a menos de 1 mm de la muestra, se llevó a un regulador proporcional de tempera

5651

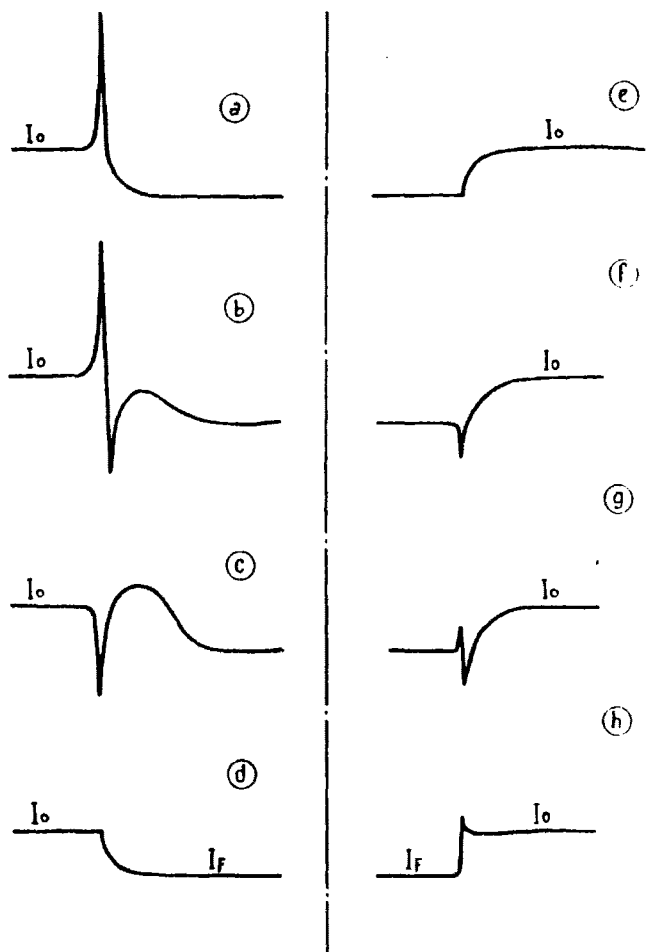


FIG. 27

tura IEC-TS3 que a su vez comanda el adecuado encendido o apagado del elemento calefactor, consiguiendo estabilizar la temperatura de la muestra unos grados por encima de la temperatura ambiente del laboratorio, de acuerdo con un programa establecido, siendo la fluctuancia menor de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Así conseguida la estabilización, se comprobó que se necesitaban 10 horas para que una muestra se manifestase en la primera iluminación con normalidad. Por debajo de 10 horas de estabilización, la muestra recordaba su historia térmica previa, dando lugar a un "efecto memoria" que quedaba reflejado en los transitorios de la primera iluminación, iluminación que, por otra parte, conseguía borrar dicha memoria.

En la Fig. (27) se han puesto en evidencia algunos de los posibles casos:

(a) Muestra perfectamente estabilizada durante 12 horas con el regulador proporcional de temperatura.

(b) Proceso térmico previo:

1°.- Enfriamiento

2°.- Calentamiento

3°.- Estabilización 5 horas

(c) Proceso térmico previo:

1°.- Calentamiento

2°.- Enfriamiento

3°.- Estabilización 5 horas

(d) Proceso térmico previo:

- 1°.- Calentamiento
- 2°.- Enfriamiento
- 3°.- Calentamiento
- 4°.- Estabilización 5 horas

(e) Apagado normal

(f) Calentamiento durante el apagado

(g) Calentamiento - enfriamiento antes del apagado

(h) Enfriamiento durante el apagado

La altura de los picos guarda relación con el grado de enfriamiento o calentamiento a que se haya visto sometida la muestra; siempre dentro de unos márgenes de $\pm 10^{\circ}\text{C}$, la intensidad de los picos puede variar en un orden de magnitud.

En la Fig. (28) se ha dibujado con más detalle la forma de la corriente para el caso (b) de la figura anterior, mostrando cómo antes de alcanzar la corriente estacionaria pasa por una oscilación amortiguada de la misma.

El modelo eléctrico, que se propone en el capítulo de interpretación de resultados, explica perfectamente cualquiera de los extraños comportamientos a que ehmos hecho referencia en este apartado y que han sido comprobados mediante el proceso por ordenador de un programa del circuito al que se han dado valores aproximativos de los reales. Las gráficas así obtenidas abarcan las diferentes formas de corriente observadas.

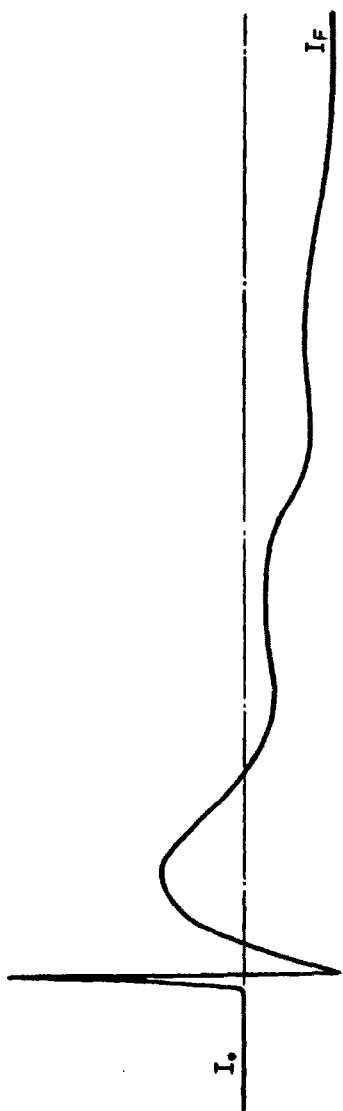


FIG. 28

Fotocorrientes en función de la λ de iluminación - inversión de la fotocorriente

Al hacer medidas de intensidades de fotocorrientes en función de la λ de irradiación, teniendo en cuenta que para cada λ la intensidad y el calentamiento son diferentes, es necesario, en primer lugar, hacer una corrección punto a punto en función de la intensidad luminosa para conseguir un espectro constante y, en segundo lugar, mantener una perfecta estabilización de la temperatura por encima de la de ambiente con el fin de que los transitorios del efecto memoria no enmascaren la variación de la intensidad de la fotocorriente con la λ .

En la Tabla 5 se da una relación de los valores obtenidos, siempre del orden de los picoamperios, para las intensidades de la fotocorriente en función de la λ de irradiación, en dos muestras escogidas al azar, una de SBN y otra de PLN puros.

A la vista de esta tabla se puede observar que tanto el PLN como el SBN presentan un máximo para λ por debajo de 400 nm. Que el SBN a los 402 nm y el PLN a los 420 nm dan corriente cero. Que a partir de estas λ tanto uno como otro dan fotocorrientes negativas, presentando un mínimo para λ cercanas a los 500 nm.

Aunque estos valores dependen de las características de cada muestra, se puede decir, en general, que todas las muestras estudiadas de SBN y PLN mostraron el siguiente comportamiento:

- 1 - Fotocorrientes positivas por debajo de los 400 nm
- 2 - Máximo de la fotocorriente entre 350 y 400 nm
- 3 - Fotocorrientes negativas por encima de los 450 nm
- 4 - Mínimo de las fotocorrientes entre 450 y 500 nm

Es decir, que para λ entre 400 y 500 nm se produce un efecto de inversión en el signo de las fotocorrientes, como se pone de manifiesto en las Figs. (29) y (30) para el SBN y PLN, respectivamente. Esta inversión no había sido detectada hasta ahora en ferroeléctricos.

TABLA 5

Muestra	λ (nm)	I_F ($A \cdot 10^{-12}/cm^2$)	Muestra	λ (nm)	I_F ($A \cdot 10^{-13}/cm^2$)
SBN	357	+ 5,9	PLN	360	+ 2,5
	<u>364</u>	+ <u>6,1</u>		367	+ 5,0
	372	+ 5,6		380	+ <u>6,4</u>
	381	+ 3,9		393	+ 5,6
	385	+ 3,0		400	+ 3,7
	395	+ 1,5		412	+ 1,7
	<u>402</u>	\pm <u>0</u>		<u>420</u>	\pm <u>0</u>
	411	- 1,2		434	- 0,9
	426	- 2,6		458	- 2,0
	444	- 3,6		478	- 2,7
	<u>462</u>	- 3,9		<u>500</u>	- <u>2,5</u>
	493	- 3,8		523	- 2,8
	514	- 3,6		540	- 2,5
	529	- 3,5			

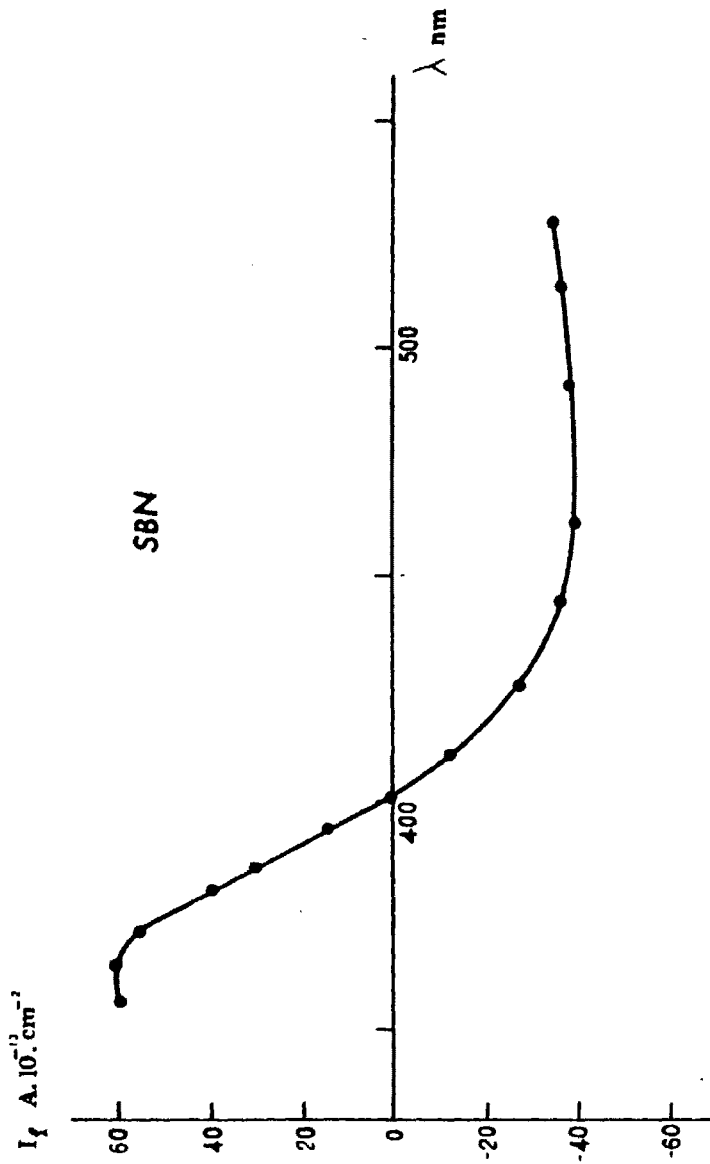


FIG. 29

60-073

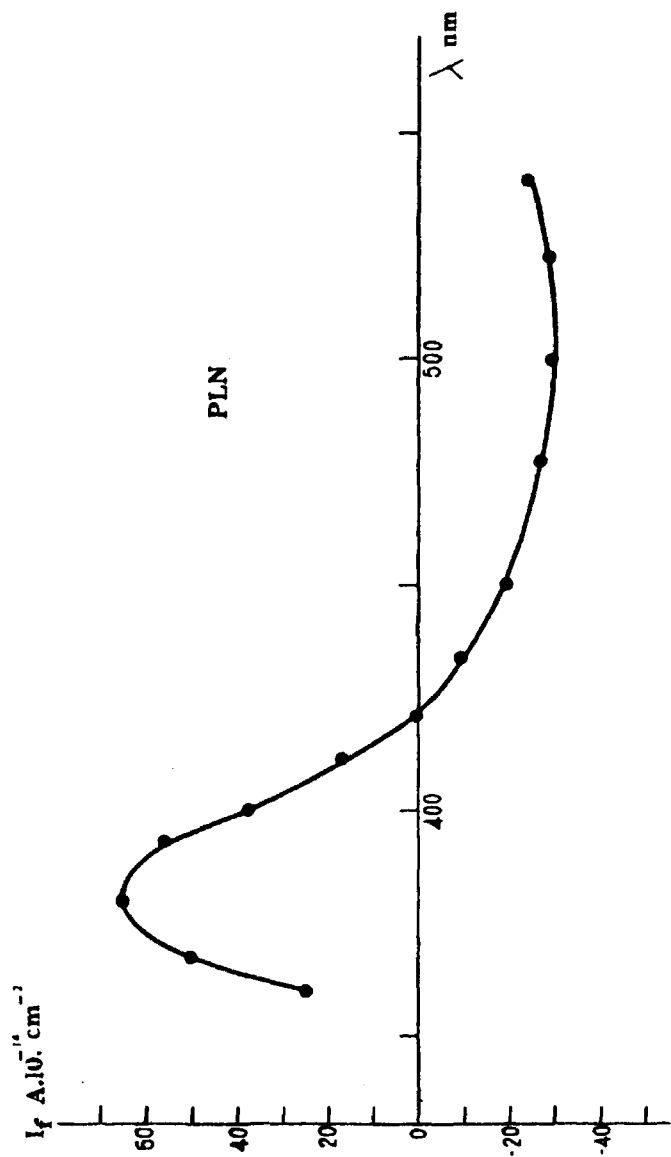


FIG. 30

Medidas de fotovoltajes

La medida de fotovoltajes se ha realizado en condiciones de circuito abierto por tres diferentes métodos:

- 1 - Compensación de corriente
- 2 - Extrapolación gráficas $V - I_F$
- 3 - Integración de carga

1.- El primer método consiste en aplicarle al circuito un campo eléctrico que produzca una corriente opuesta a la fotocorriente. El campo que anula dicha fotocorriente es el fotovoltaje buscado.

En muestras fácilmente despolarizables este método induce a error porque el campo aplicado para anular la fotocorriente puede perturbar el estado inicial de las muestras.

2.- El segundo método, análogo al primero, consiste en trazar las rectas $V - I_F$ para muy pequeños campos aplicados, positivos o negativos y extrapolar después los resultados, hasta el corte con el eje $I_F = 0$.

Dicha extrapolación nos da el fotovoltaje sin haber variado las condiciones iniciales de la muestra.

3.- El tercer método mide el fotovoltaje de saturación por acumulación e integración de carga en un condensador, mediante un electrómetro Keithley.

Para nuestras medidas de fotovoltaje hemos empleado generalmente este tercer método por parecernos el más idóneo.

El segundo método lo hemos empleado para hacer medidas de fotoresistividades, y el primer método sólo con el objeto de conocer el orden de magnitud de los fotovoltajes y compararlo con el obtenido por los otros métodos.

Al hacer medidas de fotovoltaje, empleando cualquiera de los métodos anteriores, lo primero que se observa es la no repetitividad de los resultados al hacer sucesivas medidas en una muestra recién polarizada. La causa es el proceso de envejecimiento que sufren los materiales cerámicos en su polarización remanente. Es necesario conocer pués dicho proceso o, en su defecto, el tiempo necesario que ha de transcurrir entre la aplicación del campo polarizado y la medida para que la polarización remanente se haya estabilizado.

Por otra parte, se ha de controlar el estado de oxidación-reducción en que se encuentra el material, porque ésto afecta a su resistividad, a su facilidad para polarizarse y al propio proceso de envejecimiento.

Estado de polarización y estado de oxidación-reducción son, con el tamaño de grano, los tres parámetros principales a la hora de hacer un estudio fotovoltáico en los cerámicos ferroeléctricos.

Estado de Polarización

En la Fig. (31) se muestra la relación entre el fotovoltaje de saturación y el campo polarizador aplicado para un PLN, de acuerdo con los resultados expuestos en la Tabla 6.

62 bis

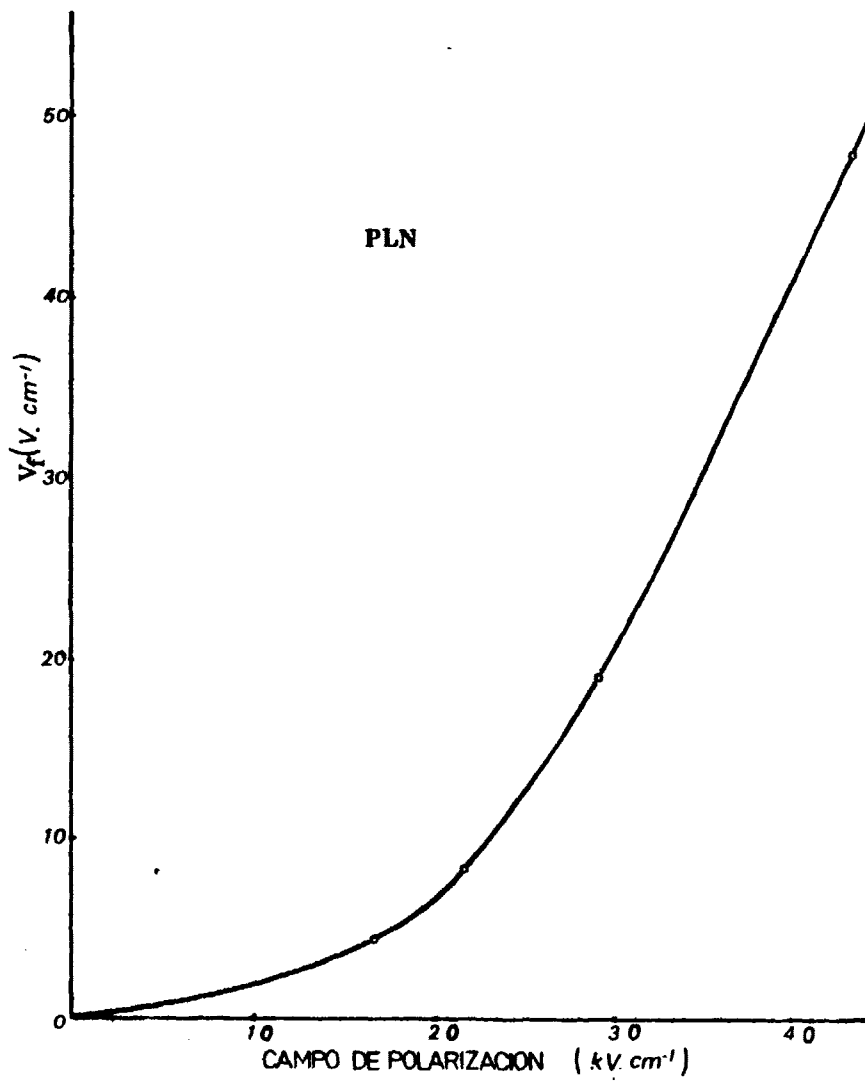


FIG. 31

TABLA 6

Muestra	Campo de polarización (KV/cm)	Fotovoltaje (V/cm)
1	16	4,5
2	21	9
3	29	20
4	43	49

La forma de la gráfica sigue la ley de primera polarización de los materiales ferroeléctricos, comportamiento que está de acuerdo con la proporcionalidad entre V_F y P_S aseverada por varios autores.

El SBN presenta el mismo comportamiento. En la Fig. (32) se dan los fotovoltajes de saturación para tres muestras idénticas, diferentemente polarizadas, como indica la Tabla 7.

TABLA 7

Muestra	Campo de polarización (KV/cm)	Fotovoltaje (V/cm)
a	30	10,8
b	25	6,7
c	20	4,2

Todas estas medidas fueron realizadas en muestras con la polarización remanente estabilizada.

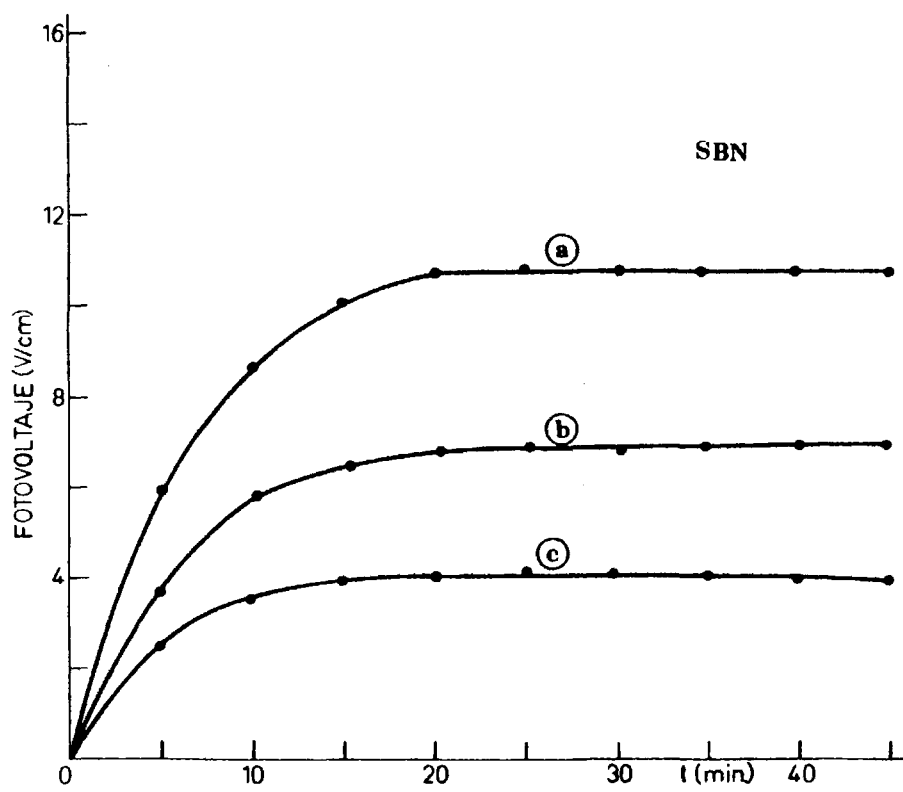


FIG. 32

El proceso de envejecimiento, Fig. (33), diferente para cada muestra, es muy fuerte en los SBN y PLN sin dopar. En la Tabla 8 se puede apreciar la variación del fotovoltaje para una muestra de SBN recién polarizada con un campo eléctrico de 25 KV/cm, desde 150 °C hasta ambiente, una vez estabilizada su polarización remanente.

TABLA 8

Tiempo (h)	Fotovoltaje (V/cm)
6	400
10	160
15	100
25	60
48	40
100	21
200	9

El proceso de envejecimiento se acelera cuando la muestra se ilumina sucesivas veces. O sea que, además de que el proceso de envejecimiento es diferente en cada material, los propios tiempos de experiencia pueden variarlo.

Por eso, para conseguir resultados repetitivos, se hace imprescindible dejar transcurrir el tiempo necesario entre la aplicación del campo polarizador y la medida fotovoltáica de forma que el grado de polarización de la muestra sea estable. En general, 200 horas son suficientes para asegurar dicha estabilización.

5463

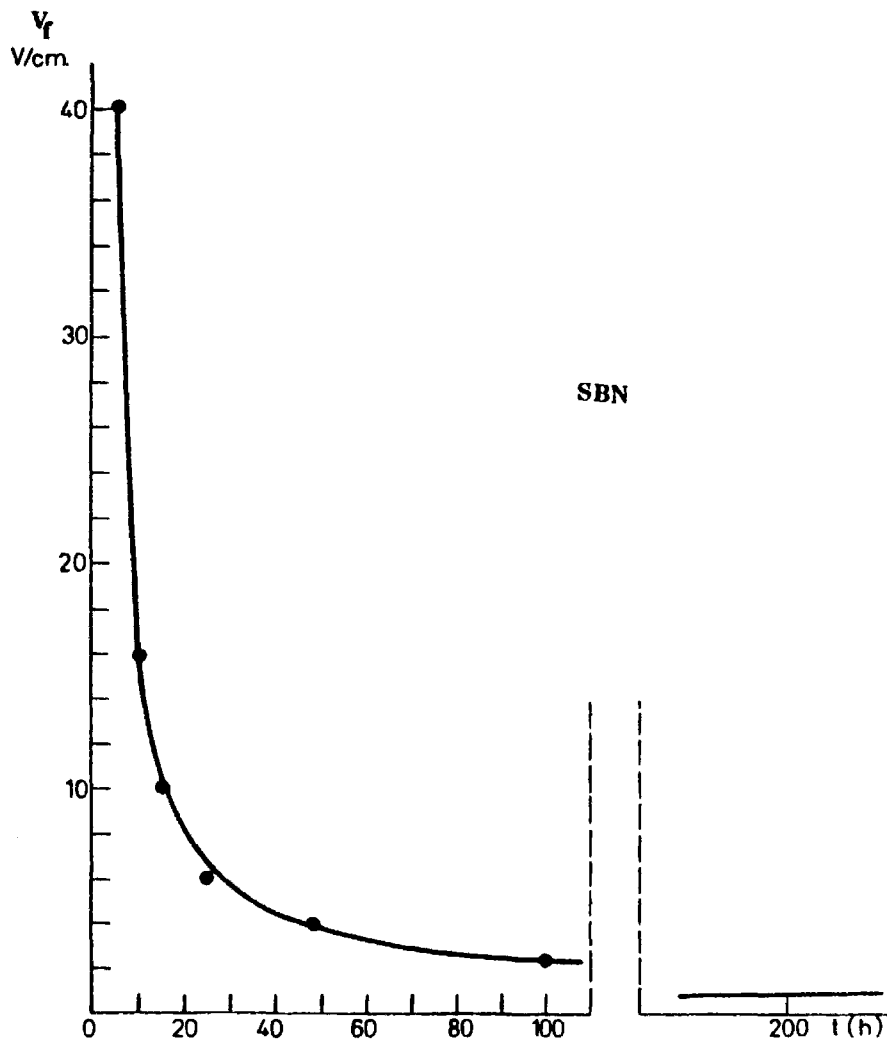


FIG. 33

Estado de Oxidación-Reducción

Cualitativamente se puede conocer el estado de oxidación-reducción de las muestras por la simple observación del color de cada una de ellas. La experiencia de haber manejado cientos de muestras nos permite tener una idea cualitativa de dicho estado.

El estado de oxidación-reducción se ha realizado en función de la resistividad que presenta cada muestra.

En la Tabla 9 se da una relación de valores de las resistividades y los rendimientos fotovoltaicos para cuatro muestras de SBN pren-sadas en caliente, polarizadas, con un campo eléctrico de 25 KV/cm.

TABLA 9

ρ (M Ω .cm)	Fotovoltajes (V/cm)
0,09	0,25
0,7	0,51
1,6	2,20
2	10

La Fig. (34) expresa la forma de la variación del rendimiento fotovoltaico en función de la resistividad.

Tamaño de grano

Como ya hemos dicho anteriormente, las muestras de SBN y PLN

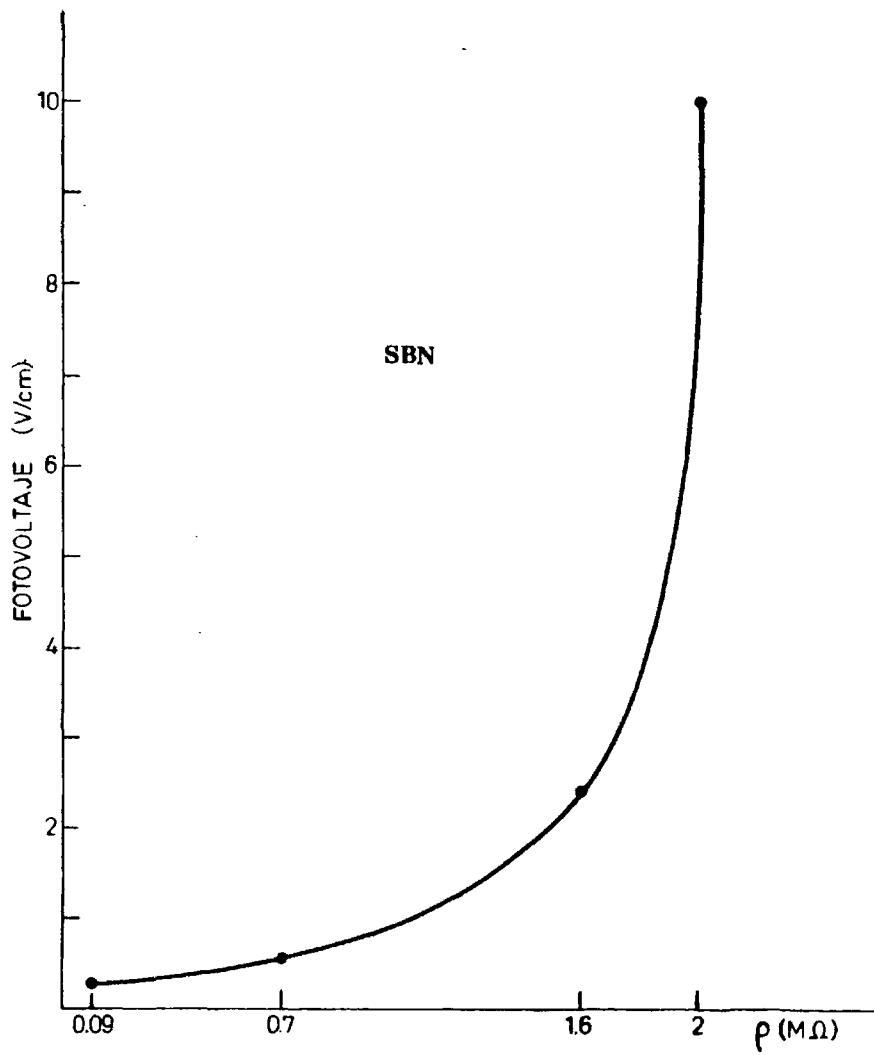


FIG. 34

no dopado presentan un proceso de envejecimiento muy fuerte, por lo que una vez estabilizada la polarización su respuesta fotovoltaica es muy pequeña.

Los SBN obtenidos por el método convencional, presentan tamaños de grano entre las 8μ - 12μ y rendimientos fotovoltaicos muy bajos. Los obtenidos por prensado en caliente tienen un tamaño de grano inferior a 5μ y dan mayores fotovoltaicos.

En la Tabla 10 se expresan los fotovoltaicos de diferentes muestras de SBN para dar una idea de su orden de magnitud, polarizadas con un campo aplicado de 20 KV/cm.

TABLA 10

Muestra	Fotovoltaico (V/cm)	ϕ (μ)
SBN monocristal	0,3	-
SBN cerámico P.C.	5	5
1	0,1	8
SBN cerámicos 2	0,06	10
3	0,02	12

Aunque cualitativamente se puede afirmar que las muestras de menor tamaño de grano dan mejores rendimientos que las de mayor tamaño de grano, teniendo en cuenta los pequeñísimos fotovoltaicos manejados, es muy difícil dar valores absolutos porque entran, algunas veces, dentro del error de la medida, motivo por el cual hemos preferido no expo

ner los resultados obtenidos en el caso del PLN.

Variación del fotovoltaje en función de la temperatura

Dentro del rango de temperaturas ambiente en que nos hemos movido, 10 °C - 35 °C, la variación de la respuesta fotovoltáica es importante.

Esta variación está de acuerdo con la mejora de las propiedades dieléctricas que deben experimentar el SBN y PLN cuando la temperatura disminuye.

Efectivamente, como la Tabla 11 indica, a menor temperatura el efecto fotovoltáico es mucho mayor. Para dos muestras de SBN polarizadas con 25 KV/cm y 18 KV/cm, los resultados fueron los siguientes:

TABLA 11

Muestra	Temperatura (°C)	Fotovoltaje (V/cm)
SBN (25 KV/cm)	15	25
	22	17
	25	12,6
	35	2
SBN (18 KV/cm)	12	10
	16	7,8
	20	6,2
	25	2

La Fig. (35) da cuenta de esta variación para el SBN.

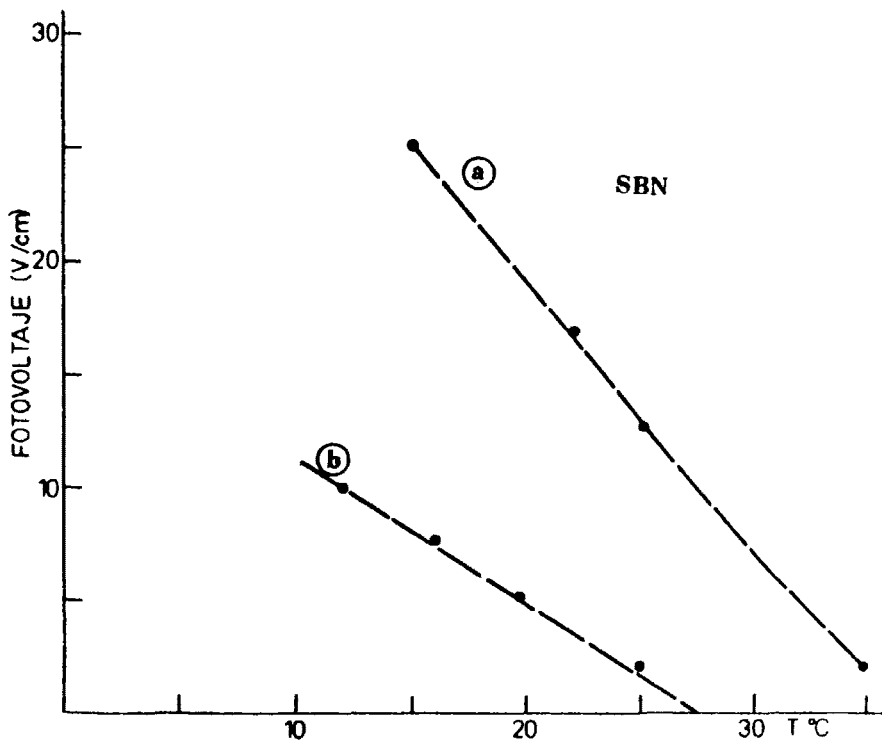


FIG. 35

El PLN, por tener una temperatura de transición alta, presenta una variación menos notoria en el rango de ambiente, aunque cualitativamente su comportamiento es análogo al del SBN.

Medida de fotoresistividades

Cuando se iluminan las muestras ferroeléctricas de SBN y PLN, su resistividad decrece en más de un orden de magnitud. Es decir, se hacen mucho más conductoras.

Empleando el método de extrapolación para medida de fotovoltajes, hemos trazado las gráficas $V - I_F$ dadas en las Figuras (36) y (37), obteniendo para dos muestras de SBN, una monocristalina y otra policristalina, y una de PLN policristalina, los valores dados en la Tabla 12.

