

201. 83



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**“PRUEBAS ELECTRICAS DEL  $TiO_2$   
IMPURIFICADO CON  $AL_2O_3$ ”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

**CARLOS ALONSO SUBIAUR GOMEZ**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

1.	INTRODUCCION	
2.	FUNDAMENTOS BASICOS	
2.0.	ANTECEDENTES	PAG. 1
2.1.	CONDUCTORES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES	PAG. 3
2.1.1	TEORIA DE BANDAS	PAG. 6
2.1.2	CARACTERISTICAS DE LOS SEMICONDUCTORES	PAG. 10
2.1.3	CLASIFICACION DE LOS SEMICONDUCTORES	PAG. 11
2.2	SEMICONDUCTORES ELECTRONICOS	PAG. 12
2.2.1	PORTADORES MAYORITARIOS Y MINORITARIOS	PAG. 16
2.3	CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y MOVILIDAD DE CARGA	PAG. 20
2.4	ANALISIS DE LAS TECNICAS EMPLEADAS	PAG. 28
2.4.1	IMPURIFICADO	PAG. 28
2.4.2	SINTERIZADO	PAG. 29
2.4.3	DIFRACCION DE RAYOS X	PAG. 30
2.5	OXIDO DE TITANIO COMO SEMICONDUCTOR	PAG. 34
2.6	OXIDO DE ALUMINIO	PAG. 36
3.	METODOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS DE TECNICAS	
		PAG. 37
3.0.	PREPARACION DEL ELECTRODO PARA SU ESTUDIO ELECTRICO	PAG. 37
3.1	OBTENCION DEL OXIDO DE ALUMINIO	PAG. 37

3.2	IMPURIFICADO DEL OXIDO DE TITANIO CON OXIDO DE ALUMINIO	PAG. 38
3.3	FABRICACION DE PASTILLAS	PAG. 40
3.4	OBTENCION DE RUTILO	PAG. 41
3.5	IDENTIFICACION POR DIFRACCION DE RAYOS X	PAG. 42
3.6	SINTERIZACION	PAG. 43
3.7	FABRICACION DE ELECTRODOS OHMICOS	PAG. 46
3.8	DETERMINACION DE RESISTIVIDAD	PAG. 47
4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	PAG. 50
5.	DISCUCION Y CONCLUSIONES	PAG. 61
	BIBLIOGRAFIA	PAG. 66

## INTRODUCCION . -

Dado el agotamiento de los combustibles fósiles, el desarrollo de nuevas y diferentes formas de energía es de vital importancia para el desenvolvimiento de la ciencia y tecnología. Estas alternativas, hasta ahora identificadas, son entre otras la energía solar, biomasa, energía eólica, energía marítima y atómica.

En esta perspectiva de investigación innovadora la transformación de la energía solar en eléctrica o química, reviste particular interés debido principalmente a sus características no contaminantes.

La experiencia ganada en estudios de procesos de conversión de energía solar permite aseverar que en la práctica los materiales de más utilidad son los semiconductores, entendidos estos como materiales no conductores, que gracias a una cierta cantidad de energía son capaces de conducir la corriente eléctrica.

Algunos trabajos preliminares publicados buscan una posible similitud de la fotoelectroquímica de los materiales semiconductores con los procesos fotosintéticos, a partir de los cuales se ha desarrollado la fotoelectroquímica de semiconductores.

Estas fotoceldas electroquímicas compuestas de fotoelectrodos semiconductores, contra electrodos metálicos y soluciones acuosas de sistemas redox y electrolitos soporte, son utilizadas en la conversión de la energía, se dividen en dos categorías: las que

producen corriente eléctrica en presencia de sistemas redox reversibles y las que producen combustibles.

Uno de los materiales poco usados, y que ha sido identificado como semiconductor es el  $TiO_2$  el cual tiene aplicaciones diversas en la industria de componentes electrónicos, de la cerámica, de la pintura y ha sido utilizado en sistemas electroquímicos capaces de transformar la energía solar mediante la fotoelectrólisis del agua.

Recientemente en el estudio de materiales semiconductores, se ha dado gran importancia al uso de electrodos policristalinos, lo cual constituye un factor económico muy importante ya que se han reportado eficiencias comparables a las obtenidas utilizando electrodos de monocristales.

Es conocido que los semiconductores pueden ser impurificados para alterar drásticamente sus propiedades eléctricas. En ocasiones la técnica de impurificado requiere de equipo sofisticado y por tanto costoso.

El objetivo del presente trabajo fué determinar la variación de la conductividad con el grado de sinterización del  $TiO_2$  policristalino, impurificado con  $Al_2O_3$  en su forma mas económica en una proporción de 1% en mol.

El trabajo se dividió en cinco capítulos; el primero de ellos contiene información relacionada con los antecedentes y teoría de los materiales semiconductores. El apartado siguiente comprende

un marco de referencia que informa acerca de las técnicas empleadas para el desarrollo del experimento. El capítulo denominado Desarrollo Experimental presenta la secuencia seguida para el estudio, así como las primeras observaciones obtenidas.