TABLA 12

Muestra	V (V/cm)	I_{V_F} (A/cm ²)
SBN policristal	0	$7,8 \cdot 10^{-9}$
	- 0,5	$7,0 \cdot 10^{-9}$
	+ 0,5	$8,5 \cdot 10^{-9}$
	+ 1	$9,2 \cdot 10^{-9}$
	+ 1,5	$10,0 \cdot 10^{-9}$
	+ 2	$10,6 \cdot 10^{-9}$

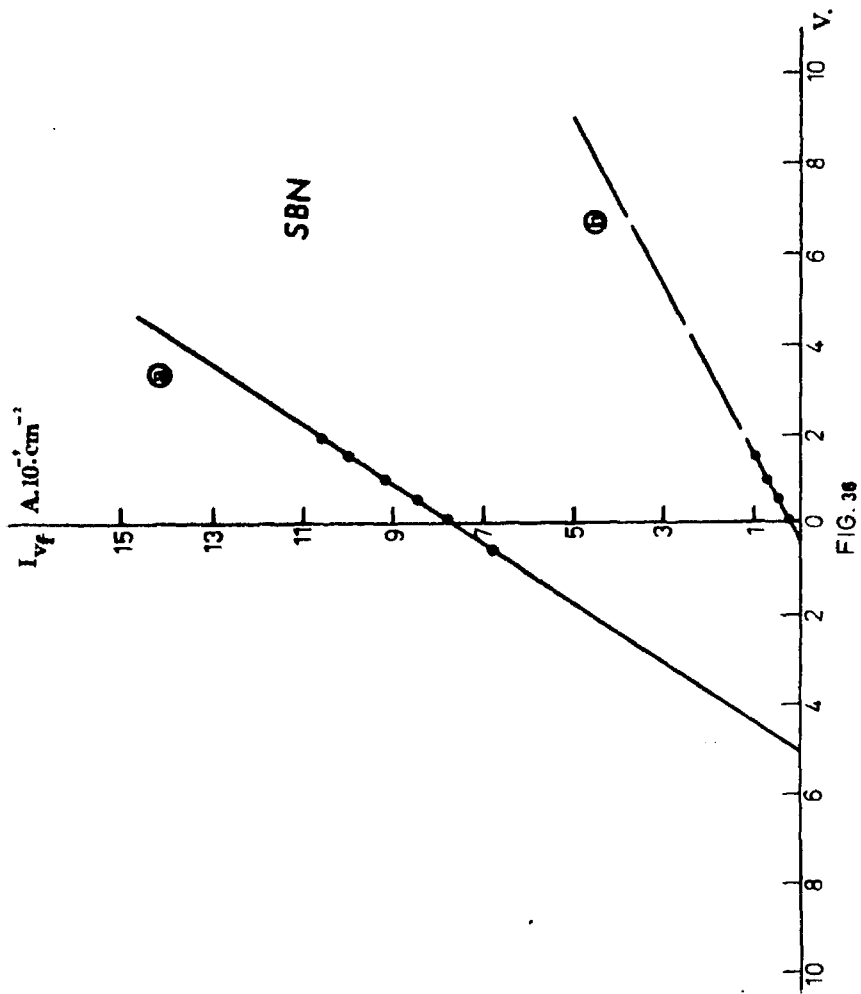


FIG. 36

68ti

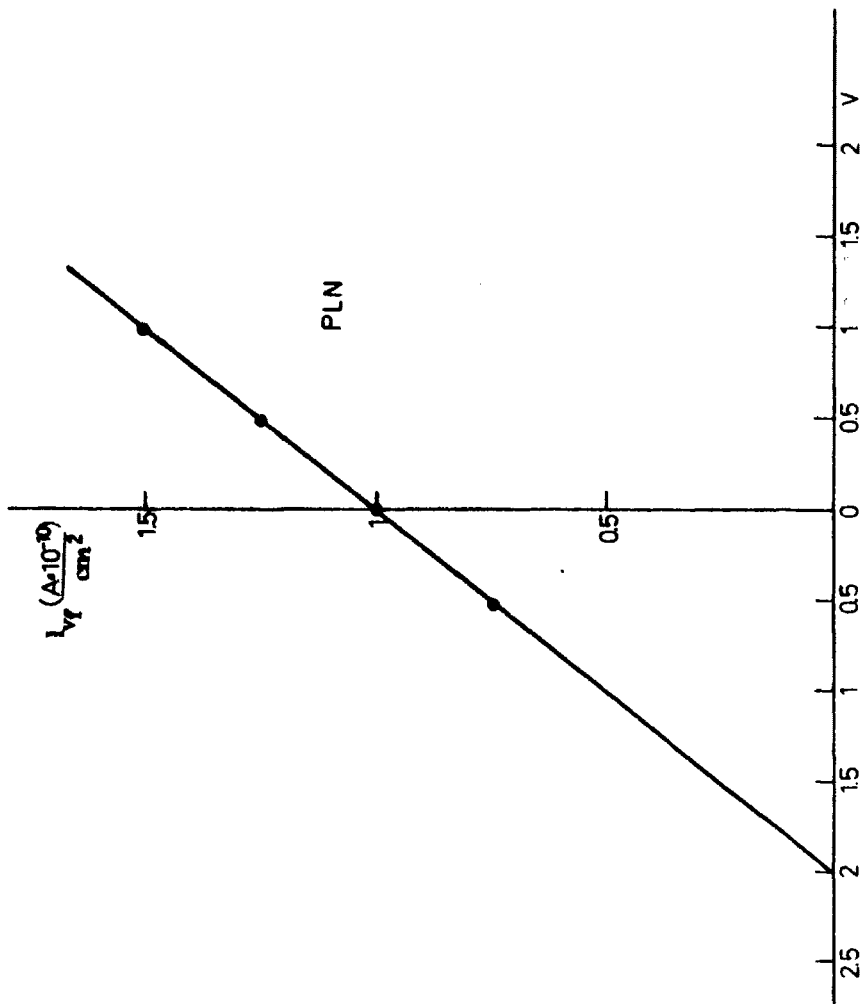


FIG. 37

Muestra	V (V/cm)	I_{V_F} (A/cm ²)
SBN monocrystal	0	$2 \cdot 10^{-10}$
	+ 0,5	$5 \cdot 10^{-10}$
	+ 1	$7 \cdot 10^{-10}$
	+ 1,5	$1 \cdot 10^{-9}$
PLN policristal	0	$1 \cdot 10^{-10}$
	- 0,5	$0,75 \cdot 10^{-10}$
	+ 0,5	$1,25 \cdot 10^{-10}$
	+ 1	$1,5 \cdot 10^{-10}$

Los valores de ρ , ρ_F , V_F e I_F se resumen para estas tres muestras en la Tabla 13.

TABLA 13

Muestra	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_F ($\Omega \cdot \text{cm}$)	V_F (V/cm)	I_F (A/cm ²)
SBN monocrystal	$1 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^9$	0,4	$2 \cdot 10^{-10}$
SBN cerámico	$1 \cdot 10^{12}$	$6,4 \cdot 10^8$	5	$7,8 \cdot 10^{-9}$
PLN cerámico	$5 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{10}$	2	$1 \cdot 10^{-10}$

2.3.2 - SBN y PLN dopados - cerámicos y monocristales

Uno de los puntos fuertes de este trabajo es la optimización de las respuestas fotovoltaicas por introducción de impurezas en la estructura del SBN y PLN.

A tal fin, se ensayaron diferentes cationes de transición y tierras raras, tales como: Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , La^{5+} , Ce^{2+} , etc., abarcando todas las concentraciones entre el 0,01% y el 2% en peso.

Los mejores resultados fotovoltaicos se encontraron para el Cu, Mn, Fe y Cr, por este orden, para concentraciones entre el 0,1% y el 1% en peso de cada uno de ellos.

La bondad estructural de todos los materiales dopados se comprobó mediante diagramas de RX como los que muestran las Figs. (38) y (39), por comparación con los diagramas patrones del SBN y PLN puros.

Estudios de resonancia paramagnética electrónica a temperatura ambiente en cerámicos y a la temperatura del helio líquido - realizados en el departamento de L'Etat Solide de "L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie" de Paris - en monocristales de los materiales dopados - obtenidos en el "Centre National de Hautes Temperatures" de Vitry - nos permitieron asegurar la existencia del dopante introducido y la ocupación por sustitución de los sitios correspondientes al Nb, ya que todos los espectros dieron para los dopantes divalentes sitios fuertemente octaédricos, Fig. (40) y (41). En el caso del Cr^{3+} no se ha podido aseverar esto. El Fe^{3+} ocupa sitios A y B indistintamente.

701

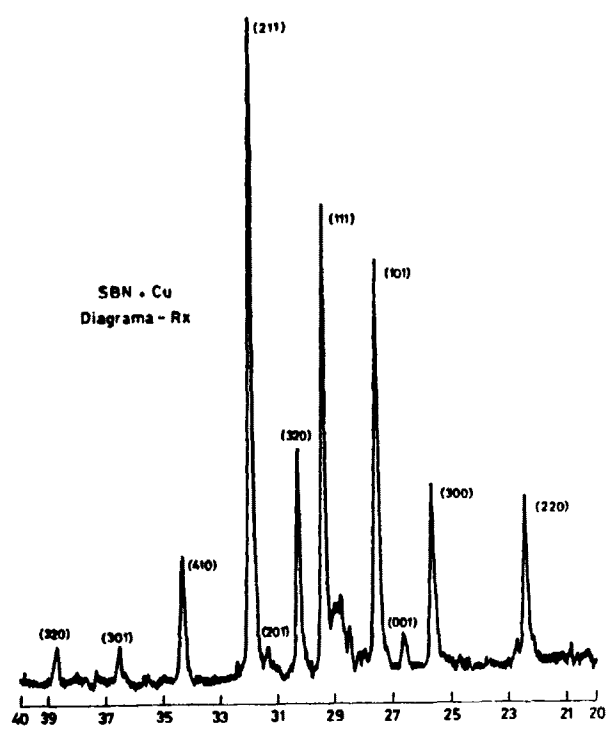


FIG. 38

70²

DIAGRAMA Rx
PLN • Cu

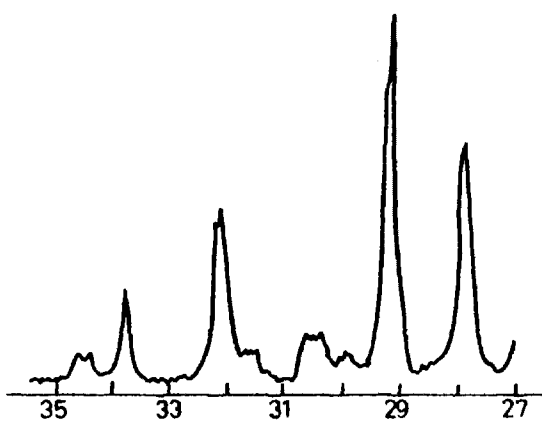


FIG. 39

103

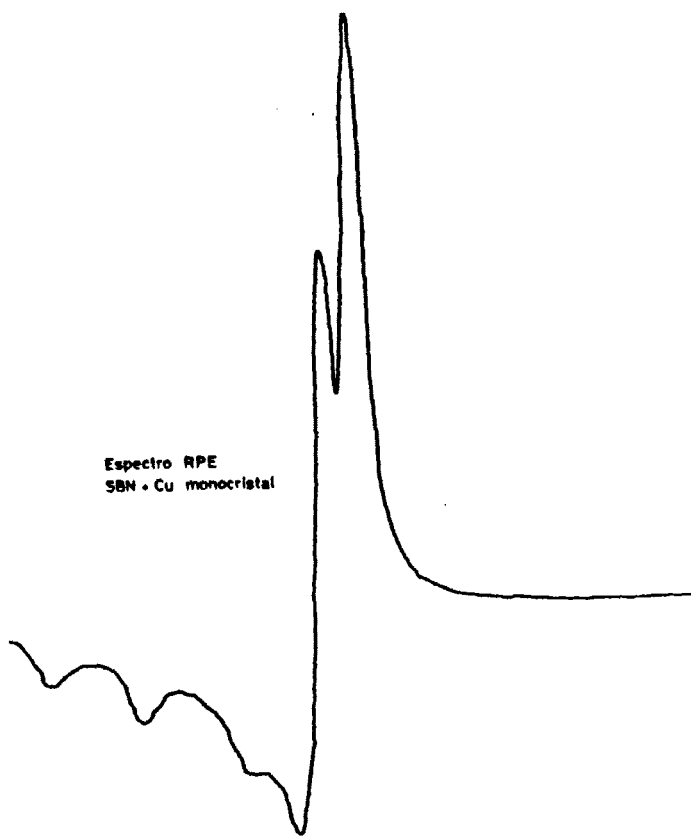
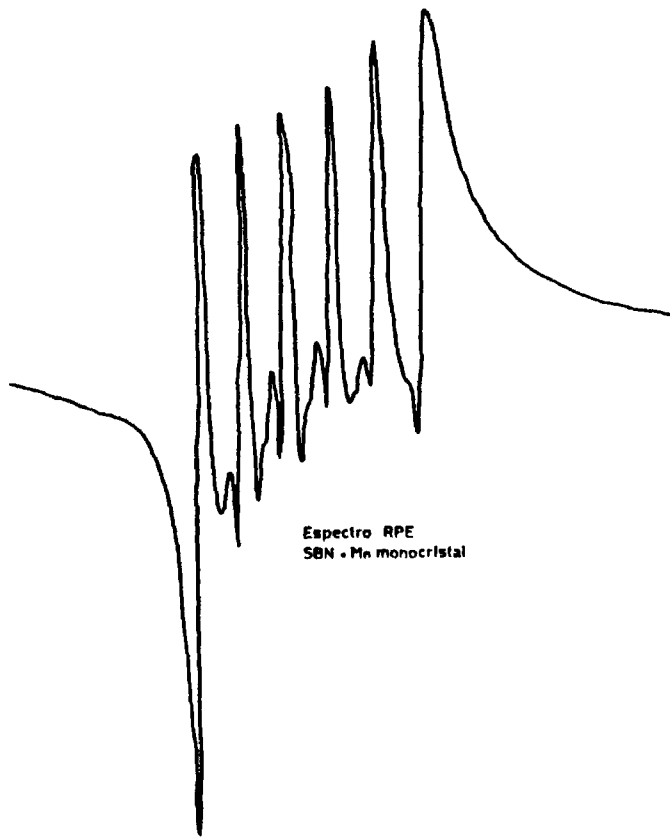


FIG. 40

704



Espectro RPE
SBN · Mn monocristal

FIG. 41

Por otro lado, y con el mismo fin, se hicieron estudios de espectroscopía ultravioleta-visible, comparando pastillas de BrK con las mismas dopadas con nuestros materiales, obteniendo diagramas mostrando las tres bandas de absorción correspondientes a sitios octaédricos, corroborando así los resultados obtenidos por resonancia para-electromagnética.

Por técnicas de microscopía electrónica, se pudo comprobar que las impurezas introducidas se encuentran repartidas homogéneamente por toda la muestra, analizándose incluso las posibles diferencias de concentración entre el grano y el borde de grano, no encontrándose ningún efecto de especial mención. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que la textura de las muestras así analizadas presentaba tamaños de borde de grano inferiores, al menos, en un orden de magnitud a los del propio grano - para tamaños de grano de 5-6 μ el borde de grano no sobrepasa las 0,1 μ -.

Las cualidades ferroeléctricas de las muestras fueron observadas por la técnica de descripción de ciclos E-P lentamente variables, Figs. (42) y (43).

Se realizaron medidas de constante dieléctrica, pérdidas y conductividades en función de la temperatura.

Algunas muestras fueron sometidas al tratamiento de recocido consistente en calentar, muestras ya sinterizadas, a 1050^oC durante 10 horas, al aire. Como en el caso del SBN y PLN puros, este proceso mejora, en general, el rendimiento de los materiales dopados.

Los efectos que el dopado y el recocido producen en las características del SBN y PLN son los siguientes:

7165

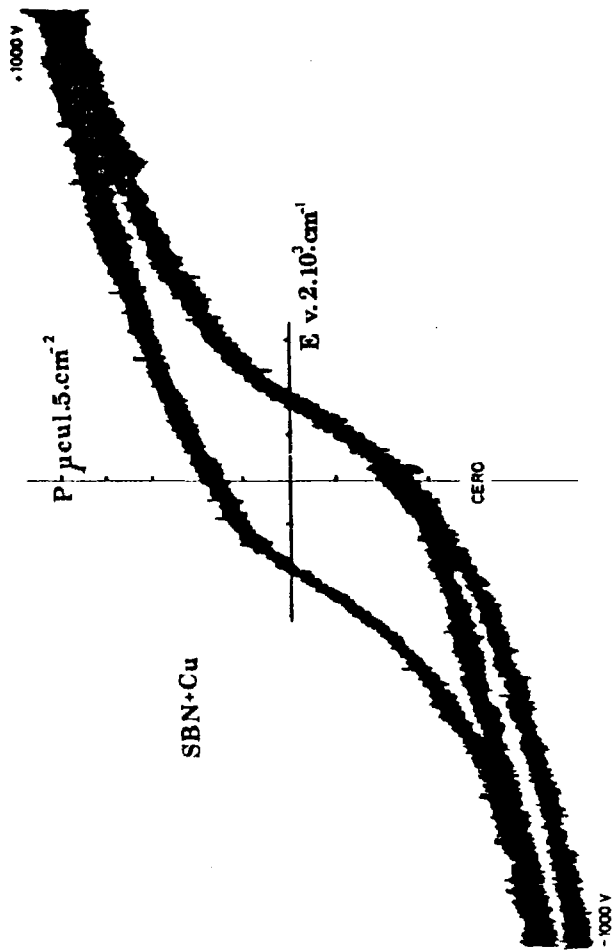


FIG.42

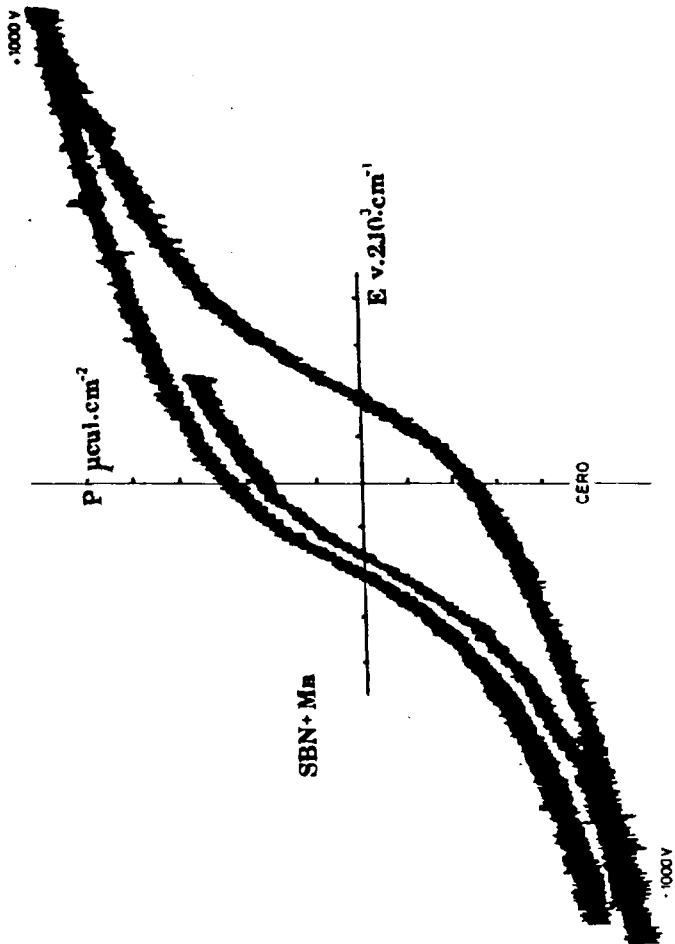


FIG. 43

1.- Se aprecia primeramente un cambio de color. Las muestras dopadas pasan del amarillo o beige de los materiales puros, al marrón oscuro las que contienen Mn, al marrón claro en las de Cu, al grisáceo en las de Fe, al verde en las de Cr, etc.

El recocido clarea, en general, el color de las muestras dopadas.

2.- En segundo lugar, se observó en las muestras dopadas una clara mejora de sus características dieléctricas - como se puede deducir de la Tabla 14 que recoge datos de P_R/P_S obtenidos sobre ciclos de histéresis a 50 Hz - y una clara disminución de las pérdidas dieléctricas - como muestra la Fig. (44) -.

El efecto del recocido aumenta esta mejora, salvo en el caso del Fe que actúa en sentido contrario. Quizás esto sea debido a que, por ocupar el Fe^{3+} sitios B y A indistintamente en la estructura bronce-tungsteno, produzca algún tipo de desorden en la relación de estroncio y bario.

TABLA 14

Muestra	P_R/P_S
SBN puro cerámico	0,25
" " ox	0,32
SBN + cu cerámico	0,70
" " ox	0,85
SBN + Mn cerámico	0,56
" " ox	0,60
SBN + Fe cerámico	0,20
" " ox	0,05

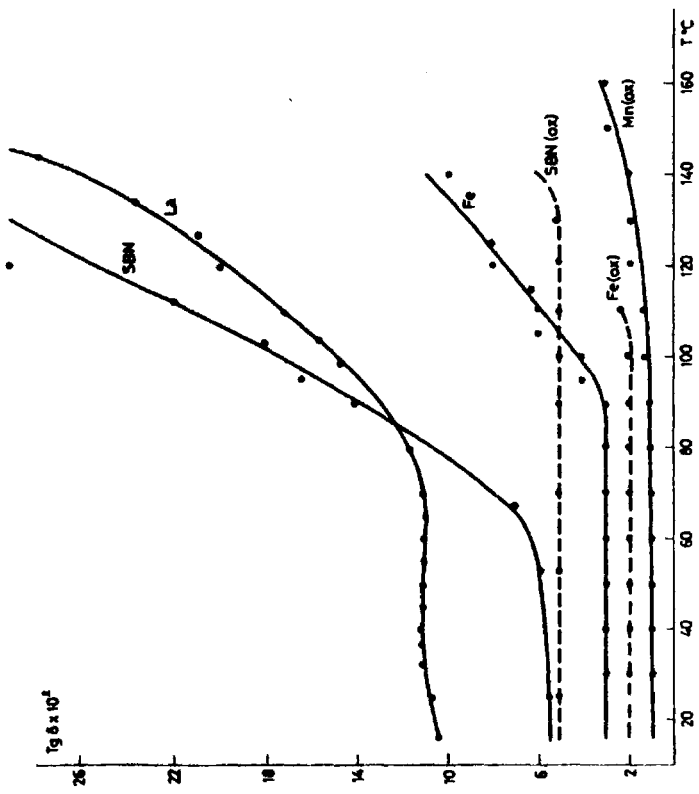


FIG. 44

3.- En tercer lugar, los materiales dopados presentan el máximo de ϵ' a temperaturas inferiores que los SBN y PLN puros.

TABLA 15

Muestra	$T_{\max \epsilon'}$ (°C)
SBN puro	> 100
" ox	< 100
SBN + Cu	82
" ox	70
SBN + Mn	50
" ox	43
SBN + Fe	71
" ox	100
PN	570
PLN	470
PLN + Fe	490
PLN + Cu	470

Las Figs. (45), (46) y (47) muestran el efecto del dopado y recocido en la variación de ϵ' con la temperatura.

En general, el pico ϵ' se ensancha y el campo coercitivo aumenta con el dopado.

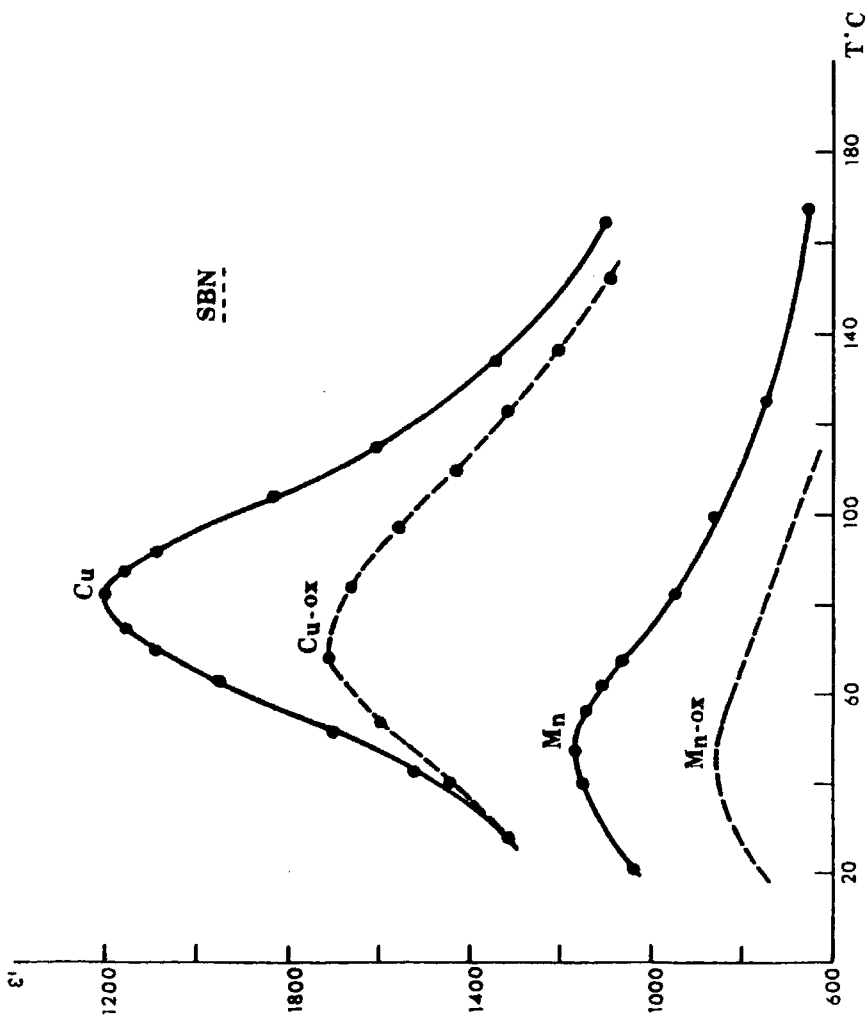


FIG. 45

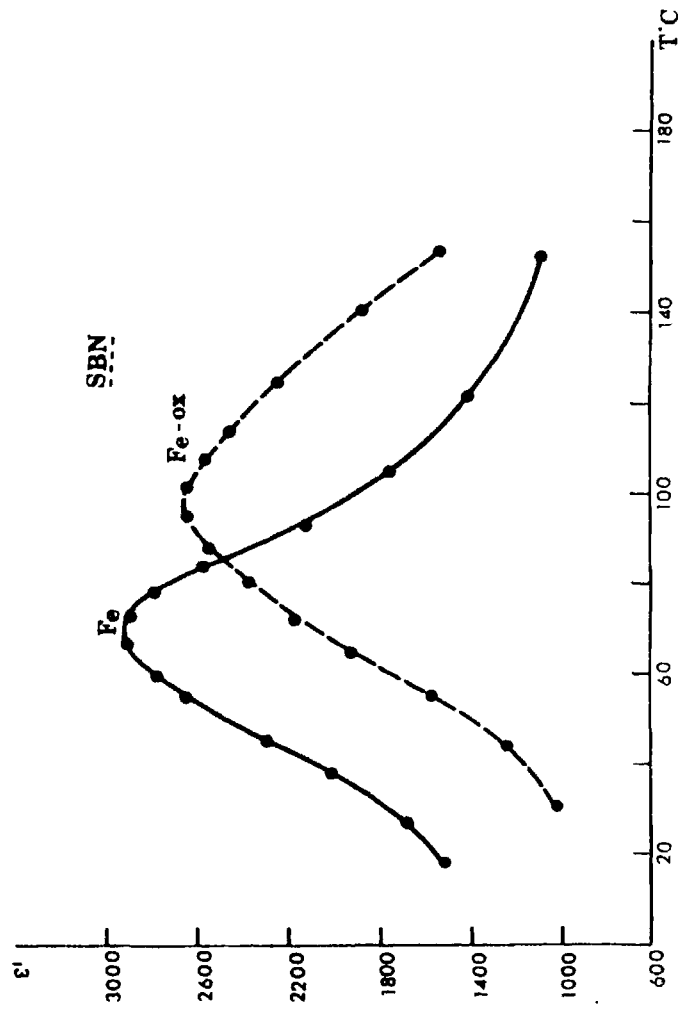


FIG. 46

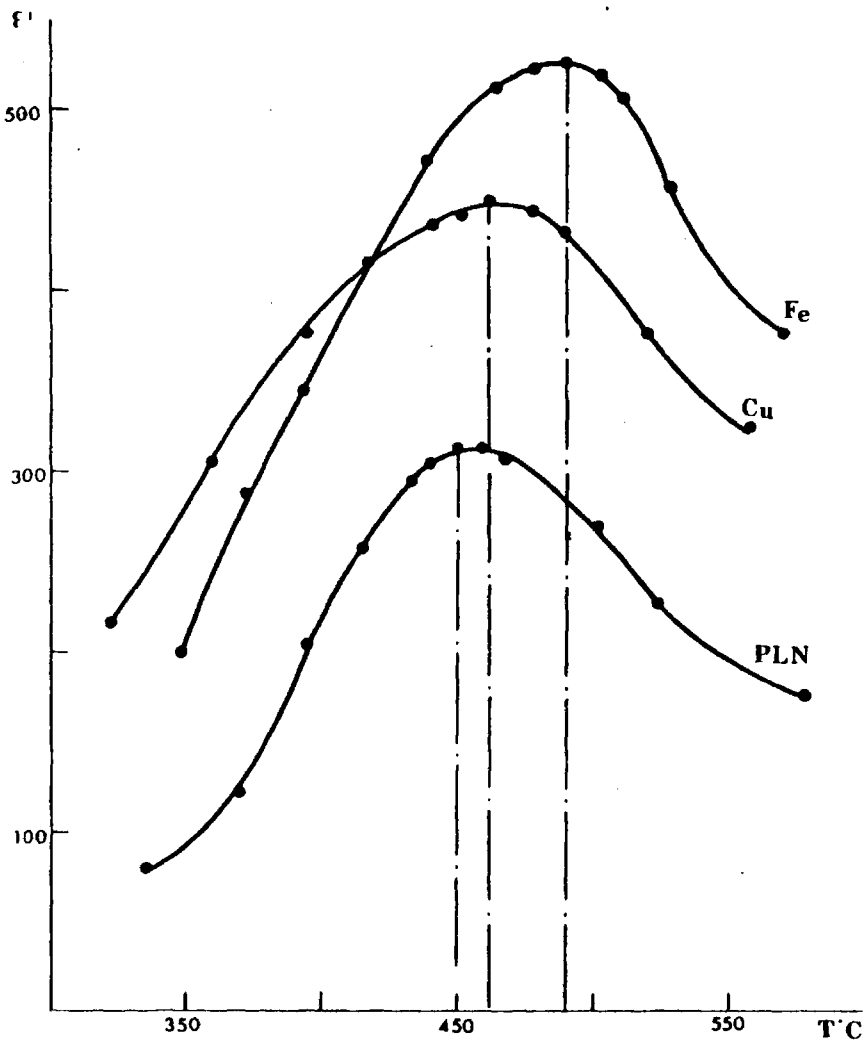


FIG. 47

En la Fig. (48) se muestran los ciclos de histéresis (50 Hz) para el SBN puro y SBN con Fe y las curvas P con T. En ella se observa el mayor campo coercitivo del monocristal con Fe y su menor temperatura de transición ferroparaeléctrica.

TABLA 16

Muestra	E_c (V/cm)
SBN puro monocristal	300
SBN + Mn monocristal	1222
SBN + Cu monocristal	500
SBN + Fe monocristal	450

Medidas de fotocorrientes

Habíamos dicho, en el caso del SBN y PLN puros, que la fotocorriente producida al iluminar con luz policromática era de signo contrario al pico piroeléctrico.

Ahora, una vez dopados dichos materiales, nos encontramos con tres posibles casos:

- 1.- SBN y PLN dopados con Cu, Fe o Mn
- 2.- SBN y PLN dopados con Cr
- 3.- SBN y PLN dopados con Ni, Co, etc.

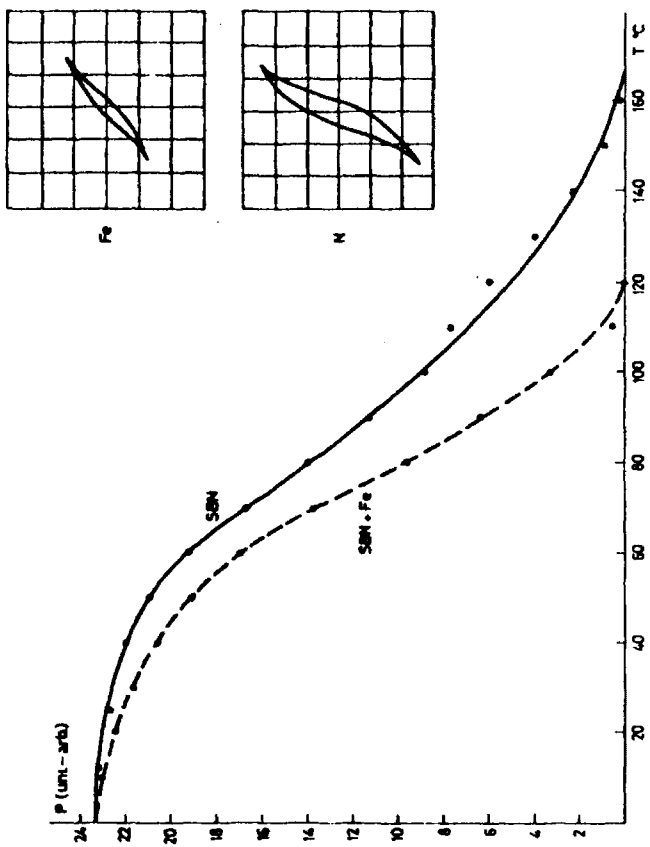


FIG. 48

12/11

En el primer caso, las fotocorrientes son del mismo signo que el pico piroeléctrico.

En el segundo caso, las fotocorrientes son de signo opuesto al pico piroeléctrico.

En el tercer caso, las fotocorrientes son tan pequeñas y tan rápidamente tendentes a cero que no se puede discernir el sentido de la fotocorriente ya que las propias fluctuaciones alrededor del cero son mayores que su propia medida.

Las muestras que contienen Cr se comportan como los SBN y PLN puros indicados en la Fig. (24).

En la Fig. (49) se representan los diferentes modos de alcanzar la corriente fotoeléctrica estacionaria en el caso de los SBN y PLN dopados con Cu, Fe o Mn.

Análogamente a lo expuesto en la Fig. (24), podemos ver cuatro tipos de comportamiento:

- a) Es el caso de muestras que contienen Cu de pequeño tamaño de grano.
- b) Es el caso de muestras dopadas con Cu de peores características que en el caso a).
- c y d) Es el caso de muestras dopadas con Fe o Mn.

Los órdenes de magnitud de las fotocorrientes de los SBN y PLN dopados son similares a los del SBN y PLN puros, es decir, de algunos picoamperios. Varían en función de las concentraciones de dopantes y del propio dopante, pero en márgenes pequeños.

45.01

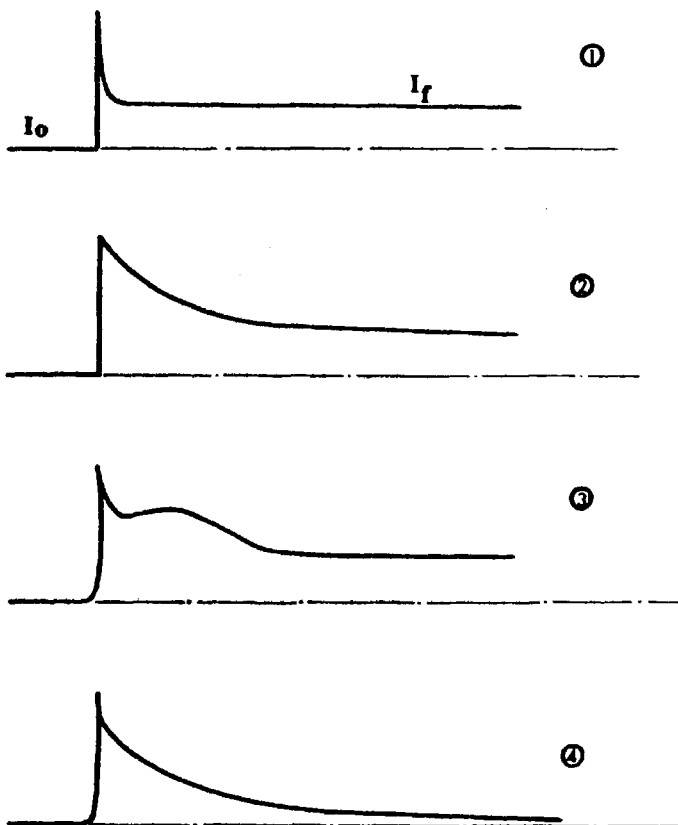


FIG. 49

Fotocorrientes en función de λ

Hechas las medidas de fotocorrientes en función de la longitud de onda de irradiación, debidamente corregidas en función del espectro de la lámpara de Xe utilizada, Fig. (25), tenemos para las muestras dopadas los siguientes casos, relacionados con los del anterior apartado:

- 1.- SBN y PLN dopados con Cu, Fe o Mn
- 2.- SBN y PLN dopados con Cr
- 3.- SBN y PLN dopados con Ni, Co, etc.

En el primer caso, el Cu, Fe y Mn introducidos como dopantes, que ya habíamos dicho en el apartado anterior que con luz policromática dan fotocorrientes del mismo signo que el pico piroeléctrico, mantienen este comportamiento entre 350 y 550 nm, obteniéndose un máximo en la intensidad de la fotocorriente para longitudes de onda entre 400 y 450 nm.

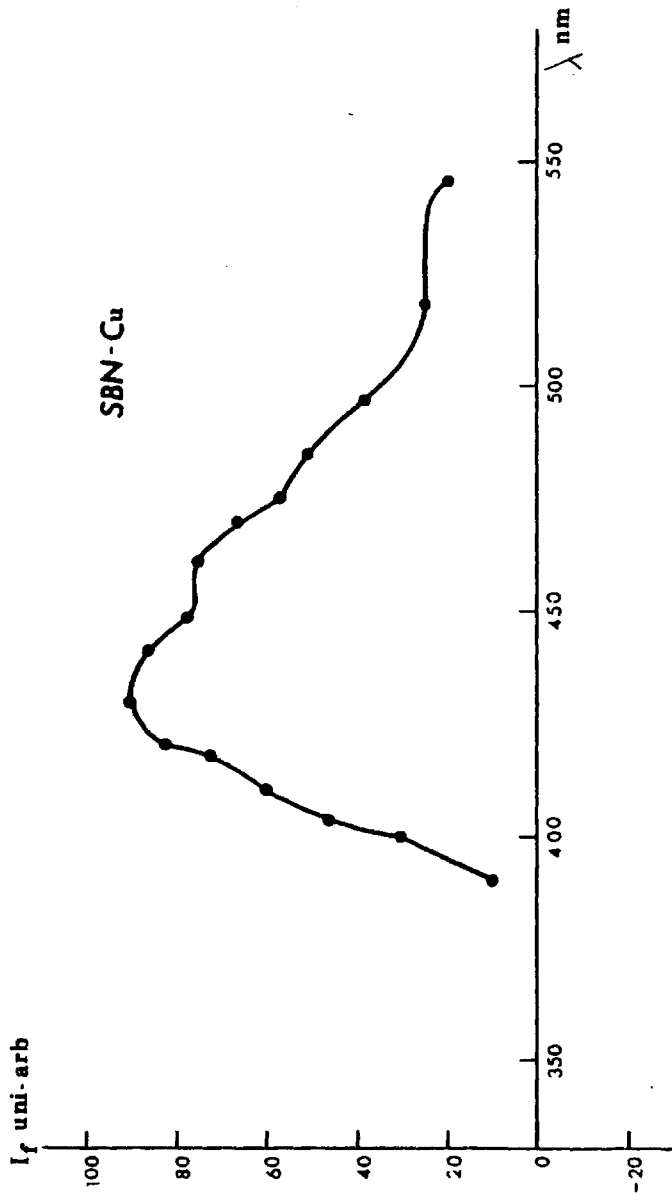
TABLA 17

Muestra	λ (nm)	I_F (A.10 ⁻¹¹)
PLN + Fe	370	+ 2,7
	380	+ 3,6
	386	+ 4,5
	392	+ 5,7
	403	+ 6,5
	412	+ 7,6
	<u>420</u>	+ 8,0
	428	+ 7,8

(Continuación Tabla 17)

Muestra	λ (nm)	I_F (A.10 ⁻¹¹)
PLN + Fe	437	+ 7,0
	444	+ 6,4
	453	+ 6,2
	464	+ 5,1
	470	+ 4,5
	493	+ 3,1
	510	+ 2,5
SBN + Cu	390	+ 10
	400	+ 30
	404	+ 47
	410	+ 60
	415	+ 65
	418	+ 73
	420	+ 82
	430	+ 90
	442	+ 87
	450	+ 78
	460	+ 75
	470	+ 66
	476	+ 57
	485	+ 50
	497	+ 38
	518	+ 25
	540	+ 25
545	+ 20	

Las Figs. (50) y (51) muestran un comportamiento de este tipo para el caso del SBN + Cu y el PLN + Fe, respectivamente.



7760

FIG. 50

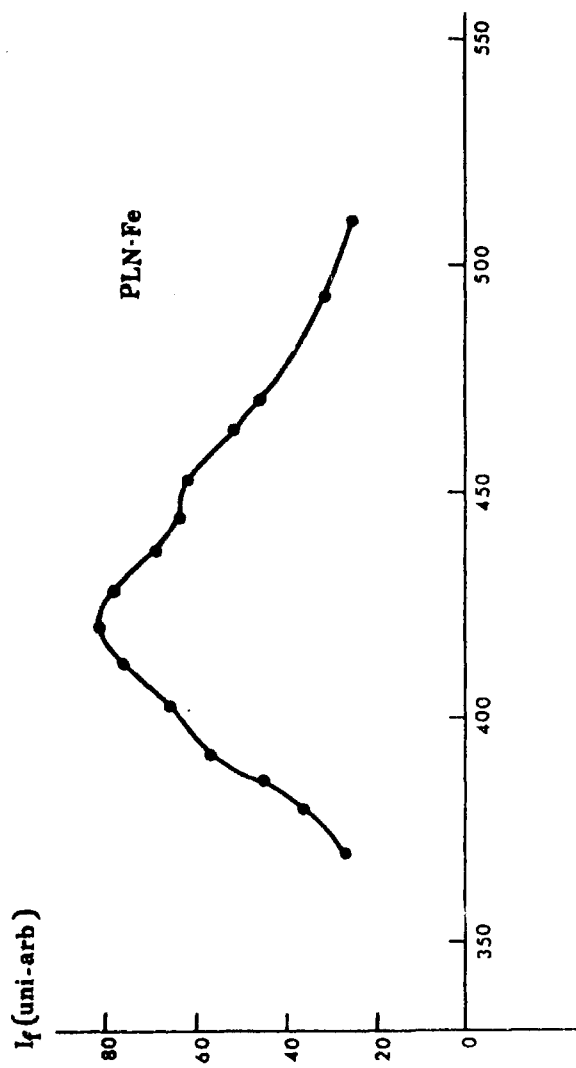


FIG. 51

460

En el segundo caso, las muestras dopadas con Cr, que con luz policromática daban fotocorrientes de signo opuesto al del pico piroeléctrico, con luz monocromática de longitud de onda superior a los 450 nm mantienen este comportamiento, pero para longitudes de onda inferiores a los 400 nm la fotocorriente es del mismo signo que el pico piroeléctrico.

Es decir, que, como ya ocurrió con el SBN y PLN puros, el SBN y PLN dopados con Cr presentan una inversión de la fotocorriente para longitudes de onda entre los 400 y 450 nm, como muestra la Fig. (52).

TABLA 18

Muestra	λ (nm)	I_P (A.10 ⁻¹¹)
SBN + Cr	375	+ 3,8
	378	+ 3,0
	385	+ 2,1
	395	+ 2,4
	400	+ 2,8
	410	+ 3,3
	420	+ 3,2
	430	+ 2,1
	435	+ 1,0
	<u>440</u>	<u>0</u>
	455	- 1,2
	465	- 1,8
	480	- 1,7
	495	- 1,7
	510	- 1,8
520	- 2,0	

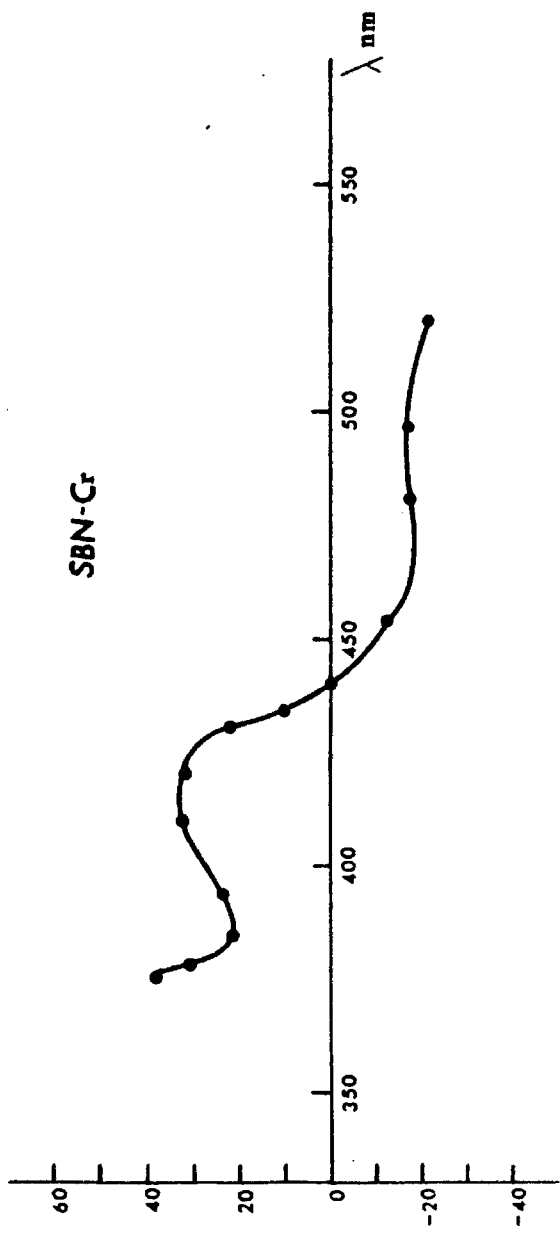


FIG. 52

4030

Para los demás dopantes que apenas dan fotocorrientes, prescindimos de dar los resultados obtenidos por no ser, en absoluto, repetitivos.

En la Fig. (53) se han representado los dos tipos de comportamiento, a y b, en los que se agrupan tanto las muestras dopadas como sin dopar, en lo que respecta a las formas de fotocorriente en función de las longitudes de onda, a partir de los 400 nm.

Los SBN y PLN dopados con Cu, Fe y Mn pertenecen al tipo a y dan fotocorrientes positivas, para todo el espectro de λ , que presentan un máximo alrededor de los 400 nm. Los SBN y PLN no dopados o dopados con Cr pertenecen al tipo b y dan fotocorrientes que presentan una inversión en el signo entre los 400 y 450 nm.

Medidas de fotovoltajes

Las impurezas introducidas como dopantes, inducen en el SBN y PLN mejores respuestas fotovoltáicas. El efecto es importante en el caso de los materiales dopados con Cu, pudiendo sobrepasar el fotovoltaje de un material dopado más de 100 veces el del material sin dopar.

En la Tabla 19 se dan los resultados de medidas fotovoltáicas para muestras de SBN y PLN puros y dopados con Fe y Cu. Todas ellas han sido polarizadas con un campo aplicado de 20 KV/cm desde 150 °C hasta ambiente, 100 horas antes de la medida. Los tamaños de grano son de 8-9 μ .

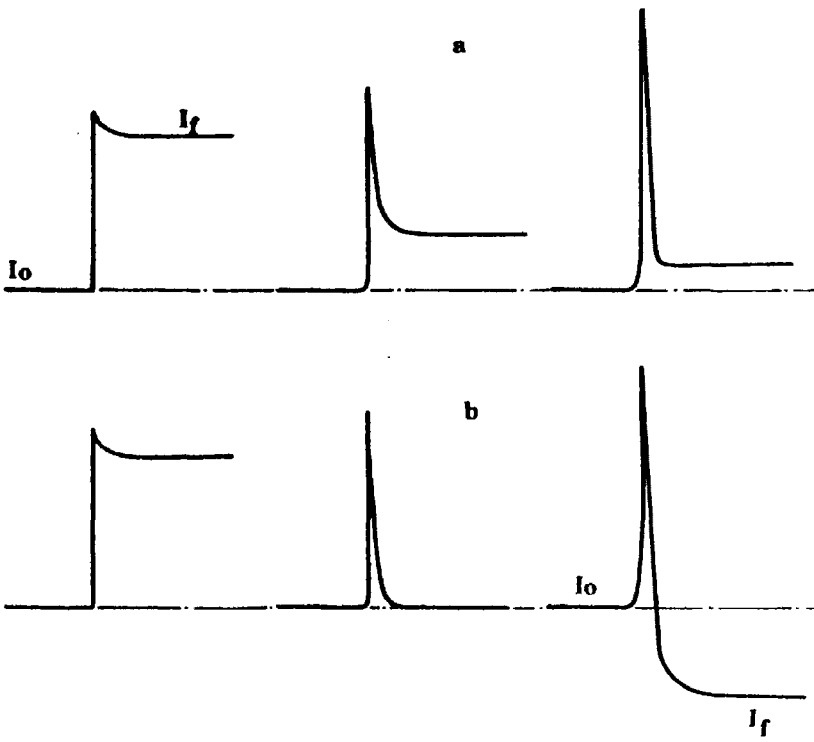


FIG. 53

TABLA 19

Muestra	V_F (V/cm)
SBN puro	20
SBN + Fe	350
" ox	80
SBN + Cu	880
" ox	1290
PLN puro	0,24
PLN + Fe	1,00
PLN + Cu	80,00

La Fig. (54) muestra el comportamiento del fotovoltaje de saturación para SBN puro y dopado con Cu y Fe. En ella se pone de manifiesto que el efecto del recocido es contrario en el caso de SBN + Cu que en el caso del SBN + Fe.

Estado de polarización

En la Fig. (55) se ha representado la respuesta fotovoltáica del SBN + Mn y del PLN + Fe en función del campo eléctrico de polarización de acuerdo con los resultados de la Tabla 20. La forma de la curva es análoga a las obtenidas para SBN y PLN puros.

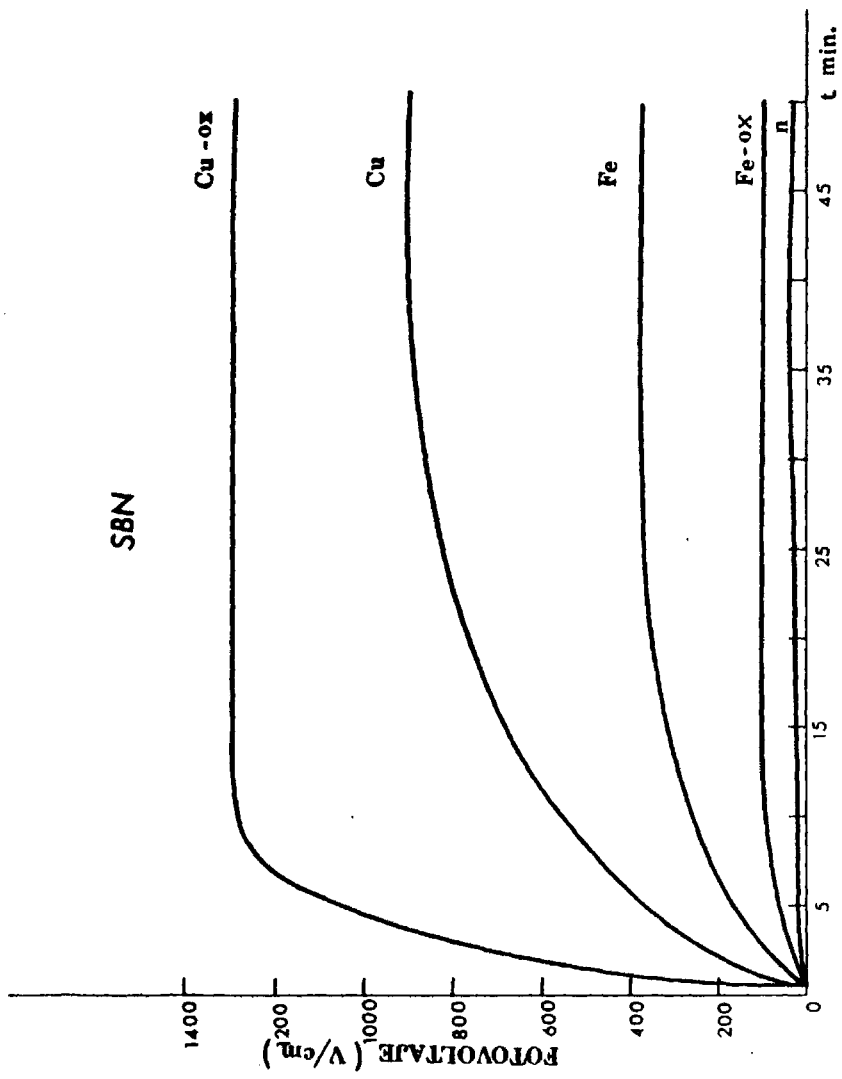


FIG. 54

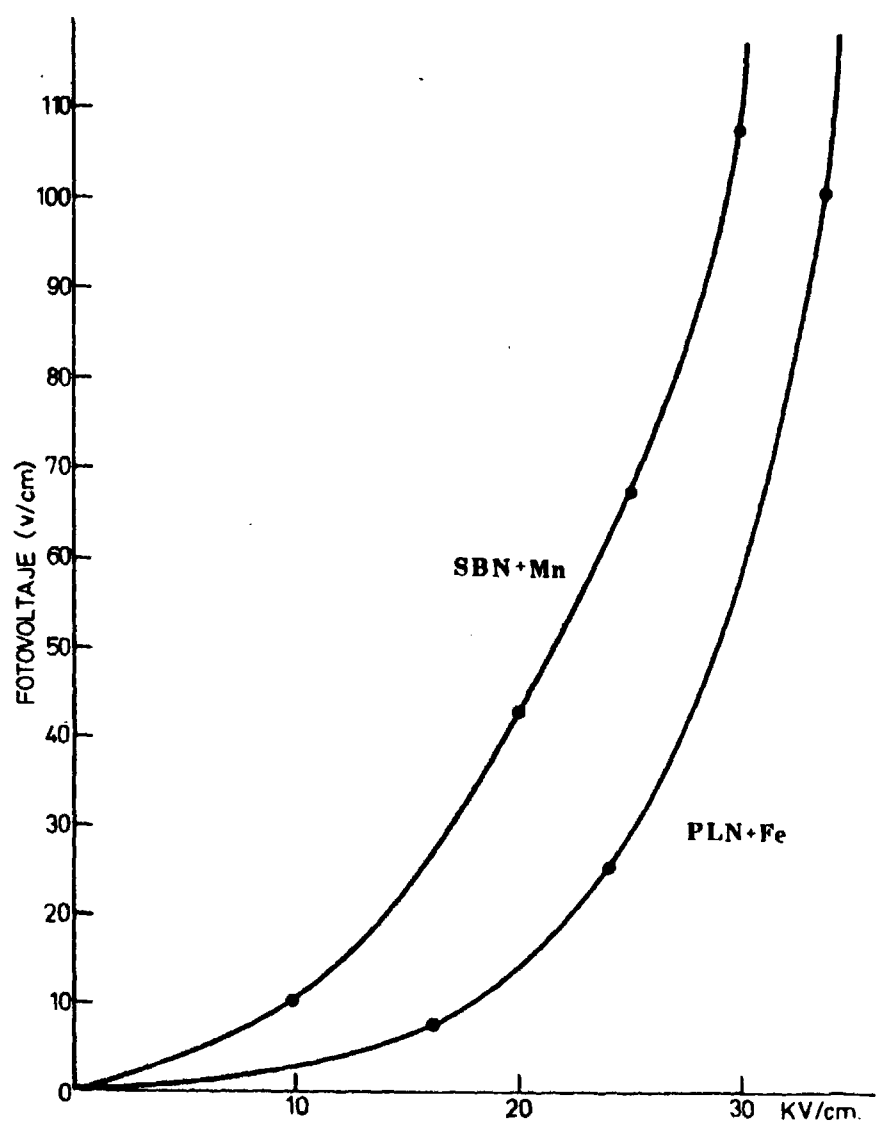


FIG. 55

TABLA 20

Muestra	Campo de polarización (KV/cm)	V _F (V/cm)
SBN +	1	10
	2	20
	3	25
	4	30
Mn	1	7,5
	2	25
	3	99

En general, las curvas de envejecimiento del estado de polarización de los materiales dopados son más alentadoras que en el caso del SBN o PLN puros.

Por una parte, la bajada es menos fuerte y por otro, la estabilización se efectúa antes, pudiendo considerar que a partir de 50 horas transcurridas desde la polarización, las muestras presentan una polarización remanente estable. En el caso de los SBN + Cu esto ocurre, incluso, a partir de las 24 horas.

La Tabla 21 da una relación de la respuesta fotovoltaica para muestras de SBN + Cu y SBN + Mn, polarizadas con un campo eléctrico aplicado de 20 KV/cm desde 150 °C hasta ambiente, para distintos tiempos transcurridos desde dicha polarización hasta la realización de la medida.

La Fig. (56) muestra las curvas de envejecimiento correspondiente a estas muestras.

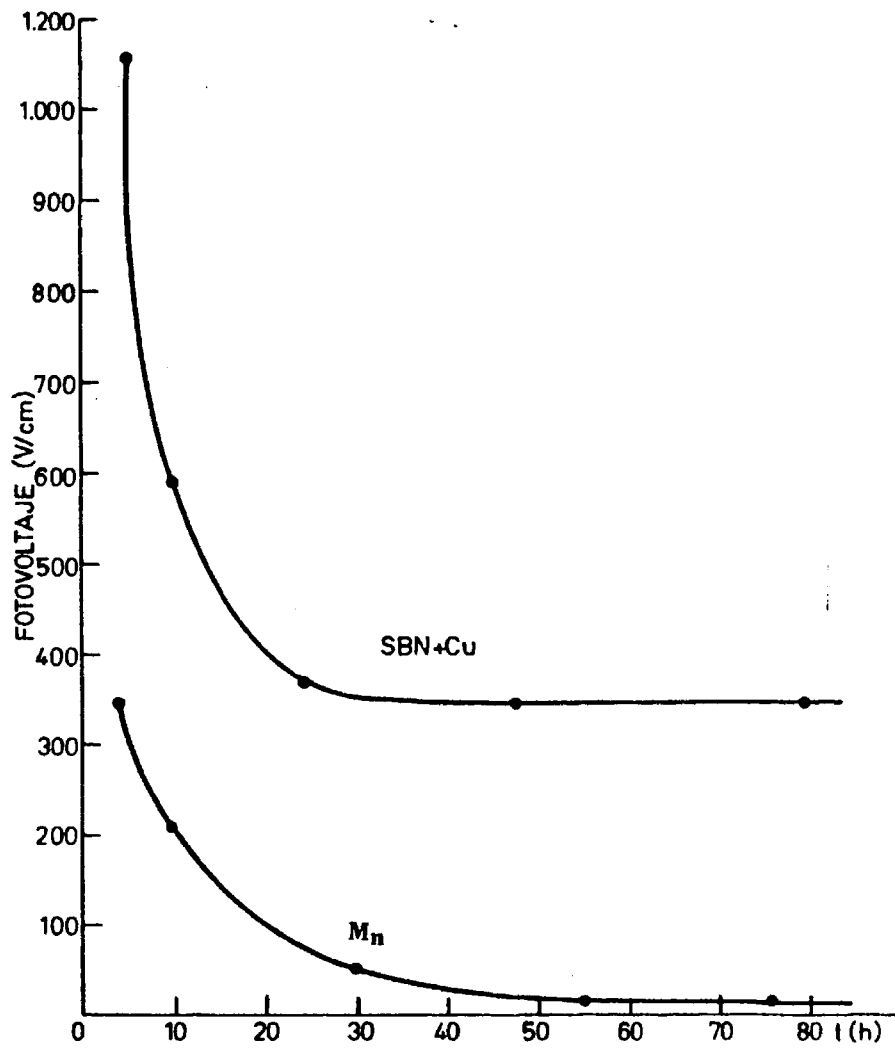


FIG. 58

TABLA 21

Muestra	t (h)	V _F (V/cm)
SBN + Cu	5	1100
	10	580
	24	360
	48	350
	80	350
SBN + Mn	4	349
	10	210
	30	50
	55	10
	76	10

Estado de oxidación-reducción

Para el estudio del rendimiento fotovoltaico en función del estado de oxidación-reducción, se utilizaron dos procedimientos:

- a) Sinterizando las cerámicas en vacío, con lo cual se obtienen muestras totalmente reducidas y después oxidándolas al aire o en atmósfera de oxígeno a 1000 °C a distintos tiempos, para obtener muestras con diferente estado de oxidación.
- b) Sinterizando al aire y reduciendo las muestras así obtenidas, en un horno de inducción, en atmósfera de hidrógeno a 800 °C, a distintos tiempos, para obtener muestras con diferente estado de reducción.

Respecto a todos los dopantes, siempre el estado oxidado rinde más fotovoltaicamente que el estado reducido, excepto cuando se tra

ta del Fe.

Para el caso de un SBN + Cu siguiendo el procedimiento "a", después de sinterizado en vacío, al ir oxidándola progresivamente aumenta, como indica la Fig. (57), considerablemente su rendimiento foto voltáico. Las muestras fueron siempre polarizadas con un campo aplicado de 20 KV/cm 24 horas antes de realizadas las medidas.

La secuencia, desde la muestra totalmente reducida de color negro azabache hasta la más oxidada de color marrón claro, es la que aparece en la Tabla 22.

TABLA 22

Muestra	ρ (M Ω)	V_F (V/cm)
Totalmente reducida negra	0,001	0
1050 °C - 5 horas negra	1	1
1050 °C - 10 horas marrón oscuro	10	14
1050 °C - 24 horas marrón	55	138
1050 °C - 48 horas marrón claro	70	400
1050 °C - 100 horas marrón claro	70	400

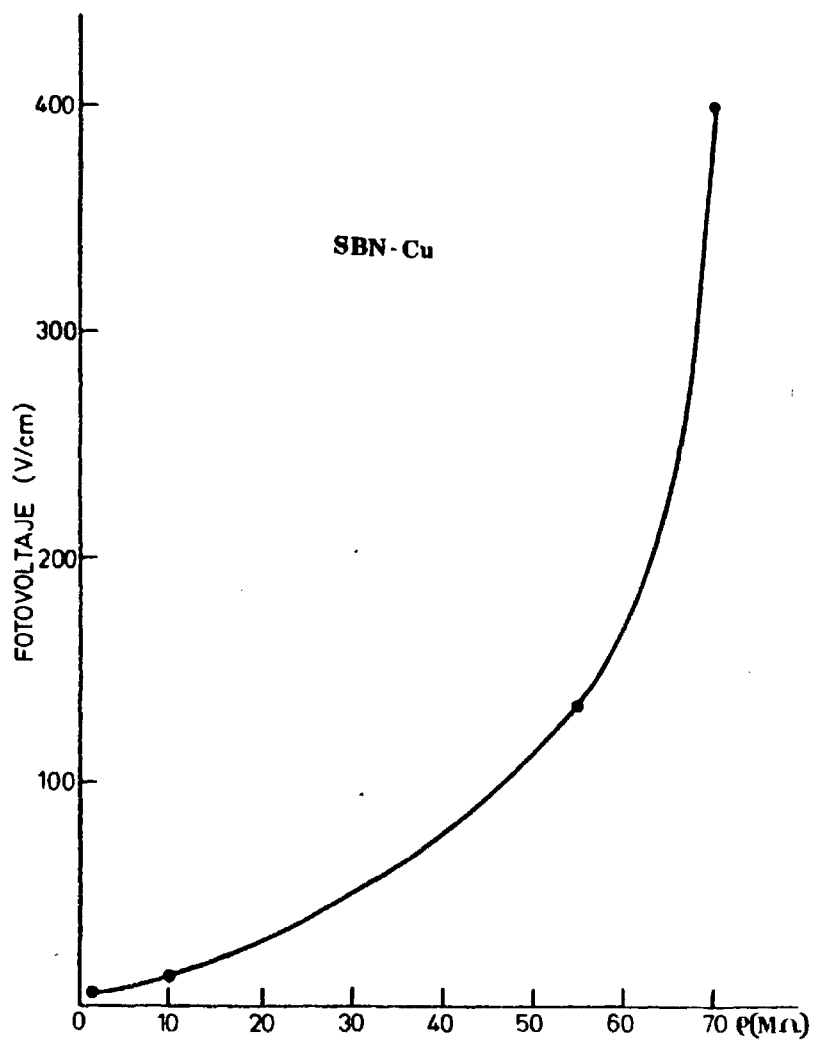


FIG. 57

En la Tabla 23 se da una relación de valores de fotovoltajes para muestras reducidas (parte central de las cerámicas, pobre en oxígeno) y oxidadas (las mismas sometidas a 1050° C - 10 horas al aire), tanto de SBN como de PLN dopadas con Cu y Fe. En ella se ve claramente el diferente comportamiento de las muestras dopadas con Cu de las de Fe.

TABLA 23

Muestra	V _F ox. (V/cm)	V _F red. (V/cm)
PLN + Fe	1	0,70
	2	1,16
	3	1,80
	4	0,70
	5	1,00
PLN + Cu	1	36,00
	2	65,00
	3	75,00
	4	44,00
	5	50,00
SBN + Cu	1	200,00
	2	350,00
SBN + Fe	1	10,00
	2	3,00

En el caso de las muestras con Cu siempre el estado oxidado da fotovoltajes mucho más altos que el estado reducido. En el caso del Fe ocurre todo lo contrario.

Tamaño de grano

Las medidas de fotovoltajes en función del tamaño de grano, corroboran la presupuesta aditividad de los granos expuesta en la literatura.

Efectivamente, en las muestras de SBN y PLN dopados, las de tamaño de grano menor presentan fotovoltajes superiores a las de tamaño de grano mayor, en general. Esto no es totalmente cierto siempre, porque no siempre a tamaño de grano menor corresponde un número mayor de granos por unidad de longitud. Hay que tener en cuenta que la textura influye, es decir: si el material presenta bordes de grano muy anchos, o material amorfo entre granos, o bien cuando la porosidad es alta, aunque el tamaño de grano sea pequeño, también es pequeño el número de granos por unidad de longitud.

Este es el caso de los PLN dopados que presentan, en función de los tiempos de sinterización a una misma temperatura, y por tanto en función del tamaño de grano - para una misma temperatura, a mayor tiempo de sinterización mayor tamaño de grano -, un máximo. Ello implica que, para tiempos de sinterizado por debajo del que presenta dicho máximo, aunque el tamaño de grano sea menor, el borde de grano es grande y el número de granos por unidad de longitud es inferior.

Como muestra la Tabla 24, los PLN + Fe y PLN + Cu sinterizados 3 horas a 1250 °C, presentan un máximo en el rendimiento fotovoltáico.

La Fig. (58) da cuenta gráficamente de este comportamiento. Este máximo no aparece, sin embargo, en ninguna de las muestras de SBN estudiadas.

8563

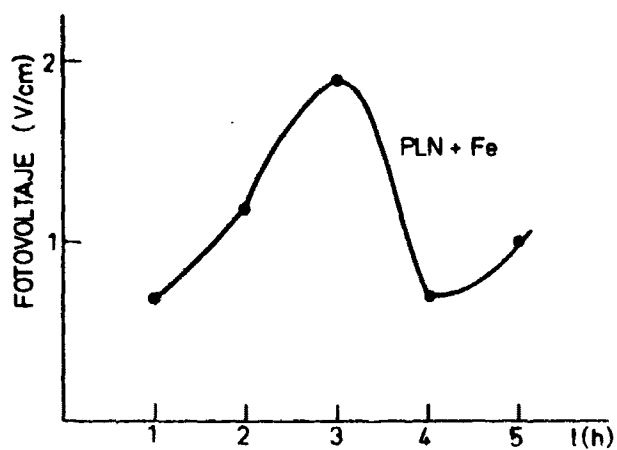
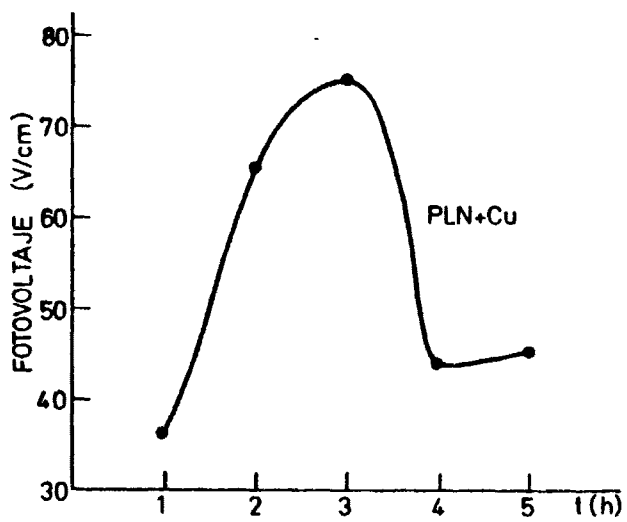


FIG. 58

TABLA 24

Muestra	Tiempos sinterizado (horas)	V _F (V/cm)
PLN + Fe	1	0,7
	2	1,16
	3	1,80
	4	0,70
	5	1,00
PLN + Cu	1	36
	2	65
	<u>3</u>	<u>75</u>
	4	44
	5	50

En el SBN siempre a menor tamaño de grano hemos encontrado mayor fotovoltaje. Las muestras medidas comprendían tamaños de grano entre 5 y 12 μ y bordes de grano inferiores al 10% del tamaño de grano.

TABLA 25

Muestra	T _g (μ)	V _F (V/cm)
SBN + Cu	5,8	200
	8,4	55
	10	6

Muestra	T _g (μ)	V _F (V/cm)
SBN + Mn	6-8	80
	7-10	22
	10-12	2,8

Fotovoltajes y fotocorrientes en función de la intensidad luminosa de irradiación

En la Fig. (59) se ha representado la variación de la fotocorriente y del fotovoltaje de saturación en función de la intensidad de luz de irradiación.

Para tres muestras de PLN + Cu polarizadas con 43,3 KV/cm, 21,06 KV/cm y 16,5 KV/cm, se observa cómo a partir de cierta intensidad luminosa los fotovoltajes apenas varían, mientras que la fotocorriente crece indefinidamente.

Para todas las muestras de SBN y PLN estudiadas, el comportamiento es análogo: la fotocorriente aumenta con la intensidad de irradiación mientras que el fotovoltaje llega a saturación para un cierto valor de dicha intensidad, diferente en cada muestra, a partir del cual no varía.

Medida de fotorresistividades

Haciendo medidas de fotocorriente en función de pequeños campos aplicados, por el método de extrapolación del que ya hemos hablado, obtenemos los siguientes resultados para dos muestras de SBN dopadas

8405

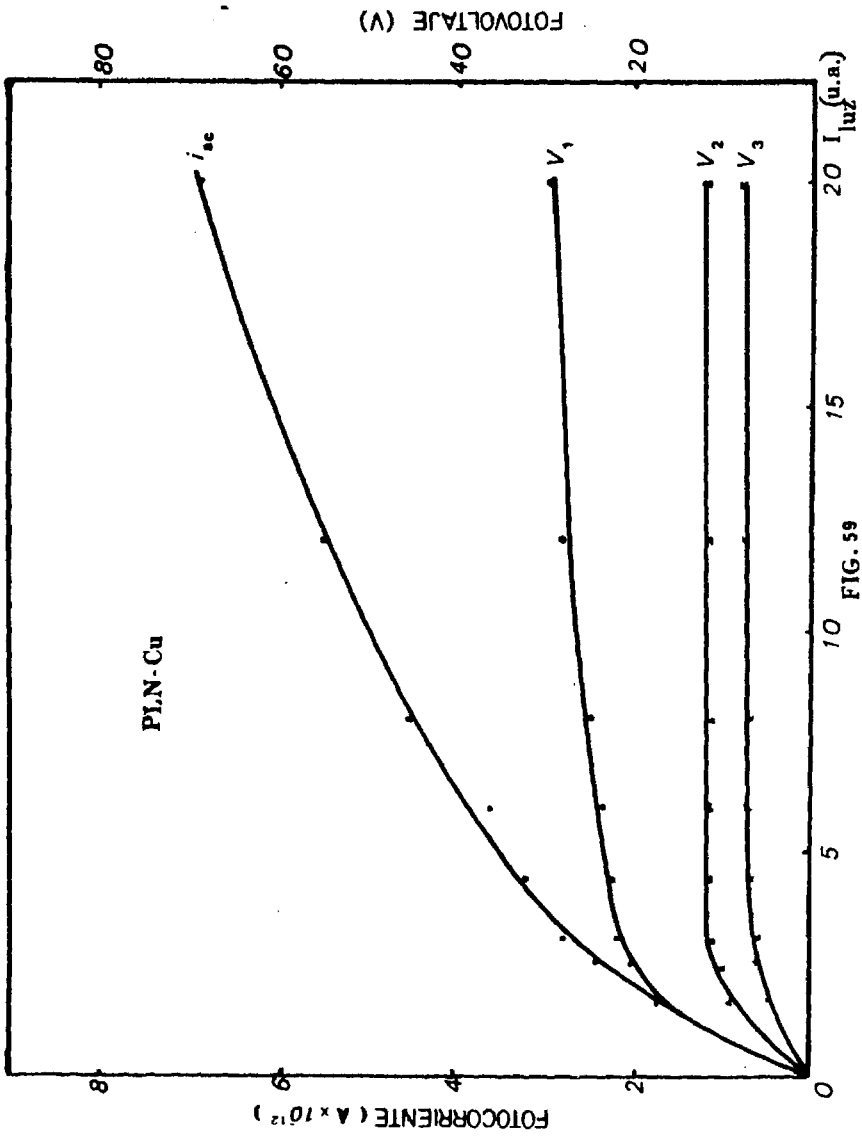


FIG. 59

una con Cu y otra con Fe.

TABLA 26

Muestra	V (V/cm)	I_{V_F} (A.10 ⁻⁹ /cm ²)
SBN + Cu	0	12,8
	- 2	11,5
	- 1	12,2
	+ 1	13,4
	+ 2	14,1
SBN + Fe	0	0,5
	- 2	0,3
	- 1	0,4
	+ 1	0,6
	+ 2	0,7

La Fig. (60) muestra los fotovoltajes obtenidos por este método.

En la Tabla 27 se da una relación de los valores de ρ , ρ_F , V_F e I_F obtenidos para estas muestras.

TABLA 27

	SBN + Cu	SBN + Fe
I_F	12,8 10 ⁻⁹ A	0,5 10 ⁻⁹ A
V_F	20 V/cm	6 V/cm
ρ_F	8.10 ⁸ Ωxcm	6.10 ⁹ Ωxcm
ρ	5.10 ¹³ Ωxcm	1.10 ¹² Ωxcm

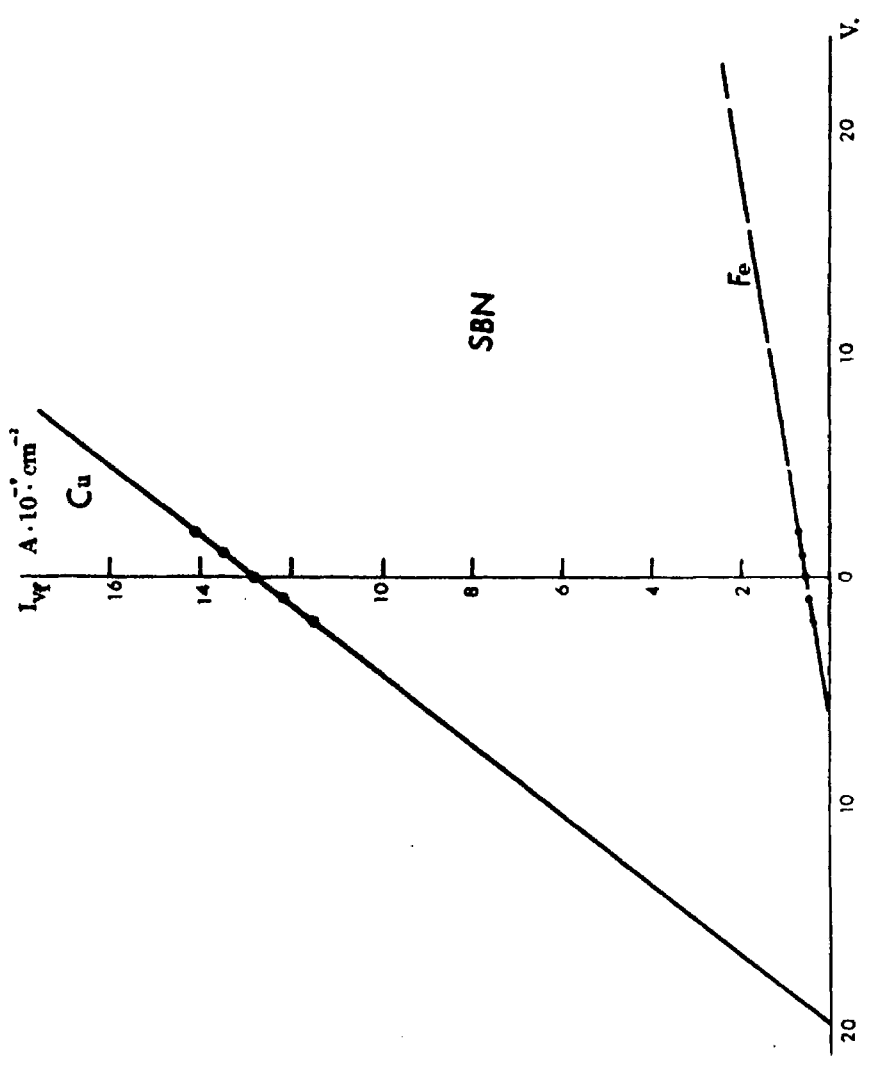


FIG. 60

Se puede observar como el SBN + Cu que tenía una resistividad en oscuridad de 5.10^{13} ha pasado a valer 8.10^8 en iluminación y el SBN + Fe que en oscuridad tenía una resistividad de 1.10^{12} ha pasado a 6.10^9 en iluminación.