Posteriormente se presentan los resultados y el análisis de los mismos y por último las conclusiones.

## 2.- FUNDAMENTOS BASICOS.

2.0.- ANTECEDENTES.- (4, 14, 19, 24) A fines del siglo XVIII sólo existían dentro de la clasificación de los materiales eléctricos dos clases: los conductores y los aislantes. Estos nombres se dieron por la observación de sus respectivas capacidades para facilitar o imposibilitar la conducción de la corriente eléctrica. Sin embargo se sabía que existían algunos materiales que no pertenecían claramente a ninguna de estas dos clases y que, en efecto, eran malos conductores o malos aislantes. Se puede considerar que aquí da comienzo la historia de los semiconductores, siendo este el nombre que se dio a los materiales que no entraban correctamente en la clasificación conocida. Se ha llegado a considerar a M. Faraday (1833) como el primer científico que observó más detenidamente el comportamiento de estos raros materiales. Faraday descubrió que el sulfato de plata presentaba una disminución en la resistividad eléctrica con el aumento de la temperatura. Siendo éste un comportamiento extraño para un compuesto que tiene en su estructura un metal, ya que los metales aumentan su resistividad con el aumento de la temperatura.

En 1873, W. Smith, observó que el selenio conduce mejor la electricidad bajo iluminación; este fenómeno fue nominado "fotoconductividad", y consiste en la disminución de la resisten-

cia eléctrica bajo la influencia de la luz. Un año más tarde E. Hall descubrió el efecto que lleva su nombre: "Si un conductor a través del cual pasa una corriente, se somete a un campo magnético perpendicular a la dirección del flujo de corriente, se desarrolla un voltaje transversal que es perpendicular a la corriente y al campo magnético". Ese mismo año F. Braun, informó que las características eléctricas de los contactos entre los semiconductores y los metales no eran lineales, es decir, no obedecían la ley de Ohm. En 1898 J. J. Thomson descubriendo el electrón nos dio la clave junto con el efecto Hall para comprender el proceso de la conducción eléctrica en los semiconductores.

No fue sino desde principios de este siglo cuando se dio el verdadero progreso en la comprensión de los fenómenos eléctricos inherentes a los semiconductores, cuando las necesidades del desarrollo del transistor exigieron el perfeccionamiento de la técnica de obtención de monocristales semiconductores en la forma más pura posible y perfecta. De este modo, los monocristales han permitido estudiar las varias propiedades físicas de los semiconductores en función de sus imperfecciones, ya que, en el laboratorio, es posible introducir en ellos, de manera controlada distintas impurezas e imperfecciones que influyan notablemente sobre estas propiedades.

En la década de 1950-1959 se intensifica la investigación de las propiedades eléctricas, térmicas, magnéticas y ópticas de los semiconductores. Al mismo tiempo se aplica la mecánica cuántica a los sólidos y se logra describir, en gran detalle, la estructura electrónica de los semiconductores. Por el lado práctico se establecen las bases para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos tales como lasers, detectores de rayos X y otros. Esto contribuye al desarrollo de la física de otros tipos de sólidos. Con todos estos avances en la investigación de las propiedades de los semiconductores se han alcanzado considerables logros en la diversificación de sus aplicaciones que abarcan distintos campos, entre ellos los estudios actuales de electroquímica.

2.1.- CONDUCTORES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES. CONCEPTOS BASICOS.- (3, 4, 6, 14, 19) Desde el punto de vista electrónico, los materiales pueden ser clasificados de acuerdo a su resistividad, que es la resistencia presentada al paso de la corriente eléctrica entre las caras opuestas de un cubo unitario del material y que normalmente se expresa en ohms-cm; como conductores (metales), aislante y semiconductores, aunque los límites de la resistividad que fijan las fronteras entre estas clases son algo arbitrarias. A la temperatura ambiente, si la resistividad se mantiene en la gama  $10^{-6}$  -  $10^{-4}$  ohm-cm, se dice que el material es un

metal y, si es superior a  $10^{10}$  ohm-cm, es un aislante. Los semiconductores tienen resistividad situadas en la gama de  $10^{-4}$  -  $10^{10}$  ohm-cm, aunque no todos los tipos que tienen resistividades comprendidos en esta gama son semiconductores: las resistividades de los malos conductores, tales como las láminas metálicas delgadas con capas superficiales de óxido o algunos lingotes de metales policristalinos, en los que los cristales individuales están separados por bordes de granos con gran resistencia, permanecen dentro de esta gama. De acuerdo a esto podemos clasificar a los materiales como:

TIPO DE MATERIAL	RESISTIVIDAD ( $\Omega$ -cm) a 24 °C
Conductores (metales)	$10^{-6}$ - $10^{-4}$
Semiconductores	$10^{-4}$ - $10^{10}$
Aislantes	$10^{10}$ - $10^{23}$