Se cumple, pues, que, en general, todas las muestras analizadas aumentan su conductividad al iluminarlas, al menos en dos órdenes de magnitud.

2.3.3 - SBN 50/50 + 0,25% Cu

El SBN de composición 50/50 dopado con cobre en una concentración del 0,25% en peso, ha dado las mejores respuestas fotovoltaicas y ha presentado, frente a los parámetros observados, comportamientos comparables y absolutamente medibles.

Se prepararon entonces cerámicas de dicho compuesto por el método clásico de mezcla de óxidos, momento en el que es introducido el dopante como formiato de cobre, molienda durante 7 horas, formación a 1100°C - 24 horas, nueva molienda durante 10 horas, consiguiendo un tamaño de partícula de 1μ y prensado isostático a 1500 Kg/cm^2 . Todas las muestras estudiadas en este apartado proceden del mismo compacto así obtenido, que, previamente, ha sido cortado en rodajas, cada una de las cuales sufre, a partir de aquí, un proceso de sinterización y recocido diferente según el caso.

Nos referiremos, en lo que sigue, a diez de estas muestras: A, B, C, D, E y 1, 2, 3, 4, 5.

Las muestras A, B, C, D, E, han sido sinterizadas a 1300°C

durante una, tres, siete, diez y quince horas, respectivamente, con el fin de conseguir diferentes tamaños de grano.

Las muestras 1, 2, 3, 4, 5, han sido prensadas en caliente a 1250°C durante dos horas y recocidas posteriormente a 1100°C durante cero, veinte, treinta, cuarenta y cien horas, respectivamente, con el fin de conseguir diferentes estados de oxidación-reducción.

Todas las muestras presentaron densidades superiores al 99,5% de la densidad teórica. Las Figs. 61, 62 y 63 presentan fotografías, realizadas en un microscopio electrónico de barrido, de la textura de muestras de esta composición sometidas a diferentes tipos de prensado y sinterizado.

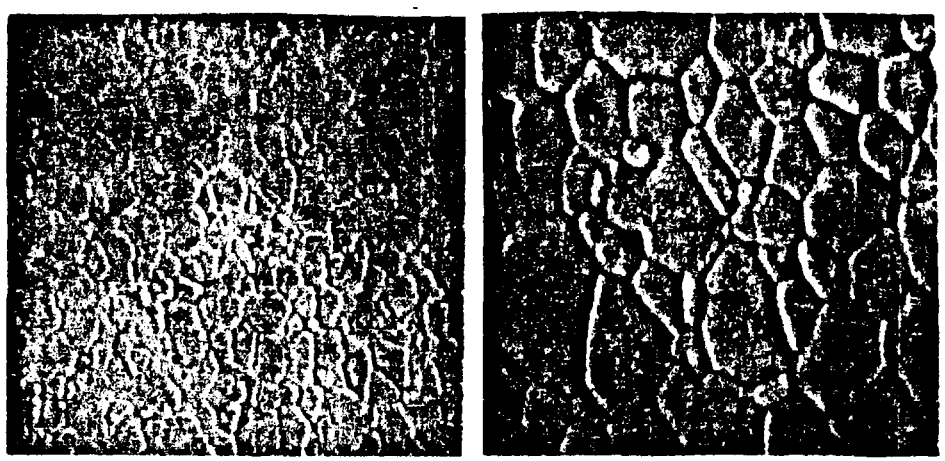
TABLA 28

Muestra	T _{sint} (°C)	t _{sint} (h)
A	1300	1
B	1300	3
C	1300	7
D	1300	10
E	1300	15

Muestra	T _{P.C.} (°C)	t _{P.C.} (h)	T _{Ox} (°C)	t _{Ox} (h)
1	1250	2	-	-
2	1250	2	1100	20
3	1250	2	1100	30
4	1250	2	1100	40
5	1250	2	1100	100

90613

SBN 50/50 + 0,25% Cu
cerámico



Prensado en caliente - $T_g = 2,5 \mu$

Prensado unidireccional - $T_g = 6 \mu$

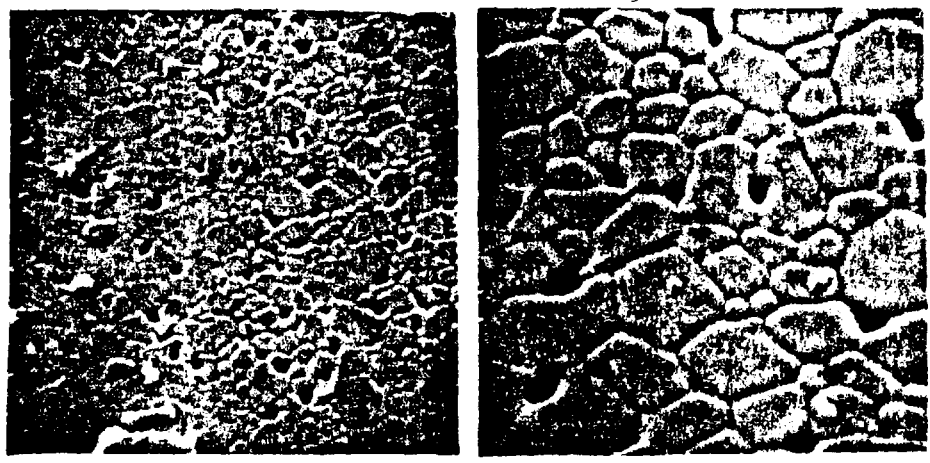
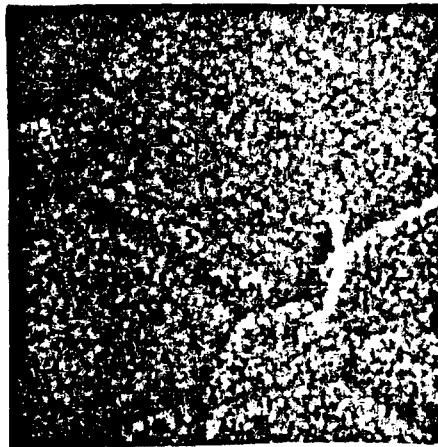
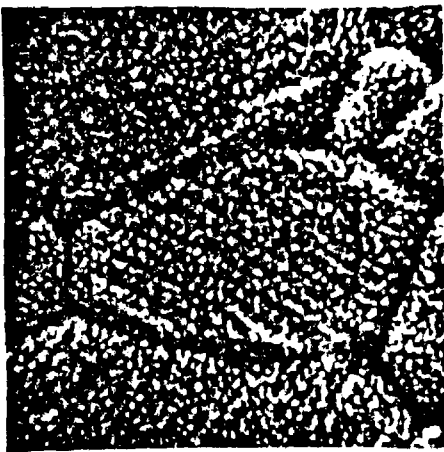


FIG.62

SBN 50/50 + 0,25% Cu
cerámico

907i



DETALLE - Granos cristalinos

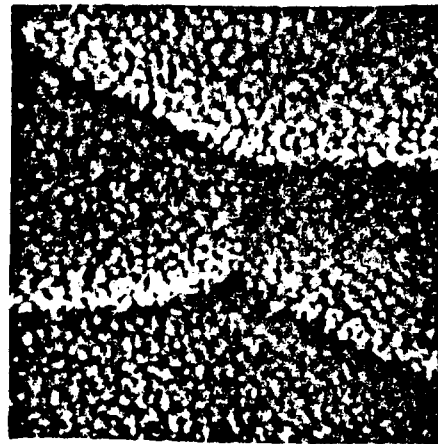
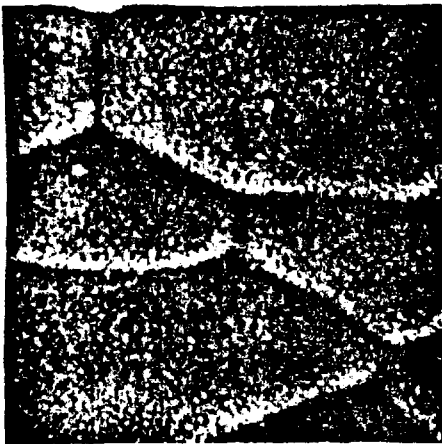


FIG. 63

Es sabido que, para una misma temperatura de sinterización, a mayor tiempo de sinterizado corresponde un tamaño de grano mayor, hasta un tiempo límite, a partir del cual el tamaño de grano permanece invariable. En el intervalo de temperatura y tiempos en que nos hemos movido, la relación tamaño de grano - tiempo de sinterizado es casi lineal, como puede apreciarse en la Fig. (64).

La Tabla 29 da los valores del tamaño de grano para cada muestra.

TABLA 29

Muestra	T_g (μ)
A	4 - 5
B	5 - 6
C	7 - 8
D	8 - 9
E	12 -13
1	2 - 3
2	2 - 3
3	2 - 3
4	2 - 3
5	2 - 3

Se hicieron medidas de campos coercitivos y polarizaciones remanentes y de saturación sobre ciclos de histéresis a 50 ciclos/seg. y sobre ciclos lentos. Se midió, asimismo, el coeficiente piroeléctrico a temperatura ambiente y el estado de polarización por integración de carga, con temperatura, obteniéndose, cuando dP/dT se hace cero, la temperatura de transición ferroparaeléctrica común a todas las muestras

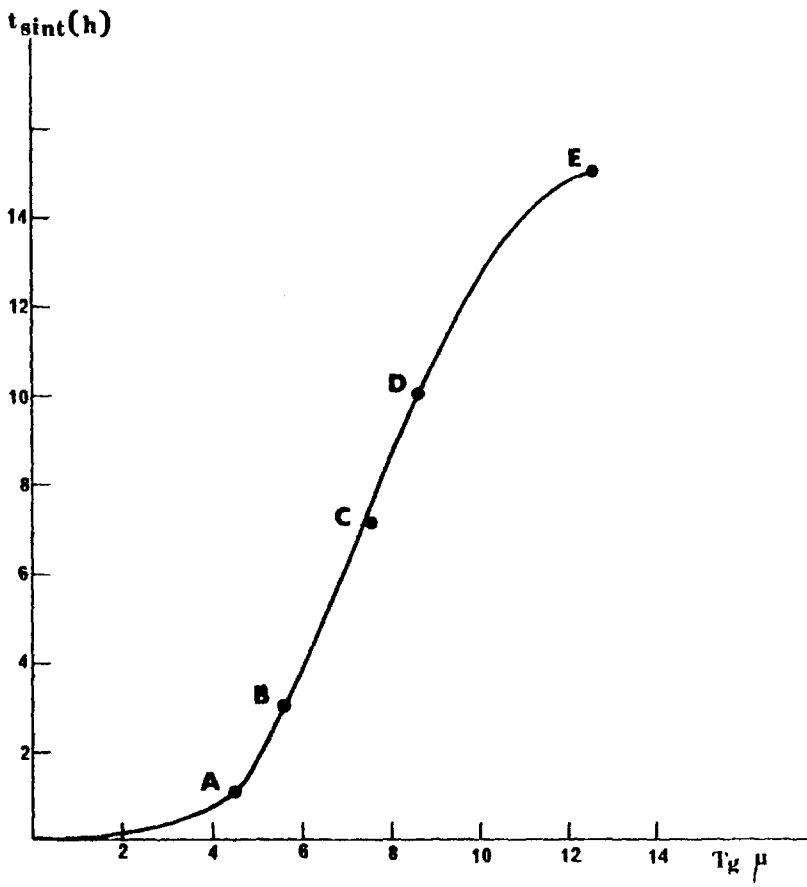


FIG. 64

de 135 °C, Figs. (65) y (66).

TABLA 30

Características comunes A,B,C,D,E y 1,2,3,4,5	
d (gr/cm ³) 5,4
E _c (V/cm) 2700
P _r /P _s 0,5
P ₂₀ (cul °C ⁻¹ .cm ⁻²)	.. 2,4.10 ⁻⁸
P _T (cul.cm ⁻²) 11.10 ⁻⁶
T _c (°C) 135

Se midió también, la variación de la constante dieléctrica ϵ' con la temperatura, que alcanza el máximo para valores diferentes en cada muestra, siempre inferiores a la temperatura de transición ferroparaeléctrica, como indica la Tabla 31.

TABLA 31

Muestra	T _{ϵ' max} (°C)	T _c (°C)
A	80	135
B	85	135
C	93	135
D	100	135
E	120	135
P.C.	90	135

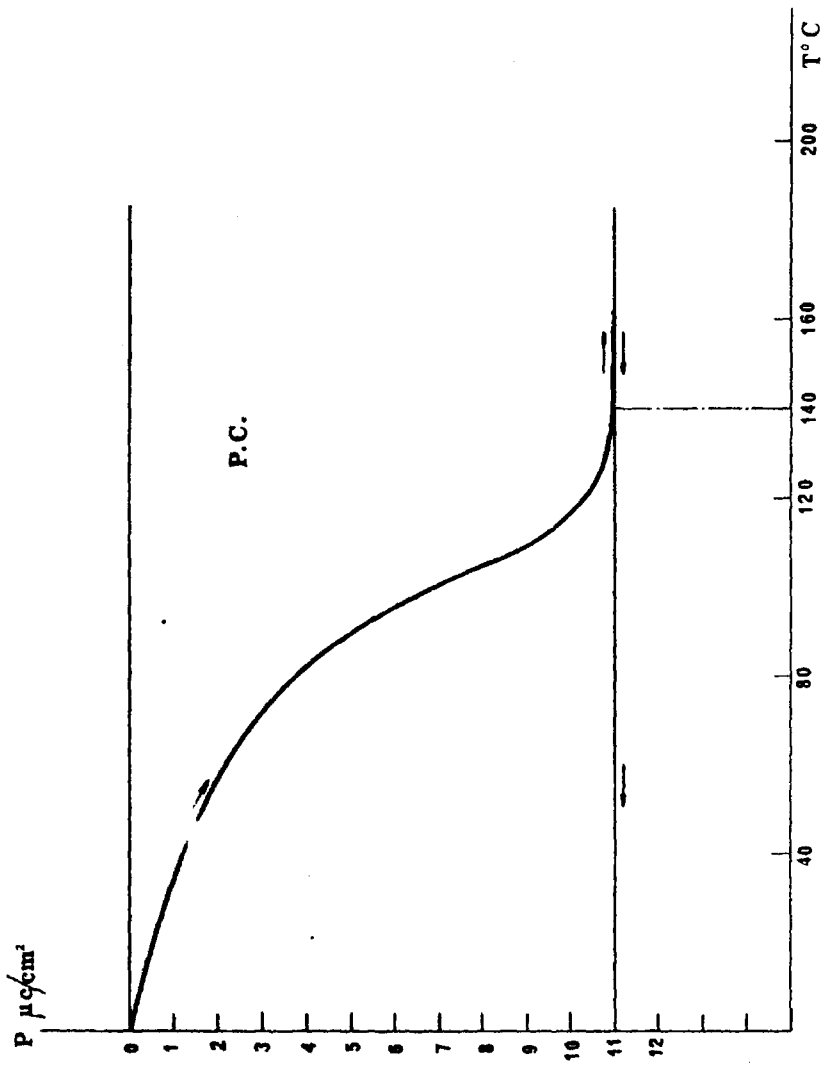


FIG. 65

927i

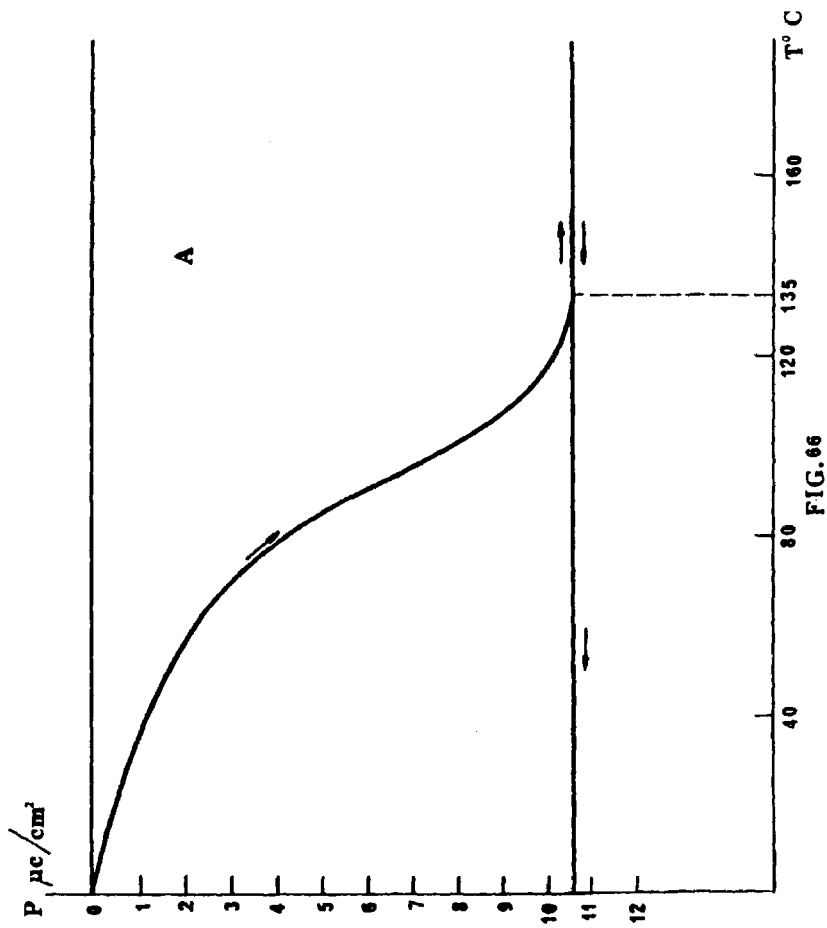


FIG. 66

Las Figs. (67) y (68) representan esta variación de ϵ' con la temperatura. La Fig. (69) relaciona la temperatura de Curie y la del máximo de ϵ' con el tamaño de grano para las muestras A,B,C,D y E.

Las Figs. (70) y (71) dan cuenta de la variación de la conductividad con la temperatura para la muestra A y para una muestra prensa da en caliente, respectivamente.

TABLA 32

Muestra	ρ (Ω .cm)
A	$3,5 \cdot 10^{11}$
B	$3,6 \cdot 10^{11}$
C	$3,9 \cdot 10^{11}$
D	$4,1 \cdot 10^{11}$
E	$5,0 \cdot 10^{11}$
1	$7,0 \cdot 10^9$
2	$1,0 \cdot 10^{10}$
3	$8,0 \cdot 10^{10}$
4	$1,0 \cdot 10^{12}$
5	$1,3 \cdot 10^{13}$

Medidas de fotocorrientes

Cuando con luz blanca procedente de una lámpara HBO - Super Press - OSRAM, cuyo espectro comprobado con un Radiant-Flux a la distancia de 3,5 cm se da a continuación, se iluminan muestras de SBN 50/50 + 0,25% Cu, convenientemente polarizadas (en general se aplica

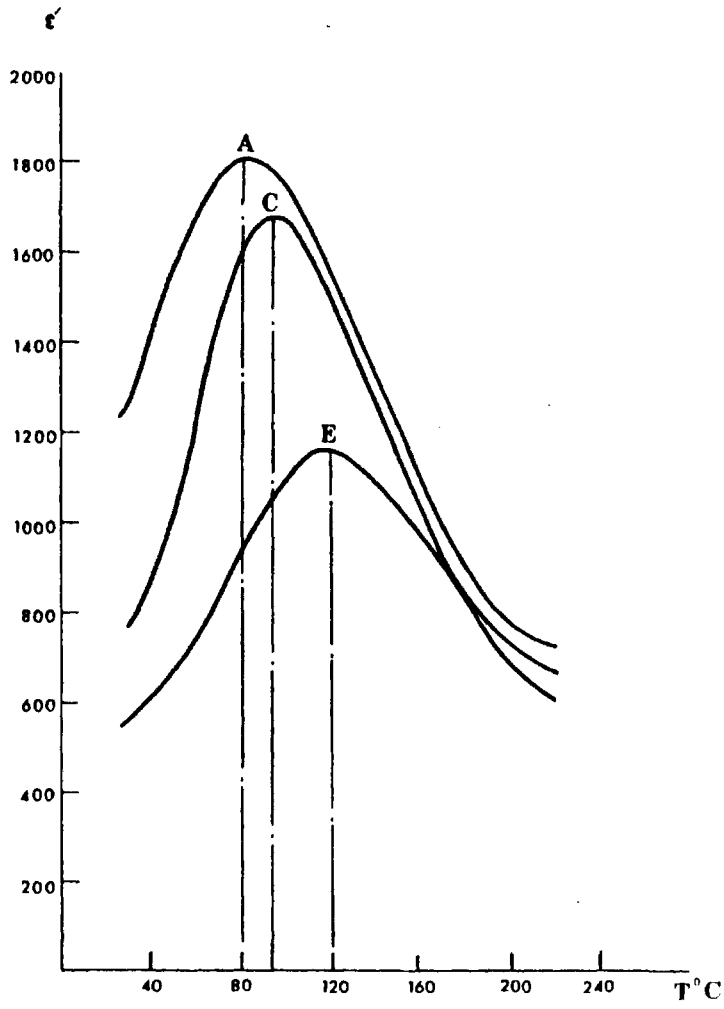


FIG. 67

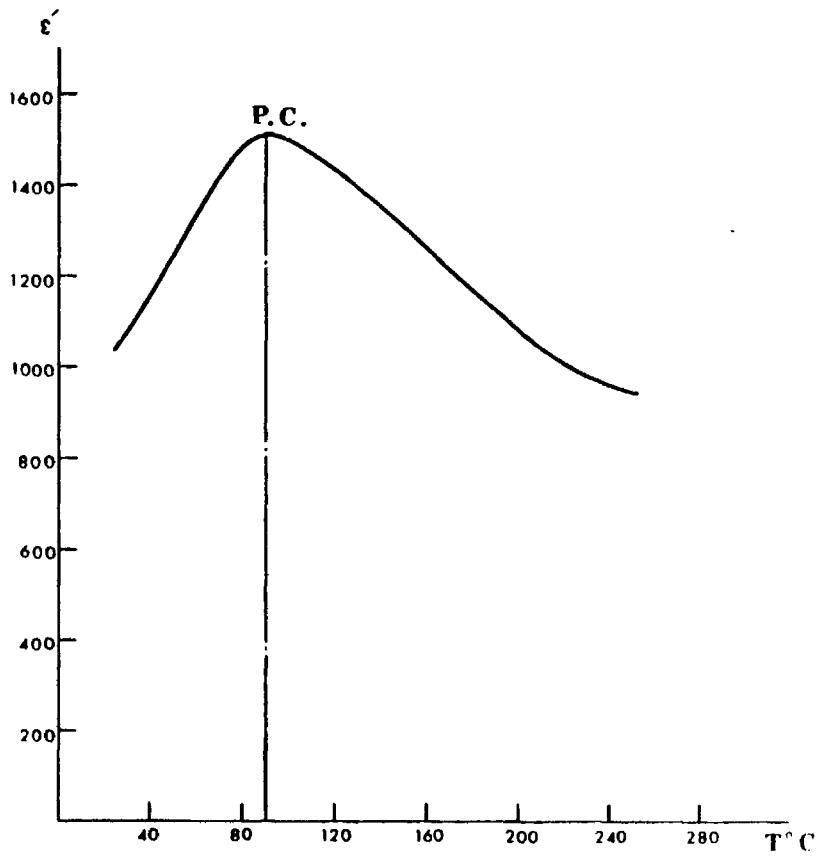


FIG. 68

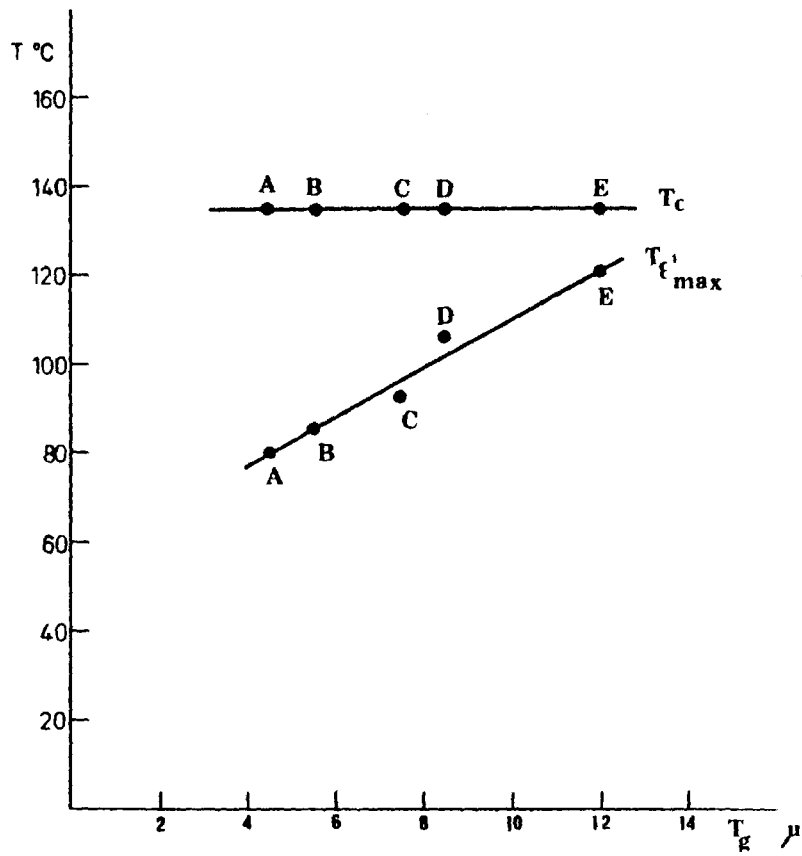


FIG. 69

ESPECTRO DE LA LAMPARA DE MERCURIO

λ (nm)	E (mW/cm ²)	K(I)	K(I ^{1/2})	λ (nm)	E (mW/cm ²)	K(I)	K(I ^{1/2})
300	10,27	.49	.70	460	2,71	1.85	1.36
310	15,30	.33	.57	470	2,02	2.48	1.57
320	12,91	.39	.62	480	2,02	2.48	1.57
330	9,32	.54	.73	490	2,16	2.31	1.52
340	6,63	.75	.86	500	1,93	2.59	1.61
350	5,00	1.00	1.00	510	1,38	3.62	1.90
360	14,20	.35	.59	520	1,15	4.35	2.10
370	17,60	.28	.53	530	1,34	3.73	1.93
380	12,47	.40	.63	540	5,53	.90	.95
390	5,17	.97	.98	550	sat.	--	--
400	9,16	.55	.74	560	6,23	.80	.89
410	10,46	.48	.69	570	5,05	.99	.99
420	7,57	.66	.81	580	sat.	--	--
430	9,61	.52	.72	590	5,59	.89	.94
440	10,22	.49	.70	600	2,16	2.31	1.52
450	8,77	.57	.75	620	0,91	5.49	2,34

K = Factor de corrección

440

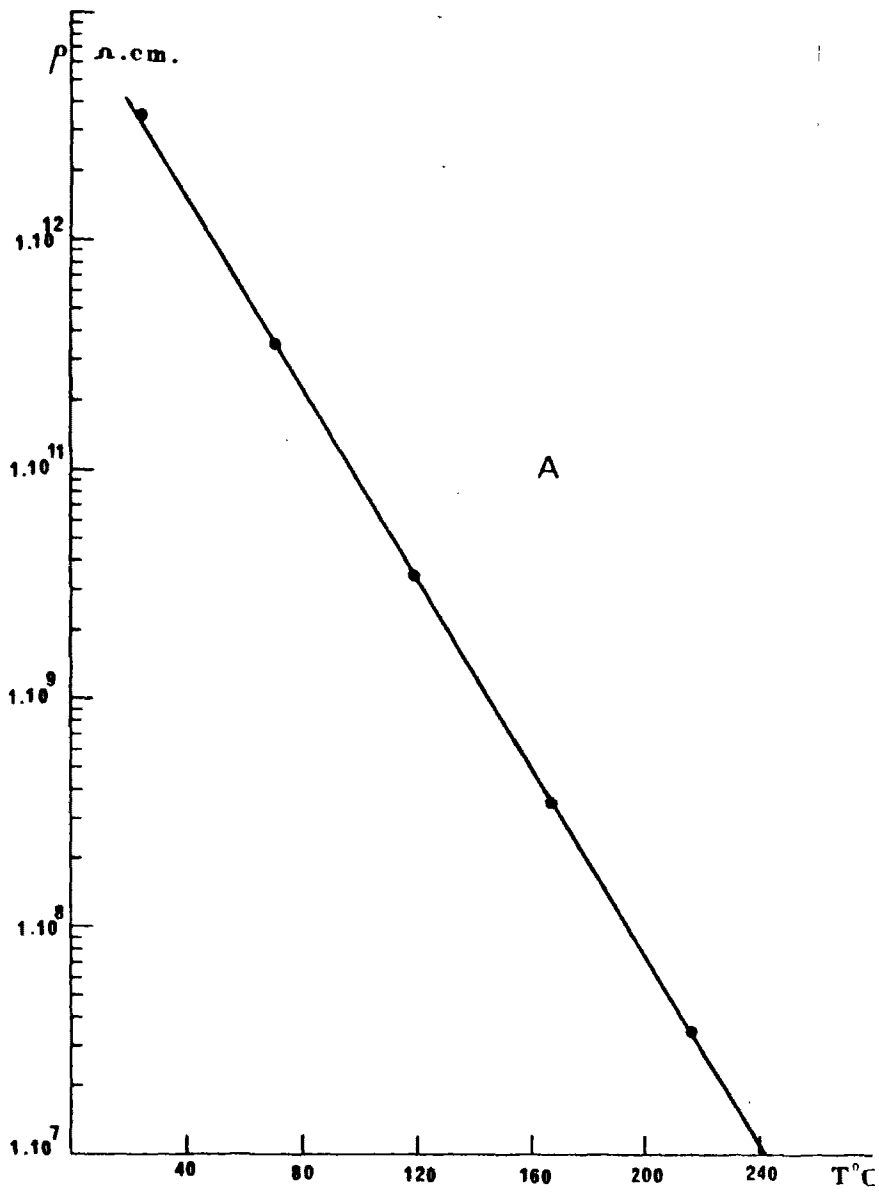


FIG. 70

114

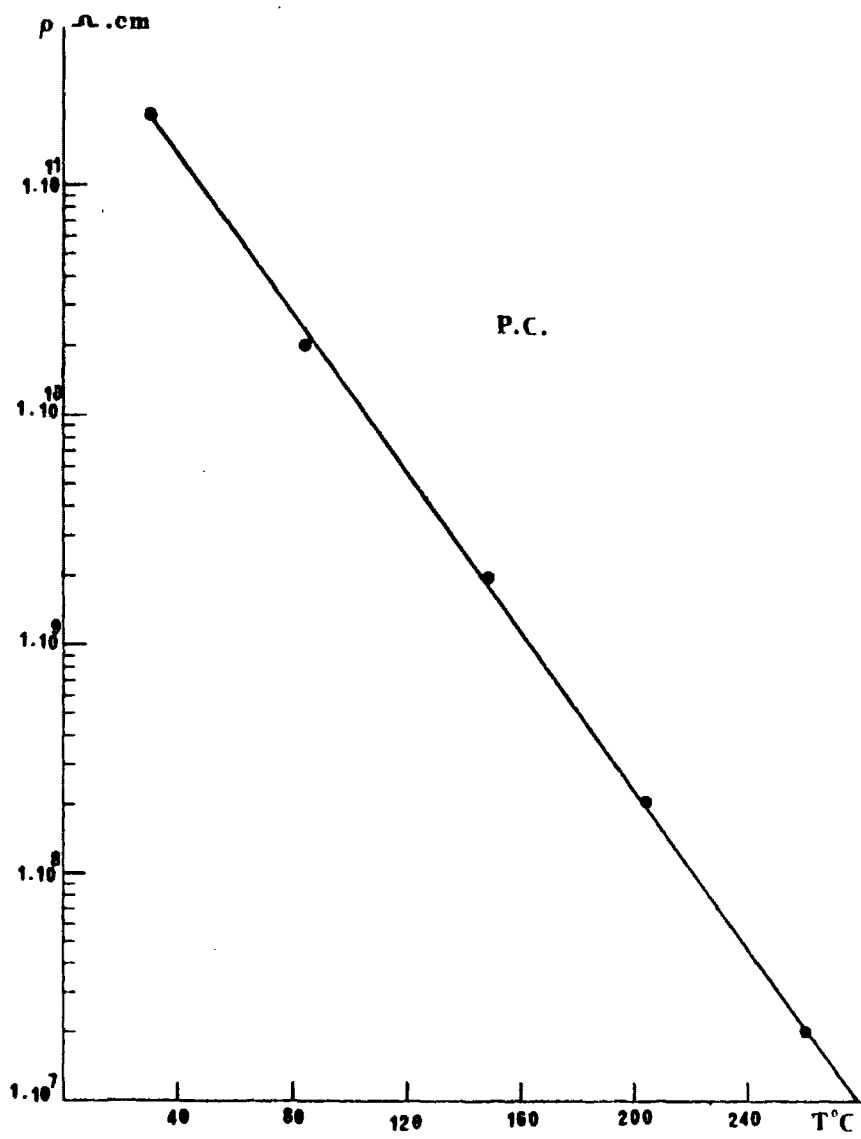


FIG.71

un campo de 20 KV/cm enfriando desde 150°C hasta ambiente) se obtiene una fotocorriente que presenta primeramente un transitorio muy agudo correspondiente al pico piroeléctrico y una corriente de fondo, la fotocorriente propiamente dicha, del mismo signo siempre que el pico piroeléctrico, Fig. (72).

El orden de magnitud de estas corrientes es de picoamperios, como se pone de manifiesto en la Tabla 33.

TABLA 33

Muestra	I_F (A/cm ²)
A	$8,0 \cdot 10^{-12}$
B	$6,5 \cdot 10^{-12}$
C	$3,4 \cdot 10^{-12}$
D	$3,1 \cdot 10^{-12}$
E	$1,1 \cdot 10^{-12}$
1	$3,5 \cdot 10^{-10}$
2	$6,7 \cdot 10^{-10}$
3	$5,0 \cdot 10^{-11}$
4	$8,3 \cdot 10^{-11}$
5	$3,2 \cdot 10^{-12}$

Al hacer medidas de intensidades de fotocorrientes en función de la longitud de onda de irradiación se observa que la fotocorriente es siempre positiva para cualquier λ , del mismo signo que el pico piroeléctrico. Igual ocurre cuando se miden fotovoltajes en función de λ .

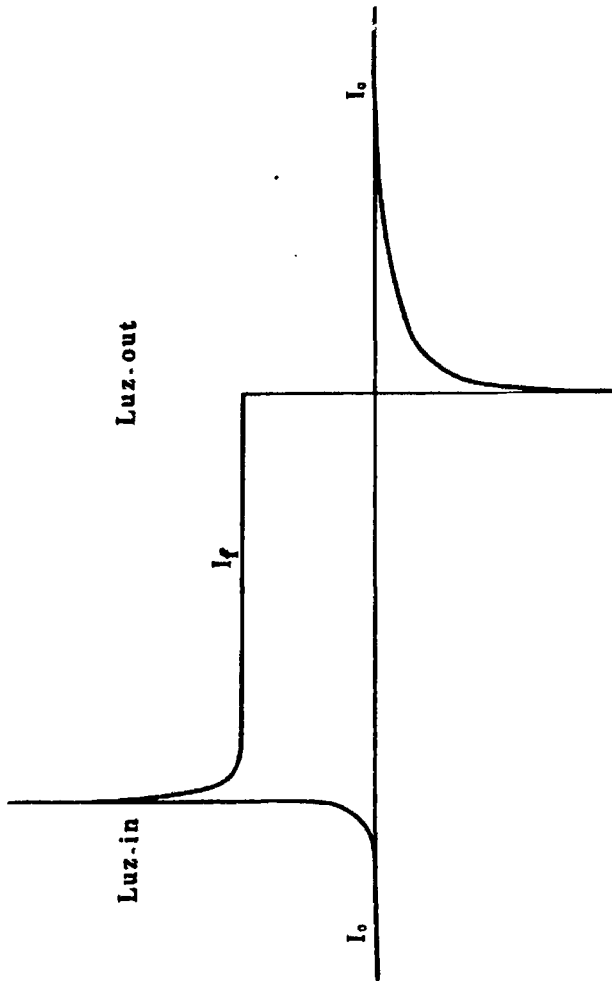


FIG. 72

9057

En ambos casos se obtiene un máximo alrededor de los 400 nm.

En la Tabla 34 se da la variación de la fotocorriente en función de λ para la muestra A y para una prensada en caliente. Para esta última se da también la variación del fotovoltaje en función de λ , Figs. (73) y (74).

TABLA 34

Muestra	λ (nm)	I_F (A.10 ⁻¹² /cm ²)
A	330	2,0
	340	4,8
	350	8,5
	360	17,0
	370	22,5
	<u>380</u>	<u>23,5</u>
	390	18,0
	400	16,5
	410	18,0
	420	16,5
	410	18,0
	420	20,0
	<u>430</u>	<u>20,5</u>
	440	20,0
	450	17,5
	480	12,0
	540	3,0

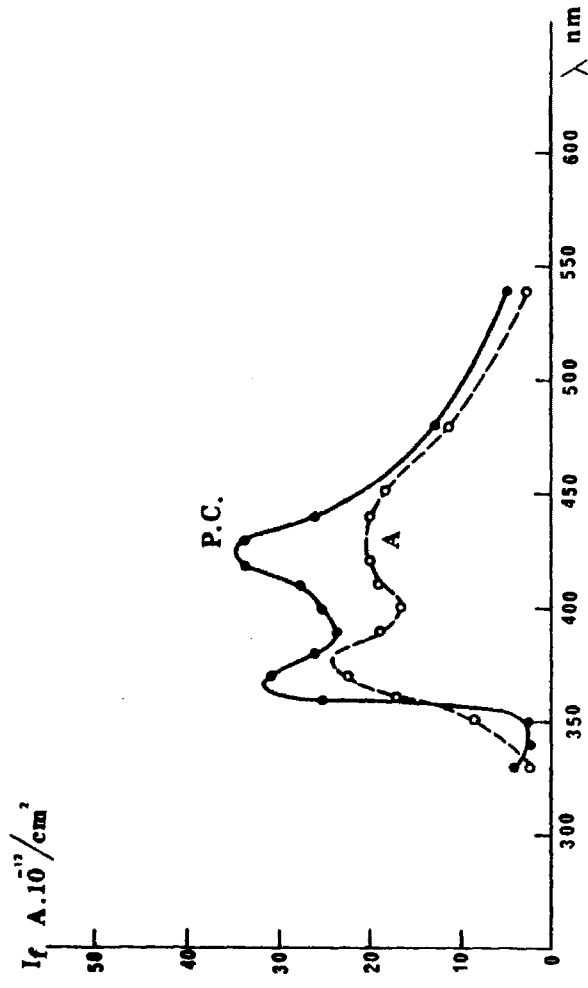


FIG.73

Muestra	λ (nm)	I_F ($A \cdot 10^{-12}/cm^2$)
P.C.	330	4,0
	340	2,5
	350	2,5
	360	25,0
	<u>370</u>	30,5
	380	26,0
	390	23,5
	400	25,0
	410	27,5
	<u>420</u>	<u>34,0</u>
	430	34,0
	440	26,0
	450	21,0
	480	12,5
	540	5,0

Muestra	λ (nm)	V_F (V/cm)
P.C.	300	43
	370	46
	400	60
	410	70
	<u>420</u>	<u>87</u>
	430	85
	450	54
	500	39
	600	28

100

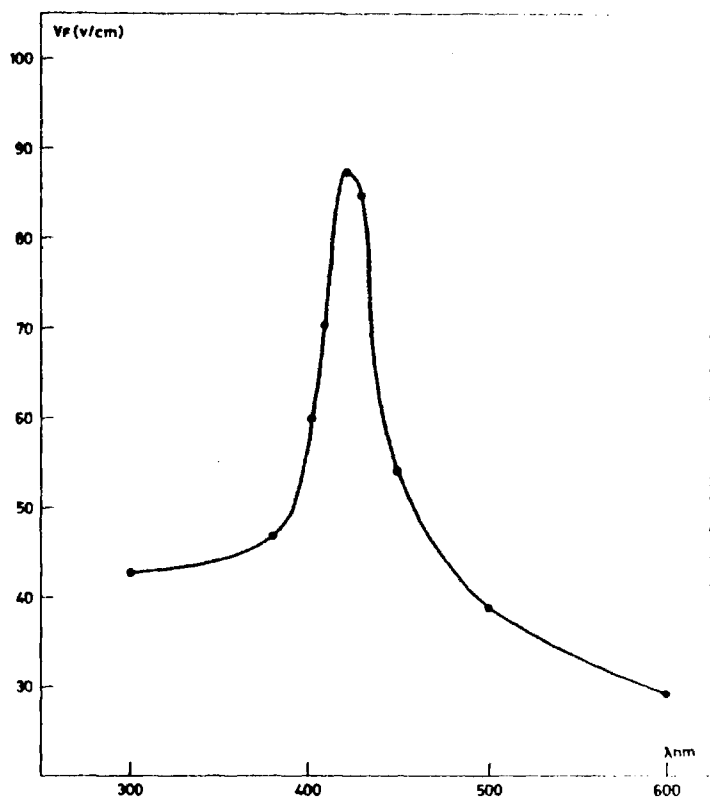


FIG. 74

Medida de fotovoltajes

Las medidas de fotovoltajes se han realizado por el método de integración de carga.

Todas las muestras han sido polarizadas con un campo aplicado de 20 KV/cm y en todas se ha medido el fotovoltaje de saturación por el método de integración de carga, una vez estabilizado su estado de polarización. Los resultados, para tiempos de 3, 10, 20 y 30 minutos, vienen expresados en la Tabla 35 y representados en las Figs. (75) y (76) para las muestras A,B,C,D,E y 1,2,3,4,5, respectivamente.

TABLA 35

Muestra	V_F (V/cm)			
	3'	10'	20'	30'
A	360	465	465	465
B	330	400	400	400
C	280	315	315	315
D	210	275	275	275
E	75	100	100	100
1	980	1350	1500	1500
2	1000	1550	1800	1800
3	1400	2250	2500	2500
4	2000	3350	3550	3550
5	3150	4500	4750	4750

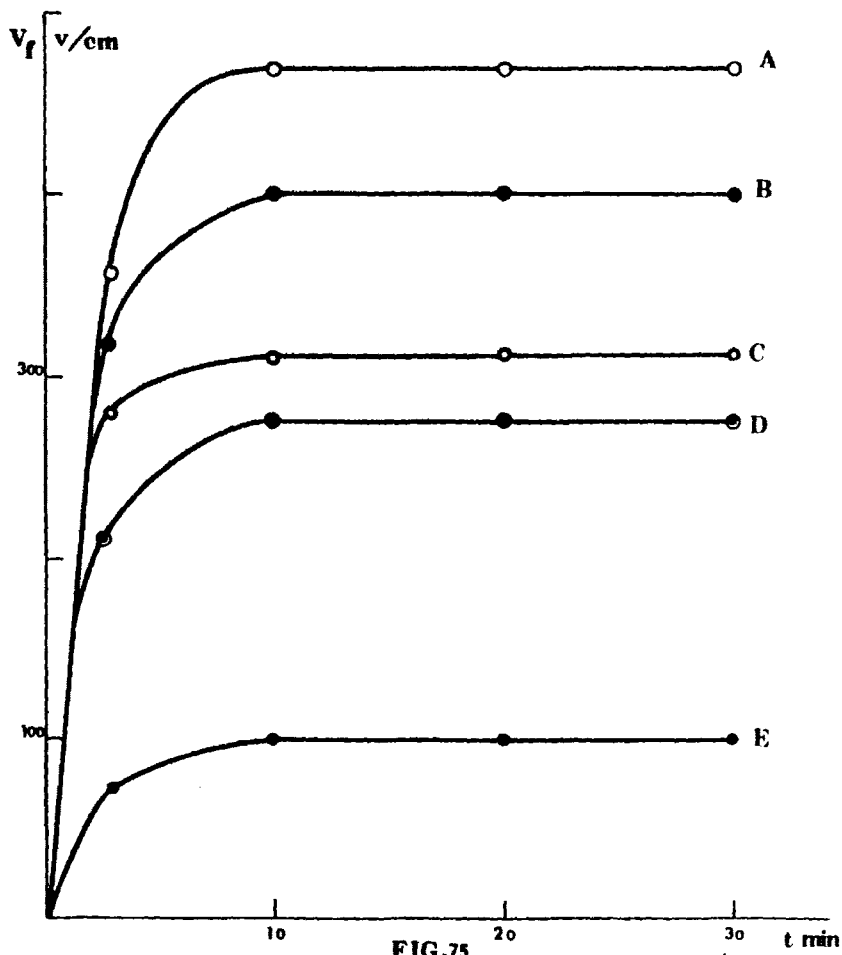


FIG.75

986ii

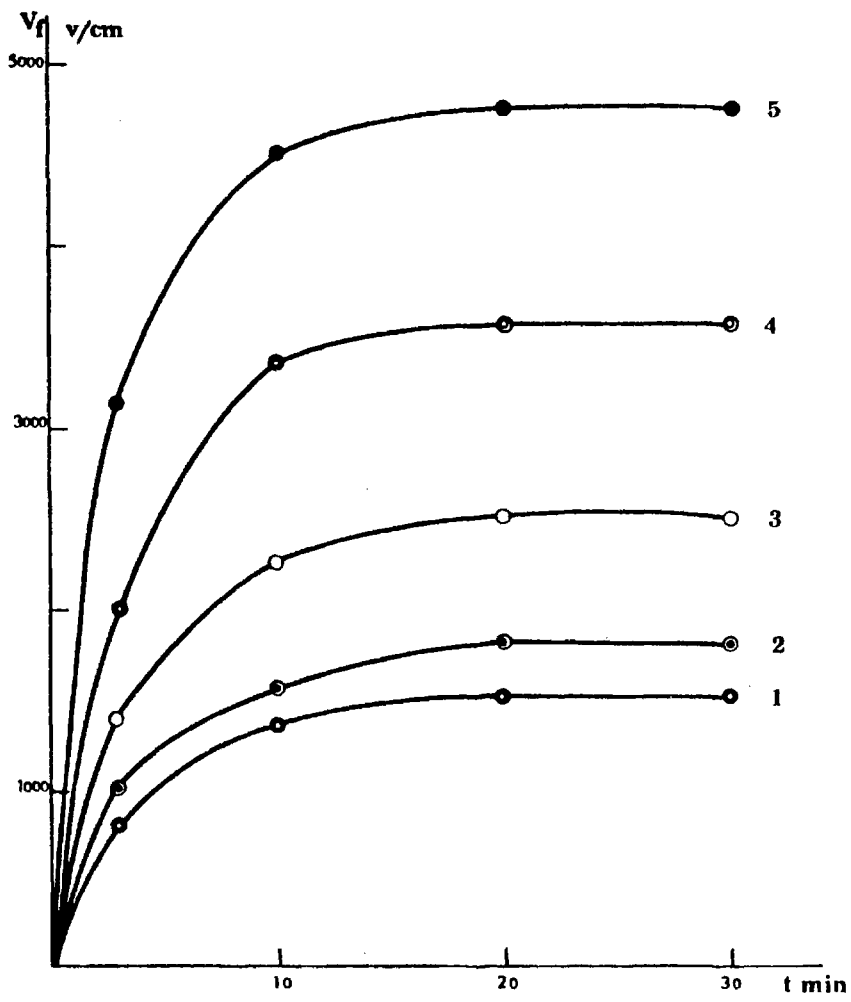


FIG. 76

Tamaño de grano

A medida que aumenta el tamaño de grano el rendimiento fotovoltaico es menor, como debe corresponder, teniendo en cuenta que la textura de las muestras, relación de tamaño de grano - tamaño de borde de grano, es análoga en todas ellas. En la Tabla 36 se da la relación de tamaños de grano y fotovoltaje de saturación para las muestras A,B, C,D y E, Fig. (77).

TABLA 36

Muestra	V _F (V/cm)	T _g (μ)
A	465	4 - 5
B	400	5 - 6
C	315	7 - 8
D	275	8 - 9
E	100	12 -13

Estado de oxidación-reducción

Las muestras 1,2,3,4,5, sometidas a distintos tiempos de recocido a 1100°C, presentan diferentes estados de oxidación-reducción, dados en función de su resistividad. A mayor resistividad, o sea, a mayor grado de oxidación, el rendimiento fotovoltaico es mayor. La Fig. (78) representa en escala semilogarítmica la relación estado de oxidación-fotovoltaje, observándose un comportamiento exponencial.

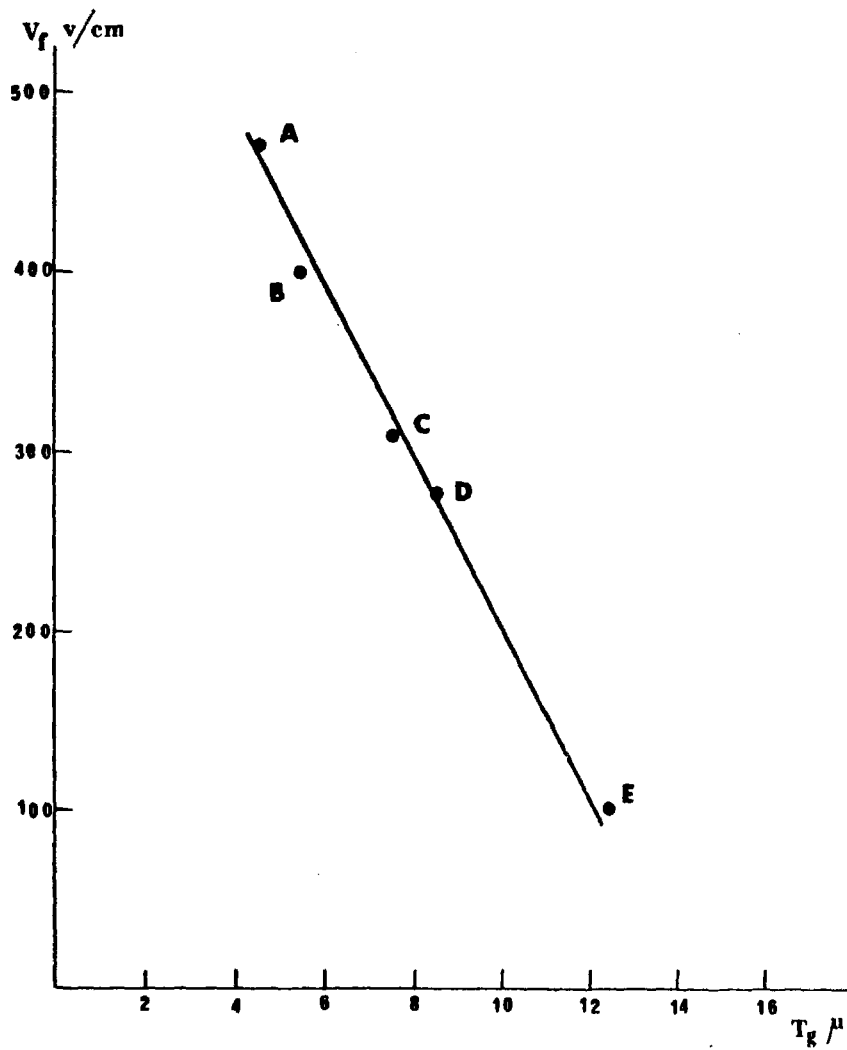


FIG.77

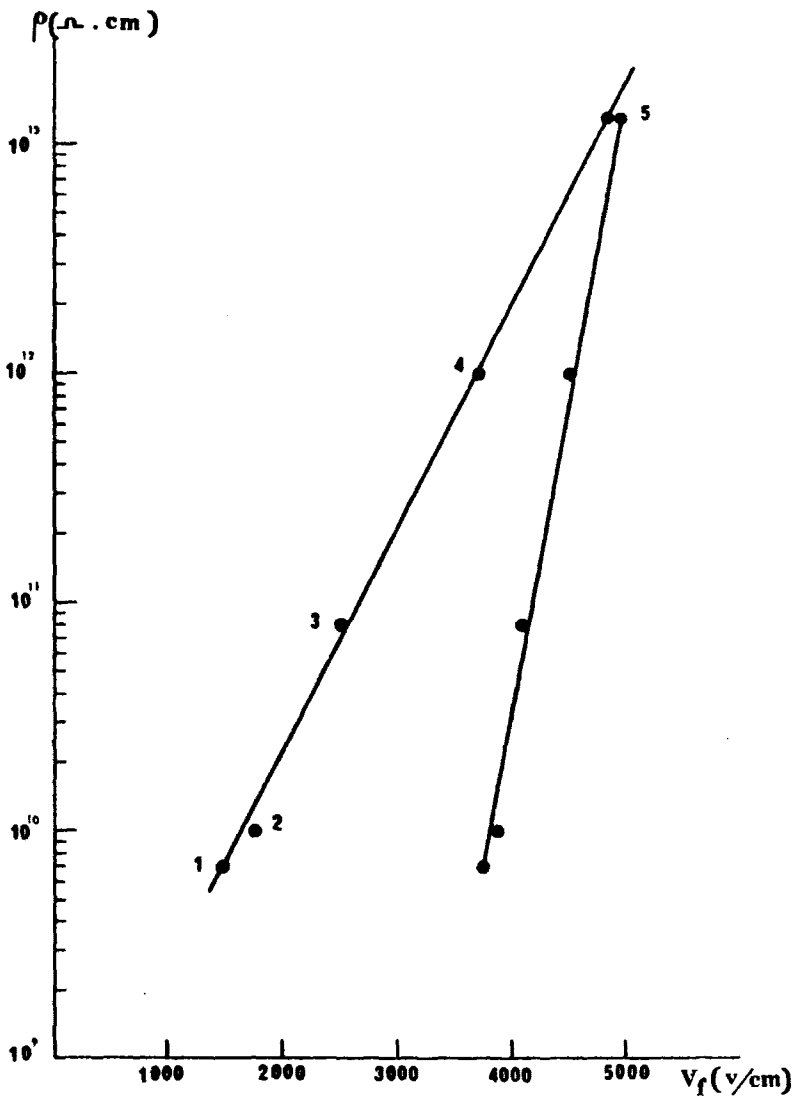


FIG. 78

TABLA 37

Muestra	t _{ox} 1100°C (h)	ρ (Ω.cm)	V _F (V/cm)
1	--	7,0.10 ⁻⁹	1500
2	20	1,0.10 ⁻¹⁰	1800
3	30	8,0.10 ⁻¹⁰	2500
4	40	1,0.10 ⁻¹²	3550
5	100	1,3.10 ⁻¹³	4750

Estado de polarización

Muestras iguales, prensadas en caliente, fueron polarizadas por aplicación de un campo eléctrico, desde 150°C hasta ambiente, de 10, 15, 20, 25, 30 y 35 KV/cm, respectivamente.

A mayor campo polarizado aplicado, corresponde una mayor respuesta fotovoltaica hasta que a partir de los 30 KV/cm dicha respuesta permanece constante, Fig. (79).

La Tabla 38 muestra la relación campo polarizador aplicado - fotovoltaaje.

El proceso de envejecimiento del estado de polarización es distinto en cada muestra dependiendo de su tamaño de grano y de su estado de oxidación-reducción.

Se ha podido comprobar que a menor tamaño de grano y a mayor estado de oxidación corresponde un proceso de envejecimiento menor y más rápido.

1000

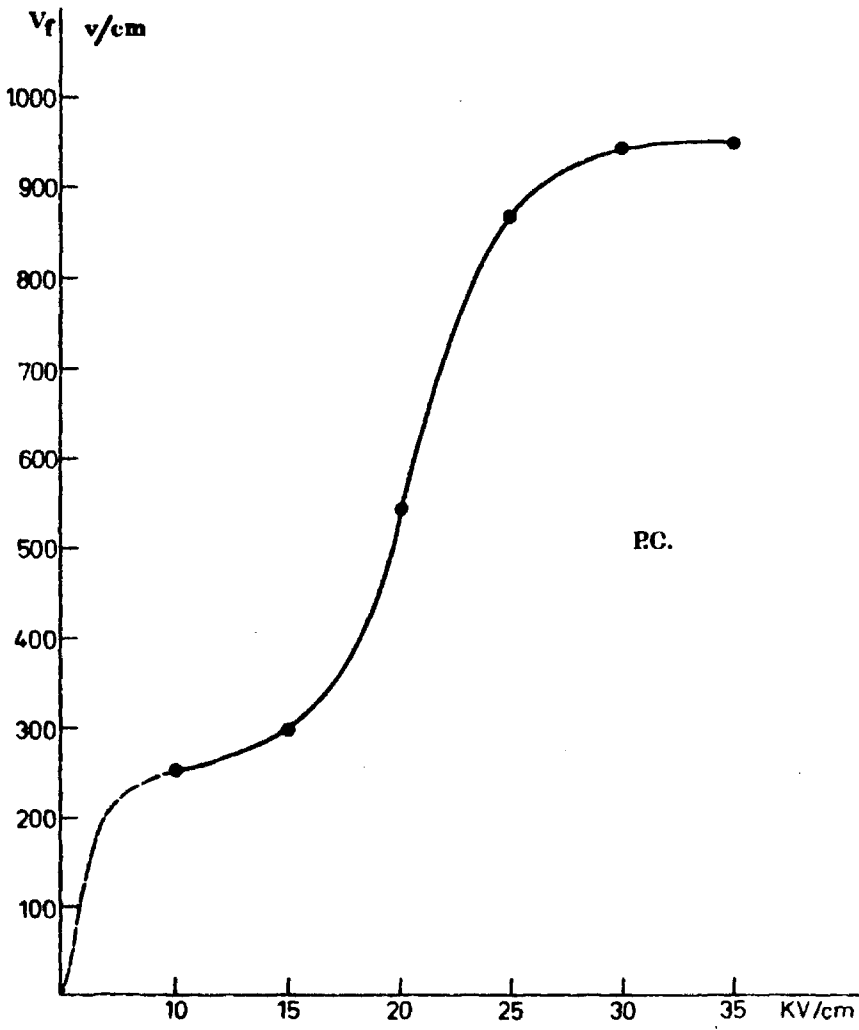


FIG. 70

TABLA 38

Muestra	Campo polarizador (KV/cm)	V _F (V/cm)
P.C.	0	0
	10	250
	15	300
	20	540
	25	865
	30	945
	35	950

Al decir un proceso de envejecimiento menor, queremos indicar que la diferencia entre el fotovoltaje de la muestra recién polarizada y de la muestra treinta horas después, es más pequeña. Al decir un proceso de envejecimiento más rápido, queremos indicar que el tiempo transcurrido desde la aplicación del campo polarizador hasta la estabilización del estado de polarización de la muestra es menor.

En la Tabla 39 se da la relación entre tamaño de grano y el fotovoltaje de saturación tomado a los 30', para tiempos transcurridos entre la aplicación del campo polarizador y la medida desde 0,5 h hasta 30 horas, para las muestras A,B,C,D y E, Fig. (80).

En la Tabla 40 se da esta misma relación referida al estado de oxidación para las muestras 1,2,3,4 y 5, Fig. (81).

(2) \bar{t}

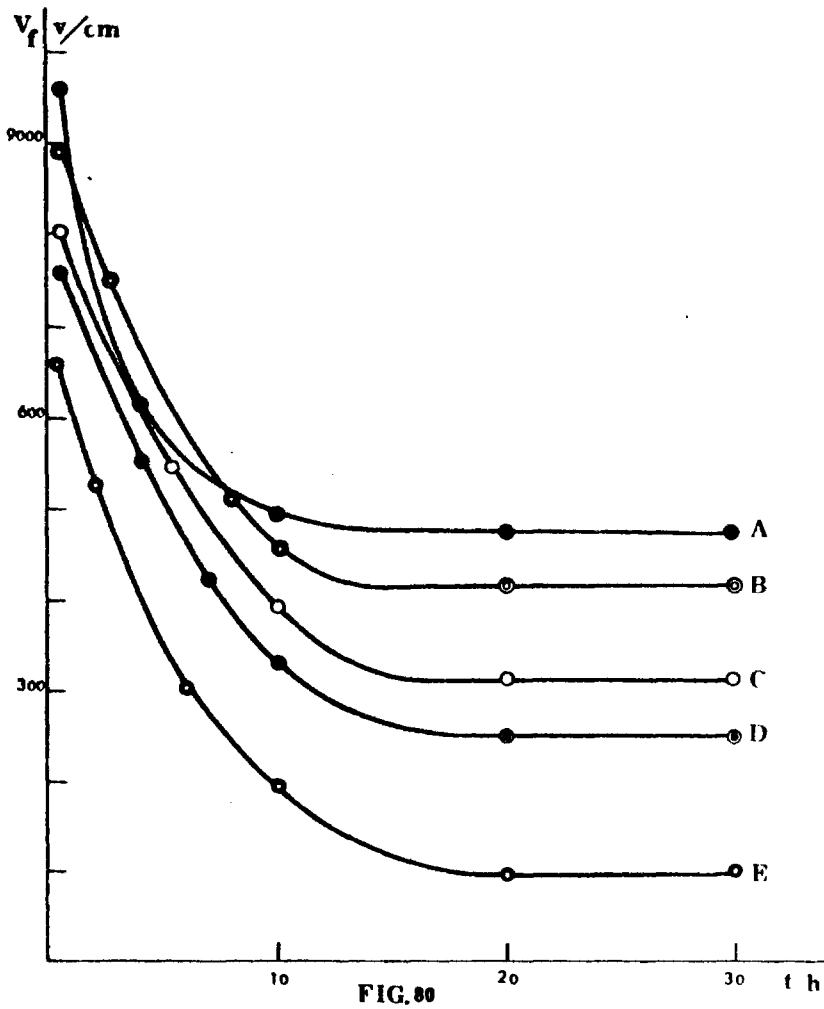


FIG. 80

1011a

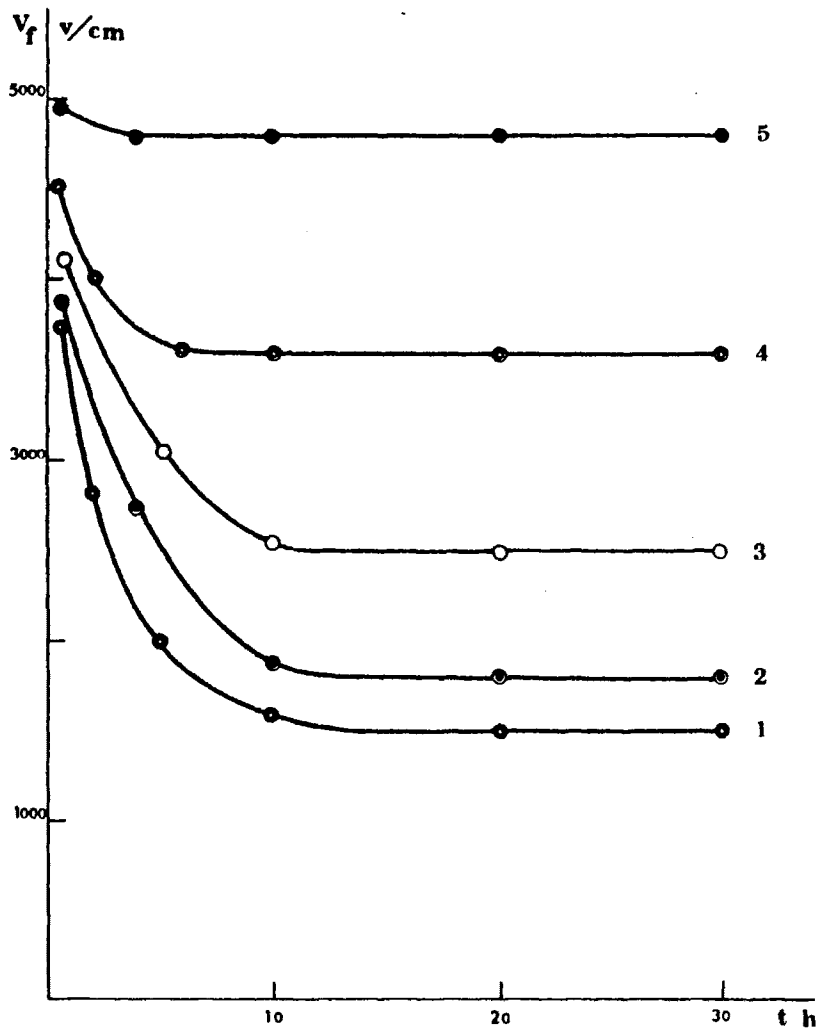


FIG. 81

TABLA 39

Muestra	V_F (V/cm)			
	0,5 h	10 h	20 h	30 h
A	960	490	465	465
B	890	460	400	400
C	805	380	315	315
D	755	325	275	275
E	660	195	100	100

TABLA 40

Muestra	V_F (V/cm)			
	0,5 h	10 h	20 h	30
1	3745	1600	1500	1500
2	3900	1900	1800	1800
3	4100	2550	2500	2800
4	4500	3575	3550	3550
5	4950	4775	4775	4775

La forma de alcanzar el fotovoltaje de saturación es diferente para cada tiempo transcurrido entre la aplicación del campo polarizador y la iluminación. Se han hecho medidas de fotovoltaje a los 3',

10', 20' y 30'. Las tablas 41-50 reflejan los resultados obtenidos.

TABLA 41

Muestra	V_F (V/cm)			
	3'	10'	20'	30'
A				
0,5 h	225	580	875	970
4 h	300	510	600	600
30 h	360	465	465	465

TABLA 42

Muestra	V_F (V/cm)			
	3'	10'	20'	30'
B				
0,5 h	200	500	750	890
3 h	280	590	725	750
30 h	330	400	400	400

TABLA 43

Muestra	V_F (V/cm)			
	3'	10'	20'	30'
C				
0,5 h	160	440	620	800
5 h	230	450	525	550
30 h	280	315	315	315

TABLA 44

Muestra	V_F (V/cm)			
	3'	10'	20'	30'
D				
0,5 h	130	400	625	750
4 h	175	425	540	550
30 h	210	275	275	275

TABLA 45

Muestra	V_F (V/cm)			
	3'	10'	20'	30'
E				
0,5 h	80	290	515	650
2 h	110	325	490	525
30 h	75	100	100	100

TABLA 46

Muestra	V_F (V/cm)			
	3'	10'	20'	30'
1				
0,5 h	500	1750	3100	3750
2 h	600	1760	2650	2800
30 h	980	1350	1500	1500

TABLA 47

Muestra	V_F (V/cm)			
	3'	10'	20'	30'
2				
0,5 h	550	1750	3150	3900
4 h	850	2100	2750	2750
30 h	1000	1550	1800	1800

TABLA 48

Muestra	V_F (V/cm)			
	3'	10'	20'	30'
3				
0,5 h	750	2150	3350	4100
5 h	1100	2550	3050	3050
30 h	1400	2250	2500	2500

TABLA 49

Muestra	V_F (V/cm)			
	3'	10'	20'	30'
4				
0,5 h	900	2600	4000	4500
2 h	1250	3100	3850	4000
30 h	2000	3350	3550	3550

TABLA 50

Muestra	V_F (V/cm)			
	3'	10'	20'	30'
5				
0,5 h	750	2525	4050	4850
4 h	1000	2900	4400	4750
30 h	3150	4500	4750	4750

Las Figs. (82), (83), (84), (85) y (86) para las muestras A, B, C, D y E y las Figs. (87), (88), (89), (90) y (91) para las muestras 1, 2, 3, 4 y 5, ponen de manifiesto que el fotovoltaje medido a las 0,5 horas transcurridas desde la polarización no llega a saturación a los 30' de integración de carga en ninguna de las muestras, mientras que el fotovoltaje medido a las 30 horas alcanza la saturación a partir de los 10' de carga en las muestras A, B, C, D y E y a partir de los 20' en las 1, 2, 3, 4 y 5, siendo este fotovoltaje muy inferior al anterior a

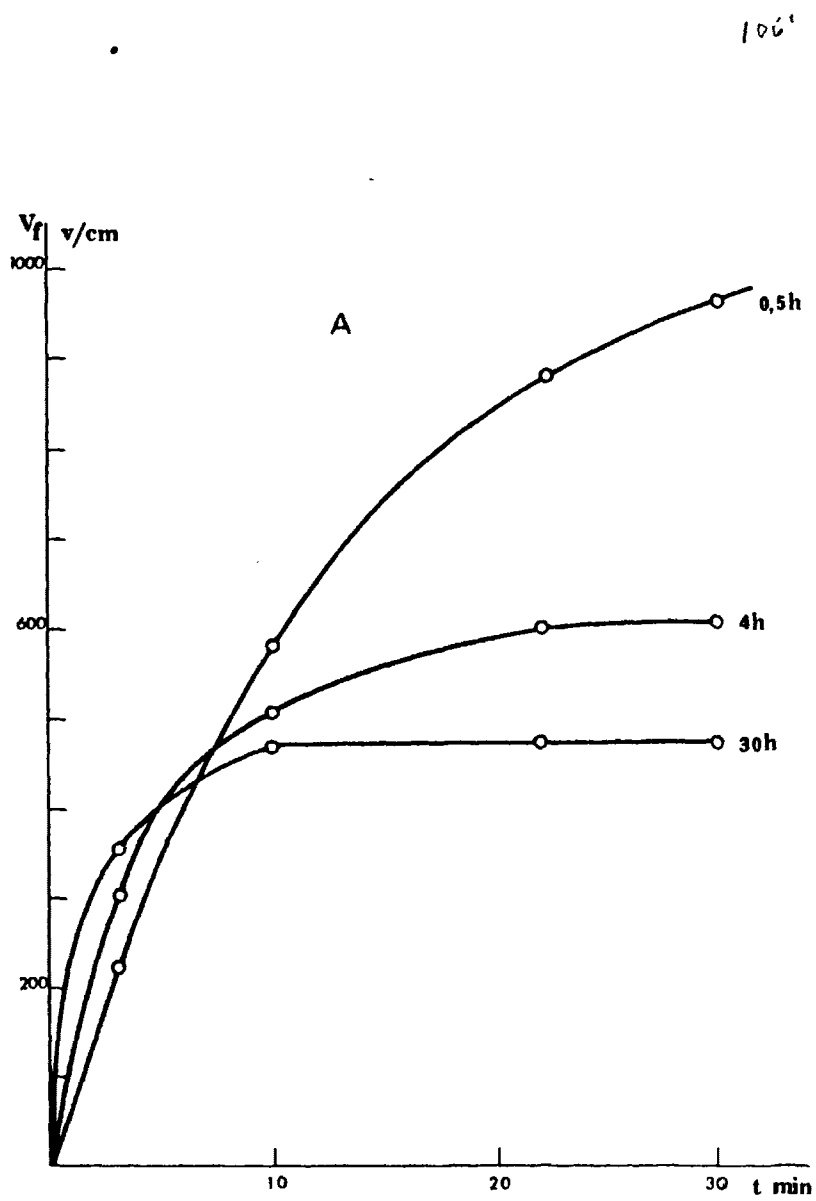


FIG.02

10^2

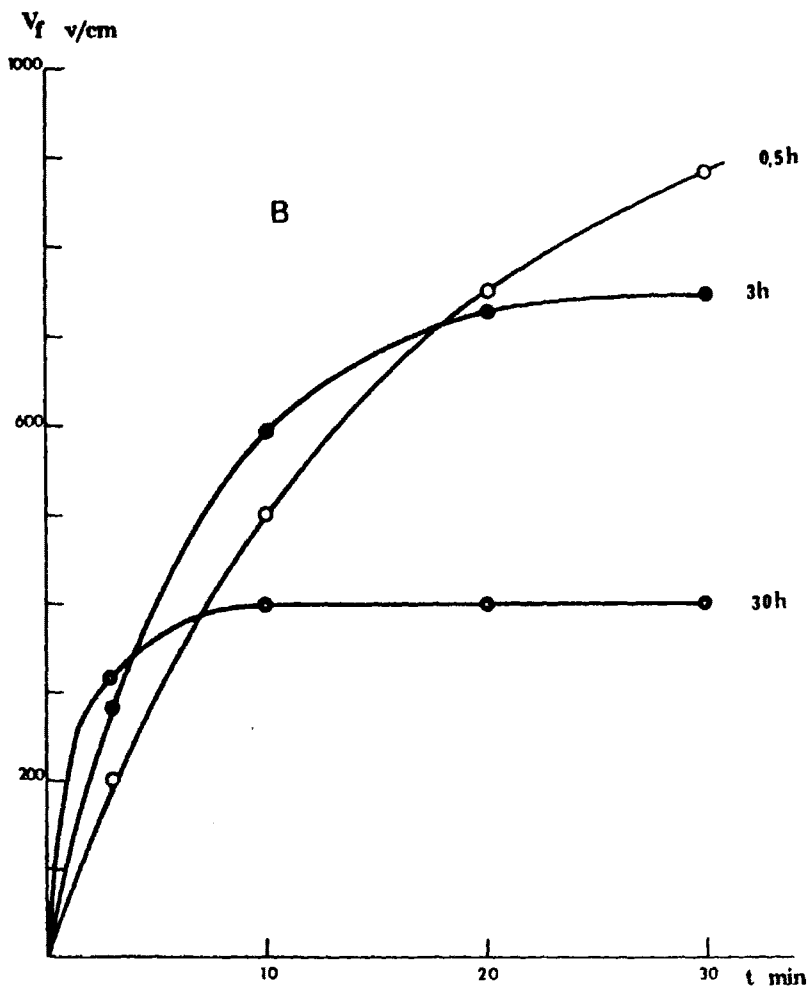


FIG-83

10⁶?

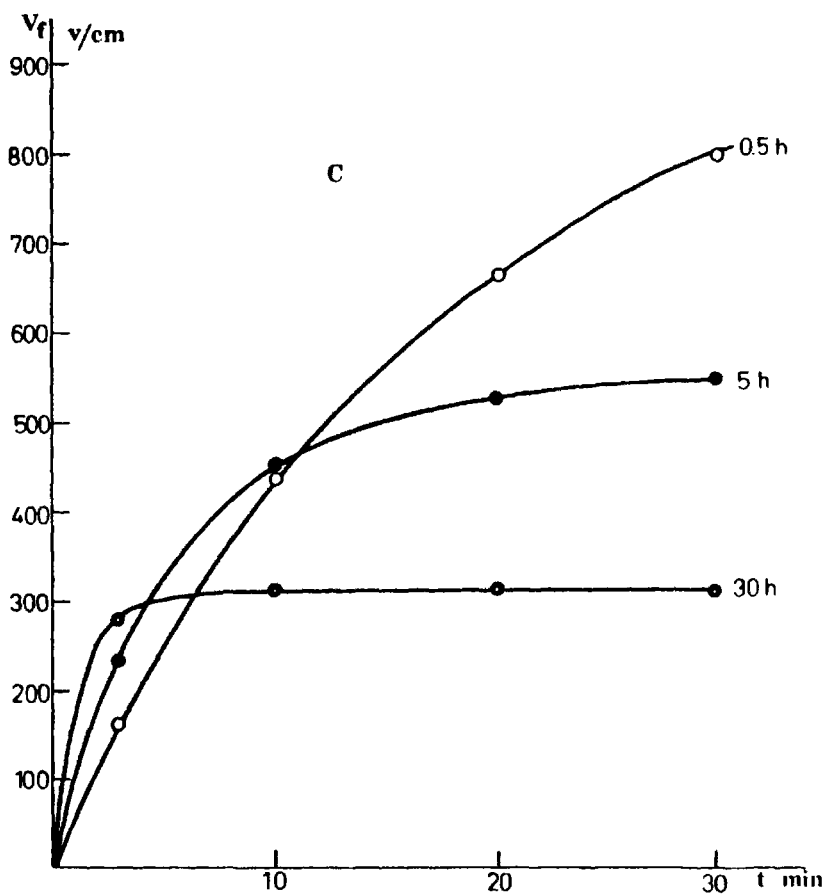


FIG. 84

100%

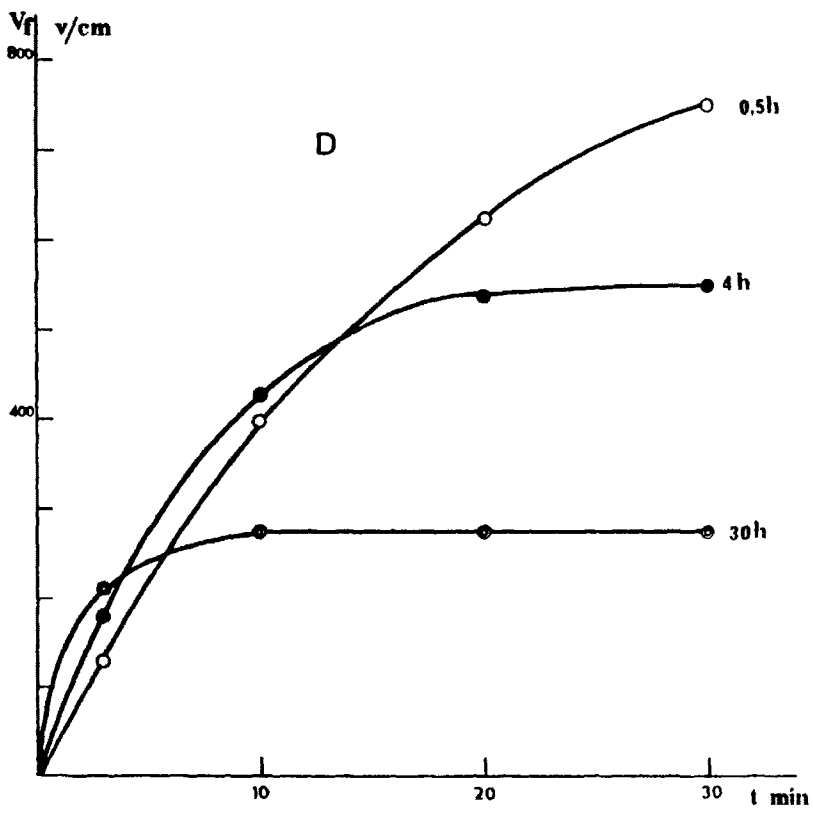


FIG. 85

1065

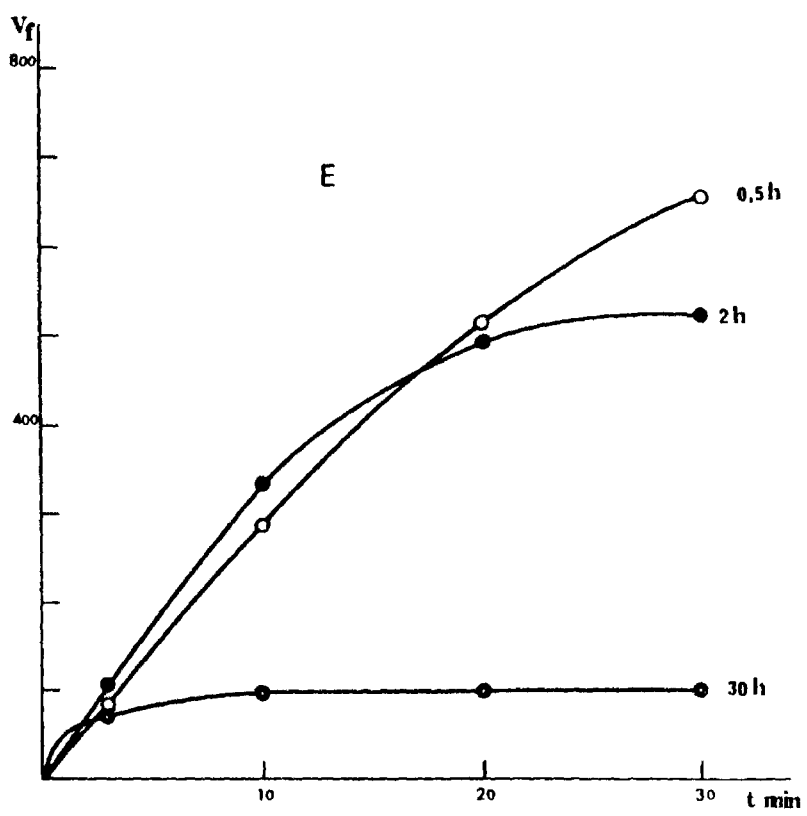


FIG. 86

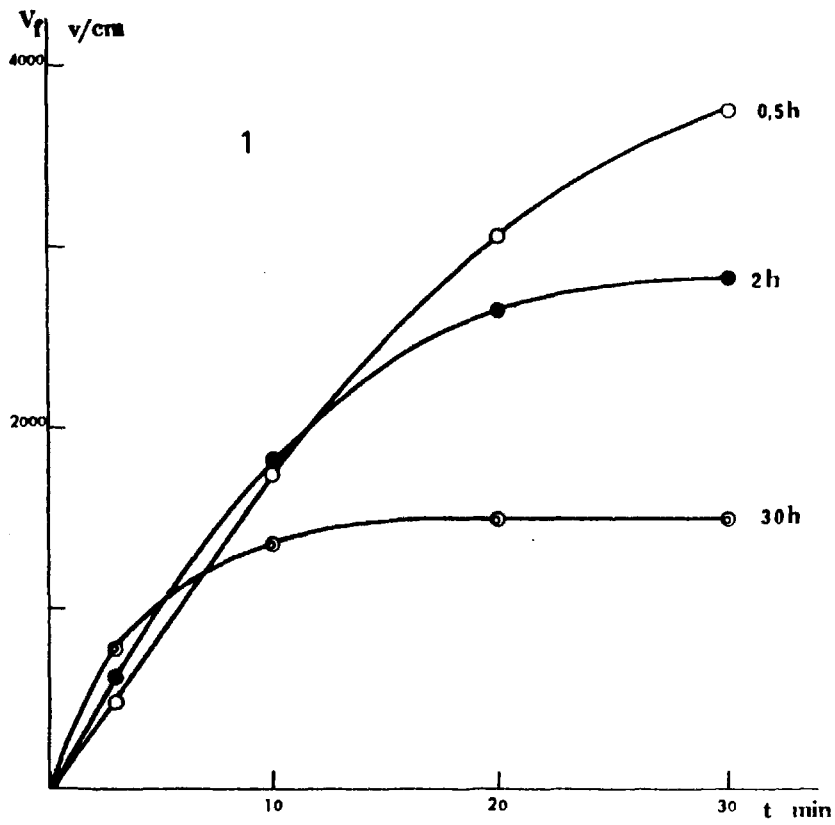


FIG. 67

$t_0 = t$

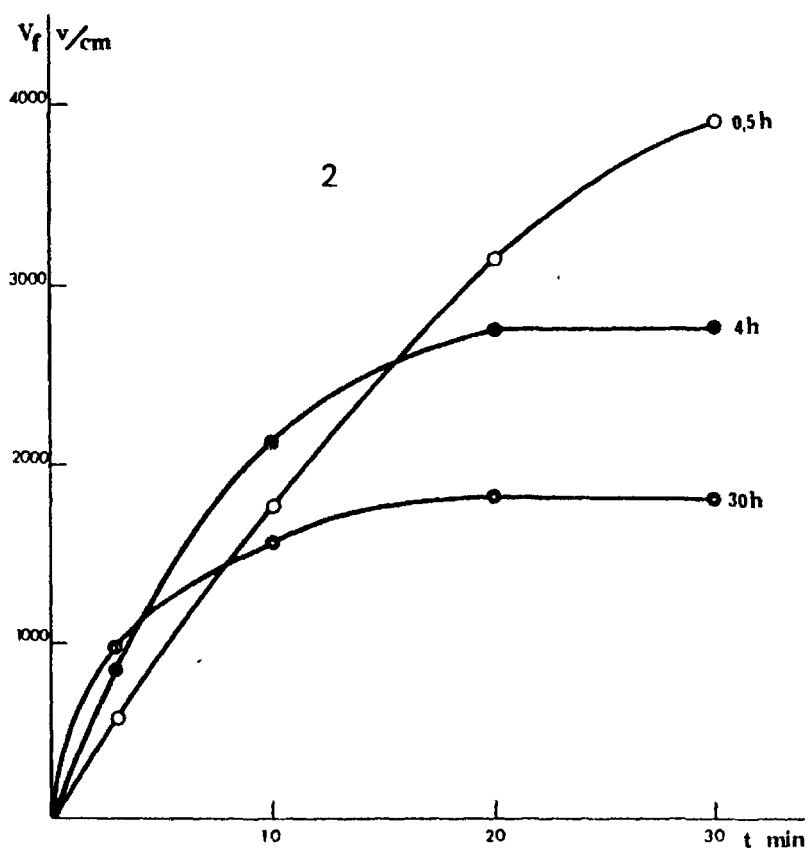


FIG. 88

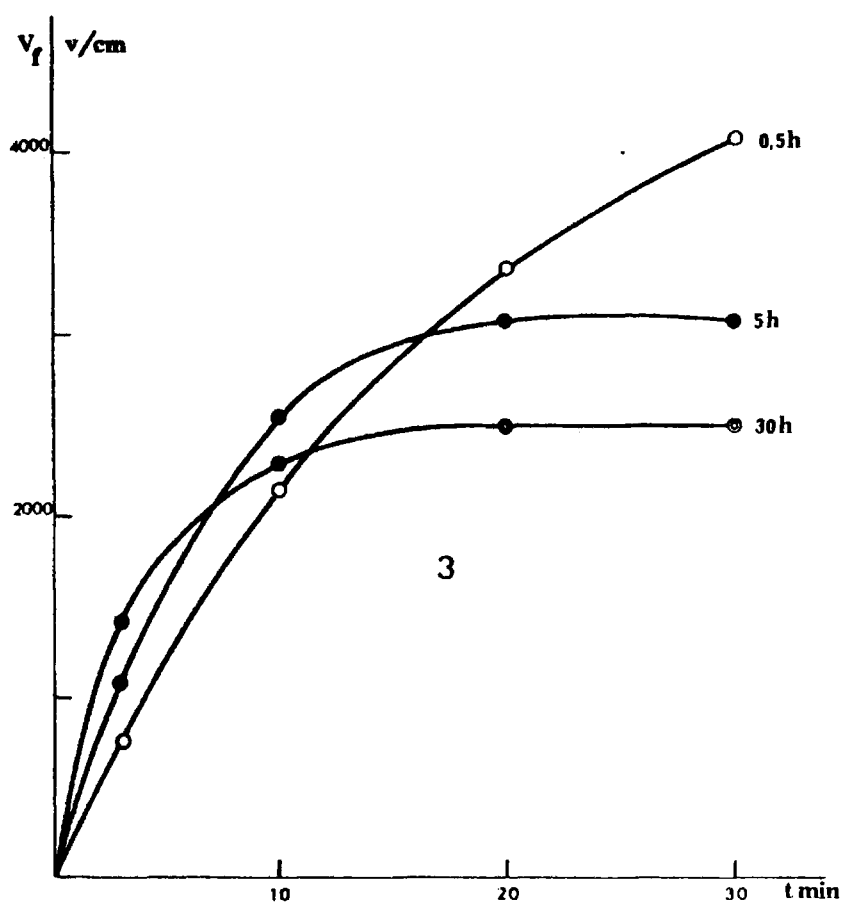


FIG. 89

106^a

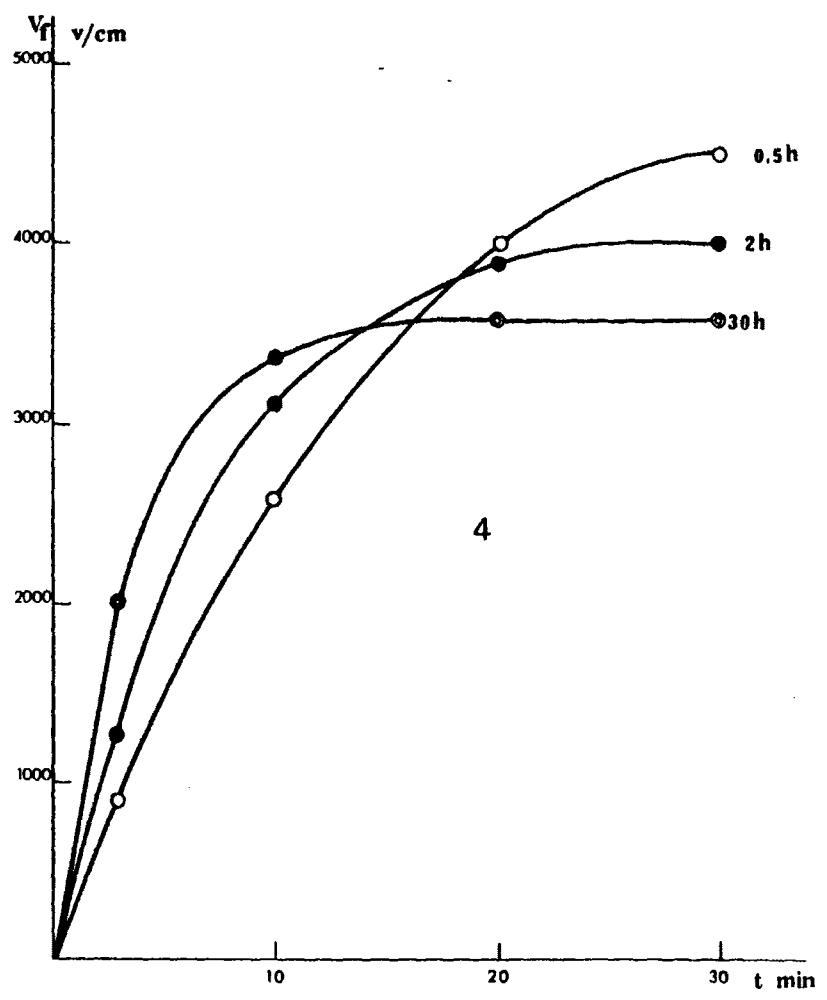


FIG. 90

1067

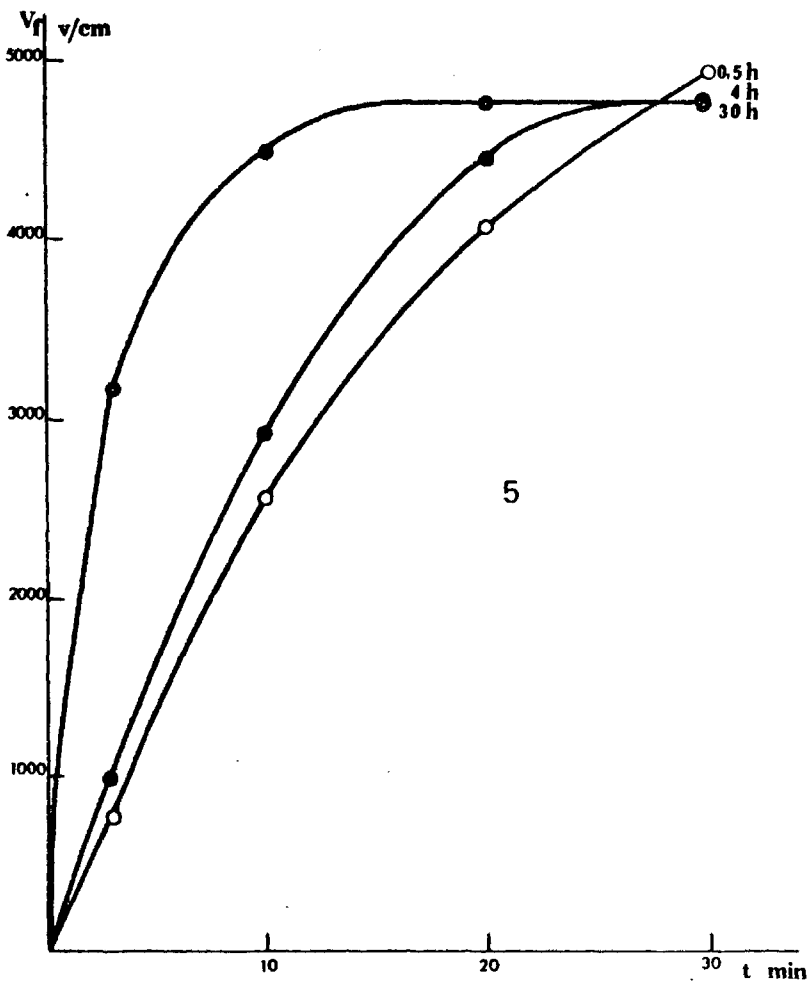


FIG. 91

los 30' y superior a los 3' de integración. Es decir que, a medida que transcurre el tiempo desde la aplicación del campo polarizador hasta la medida, el fotovoltaje es menor y alcanza antes la saturación.

Esto se pone, especialmente, de manifiesto en la Fig. (91), correspondiente a la muestra 5, en que el fotovoltaje medido a los 30' de integración de carga es prácticamente el mismo a las 0,5 h, 4 h y 30 h. transcurridas desde la polarización, mientras que el fotovoltaje medido a los 3' presente, a favor de la medida realizada a los 30', 2400 V/cm de diferencia. Además, el fotovoltaje medido a las 0,5 h no alcanza la saturación a los 30' de carga, mientras que el medido a las 4 horas la alcanza a las 22 h y el medido a las 30 horas se satura a las 14 horas.

Resumiendo, entonces, el proceso de envejecimiento de las muestras A,B,C,D,E y 1,2,3,4,5, tenemos que:

1.- A menor tamaño de grano:

- el proceso de envejecimiento es menor
- la estabilización del estado de polarización es más rápida.

2.- A mayor estado de oxidación:

- el proceso de envejecimiento es menor
- la estabilización del estado de polarización es más rápida.

3.- A mayor tiempo transcurrido entre la polarización y la medida:

- el fotovoltaje de saturación a los 30' de integración de carga es menor
- el fotovoltaje a los 3' de integración de carga es mayor
- el fotovoltaje llega antes a saturación.

Fotorresistividades

Se hicieron medidas de fotocorrientes en función de pequeños campos aplicados y, por el método de extrapolación, del que ya hemos hablado anteriormente, se comprobó la repetitividad de los resultados de fotovoltajes para las distintas muestras, al tiempo que se obtenían los valores de las fotorresistividades.

En las Figs. (92) y (93) se ha hecho esta extrapolación para las muestras A,E y 1,5, respectivamente, representativas del total por ser las extremas en cada caso.

TABLA 51

Muestra	V (V/cm)	I_{V_F} (A.10 ⁻⁹ /cm ²)
A	+ 50	64,0
	+ 25	62,5
	0	59,5
	- 25	56,0
	- 50	54,5

TABLA 52

Muestra	V (V/cm)	I_{V_F} (A.10 ⁻⁹ /cm ²)
E	+ 50	41,5
	+ 25	35,5
	0	29,0
	- 25	22,0
	- 50	17,5

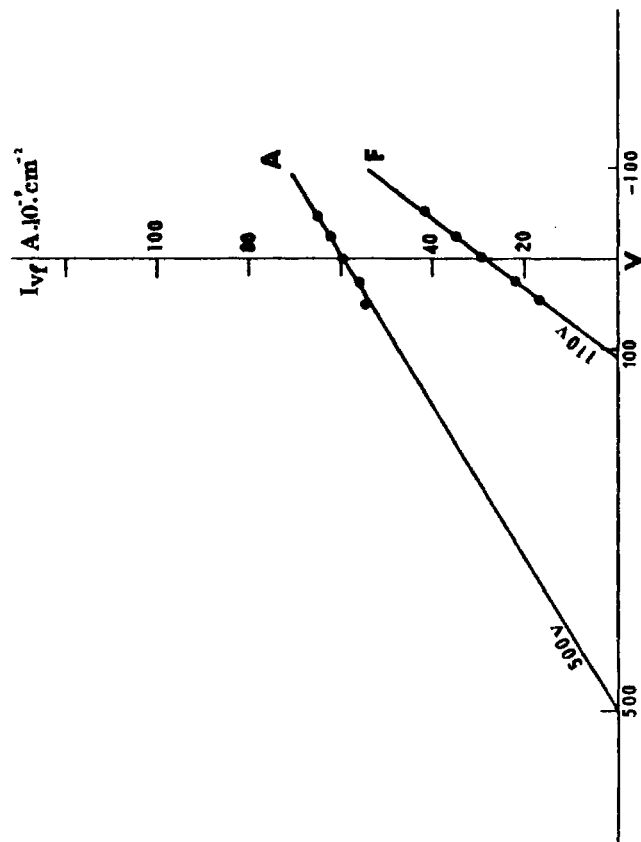


FIG. 92

Irish

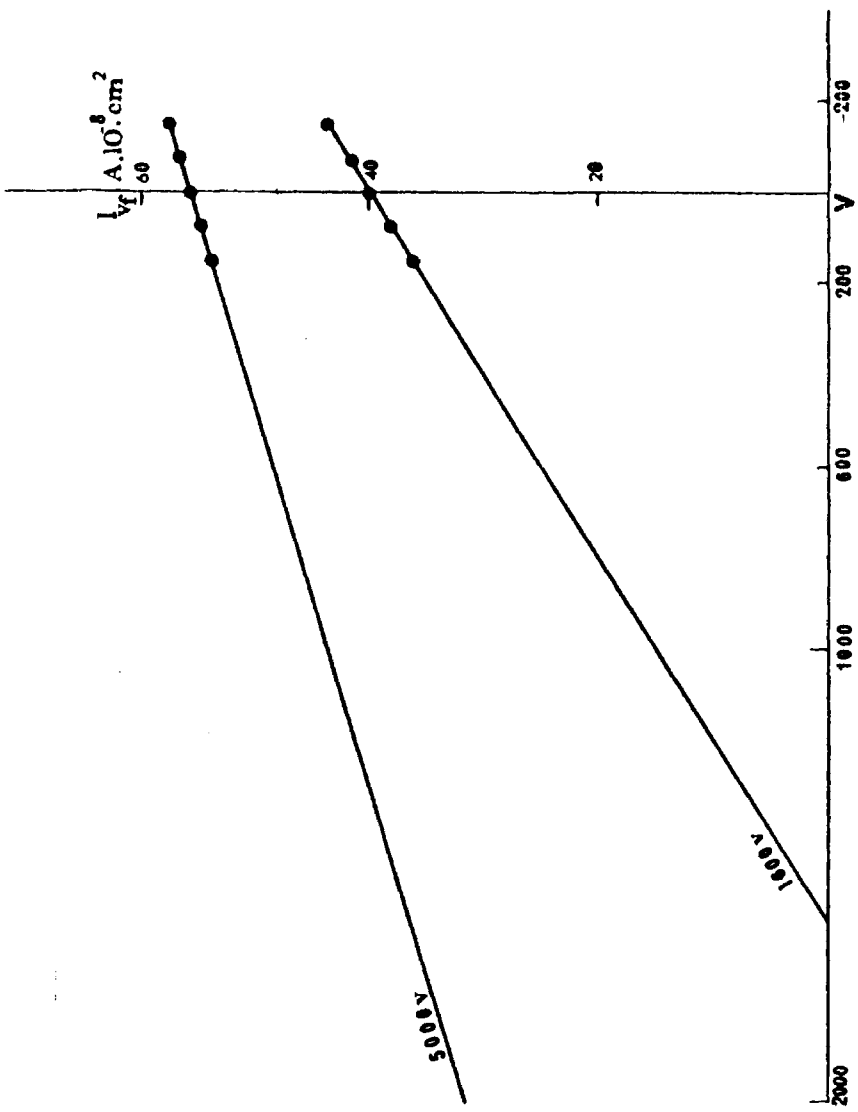


FIG. 93

TABLA 53

Muestra	V (V/cm)	I_{V_F} (A.10 ⁻⁸ /cm ²)
1	+ 150	43,8
	+ 70	41,3
	0	40,0
	- 70	37,0
	- 150	36,2

TABLA 54

Muestra	V (V/cm)	I_{V_F} (A.10 ⁻⁸ /cm ²)
5	+ 150	57,6
	+ 70	56,8
	0	55,4
	- 70	53,6
	- 150	53,0

La Tabla 55 compara los fotovoltajes, obtenidos por extrapolación, con los obtenidos por integración de carga, quedando patente la repetitividad de los resultados y la validez de ambos métodos.

Las fotorresistividades obtenidas vienen expresadas en la Tabla 56.

Como se ve la fotorresistividad es siempre inferior a la resistividad de la muestra en oscuridad, salvo para la muestra 1, en la que hay que hacer la salvedad de que, en muestras muy reducidas la po-

larización aumenta su resistividad que difiere entonces de la de la muestra sin polarizar.

TABLA 55

Muestra	V_F extr. (V/cm)	V_F sat. (V/cm)
A	500	465
E	110	100
1	1600	1500
5	5000	4750

TABLA 56

Muestra	ρ_F (Ω .cm)	ρ (Ω .cm)
A	$8,0 \cdot 10^9$	$3,5 \cdot 10^{11}$
E	$3,0 \cdot 10^9$	$5,0 \cdot 10^{11}$
1	$7,5 \cdot 10^9$	$7,0 \cdot 10^9$
5	$3,7 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^{13}$

CAPITULO III

INTERPRETACION DE RESULTADOS

3.1 - INTRODUCCION

Un material cerámico al estar constituido por un conjunto de granos cristalinos unidos entre sí a través de una zona de material de menor ordenación e incluso amorfo que incluye las fronteras de los granos adyacentes, no puede considerarse como un material homogéneo en su comportamiento ante la radiación luminosa ni ante los efectos producidos por temperatura y campos eléctricos externos. Por ello no es posible aplicar de una forma directa las teorías existentes para monocristales.

En este mismo sentido, puede también considerarse el monocristal de SBN al tratarse de un material que presenta grandes dificultades en su crecimiento, siendo normal que aparezcan imperfecciones cristalinas o defectos estequiométricos. Pruebas evidentes de la falta de homogeneidad se encuentran en los estudios de sus propiedades ferroeléctricas (72) donde se puede comprobar que los picos de la constante dieléctrica en las proximidades de la transición de fase son muy anchos y que la temperatura correspondiente al máximo de la constante dieléctrica no coincide con la correspondiente a la anulación de la polarización espontánea o desaparición de los ciclos de histéresis. También en las cerámicas se comprueba una diferencia en temperaturas según se tome uno u otro parámetro para determinar la transición de fase. Esto se



refleja en que el efecto fotovoltaico siga produciéndose aún en temperaturas mucho mayores que la relativa al máximo de la constante dieléctrica, lo que es debido a la existencia de campos eléctricos internos.

En un ferroeléctrico homogéneo, podemos decir que ambas temperaturas coinciden casi exactamente. Cuando no se produce la coincidencia hay que buscar las causas en la existencia de campos internos que inducen asimetrías en el ciclo de histéresis y un achatamiento en el pico de la constante dieléctrica. El mismo efecto se consigue aplicando un campo eléctrico externo a la muestra mientras se realizan las medidas de capacidad en función de temperatura o se describe el ciclo de histéresis.

Así pues, al interpretar nuestros resultados experimentales hemos de tener presentes estas consideraciones, puesto que de esta forma podremos dar cuenta de algunos hechos experimentales que, en un principio, podrían parecer poco coherentes con las teorías existentes.

Para mayor claridad, dividiremos la discusión en los apartados siguientes:

3.2 - SBN y PLN PUROS

Los resultados experimentales muestran los siguientes hechos:

- La fotocorriente presenta un transitorio y una parte estacionaria que tiene igual o sentido contrario al transitorio dependiendo de la longitud de onda de la radiación. Es decir, se presenta una inversión en el signo de la fotocorriente estacionaria alrededor de los 400 nm, Figs. (29) y (30).

- Cuando se ilumina con luz policromática la parte estacionaria de la fotocorriente es de signo contrario a la del transitoria, Fig. (24).
- Las formas de la fotocorriente dependen del tratamiento de las muestras, Fig. (27).
- Los fotovoltajes medidos en circuito abierto son muy pequeños, tanto en el monocristal como en el cerámico, Tabla 10.

Se ha dicho en la primera parte de esta memoria - Capítulo I, Introducción -, que el efecto fotovoltaico es consecuencia de la existencia de la parte estacionaria de la fotocorriente, lo que ha llevado, en el caso de monocristales homogéneos, a proponer diversos modelos físicos para tratar de explicar la aparición y permanencia de la corriente con el tiempo. En el Capítulo I de la memoria se citan bibliográficamente algunos de estos modelos, en su mayor parte referidos al compuesto $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$. Cuando hay centros de impurezas, la fotocorriente estacionaria es esencialmente una corriente de impurezas pues se produce a causa de la asimetría del potencial del centro de impurezas o a su interacción con vibraciones ópticas transversales (relajación Frank-Condon). La corriente presenta un máximo en la longitud de onda correspondiente a la transición electrónica de los niveles de la impureza a la banda de conducción (modelo de Glass (8)).

El modelo de Glass para el LiNbO_3 lleva a una expresión de la fotocorriente de la forma

$$J = J_{pi} + K\alpha I \quad (D-1)$$

donde J_{pi} es la corriente piroeléctrica que da lugar a la parte transitoria. El término segundo corresponde a la parte estacionaria.

$$J_{es} = K\alpha I$$

El fotovoltaje debido a la parte estacionaria tiene la forma

$$E = \frac{K\alpha I}{\sigma_0 + \sigma_f} \quad (D-2)$$

con $\sigma_0 \ll \sigma_f$, conductividades en la oscuridad y con luz, respectivamente.

Por el modelo de Chanussot (14), también citado en el Capítulo I, el mecanismo de transición Frank-Condon se puede generalizar al caso de transiciones banda-banda, indicando que la corriente fotovoltaica puede tener una naturaleza intrínseca.

En estos modelos la parte transitoria de la fotocorriente tiene el mismo sentido que la estacionaria y no se da cuenta de la inversión de signo en función de la longitud de onda.

Examinados los modelos físicos existentes se comprueba que no son aplicables al caso de monocristales con inhomogeneidades, porque en éstos no es comparable el fotovoltaje con las medidas de birrefringencia.

En un material cerámico las inhomogeneidades corresponden fundamentalmente a las diferentes características físicas del grano y los bordes de grano. En un monocristal las inhomogeneidades son de otro ti-

po. En los procesos de crecimiento del SBN (72) se ha comprobado que cualquier fluctuación de temperatura en el crisol, en la fundición, o en el cristal, producen variaciones en la velocidad instantánea de crecimiento que dan lugar a cambios en la composición de los cristales. Esto se traduce en la formación de bandas con estequiometrías ligeramente diferentes, del orden de 0,01% a 0,07% moles.

Los cristales que hemos utilizado para realizar este trabajo han sido crecidos por métodos convencionales por lo que hay que contar con que contengan imperfecciones como las indicadas anteriormente. En estas imperfecciones se pueden crear campos eléctricos internos capaces de modificar el comportamiento del material.

Hemos de pensar, pues, en dar cuenta de los resultados experimentales mediante otros procedimientos distintos de los empleados para cristales homogéneos y que tengan en cuenta las distintas características de las diferentes caras del cristal.

Uno de los aspectos más importantes consiste en el fenómeno de apantallamiento de la polarización espontánea, seguido de los fenómenos de fotodominización y fotoconmutación.

Trataremos primeramente el fenómeno de apantallamiento.

Por consideraciones energéticas, la componente normal de la polarización espontánea debe ser cero en la superficie de un ferroeléctrico; es decir, debe estar apantallada. En un ferroeléctrico normal este apantallamiento se produce por cargas externas captadas en el ambiente; en un ferroeléctrico semiconductor el apantallamiento debe ser interno, efectuado por electrones y huecos. También los portadores no

equilibrados contribuyen al apantallamiento.

El apantallamiento determina la forma del doblamiento de las bandas de la polarización y el campo eléctrico interno. Estas funciones, a su vez, determinan, por un lado, las propiedades físicas del ferroeléctrico como semiconductor tipo n o p y otras propiedades típicas ferroeléctricas como el mecanismo de conmutación, el valor y la distribución del campo despolarizante y el tamaño crítico del cristal ferroeléctrico monodominio.

El apantallamiento producido por portadores intrínsecos se puede tratar de la forma siguiente.

La energía libre del ferroeléctrico en función del desplazamiento eléctrico D viene dada por

$$F(D) = \frac{\alpha}{2} D^2 + \frac{\beta}{4} D^4 + \frac{\chi}{6} D^6 \quad (D-3)$$

que con las ecuaciones

$$\frac{1}{4\pi} E = \frac{dF}{dD} = F'(D) ; \quad \frac{dD}{dz} = 4\pi\rho ; \quad \rho = -2qn_1 \sinh \frac{q\phi}{KT} ; \quad (D-4)$$

(En el Apéndice A se hace el cálculo de la densidad ρ)

y las condiciones en los límites

$$D_{z=\pm \frac{l}{2}} = 0 ; \quad D_{z=0} = D_0 ; \quad D_{z=d} = D_0 - 2\pi Q_f ; \quad (D-5)$$

se llega a una expresión para el campo eléctrico

$$E = - \frac{1}{4\pi \frac{d\rho}{d\phi}} \frac{d^2 D}{dz^2} \quad (D-6)$$

o

$$F'(D) = \frac{1}{(4\pi)^2 \frac{d\rho}{d\phi}} \frac{d^2 D}{dz^2} = \alpha D + \beta D^3 \quad (D-7)$$

El cristal es una placa infinita de espesor L sobre cuya superficie se imponen las condiciones (D-5). F , es la energía libre; D , el desplazamiento espontáneo; E , el campo eléctrico; ρ , la densidad de carga; ϕ , el potencial y n_i la concentración de equilibrio de portadores en la región neutra del semiconductor intrínseco.

Teniendo en cuenta la ecuación de Poissony substituyendo ρ por el valor arriba indicado, tenemos

$$\frac{d^2 \phi}{dz^2} = - \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho(z) = + \frac{2q n_i}{\epsilon \epsilon_0} \sinh \left(\frac{q\phi}{KT} \right) \quad (D-8)$$

La integración de esta ecuación se realiza en el Apéndice A y se obtiene para $\phi(z)$ la expresión

$$\phi(z) = - \frac{4KT}{q} \operatorname{tgh}^{-1} (a \exp(-bz)) \quad (D-9)$$

donde

$$a = \operatorname{tgh} \left(- \frac{q\phi(0)}{KT} \right) ; \quad b = \left(- \frac{2q^2 n_i}{\epsilon \epsilon_0 KT} \right)^{1/2}$$

La relación entre el potencial $\phi(z)$ y el desplazamiento eléctrico $D(z)$ se deduce mediante las relaciones

$$\frac{dD'}{dz} = 4\pi\rho \quad ; \quad \frac{d^2\phi}{dz^2} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \rho$$

que da el siguiente resultado

$$\frac{dD'}{dz} = -\frac{4\pi}{\epsilon\epsilon_0} \frac{d^2\phi}{dz^2} \quad \text{y por tanto} \quad D' = -\frac{4\pi}{\epsilon\epsilon_0} \frac{d\phi}{dz} \quad (D-10)$$

es decir,

$$D' = -\left(-\frac{4KT\pi}{q\epsilon\epsilon_0}\right) \frac{ab \exp(-bz)}{1-a^2 \exp(-2bz)} \quad (D-11)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (D-9) y (D-11) y sustituyendo en (D-6) se obtiene la expresión correspondiente para el campo eléctrico en la capa de carga de espacio

$$E_a = \frac{16KT\pi}{q(\epsilon\epsilon_0)} \frac{ab \exp(-bz)}{1-a^2 \exp(-2bz)} \quad (D-12)$$

A través del término b el campo de apantallamiento depende directamente del número de portadores n_i por lo que vamos a hacer unas consideraciones sobre este término.

Teniendo en cuenta la expresión (A-11) para z

$$z = -\frac{1}{b} \ln\left(\operatorname{tgh} \frac{(-q)\phi}{KT}\right) + \frac{1}{b} \ln\left(\operatorname{tgh} \frac{(-q)\phi}{KT}\right) \quad (D-13)$$

y considerando la dependencia del potencial con la posición se puede demostrar que la energía potencial a una distancia $z \approx 1/b$ es una pequeña fracción, $1/\alpha$, de su valor en $z = 0$.

El término $1/b$ es una medida del espesor efectivo de la capa frontera, puesto que si hacemos

$$\phi(d_\alpha) = \frac{1}{\alpha} \phi(0) \quad \text{con } \alpha > 1$$

y a partir de (D-12) escribimos

$$d_\alpha = \frac{1}{b} \ln \frac{\operatorname{tgh} \frac{(-q) \phi(0)}{4KT}}{\operatorname{tgh} \frac{(-q) \phi(d_\alpha)}{4KT}} \quad (\text{D-14})$$

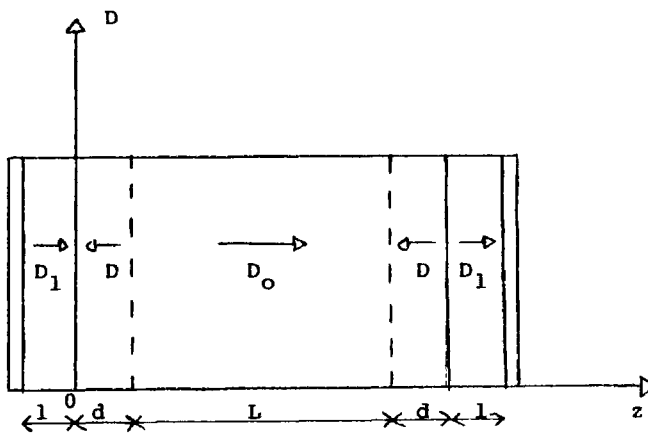
Si suponemos que $-q \phi(0) \approx 0,3 \text{ eV}$ y $\alpha = 10$

encontramos que

$$d_\alpha = 1,2 \frac{1}{b} \approx \frac{1}{b} \quad (\text{D-15})$$

como indicábamos anteriormente. Por tanto el campo de esta longitud puede apantallar el campo interno del ferroeléctrico. Es fácil comprobar que $d_\alpha \approx 1/b$ coincide con la longitud de apantallamiento de Debye l_D .

Con los resultados obtenidos, vamos a pasar a considerar un monocristal o un grano cristalino, que suponemos de la forma que muestra la Figura (D-1).



Sea D_1 el desplazamiento en la capa superficial, D_o el desplazamiento espontáneo y D el desplazamiento en la capa de carga de espacio, cuya distribución se da en la expresión (D-11). Si suponemos que la carga de apantallamiento consta de una carga superficial Q_s y una carga de volumen en la zona de anchura d , entonces

$$D_1 = D_o - 4\pi Q_f \quad (D-16)$$

y el campo eléctrico correspondiente será

$$E_1 = \frac{D_1}{\epsilon_1} \quad (D-17)$$

En el interior, el campo es

$$E_o = \frac{D_o}{\epsilon_o} \quad (D-18)$$

El desplazamiento con la condición (D-5) tiene la forma

$$D = D_0 - 4\pi Q_f + D' \quad (D-19)$$

donde D viene dado por la expresión (D-11). Si hacemos una serie de aproximaciones mediante desarrollos en serie de los términos exponenciales de D , llegamos a la expresión

$$D' = \frac{4\pi Q_f}{1+bz} \quad (D-20)$$

siendo Q_f la carga almacenada en la intercara que viene dada (ver Apéndice A) por

$$Q_f = -4b\epsilon\epsilon_0 \frac{KT}{q} \cdot \frac{a}{1-a^2} \quad (D-21)$$

siendo $a \ll 1$ resulta $a^2 \ll 1$ y queda

$$Q_f = -4b\epsilon\epsilon_0 \frac{KT}{q} \cdot a \quad (D-22)$$

Teniendo en cuenta las expresiones de la energía libre (D-3) y del campo eléctrico

$$\frac{1}{4\pi} E = \alpha D + \beta D^3 \quad (D-23)$$

y haciendo $p_o = (4 \pi Q_f)/D_o$, cuyo valor máximo es 1, resulta

$$E = - \alpha D_o (1 - \frac{p_o b z}{1+bz}) \{ 1 - (1 - \frac{p_o b z}{1+bz})^2 \} \quad (D-24)$$

En la banda de apantallamiento, de anchura $d \approx 1/b$, resulta

$$E = - \alpha D_o (1 - p_o/2) \{ 1 - (1 - p_o/2)^2 \} \quad (D-25)$$

Cuando iluminamos se producen nuevos portadores y aumenta el valor de p , quedando, por tanto

$$E_1 - \alpha D_o (1 - p/2) \{ 1 - (1 - p/2)^2 \} = E_f \quad (D-26)$$

En los materiales estudiados el valor del campo eléctrico E_f es del orden de 2 a 3 V/cm y es fácilmente invertible aplicando un campo externo del mismo orden. El campo en la capa $\underline{1}$, cuyo espesor puede ser aproximadamente de 10^{-6} cm (análoga a la del BaTiO₃), será del orden de 10^4 V/cm. El campo debido a material masivo con $D_o \sim 9 \times 10^{-5}$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y una constante dieléctrica diez veces mayor que la de la capa $\underline{1}$ resulta del mismo orden.

En un cristal monodominio en caso de cortocircuito ideal, el estado monodominio es energéticamente ventajoso, pero la existencia de capas superficiales en ferroeléctricos, da lugar a la aparición de un cierto campo despolarizante en el cristal monodominio cortocircuitado y el máximo del campo de despolarización origina un proceso de conmu-

tación. Este fenómeno se ha observado en SbSI mediante el estudio de impulsos Barkhausen (44) y en BaTiO_3 (73) mediante la iluminación de la cara (001), observándose que un cristal monodominio c se transforma en polidominio con dominio e y a . En cerámicas PLZT (63) observa Barkhausen indicadores de procesos de conmutación.

La formación de nuevos dominios en la oscuridad no es muy alta, pero al iluminar disminuye la longitud de apantallamiento l ($1/b$) originando un aumento del campo despolarizante cerca de la superficie y una disminución en el interior.

Si pasamos ahora a comparar los resultados experimentales de acuerdo con las expresiones de campos eléctricos y las consideraciones sobre el efecto de la radiación luminosa sobre el estado de dominios ferroeléctricos de la muestra, podemos decir que el hecho de que se produzca una inversión cuando varía la longitud de onda se debe a que a bajas λ , alrededor y por debajo del borde de absorción característico ~ 400 nm la absorción del material aumenta a medida que baja la longitud de onda (46). En este caso se excita el material cristalino dando lugar a una corriente del mismo sentido que el transitorio piroeléctrico. A partir de esa longitud de onda la radiación se absorbe principalmente en las fronteras de grano produciendo nucleación de nuevos dominios que hacen disminuir la polarización del cristal haciendo que el campo resultante sea de sentido contrario y también la corriente estacionaria, como consecuencia.

Cuando se utiliza luz policromática el efecto de las nucleaciones, al ser mucho más intensa la luz, se hace predominante, dando lugar, en general, a corrientes estacionarias de sentido contrario a

la transitoria piroeléctrica.

Cuando se trata de un material cerámico, tendremos en cuenta el carácter aditivo de los campos fotovoltaicos en los granos. Cuanto más pequeño es el tamaño de grano, Tabla 36, mayor es la respuesta fotovoltaica puesto que el número de granos es mayor en igualdad de dimensiones de las muestras.

Por otra parte, se ha comprobado que el estado de polarización de la muestra cerámica influye directamente en la respuesta fotovoltaica, como se observa en la Fig. (31). El estado de polarización remanente proviene de la mayor o menor facilidad de orientar los dominios ferroeléctricos en los granos mediante la acción de un campo eléctrico continuo. En el material PLN debido a su enorme campo coercitivo la polarización es difícil de orientar y por consiguiente la polarización remanente es pequeña; esto se traduce en la aparición de bajos campos fotovoltaicos. En el SBN donde el campo coercitivo es más pequeño y la temperatura de transición más baja ($\approx 100^{\circ}\text{C}$ frente a los 470°C del PLN) se obtiene un mejor estado de polarización remanente y por tanto la respuesta fotovoltaica es mayor.

3.3 - SBN y PLN DOPADOS

En el caso de materiales dopados, no se ha encontrado el mismo comportamiento que en los no dopados, en lo que se refiere a la forma de la corriente y a su comportamiento respecto a la longitud de onda.

Aquí hemos de tener presente el efecto de la impureza catiónica que actúa como dadora de portadores y que tiene una conducta espectral como la que se representa en la Fig. (73). Podemos observar dos máximos bien diferenciados, uno alrededor de 370 nm y que atribuimos al borde de absorción intrínseco y otro máximo alrededor de los 450 nm que es atribuible al borde fundamental de absorción de la impureza, en este caso el ión Cu^{2+} . Esta nueva fuente de portadores actuando sobre la muestra hace que las fotocorrientes y fotovoltajes no cambien de signo con la longitud de onda.

La respuesta fotovoltáica, por otra parte, es mucho mayor debido a intercambios de valencia y transferencia de carga entre la impureza y el ión central, en este caso Nb^{5+} . En la primera parte de la memoria se hacía referencia de este proceso en el modelo de Glass (8).

Una prueba de la importancia de las impurezas en la respuesta fotovoltáica la proporciona la distribución espectral del fotovoltaje de la Fig. (74). Se puede observar un máximo fuerte alrededor de los 450 nm que corresponde al pico de fotocorriente de impurezas de la Fig. (73). El pico debido a la absorción intrínseca no aparece en el fotovoltaje, lo que indica la poca contribución de estos portadores al mismo, como se ha observado en materiales no dopados.

Comprobada la influencia de las impurezas en el proceso de formación de altos fotovoltajes, vamos a realizar un breve cálculo de la corriente debida a los portadores liberados de las mismas por la radiación luminosa.

La concentración de electrones debida a la iluminación uniforme de un cristal (74) (75), viene dada por:

$$n_1 = \eta I_0 (1-R) \left\{ 1 - \exp(-n_2 d) / d E_{op} \right\} \quad (D-27)$$

donde d es el espesor de la muestra, n_2 la concentración de impurezas ionizadas dadoras, η el coeficiente de extinción, I_0 la potencia incidente por unidad de área para fotones de energía E_{op} , R es la reflectividad, η la eficiencia cuántica para la fotogeneración de electrones de conducción. Los electrones son atrapados a una velocidad de :

$$\frac{n_e}{\tau} = n_e n_3 (8KT/\pi m_e)^{1/2} \sigma_o \exp(-E_{tr}^*/KT) \quad (D-28)$$

donde n_3 es la concentración de trampas Fe^{3+} , m_e es la masa efectiva (media geométrica), σ_o la sección eficaz de atrapamiento del electrón con energía E_{tr}^* . Combinando las dos ecuaciones (D-27) y (D-28) y poniendo η y $(1-R)$ igual a la unidad y tomando $\exp(1-n_2 d) \sim (1-n_2 d)$ tenemos :

$$n_e = \frac{\epsilon n_2 I_0}{\sigma_o n_3 E_{op}} \left(\frac{\pi m_e}{KT} \right)^{1/2} \exp(E_{tr}^*/KT) \quad (D-29)$$

la corriente viene expresada por

$$J = qnlp \quad (D-30)$$

en la que $n = n_e$, número de portadores, l la distancia entre un donador y una trampa o el recorrido libre medio y p es la probabilidad de salto, o sea, de paso de una posición de equilibrio a la más próxima. La probabilidad según que el salto sea en el sentido de la polarización o en el contrario es de la forma

$$p_{\pm} = \frac{1}{s} f \exp\left(-\frac{w + E_s}{kT}\right) \quad (D-31)$$

donde w = energía de ionización y E_s = energía debida a la polarización. Por tanto, la corriente debida a este transporte de carga será

$$J_T = J_+ - J_- = en_e (p_+ l_+ - p_- l_-) \quad (D-32)$$

$l_{\pm} = v_{\pm} \tau_{\pm}$ son los recorridos libres medios para portadores con velocidades v_{\pm} y tiempos de vida τ_{\pm}

Sustituyendo en la expresión anterior el valor de n_e , tenemos

$$J_T = \frac{\epsilon n_2 e}{\sigma_0 n_3 h\nu} \left(\frac{\pi m_e}{8kT}\right)^{1/2} \exp(E_{tr}^*/kT) I_0 (p_+ l_+ - p_- l_-) \quad (D-33)$$

que podemos poner de la forma

$$J_T = \kappa I_0$$

$$\text{con } k = \frac{e}{h\nu} (I_{+P_+} - I_{-P_-}) + \frac{z_i - z_i'}{h\nu} \Delta I_i$$

$$\text{y } \alpha = \frac{\epsilon n_2}{\sigma_0 n_3} \cdot \left(\frac{m e}{8 kT} \right)^{1/2} \exp(E_{tr}^*/kT)$$

donde ϵ tiene dimensiones de una superficie.

Esta corriente así calculada se puede comparar directamente con la obtenida por el modelo de Glass (8), a falta del término correspondiente al desplazamiento de los iones, que también podemos añadir aquí. La corriente debida a los portadores procedentes de la impureza es la que proporciona la corriente estacionaria en el proceso fotovoltaico.

Aunque el cálculo se hace para un monocristal, podemos aplicarlo a una cerámica de alta densificación como la SBN 50/50 + 0,25% Cu obtenida por sinterización bajo presión.

La influencia de los bordes de grano es poco importante, en este caso, comparada con la del grano.

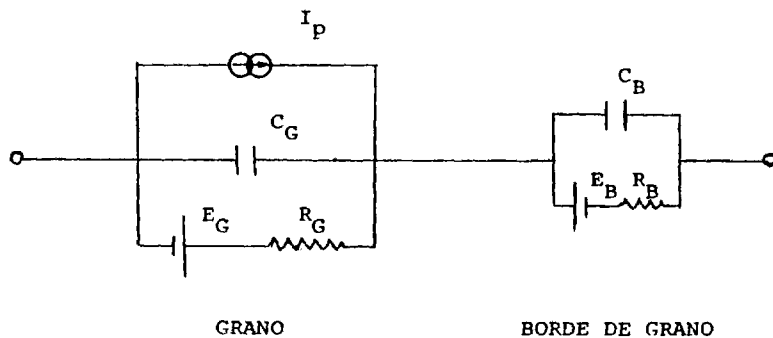
Finalmente en lo que respecta al estado de oxidación de las muestras (Tabla 37), se refleja en un aumento de la resistencia de las mismas lo que implica un mayor fotovoltaje de acuerdo con la expresión

$$E = \frac{k\alpha I}{\sigma} \quad (D-36)$$

3.4 - MODELO DE CIRCUITO ELECTRICO EQUIVALENTE DE UN CERAMICO FERRO-ELECTRICO

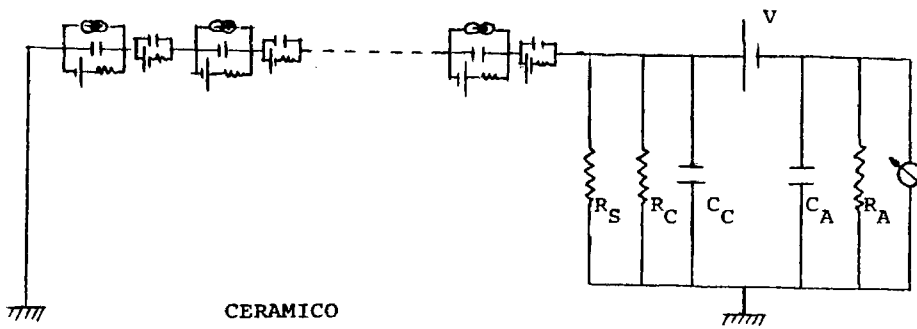
Teniendo en cuenta que un cerámico es un conglomerado de granos monocristalinos unidos por los bordes de grano, podemos considerar como la "unidad funcional cerámica" aquella formada por un solo grano y su borde.

Estimamos que el siguiente esquema eléctrico se ajusta con fidelidad al funcionamiento de dicha unidad



- I_p = generador de corriente piroeléctrica
- C_G = capacidad del grano
- R_G = resistencia del grano
- E_G = fuerza electromotriz debida a la polarización del grano
- C_B = capacidad del borde de grano
- R_B = resistencia del borde de grano
- E_B = fuerza electromotriz debida a la polarización del borde de grano

El esquema eléctrico correspondiente al cerámico inmerso en el sistema de medida sería el siguiente:



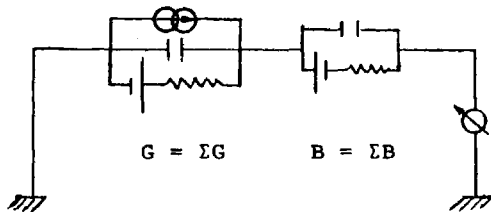
R_S = resistencia superficial

R_C, C_C = resistencia y capacidad de portamuestras y cables

R_A, C_A = resistencia y capacidad del aparato de medida

V = pila del aparato de medida.

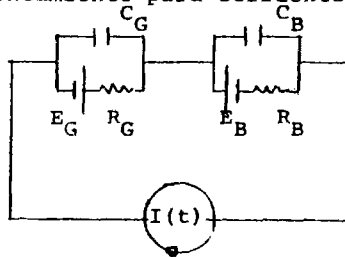
Utilizando como aparato de medida un amperímetro ideal, considerándolo un cortocircuito a todos los efectos, el esquema podría ser simplificado como se indica a continuación.



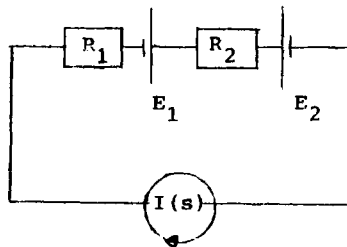
G = circuito equivalente de todos los granos

B = circuito equivalente de todos los bordes de grano.

Resolviendo el circuito de la unidad funcional cerámica, en iluminación, sin calentamiento para corriente nula en oscuridad



por transformadas de Laplace y aplicando el teorema de Norton, tenemos que:



siendo

$$E_1 = \frac{E_G}{s(1 + \tau_G s)} \quad E_2 = \frac{E_B}{s(1 + \tau_B s)}$$

$$R_1 = \frac{R_G}{1 + \tau_G s} \quad R_2 = \frac{R_B}{1 + \tau_B s}$$

$$(D-37) \quad I(s) = \left(\frac{E_G}{s(1 + \tau_G s)} - \frac{E_B}{s(1 + \tau_B s)} \right) / \left(\frac{R_G}{1 + \tau_G s} + \frac{R_B}{1 + \tau_B s} \right) =$$

$$= A/s + B/(s+C)$$

$$I(t) = A + B \exp(-tC)$$

quedando, por fin:

$$I(t) = \frac{E_G - E_B}{R_G + R_B} + \frac{(E_G R_B + E_B R_G) (\tau_B - \tau_G)}{(R_G \tau_B + R_B \tau_G) (R_G + R_B)} \exp\left(-t \frac{R_G + R_B}{R_G \tau_B + R_B \tau_G}\right) \quad (D-38)$$

que es la ecuación de la fotocorriente en función del tiempo y que consta de dos términos: el primero - A - es la componente estacionaria y el segundo - $B e^{-tc}$ - es un transitorio que se anula con el tiempo.

La corriente estacionaria o fotocorriente propiamente dicha según se deduce de la expresión de A:

$$A = \frac{E_G - E_B}{R_G + R_B}$$

puede ser positiva, negativa o nula dependiendo de que E_G sea mayor, menor, o igual que E_B , respectivamente, y ésto, a su vez, es función de lo indicado en (D-26) teniendo en cuenta la correspondencia:

$$E_G = E \quad E_B = E_1$$

El transitorio de la fotocorriente puede ser, igualmente, positivo, negativo o nulo, dependiendo de que $R_B C_B$ sea mayor, menor, o igual que $R_G C_G$, respectivamente, sin guardar relación con el signo de la componente estacionaria.

Procesada por ordenador - según el programa que se cita en el apéndice B - la ecuación de la fotocorriente en función del tiempo para valores reales de los distintos parámetros, hemos obtenido los diferentes tipos de fotocorrientes, de los que los más representativos se muestran en las Figs. (94), (95), (96) y (97).

Si a estas fotocorrientes se les suma el transitorio piroeléctrico - debido al ligero calentamiento que produce la iluminación - que es del mismo signo que E_G y que tiende a cero muy rápidamente, quedan reflejadas todas las formas de fotocorrientes representadas en las Figs. (26) y (49) y que nos han ido apareciendo a lo largo de este estudio fotovoltáico.

Por otra parte ha de considerarse que, cuando la muestra haya sufrido un tratamiento térmico antes de la iluminación, se habrá producido en oscuridad una corriente piroeléctrica que habrá cargado de algún modo los condensadores C_G y C_B y partiremos en iluminación de condiciones no nulas. Este circuito cubre, pues, también, todos los transitorios anómalos de los que dimos cuenta en el apartado 23.1, representados en la Fig. (27).

Consideramos que el modelo de circuito eléctrico equivalente que proponemos refleja macroscópicamente al cerámico ferroeléctrico y da cuenta de los resultados experimentales: formas y signo de las fotocorrientes, inversión, efecto memoria, aditividad del fotovoltaje, etc.

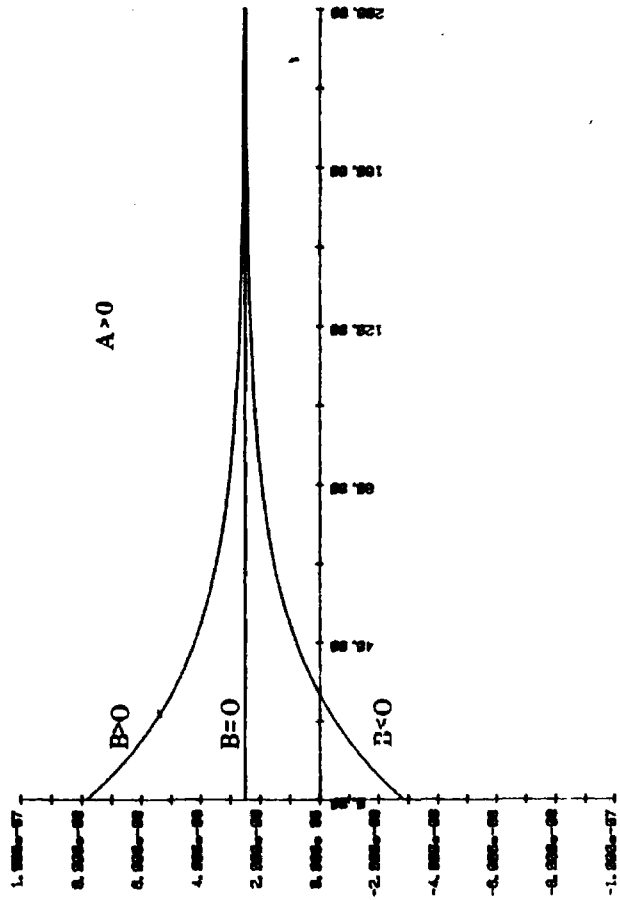


FIG.94

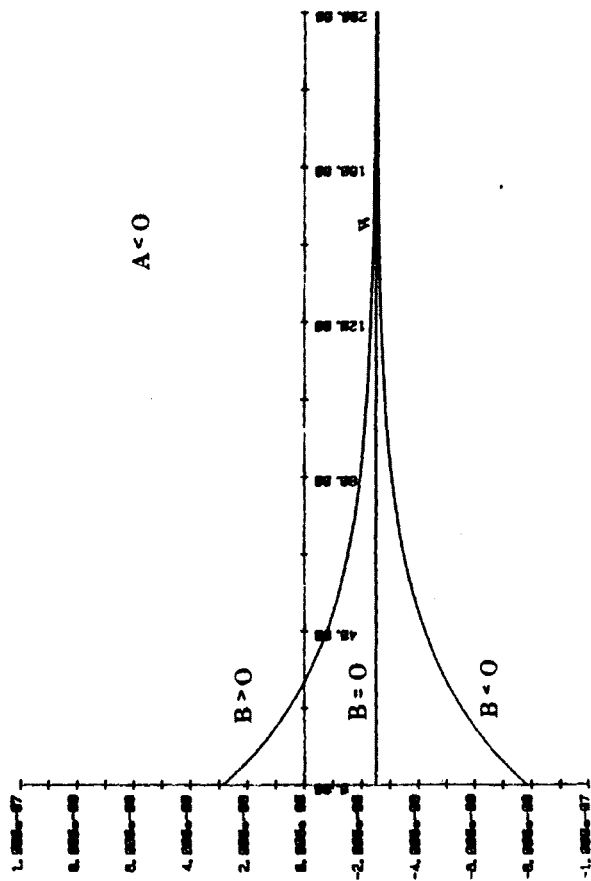


FIG.95

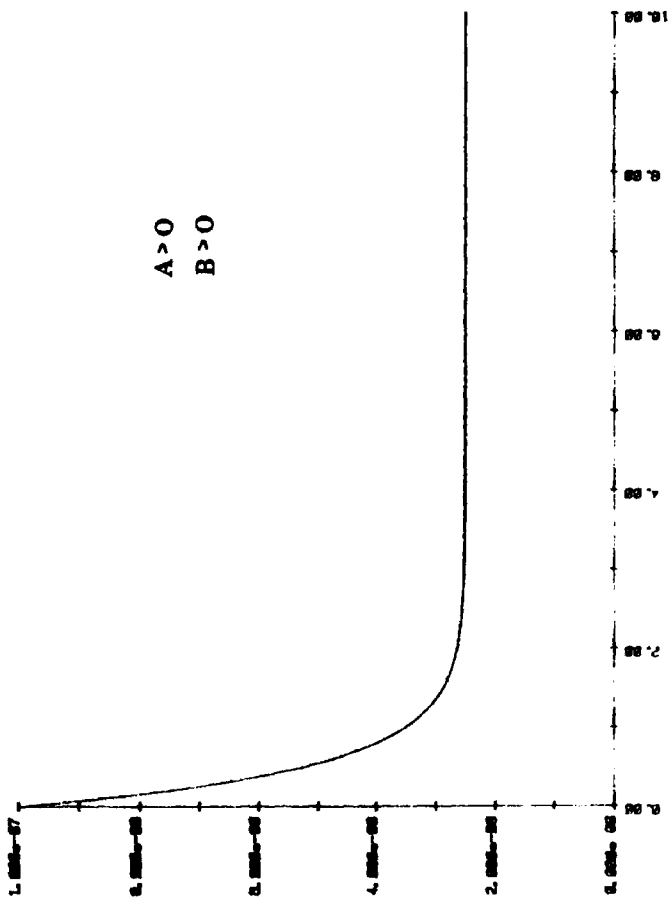


FIG.96

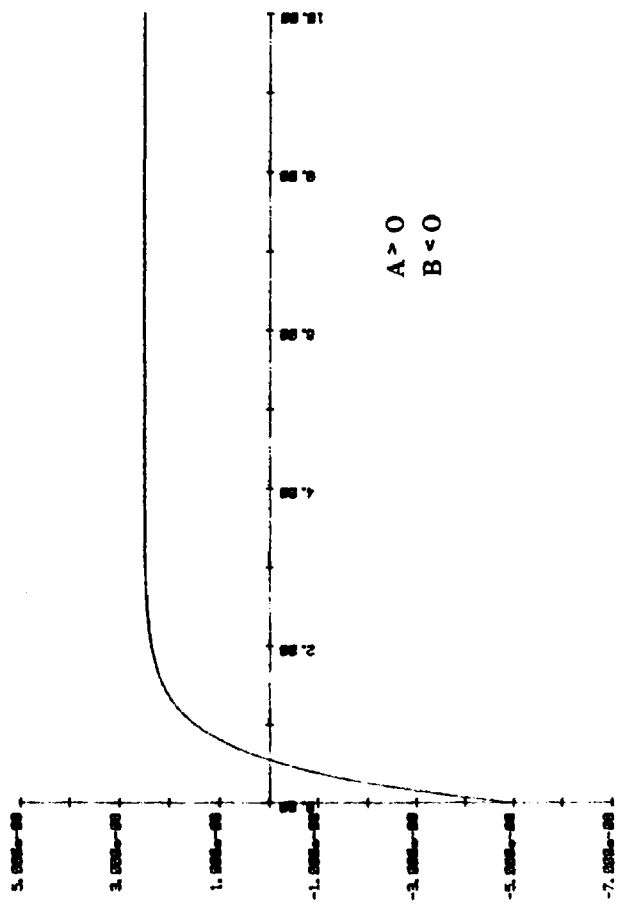


FIG.97

3.5 - CONCLUSIONES

- 1.- En los procesos de formación de materiales ha quedado patente la optimización de los cerámicos sinterizados por el método de prensado en caliente, con el que se consiguen altísima densificación y homogeneidad, induciendo una mayor respuesta fotovoltaica.
- 2.- Los materiales dopados presentan mejores características ferroeléctricas que los no dopados, dando ciclos de histéresis más cuadrados en los que P_R/P_S es mayor. El SBN 50/50 + 0,25% Cu es el de mayor respuesta fotovoltaica y menores pérdidas dieléctricas de todos los materiales estudiados.
- 3.- La temperatura de transición del SBN medida en este trabajo no coincide con la dada por la literatura, encontrándose que dicha transición, que consideramos ocurre para la anulación de la polarización, no se corresponde con el máximo de la constante dieléctrica que tiene lugar a temperaturas bastante más bajas.
- 4.- El carácter aditivo del efecto fotovoltaico se pone en evidencia en las medidas de fotovoltajes realizadas en muestras con diferentes tamaños de grano.
- 5.- El estado de oxidación de las muestras se traduce en un aumento de la resistividad del material que induce una mayor respuesta fotovoltaica.
- 6.- Se ha estudiado el fenómeno de envejecimiento del estado de polarización de los materiales cerámicos observándose que a menor tamaño de grano y mayor grado de oxidación corresponde un proceso más lento.

- 7.- Las teorías existentes sobre efecto fotovoltaico no son aplicables a los materiales no dopados que presentan inversión de fotocorriente.

Para estos casos se ha desarrollado una teoría simple que teniendo en cuenta los efectos de apantallamiento y fotodominación explica la inversión de la corriente, debido al signo del campo eléctrico fotovoltaico resultante.

La primera parte del espectro se atribuye a la absorción intrínseca del material y la segunda a la conmutación de polarización que se produce por la nucleación de dominios ferroeléctricos en la frontera a causa de la iluminación en presencia del campo de apantallamiento.

- 8.- La contribución de las impurezas queda claramente manifestada en la respuesta espectral de la fotocorriente y del voltaje, siendo éste fundamentalmente debido a aquellas. Los valores de los voltajes obtenidos en muestras prensadas en caliente del orden de 5000 voltios/cm se aproximan a los obtenidos en monocristales de niobato de litio.

Se hace un cálculo de la expresión de la fotocorriente estacionaria que da lugar al voltaje teniendo en cuenta la producción de portadores por la radiación luminosa.

- 9.- El modelo eléctrico equivalente del cerámico ferroeléctrico refleja los resultados experimentales obtenidos en cuanto a las formas de la fotocorriente.

RELACION DE FIGURAS

1. a) Distribución espectral de fotocorrientes en $\text{LiNbO}_3 + \text{Cu, Fe}$
b) Distribución espectral de fotovoltajes en $\text{LiNbO}_3 + \text{Cu, Fe}$
2. Distribución del fotovoltaje a través de un monocristal de SBN
3. Distribución de la piroseñal a través de una muestra de SbSi
4. Distribución espectral de la fotocorriente en SBN
5. Distribución espectral de la fotocorriente en TiO_3Ba
6. Celda unidad de la estructura bronce-tungsteno
7. Variación de los parámetros de red del PLN en función de T
8. a) Diagrama sólido-líquido del SBN
b) Diagrama de fases ternario $\text{SrO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$
9. a) Variación de la temperatura de Curie con la composición en SBN
b) Variación de los parámetros de red con la composición en el SBN
10. Esquema de montaje para medida de ciclos de histéresis lentos
11. Esquema de montaje para medidas piroeléctricas, seguimiento de capacidades y conductividades con la temperatura
12. Célula de medida del efecto fotovoltaico
13. Esquema del circuito eléctrico de medida del efecto fotovoltaico
14. Montaje para medida del efecto fotovoltaico
15. a) Molde clásico prensa unidireccional. b) Molde troncocónico
16. Prensado en caliente - Molde de alúmina
17. Programa de prensado en caliente
18. Horno de imagen
19. Diagrama de Rayos X del SBN
20. Diagrama de Rayos X del PLN
21. Ciclo de histéresis del SBN

22. Evolución de la constante dieléctrica con la temperatura en el SBN
23. Evolución de la constante dieléctrica con la temperatura en el PLN
24. a) Forma de fotocorriente esperada
b) Forma de fotocorriente obtenida en el SBN y PLN puros
25. Distribución espectral de la intensidad de la lámpara de Xenon
26. Diferentes formas de corriente obtenidas en el SBN y PLN puros
27. Diferentes formas de corriente producidas por el efecto memoria en el SBN y PLN puros
28. Forma de corriente, producido por el efecto memoria, en detalle
29. Distribución espectral de las fotocorrientes en el SBN - Inversión
30. Distribución espectral de las fotocorrientes en el PLN - Inversión
31. Fotovoltajes en función del campo eléctrico de polarización - PLN
32. Fotovoltajes de saturación para tres muestras de SBN polarizadas con un campo eléctrico de:
 - a) 30 KV/cm
 - b) 25 KV/cm
 - c) 20 KV/cm
33. Proceso de envejecimiento en el SBN polarizado con un campo eléctrico de 25 KV/cm
34. Fotovoltajes en función de la resistividad en el SBN
35. Variación del fotovoltaje con la temperatura para dos muestras de SBN polarizadas con un campo eléctrico de:

- a) 25 KV/cm
 - b) 18 KV/cm
36. Características $V-I_{V_F}$ para dos muestras de SBN
 - a) policristalina
 - b) monocristalina
 37. Características $V-I_{V_F}$ para una muestra policristalina de PLN
 38. Diagrama de rayos X del SBN + Cu
 39. Diagrama de rayos X del PLN + Cu
 40. Espectro RPE de SBN + Cu monocristalino
 41. Espectro RPE de SBN + Mn monocristalino
 42. Ciclo de histéresis del SBN + Cu
 43. Ciclo de histéresis del SBN + Mn
 44. Evolución de las pérdidas dieléctricas con la temperatura en el SBN puro y dopado con La, Fe y Mn.
 45. Evolución de la constante dieléctrica con la temperatura en el SBN + Cu y SBN + Mn
 46. Evolución de la constante dieléctrica con la temperatura en el SBN + Fe
 47. Evolución de la constante dieléctrica con la temperatura en el PLN puro y dopado con Cu y Fe
 48. Evolución de la polarización con la temperatura en el SBN puro y dopado con Fe.

49. Diferentes formas de fotocorriente en el caso de los SBN y PLN dopados con Cu, Fe o Mn
50. Distribución espectral de las fotocorrientes en el SBN + Cu
51. Distribución espectral de las fotocorrientes en el PLN + Fe
52. Distribución espectral de las fotocorrientes en el SBN + Cr - Inversión
53. Tipos de comportamiento de la fotocorriente en función de la longitud de onda
 - a) Caso de los SBN y PLN dopados con Cu, Fe o Mn
 - b) Caso de los SBN y PLN puros o dopados con Cr
54. Fotovoltajes de saturación de muestras de SBN puro y dopado con Cu o Fe, polarizadas con un campo eléctrico de 20 KV/cm
55. Fotovoltajes en función del campo de polarización en muestras de SBN + Cu y PLN + Fe
56. Proceso de envejecimiento en el SBN + Cu y SBN + Mn
57. Fotovoltajes en función de las resistividades en SBN + Cu
58. Fotovoltajes en función del tamaño de grano en PLN + Cu y PLN + Fe
59. Fotocorrientes y fotovoltajes en función de la intensidad luminosa en el PLN + Cu
60. Características $V-I_{V_F}$ del SBN + Cu y SBN + Fe
62. Fotografías de la textura de dos muestras de SBN 50/50 + 0,25% Cu:
 - a) prensado unidireccionalmente
 - b) prensado en caliente previo prensado isostático

63. Detalle de los granos y bordes de grano de las muestras anteriores
64. Tamaños de grano en función de los tiempos de sinterizado a 1300°C.
Muestras A,B,C,D,E.
65. Polarización en función de la temperatura - Muestra prensada en ca
liente
66. Polarización en función de la temperatura - Muestra A
67. Evolución de la constante dieléctrica con la temperatura - Muestras
A, C y E
68. Evolución de la constante dieléctrica con la temperatura - Muestra
prensada en caliente
69. Temperatura de Curie y temperatura a la que alcanza el máximo la
constante dieléctrica, en función del tamaño de grano
70. Evolución de la resistividad con la temperatura - Muestra A
71. Evolución de la resistividad con la temperatura - Muestra prensada
en caliente
72. Forma de la fotocorriente del SBN 50/50 + 0,25% Cu
73. Distribución espectral de las fotocorrientes de la muestra A y una
prensada en caliente
74. Distribución espectral del fotovoltaje de una muestra prensada en
caliente
75. Fotovoltajes de saturación - Muestras A,B,C,D y E polarizadas con
un campo de 20 KV/cm

76. Fotovoltajes de saturación - Muestras 1,2,3,4 y 5 polarizadas con un campo de 20 KV/cm
77. Fotovoltajes en función del tamaño de grano - Muestras A,B,C,D y E
78. Fotovoltajes en función de las resistividades - Muestras 1,2,3,4 y 5
79. Fotovoltajes en función del campo de polarización - Muestra prensada en caliente
80. Proceso de envejecimiento en función del tamaño de grano - Muestras A,B,C,D y E
81. Proceso de envejecimiento en función del estado de oxidación reducción - Muestras 1,2,3,4 y 5
82. Fotovoltajes de saturación a lo largo del proceso de envejecimiento - Muestra A
83. Fotovoltajes de saturación a lo largo del proceso de envejecimiento - Muestra B
84. Fotovoltajes de saturación a lo largo del proceso de envejecimiento - Muestra C
85. Fotovoltajes de saturación a lo largo del proceso de envejecimiento - Muestra D
86. Fotovoltajes de saturación a lo largo del proceso de envejecimiento - Muestra E
87. Fotovoltajes de saturación a lo largo del proceso de envejecimiento - Muestra 1

88. Fotovoltajes de saturación a lo largo del proceso de envejecimiento - Muestra 2
89. Fotovoltajes de saturación a lo largo del proceso de envejecimiento - Muestra 3
90. Fotovoltajes de saturación a lo largo del proceso de envejecimiento - Muestra 4
91. Fotovoltajes de saturación a lo largo del proceso de envejecimiento - Muestra 5
92. Características $V - I_{V_F}$ - Muestras A y E
93. Características $V - I_{V_F}$ - Muestras 1 y 5
94. Resolución del circuito equivalente para $A > 0$
95. Resolución del circuito equivalente para $A < 0$
96. Resolución del circuito equivalente para $A > 0$ y $B > 0$
97. Resolución del circuito equivalente para $A > 0$ y $B < 0$

BIBLIOGRAFIA

- (1) B.M. VUL
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 43, 308 (1944)
- (2) E. FATUZZO, G. HARBEKE, W. J. MERZ
Phys. Rev., 127, 2036 (1962)
- (3) A. ASHKIN, C.D. BOYD et col.
Appl. Phys. Lett., 9, 72 (1966)
- (4) A. ASHKIN, B. TELL, I.M. DZIEDZIC
J. Quantum Electronics, 3, 400 (1967)
- (5) F.S. CHEN
J. Appl. Phys. 8, 3418 (1967)
- (6) W. MERZ
Phys. Acta, 31, 625 (1958)
- (7) G. BUSCH, H. SCHADE
Lectures on Solid State Physics, 334 (Pergamon)
- (8) A.M. GLASS, D. LINDE, D.H. AUSTON, T.H. NEGRAM
J. Electron. Mat. 4, 915 (1975)
- (9) E.I. ADIROVICH
Photoelectronic Phenomena in Semiconductors (Fan. Tashkent 1972)
- (10) J. TAUC
J. Phys. Chem. Solids, 11, 345 (1959)
- (11) A.R. HUTSON
Bull. Am. Phys. Soc. (II) 6, 110 (1961)

- (12) G.F. NEUMARK
Phys. Rev. 125, 838 (1962)
- (13) A.M. GLASS, D. VON DER LINDE, T.J. NEGRAN
Appl. Phys. Lett., 25, 233 (1974)
- (14) G. CHANUSSOTT, A.M. GLASS
Phys. Letters 59A, 405 (1976)
- (15) A.M. GLASS
Ferroelectrics 10, 163 (1976)
- (16) D. VON DER LINDE, A.M. GLASS, K.F. RODGERS
Appl. Phys. Lett. 25, 155 (1974)
- (17) D. VON DER LINDE, A.M. GLASS, K.F. RODGERS
J. Appl. Phys. 47, 217 (1976)
- (18) A.M. GLASS, D.H. AUSTON
Optics Comm. 5, 45 (1972)
- (19) G. CHANUSSOTT
Ferroelectrics, 8, 671 (1974)
- (20) V.M. FRIDKIN
Ferroelectrics, 18, 165 (1978)
- (21) P.S. BRODY, F. CROWNE
J. Electron. Mater. 4, 955 (1975)
- (22) G.M. GURO, I.E. TVANCHIK, N.F. KOVTONYUK
JEPT Letters, 5, 5 (1967)
- (23) A.A. GREKOV, M.A. MALITSKAYA, V.D. SPITZINA, V.M. FRIDKIN
Krisallografiya, 15, 500 (1970)

- (24) T.R. VOLK, A.A. GREKOV, N.A. KOSONOGOV, V.M. FRIDKIN
Fiz. Tverd. Tela, 14, 3216 (1972)
- (25) J.J. AMODEI
RCA Review, 32, 185 (1971)
- (26) A.M. GLASS, D. LINDE, J.J. NEGRAN
Appl. Phys. Lett., 25, 233 (1974)
- (27) K. KRATZIG, H. KURTZ
Ferroelectrics, 13, 295 (1976)
- (28) B. DISCHLER, A. RAUBER
Solid State Comm. 17, 953 (1975)
- (29) V.M. FRIDKIN, B.N. POPOV, K.A. VERCHOVSKAYA
Phys. Stat. Sol. (a), 39, 139 (1977)
- (30) P. GUNTER, F. MICHERON
Ferroelectrics, 18, 27 (1978)
- (31) J.B. HERRINGTON, B. DISCHLER, J. SCHNEIDER
Solid State Commun., 10, 509 (1972)
- (32) W. KEUNE, S.K. DATE, I. DEZSI, U. GONDER
J. Appl. Phys., 46, 3914 (1975)
- (33) W. KEUNE, S.K. DATE, U. GONSER, H. BUNZEL
Ferroelectrics, 13, 443 (1976)
- (34) A.A. BALLMAN, H. BROWN
Int. J. Crystal Growth, 1, 311 (1967)
- (35) A.M. GLASS
Appl. Phys. Lett., 13, 147 (1968)

- (36) P.V. LENZO, E.G. SPENCER, A.A. BALLMAN
Appl. Phys. Lett. 11, 23 (1967)
- (37) A.M. GLASS
J. Appl. Phys. 40, 4699 (1969)
- (38) J.B. THAXTER
Appl. Phys. Letters, 15, 210 (1969)
- (39) F. MICHERON, G. BISMUTH
Appl. Phys. Letters, 23, 71 (1973)
- (40) F. MICHERON, J.C. TROTIER
Ferroelectrics, 8, 441 (1974)
- (41) F. MICHERON, G. MAYEUX, J.C. TROTIER
Appl. Optics, 13, 784 (1974)
- (42) T.R. VOLK, V.I. KOVALEVICH, Y.S. KUZMINOV
Ferroelectrics, 22, 659 (1978)
- (43) S.M. RYVKIN, I.S. SHLIMAK
Phys. Stat. Solidi (a) 16, 515 (1973)
- (44) A.A. BOGOMOLOV, V.V. IVANOV, V.M. RUDYAK
Ferroelectrics, 20, 271 (1978)
- (45) A.V. GUINZBERG, K.D. KOICHEV, Y.S. KUZMINOV, R.T. VOLK
Ferroelectrics, 18, 71 (1978)
- (46) V.M. FRIDKIN, B.N. POPOV, P.V. IONOV
Ferroelectrics, 18, 165 (1978)
- (47) W.T.H. KOCH, R. MUNSER, W. RUPPEL, P. WURFEL
Ferroelectrics, 13, 305 (1976)

- (48) S.H. WEMPLE, M. DIDOMENICO, A. JAYARAMAN
Phys. Rev. 180, 547 (1969)
- (49) V.M. FRIDKIN, B.N. POPOV
Ferroelectrics 18, 165 (1978)
- (50) T.R. VOLK, A.A. GREKOV, N.A. KOSONOGOV, V.M. FRIDKIN
Fiz. Tverd. Tela, 14, 3216 (1972)
- (51) P. GUNTER, F. MICHERON
Ferroelectrics, 18, 27 (1978)
- (52) G. CHEROFF, S.P. KELLER
Phys. Rev., 111, 98 (1958)
- (53) G. CHEROFF, R.C. ENCK, S.P. KELLER
Phys. Rev. 116. 1091 (1959)
- (54) A. LEMPICKI
Phys. Rev. 113, 1204 (1958)
- (55) J.L. BIRMAN
Phys. Rev. 115, 1493 (1959)
- (56) P.S. BRODY
Solid State Commu. 12, 673 (1973)
- (57) P.S. BRODY
Bull. Amer. Ceram. Soc. 52, 631 (1973)
- (58) P.S. BRODY
Bull. Amer. Phys. Soc. 13, 617 (1968)
- (59) P.S. BRODY
Jour. Amer. Sol. State 12, 193 (1975)

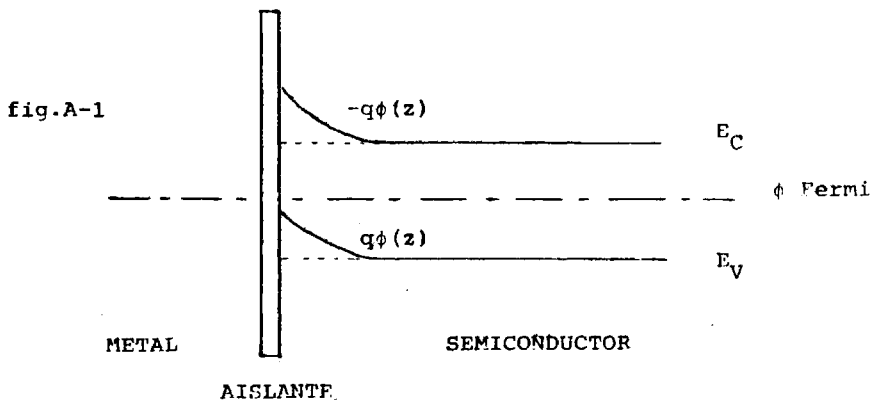
- (60) P.S. BRODY, F. CROWNE
J. Electron. Mater. 4, 955 (1975)
- (61) V.V. IVANOV, A.A. BOGOMODOV, V.M. RUDYAK
Fiz. Tverd. Tela, 11, 3394 (1969)
- (62) C.E. LAND
Ferroelectrics, 7, 45 (1974)
- (63) C.E. LAND, P.S. PEERCY
Ferroelectrics, 22, 677 (1978)
- (64) A.E. KRUMINS, E.E. KLOTIAS y col.
Ferroelectrics, 18, 21 (1978)
- (65) S.A. KING, T.S. HARTWICK, A.B. CHASE
Appl. Phys. Lett. 21, 7 (1972)
- (66) A. MAQUELI
Ark. Kemi. Min. Geol. 1, 22 (1949)
- (67) G. GOODMAN
J. Amer. Ceram. Soc. 36, 368 (1953)
- (68) M.H. FRANCOMBE
Acta Cryst. 13, 131 (1960)
- (69) I.G. ISMAILZADE
Kristallografiya, 5, 268 (1960)
- (70) J.R. CARRUTHERS, M. GRASSO
J. Electroch. Soc. 3, 1426 (1970)
- (71) J.Y. BOMORT, C. BRHEN
J. of Crystal Growth, 30, 357 (1975)

- (72) O.F. DUDKIN, Y.L. KOPYLOV, V.B. KRAVCHENKO
Sov. Phys. Crystallgr. 20, 621 (1975)
- (73) T.R. VOLK, A.A. GREKOV y col.
Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 14, 3216 (1972)
- (74) N.F. MOTT, E.A. DAVIS
Electronic Processes in Non-Crystalline Materials (Clarendon,
Oxford, 1971)
- (75) N.F. MOTT, R.W. GURNEY
Electronic Processes in Ionic Crystals (Clarendon, Oxford 1948)
Chap. 4, Sec. 5.

APENDICE A

DENSIDAD DE PORTADORES EN LA INTERCARA

Si consideramos el ferroeléctrico como un semiconductor unido a un dieléctrico que es la capa superficial y a un metal que es el electrodo, sería el equivalente a una unión MIS y como tal lo vamos a tratar.



En la Figura A-1 se representa el esquema de bandas en el caso de semiconductor tipo-n (las bandas se doblan hacia arriba). La densidad de carga de espacio viene dada por

$$\rho(z) = q [p(z) - n(z)] \quad (A-1)$$

siendo $n(z)$ y $p(z)$ la concentración de portadores que viene dada por

$$n(z) = n_0 \exp \left(\frac{\xi - E_c(z)}{kT} \right) \quad (A-2)$$

- Curva de potencial en la barrera

La curva de potencial se obtiene de la solución de la ecuación de Poisson

$$\frac{d^2 \phi}{dz^2} = - \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho(z) = - \frac{2q n_i}{\epsilon \epsilon_0} \operatorname{sen} h \left(\frac{q \phi(z)}{kT} \right) \quad (\text{A-7})$$

haciendo el cambio de variable

$$y = - \frac{q \phi(z)}{kT} \quad (\text{A-8})$$

con

$$b = \left(\frac{2 q^2 n_i}{\epsilon \epsilon_0 kT} \right)^{1/2} \quad (\text{A-9})$$

y con la condición de que para

$$y = 0 \quad \frac{dy}{dz} = 0 \quad (\text{A-10})$$

se llega a la expresión

$$z = - \frac{1}{b} \ln \left(\operatorname{tg} h \frac{y}{4} \right) + \frac{1}{b} \ln \left(\operatorname{tg} h \frac{y(0)}{4} \right) \quad (\text{A-11})$$

donde $y(0)$ corresponde al potencial en el punto $z = 0$ dado por la diferencia de función de trabajo entre los materiales en contacto.

La solución con respecto a y da la curva de distribución de energía potencial en el contacto

$$y = \frac{-q \phi(z)}{kT} = 4 \operatorname{arc} \operatorname{tg} h \ a \exp(-bz) \quad (\text{A-12})$$

con
$$a = \operatorname{tg} h \left(\frac{y(0)}{4} \right)$$

Teniendo en cuenta la expresión (A-11) y suponiendo que la energía en una distancia d_α cae a $1/\alpha$ de su valor, siendo $\alpha > 1$ podemos determinar esta distancia en función de b

$$d_\alpha = \frac{1}{b} \ln \frac{\operatorname{tg} h \left(\frac{y(0)}{4} \right)}{\operatorname{tg} h \left(\frac{y(d_\alpha)}{4} \right)} \quad (\text{A-13})$$

y si la diferencia en la función de trabajo entre el metal y el semiconductor es del orden de 0,3 eV, resulta

$$d_\alpha \approx \frac{1,2}{b} \approx \frac{1}{b} \quad (\text{A-14})$$

es decir, del orden de la longitud de difusión.

El campo eléctrico en la capa frontera, llamado campo barrera o apantallamiento, tiene la distribución

$$E(z) = - \frac{d\phi}{dz} = - 4b \frac{kT}{q} \frac{a \exp(-bz)}{1 - a^2 \exp(-2bz)} \quad (\text{A-15})$$

$$p(z) = p_0 \exp \left(\frac{E_v - \xi}{kT} \right) \quad (\text{A-2})$$

donde

$$\begin{aligned} E_c(z) &= E_c + (-q) \phi(z) \\ E_v(z) &= E_v + (-q) \phi(z) \end{aligned} \quad (\text{A-3})$$

E_c , E_v son los valores de la energía fuera de la capa barrera después de establecerse el equilibrio térmico. Si tenemos en cuenta que un semiconductor ideal es neutro, resulta

$$n = p = n_i \quad (\text{A-4})$$

donde n_i es la densidad intrínseca.

Por tanto, podemos escribir

$$\begin{aligned} n(z) &= n_i \exp \left(\frac{q \phi(z)}{kT} \right) \\ p(z) &= n_i \exp \left(\frac{-q \phi(z)}{kT} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-5})$$

Si sustituimos estas expresiones en la ecuación A-1 tendremos

$$\rho(z) = -2qn_i \operatorname{sen} h \left(\frac{q \phi(z)}{kT} \right) \quad (\text{A-6})$$

En el punto $z = 0$ es

$$E(0) = -4b \frac{kT}{q} \frac{a}{1-a^2} \quad (\text{A-16})$$

Carga de espacio total

La carga total se obtiene integrando la densidad de carga de espacio entre $z = 0$ y $z = \infty$

$$Q = \int_0^{\infty} \rho(z) dz = -\epsilon\epsilon_0 \frac{d\phi}{dx} \Big|_0^{\infty} = \epsilon\epsilon_0 E(0) \quad (\text{A-17})$$

APENDICE BPROGRAMA RESOLUCION DEL CIRCUITO ELECTRICOEQUIVALENTE DEL CERAMICO FERROELECTRICO

```

0: DIM US 4
1: ENT "EG(VOLTS)",G
2: ENT "EB(VOLTS)",B
3: ENT "RB(OHMS)",R1
4: ENT "RG(OHMS)",R2
5: ENT "CG(RADADS)",R3
6: ENT "CB(FARADS)",R4
7: DIM T 3
8: ENT "TIEMPO INICIAL(SGS)",T 1
9: ENT "TIEMPO FINAL(SGS)",T 2
10: ENT "PASO DE TIEMPO(SGS)",T 3
11: ENT "SIGNO DE CURVA",US
12: CLL 'CHARO'(T 1 +T 3);I Q
13: PEN# 4;SCL T 1 ,T 2 ,-1E-6,2E-6
14: FXD 2;XAX 0,(T 2 -T 1 )/10,T 1 ,T 2 ,2
15: FLT 3;YAX 0,2E-6/5,-1E-6,2E-6,2
16: FOR T=T 1 TO T 2 BY T 3
17: CLL 'CHARO'(T);PLT T,I,1;LBL US;PEN
18: NEXT T
19: PEN# 0
20: STP ;END
21: "CHARO":
22: (G-B)/(R2+R1) A;(R1G+R2B)(R1R4-R2R3)/(R2R1R4+R2R1R3)/R1+R2) C
23: A+CEXP(-P1(R1+R2)/(R1R2R4+R1R2R3)) I
24: RET
*23550

```

APENDICE C - ANTECEDENTES

En este apartado presentamos un resumen de los trabajos sobre monocristales y cerámicas ferroeléctricas, fundamentalmente compuestos a base de niobatos de elementos alcalinos y alcalino térreos, que nos han servido de apoyo y orientación en nuestro trabajo, unos por ser de interés general y básico para entender el fenómeno fotovoltaico y otros por su semejanza con los compuestos que se estudian en esta tesis.

En un principio el efecto de la radiación luminosa ultravioleta-visible se estudió a través de la influencia de la misma sobre ciertas características ferroeléctricas. Entre las más sensibles está el cambio en la temperatura de Curie. Este cambio que se atribuye a la existencia de un campo eléctrico interno debido a las cargas de espacio originadas por la iluminación, depende del material estudiado y de la longitud de onda utilizada. Como ejemplos, citamos los resultados obtenidos en el compuesto $\text{SbSI}_{0,35}\text{Br}_{0,65}$ (23) en el que el cambio en la temperatura de transición equivale al producido por un campo eléctrico de unos 1000 V/cm, deduciéndose que el fotovoltaje creado es de ese orden. En el BaTiO_3 (24) también se ha observado un cambio en la temperatura de transición equivalente a un campo eléctrico de 4×10^3 V/cm. Sin embargo, estos fotovoltajes no concuerdan con los obtenidos por otros procedimientos, por lo que hay que suponer la existencia de otros efectos en el cambio de temperatura.

La característica que ha dado mejores indicaciones sobre la aparición de fuertes campos eléctricos a causa de la radiación lumino-

sa ha sido la birrefringencia óptica, cuyo estudio realizado por Chen (5) en el niobato de litio da una relación entre los cambios producidos en la birrefringencia y el campo eléctrico producido por la iluminación. En el trabajo se da también la forma de la fotocorriente cortocircuito en función del tiempo, comprobándose su constancia con el tiempo que la distingue claramente de la corriente fotoeléctrica transitoria del mismo sentido.

Actualmente no es necesario recurrir a estas técnicas para medir el efecto fotovoltaico a menos que se quieran estudiar estas características. Las medidas eléctricas en cortocircuito y circuito abierto son suficientes para la mayor parte de los parámetros necesarios para estudiar el fenómeno a escala macroscópica.

- Niobatos de metales alcalinos monocristalinos

El interés por los efectos fotovoltaico y foto-refringente aumenta enormemente cuando se comprueba que la introducción de ciertas impurezas en el cristal produce unos voltajes y unos cambios en la birrefringencia mucho más acusados.

Un trabajo de interés básico para el desarrollo de los estudios en materiales impurificados es el de J.J. Amodéi (25) donde después de realizar una serie de experiencias en niobato de litio impurificado con elementos de transición, Fe, Cu, Mn, Cr, Ni y Co llegan a las siguientes conclusiones:

El elemento de transición debe reunir la condición de soltar

un electrón bajo la excitación de la radiación visible y reatraparlo más tarde.

Los elementos de transición, desde el Cr al Cu, producen absorción óptica cuando la concentración en el cristal matriz es del orden de 0,05% molar. Se presentan dos tipos de absorción. Para los Cr, Ni, Co la absorción en longitudes de onda de 480 nm y mayores está asociada con bandas de absorción bien definidas aisladas del borde fundamental. En el caso de los Mn, Fe, Cu las bandas de absorción no son distintas del borde de absorción, sino que aparecen como una continuidad de ella. En el caso del Cu no se pueden discernir las bandas de absorción independientemente.

Estas observaciones sugieren que en el LiNbO_3 con impurezas de Cr, Ni ó Co la absorción óptica proviene de estados en que los electrones excitados se acoplan a la banda de conducción y están poco ligados al metal de transición. Otra evidencia que apoya esta idea se encuentra en la conducta de los cristales impurificados en relación a los tratamientos de oxidación-reducción. En el caso del Cr, Ni y Co el comportamiento es análogo al del cristal no impurificado; no se puede apreciar cambio de intensidad en las bandas. La conclusión es que estas tres impurezas tienen estados de valencia extremadamente estables en el NbO_3Li , siendo probablemente los estados Cr^{3+} , Ni^{2+} y Co^{2+} .

En cuanto al hierro, la reducción induce la absorción característica del hierro. La coloración de los cristales reducidos es debida a la formación de iones Fe^{2+} durante la reducción. En general, este grupo de impurezas (Fe, Cu, Mn) pueden cambiar estados de valencia en

el LiNbO_3 más fácilmente que las anteriores. Experimentalmente se ha comprobado transferencia de carga entre Cu y Mn en muestras impurificadas con ambos cationes.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, Glass y col. (8) (13), realizan un profundo estudio en cristales de LiNbO_3 con impurezas de Fe, obteniendo fotovoltajes del orden de 10^3 a 10^4 voltios en muestras parcialmente reducidas en las que predomina la concentración de iones Fe^{2+} sobre la de Fe^{3+} y deducen que la respuesta fotovoltáica no depende de la concentración total de impurezas. La aparición de tan altos voltajes dió lugar a gran cantidad de trabajos posteriores pensando en la posibilidad de sacar provecho de este comportamiento para obtener células fotovoltáicas, aunque pronto se vió que el rendimiento era muchísimo más bajo que el de las semiconductoras. No obstante, es de esperar su utilidad en la técnica de la escritura holográfica.

Los autores citados proponen un modelo teórico para explicar el efecto fotovoltáico en niobato de litio del que hemos expuesto un resumen en el apartado primero de este Capítulo y que ha servido de base para posteriores trabajo.

Así, Krätzig y Kurz (27) estudian el niobato de litio con impurezas de Fe, Cu, Mn, Co, Ni y Cr, encontrando que los máximos de la fotocorriente aparecen en longitudes de onda comprendidas entre 330 y 380 nm. Sin embargo, en el caso de muestras parcialmente reducidas, con cationes Fe^{2+} y en las muestras con Cu, aparece un segundo máximo en la absorción óptica alrededor de los 400 nm que también se observa en la muestra con Fe^{2+} y apenas en la de Cu; en cualquier caso estos

máximos son poco pronunciados. El hecho de que sean pequeños o no aparezcan se debe, según Dischler y Räuber (28), a que existen transiciones ineficaces. La respuesta fotovoltaica es mucho mayor en las muestras que contienen Fe o Cu que en las que contienen Cr, Co o Ni, como era de esperar si se consideran los resultados del trabajo de Amodei (25) anteriormente considerado.

Otro material que ha sido muy estudiado es el niobato potásico $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$; mencionamos los trabajos de Fridkig y col. (29) en los que un monocristal iluminado con luz laser de argon con una intensidad luminosa de 500 mW/cm^2 en una λ de 488 nm da un fotovoltaje en la dirección de la polarización espontánea 001 bastante mayor que el de la banda prohibida.

Günter y Micheron (30) estudian la dispersión de la absorción óptica y la densidad de fotocorriente obteniendo información básica sobre niveles de energía de los centros fotorrefringentes que controlan el daño óptico.

Las medidas de absorción y fotocorriente presentan las siguientes características. El máximo en la absorción que aparece alrededor de los 500 nm ($\approx 2,50 \text{ eV}$) no se observa en la fotocorriente en las muestras reducidas (Fe^{2+}); este máximo se atribuye a una transición no eficaz del centro fotorrefringente como ocurre en el $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{2+}$. Experimentos de resonancia paramagnética electrónica (31) indican que la compensación de carga se realiza a través del centro $\text{Fe}^{3+} - \text{V}_\text{O}$ dirigido a lo largo del eje polar; los iones Fe^{3+} ocupan los lugares de los Nb^{5+} quedando una descompensación de carga que es compensada por el

centro $\text{Fe}^{3+} - \text{V}_\text{O}$.

En el $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^{2+}$ aparece un máximo en la fotocorriente alrededor de 400 nm (3,2 eV) que no aparece en el $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$ debido a la gran absorción de este compuesto, pero puede suponerse que aparecería alrededor del mismo valor de λ . Los resultados obtenidos en niobato potásico dopado con 300 ppm de Fe son los siguientes: fotovoltaje de saturación ≈ 70 V poco variable con la intensidad luminosa, $I > 2,2$ W/cm^2 a $\lambda \approx 488$ nm. La densidad de fotocorriente varía fuertemente con la intensidad luminosa siendo proporcional a la misma, como se indica en la teoría de Glass y col. (8). De las gráficas $i = f(E)$ se deducen la longitud de deriva o deslizamiento ϕl_0 (ϕ = eficiencia cuántica) que corresponde a la intersección de las curvas con el eje $E = 0$ y equivale, según la teoría de Glass a $\phi l_0 = p_+ l_- - p_- l_+ + \Delta l_i$; de la pendiente de las curvas se deduce el término $\phi \mu \tau$ siendo mayores en las muestras reducidas. Cuanto más oxidado está el material la pendiente es más pequeña, lo que se explica por la existencia de una mayor concentración de iones Fe^{3+} que actúan como trampas, lo cual da lugar a tiempos de vida más cortos para los electrones fotoexcitados.

Se deduce de estos trabajos que la impureza de Fe en el estado Fe^{2+} da lugar a un máximo en la distribución espectral de las fotocorrientes alrededor de los 400 nm y a un máximo intrínseco alrededor de los 320 nm en el niobato potásico y por debajo de los 300 nm en el niobato de litio que no ha sido medido. El máximo en los 400 nm, equivalente a una energía de 3,2 eV, corresponde a una transición electrónica de los niveles del Fe^{2+} a la banda de conducción y el máximo correspondiente a los 320 nm (~ 2 eV) proviene de transiciones banda-

banda, Figura (1).

Investigaciones de resonancia paramagnética electrónica (32) y efecto Mossbauer (33) en $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ indican la presencia de complejos $\text{Fe}^{3+} - \text{O}$ (vacantes de oxígeno) orientados en la dirección $[001]$ y el paso mediante tratamientos de reducción del estado Fe^{3+} al estado Fe^{2+} formando también complejos $\text{Fe}^{2+} - \text{O}$ (vacantes de oxígeno). En ambos casos se comprueba que el Fe^{2+} sustituye al Nb^{5+} . La mayoría de los datos señalan la naturaleza dadora del Fe^{2+} y aceptora del Fe^{3+} .

Hay pocas experiencias sobre materiales dopados con Cu, a excepción de las realizadas por Krätzig y Kurz (27). Los resultados presentados en este trabajo indican únicamente la variación espectral de la corriente y el voltaje producidos por la radiación donde se observa nada más que un máximo en la corriente cerca de los 320 nm y sin embargo el máximo en el fotovoltaje está aproximadamente en los 420 nm que puede corresponder a transiciones del Cu a la banda de conducción. No se especifica si los iones del cobre están en el estado Cu^+ o en el Cu^{2+} aunque hay que tener presente que los iones Cu^+ son muy inestables y pasan fácilmente a Cu^{2+} . Podría parecer que las transiciones del Cu son ineficaces, sin embargo, el máximo del fotovoltaje muestra que justamente estas transiciones son las responsables del mismo; no obstante, la gran anchura del pico de la fotocorriente puede enmascarar el correspondiente al Cu.

- Niobatos de elementos alcalino térreos y otros ferroeléctricos monocristalinos

Los trabajos sobre efecto fotovoltaico en niobatos de elemen

tos alcalino térreos son menos numerosos que los de los alcalinos y no hemos encontrado ninguno en la bibliografía que trate el aspecto de la influencia de dopantes, creemos que por la gran dificultad de crecer monocristales de estos compuestos, en especial los niobatos de estroncio y bario. Incluso en aquellos de más fácil obtención, como el SbSI tampoco se encuentran trabajos en este sentido. Así pues, las fuentes bibliográficas para el apoyo de nuestro trabajo se refieren casi exclusivamente a compuestos puros.

Los monocristales de SBN (niobato de estroncio y bario) que se han estudiado en la bibliografía corresponden a la composición $S_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$ cuyas características ferroeléctricas se especifican en otra parte de esta memoria. Aunque el monocristal fué obtenido y estudiado por autores americanos (34), (35), (36) los estudios realizados sobre el mismo se refieren fundamentalmente a propiedades piroeléctricas (37). Han sido los rusos los que han dedicado algo más de trabajo a estudiar sus propiedades fotorrefringentes fotorvoltáicas.

Los primeros trabajos en SBN (75/25) fueron realizados sobre cambios de índice de refracción inducido ópticamente teniendo aplicado un campo eléctrico (38), demostrándose que hay una conmutación local de la polarización debido a la luz (39), (40), (41). El gran cambio que se produce en el índice de refracción $\Delta n \approx 5 \times 10^{-4}$ le hacen atractivo para almacenamiento holográfico, de ahí que haya sido estudiado desde el punto de vista fotorvoltáico.

Los monocristales de SBN (75/25) presentan muchas dislocaciones lo que hace que sea un cristal con muchas tensiones. Para obtener

un buen cristal se necesita un gran esfuerzo de atención y medios, de ahí que no aparezcan muchos trabajos sobre el mismo y los que han aparecido, en su mayoría, se han realizado sobre cristales con muchas tensiones.

En el trabajo sobre efecto fotorrefringente realizado por Volk y col. (42) en SBN (75/25) fuertemente polarizado mediante la aplicación de un campo eléctrico de 10^3 V/cm y enfriando desde una temperatura de 150°C ($T_c = 50^\circ\text{C}$) con ciclos de histéresis muy asimétricos indicadores de un estado monodominio unipolar, muestra una fotorrefracción de $\Delta(n_\lambda - n_0) \approx 1.5 \times 10^{-4}$ sin campo eléctrico aplicado.

Este incremento del índice de refracción equivale a un campo eléctrico de unos 150 V, sin embargo, el fotovoltaje no sobrepasa los 0,1 V. Este hecho viene a indicar que el mecanismo que da lugar al efecto fotovoltáico según el modelo de Glass (8) no puede explicar el fenómeno fotorrefringente en el SBN.

La investigación de la fotomemoria lleva a la conclusión de la existencia de inhomogeneidades en los cristales de SBN que pueden ser debidas a la aparición de microcapas durante el crecimiento o a la distribución al azar de impurezas, las cuales llevan a la existencia de un relieve de potencial (43). Así pues, las propiedades fotovoltáicas del SBN parecen estar conectadas con las inhomogeneidades del cristal.

Efectos fotovoltáicos anómalos se han observado en cristales semiconductores homogéneos y en el caso del SBN se comprueba que la dependencia del fotovoltaje con la temperatura es característica de ta-

les semiconductores.

En un semiconductor inhomogéneo existe un campo macroscópico interno (38) no uniformemente distribuido en el interior del cristal y cuyas propiedades dependen del tratamiento previo del cristal; así, se puede pensar que el campo macroscópico existe en el cristal SBN inhomogéneo y que una prepolarización regula su distribución. La iluminación local del SBN da lugar a la formación de un campo de carga espacial debido a la separación espacial de los portadores no equilibrados en el campo interno inhomogéneo. El fotovoltaje presenta una distribución a lo largo del cristal como la representada en la Figura (2).

En el caso de un cristal de SBN prepolarizado, el signo de la unipolaridad depende del signo del campo interno de tal manera que la iluminación lleva a una reducción de la unipolaridad en la región iluminada del cristal. Así pues, contrariamente al caso del $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ los efectos fotovoltáicos en SBN se deben a inhomogeneidades en el interior del cristal.

Es conveniente tratar a continuación el caso del ferroeléctrico SbSI (sulfuro de antimonio) (44) relativo a la disminución de la unipolaridad y que será de interés en la discusión de nuestros resultados experimentales.

Se trata de la influencia del campo interno en el proceso de inversión de polarización. Mediante el método piroeléctrico dinámico se demuestra que aparece una polidominización mientras se está produciendo la inversión de polarización en un monocristal con dominios enfrentados. Este hecho se pone de manifiesto él mismo a través de impu

Los saltos Barkhausen indicativos de un cambio de polarización en forma de saltos que es opuesta a los cambios de polarización producidos por el campo externo aplicado.

Antes de aplicar un campo externo, la distribución de la piroseñal en la muestra es de la forma que aparece en la Figura (3) ; en ella se observa que la señal piroeléctrica tiene sentido contrario a lo largo de la muestra, lo que constituye una indicación de la existencia de dominios enfrentados en muestras polarizadas naturalmente. Cuando la muestra está homogéneamente polarizada, la distribución de corriente no cambia de signo. Como estos comportamientos se mantienen por encima de la temperatura de Curie, aunque la señal es un orden de magnitud más pequeña, hay que pensar en la existencia de fuertes campos eléctricos internos en el cristal, y que la inversión de polarización es debida a esos campos internos y va acompañada de una multidominización.

Otros aspectos que han servido de ayuda en nuestro trabajo se refieren al estudio de las características espectrales en SBN (45) (46), BaTiO:Fe (47), SbSI (48). En el SBN se encuentra un máximo de la corriente fotovoltaica alrededor de los 400 nm y se concluye que el efecto fotorrefringente se debe principalmente a un mecanismo de apantallamiento. Por otra parte Fridkin y col. (46) encuentran un pequeño máximo alrededor de 370 nm, aunque a partir de los 350 nm hacia longitudes de onda más cortas, la corriente sigue aumentando, Figura (4).

En el titanato de bario (47), Koch, Mauser, Ruppel y Wurfel han estudiado la respuesta espectral de fotocorrientes cortocircuito

utilizando luz polarizada paralela y perpendicular independientemente. Las correspondientes fotocorrientes tienen sentido contrario y presentan máximos en 370 nm la polarizada paralela y alrededor de los 400 nm la perpendicular (Figura 5), con la particularidad de que la correspondiente a la luz paralela presenta un cambio de signo a los 400 nm.

Por otra parte, Wemple y col. (48) encuentran que las fluctuaciones térmicas de los iones llevan a unos cambios en la polarización en forma de aguja, tridimensionales y localizados de unos 20 Å de diámetro y 100 Å de longitud. Dentro de las agujas hay un campo eléctrico debido a estos cambios de polarización y por razones de simetría todas las agujas deberían tener la misma dirección que está determinada por la dirección de los vectores de onda de fonones ópticos transversales que forman un paquete. Los electrones fotoexcitados se acoplarán a sus agujas y se moverán todos en la dirección del campo eléctrico de las agujas.

En la celda elemental del BaTiO_3 hay dos posiciones del oxígeno que son distinguibles, el ión oxígeno-c, hacia el que se dirige la polarización espontánea, y los oxígenos-a situados en planos laterales. El ión oxígeno-c se excita mediante luz polarizada paralelamente, mientras que la perpendicular excita un electrón del oxígeno-a. En el caso-c el ión Ti relaja hacia el centro y el momento dipolar reducido que puede considerarse como el núcleo de la aguja se puede adscribir a fonones ópticos transversales ferroeléctricos que son los responsables de la transición cúbico-tetragonal. En el caso-a la relajación del ión Ti origina un cambio en la polarización y por consiguiente una aguja con una dirección de 45° respecto a la polarización espontánea; tam

bién se adscribe esta situación a los fonones ópticos transversales responsables de la transición de fase tetragonal-rómbica. El campo eléctrico de estas agujas tiene una dirección de 45° respecto a la de la polarización no perturbada.

En cuanto al SbSI, los estudios espectrales de Fridkin y col. (49) dan lugar a unos resultados que muestran un máximo en la fotocorriente alrededor de 320 nm correspondiente a transiciones de carácter intrínseco.

Finalmente indicamos que diversos estudios (50) (51) sobre fotoconductividad con campo aplicado en comparación con respuestas fotovoltáicas han probado la gran influencia de la conductividad en tales respuestas, como se deduce de la teoría de Glass (8).

- Ferroeléctricos inhomogéneos

En este punto consideraremos los trabajos sobre el semiconductor piroeléctrico ZnS y sobre cerámicas ferroeléctricas.

Sulfuro de cinc ZnS

Empezando por el ZnS, Cheroff y Keller (52) (53) realizan estudios en cristales de este compuesto y comparan los resultados obtenidos en cristales sin impurificar y en cristales impurificados con Cu, Al y Mn. Los resultados proporcionan los siguientes hechos:

- Los fotovoltajes son mucho mayores que los correspondientes a la banda prohibida.

- El fotovoltaje cambia de signo con la longitud de onda de la radiación luminosa.
- El fotovoltaje no depende de la intensidad luminosa a partir de un cierto valor.
- La fotocorriente cortocircuito cambia de signo con la longitud de onda.
- La fotocorriente cortocircuito varía con la intensidad luminosa.
- La conductancia no cambia de signo con la longitud de onda.

También Lempicki (54) encuentra inversiones de signo con la longitud de onda, y en este caso tanto en el fotovoltaje como en la fotocorriente cortocircuito.

En estos trabajos no se da una explicación al hecho de la aparición del alto fotovoltaje, cosa que hará más tarde Neumark (12) suponiendo una aditividad de voltajes elementales. Tampoco se ha explicado adecuadamente las inversiones de signo en los fotovoltajes, pues solamente se hace referencia al desorden del cristal con regiones de diferente comportamiento ante la radiación luminosa, debido a que el fenómeno se produce exclusivamente en cristales desordenados. Descartan la posibilidad de una contribución piezoeléctrica porque se cancelaría el efecto con la contribución piroeléctrica. Quizá sea más plausible la explicación dada por Birman (55) que propone un modelo en el que cada banda de birrefringencia es un dominio de polarización y deformación elástica uniformes.