Debemos tomar en cuenta la temperatura para poder colocar un material dentro de esta clasificación, ya que existen materiales que a temperatura ambiente son verdaderos aislantes, pero con un pequeño incremento de temperatura se comportan como conductores. Por ello se tubo la necesidad de hacer una clasificación que tomara en cuenta la relación existente entre la resistividad y la tem-

peratura. Para saber si un material es conductor debemos ver que exista una relación lineal de la resistividad con la temperatura, de acuerdo a la siguiente proporcionalidad:

$$\rho = \rho_0 \frac{T}{T_0} \quad (1)$$

En donde  $\rho_0$  es la resistividad del metal a la temperatura  $T_0$  ( $T_0 = 273$  K) esta relación nos muestra el incremento de la resistividad con el incremento de la temperatura. En los aislantes sucede lo contrario según esta relación al aumentar la temperatura se puede dar el caso que disminuya la resistividad a tal grado que puedan llegar a conducir la corriente, pero aclaremos algo, casi en todos los casos el material modifica su estructura para poder conducir una mínima parte de corriente, como es el caso de la madera que al aplicarle temperatura se nota un pequeño cambio en la resistividad, solo que la madera está convirtiéndose en carbón. En el caso de los semiconductores, la relación existente entre la resistividad y la temperatura es la siguiente:

$$\rho = \rho_0 \exp. \frac{\beta}{T} \quad (2)$$

En donde  $\rho_0$  y  $\beta$  son constantes; T es la temperatura en K, según se puede observar en la ecuación (2), en los semiconductores la resistividad disminuye con el aumento de la temperatura.

2.1.1- TEORIA DE BANDAS.- (4, 6, 12, 24) En un átomo aislado un electrón puede encontrarse únicamente en ciertos niveles de energía que son los niveles permitidos (pues existen niveles o zonas prohibidas donde no pueden estar). Usando un modelo de acuerdo al del Orbital molecular, tenemos que cuando comenzamos a acercarnos dos átomos cada uno con un orbital atómico, se formarán dos orbitales moleculares con nuevos estados energéticos diferentes a los niveles energéticos individuales. Fig. IA. En otras palabras al acercar dos átomos e interaccionar entre ellos, cada nivel de energía se separa en dos estados, uno de mayor energía y otro de menor energía. En general, para N átomos se tendrá una separación en N estados por cada nivel. Algunos de estos estados pueden ser degenerados, pero el número total se conserva. Por ejemplo si se tuviera un número total de átomos igual a  $10^{23}$ , se formarán  $10^{23}$  orbitales deslocalizados y el espaciamiento entre los niveles energéticos será de  $10^{-23}$  e V, siendo este valor tan pequeño que podemos considerar la región de unión como un continuo ya que no podremos distinguir los niveles individuales experimentalmente. De esta manera, los estados discretos de energía atómica son sustituidos por una región que se nombra Banda de energía. (Fig.

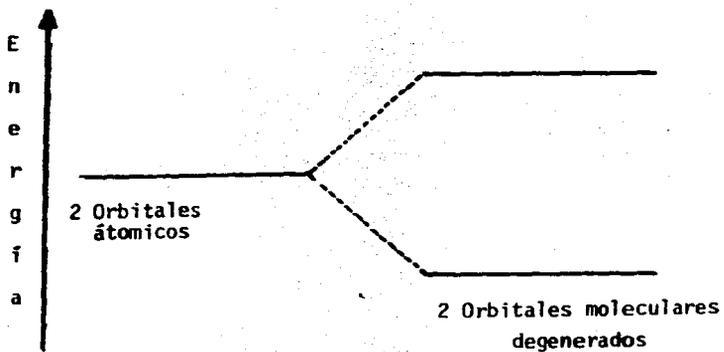


Fig. IA.

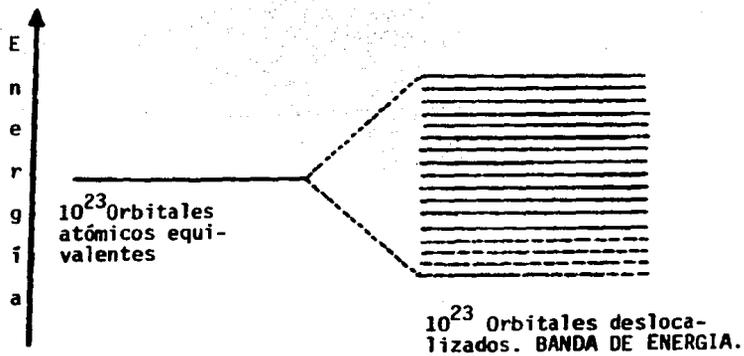


Fig. IB.

IB). Hagamos una observación, en general los electrones de un átomo que se encuentran en los niveles llenos, están sólidamente ligados con el núcleo y no participan en las reacciones químicas, estos electrones se encuentran en niveles de energía inferiores, o sea, son los que están mas cerca del núcleo.

Son los electrones más alejados, los de niveles superiores no llenos, los que intervienen en fenómenos tales como la conductividad eléctrica, estos electrones son llamados electrones de valencia. Sobre el nivel de valencia, donde se encuentran los electrones de valencia, existe un nivel con mayor energía, el nivel de excitación o de conducción, al cual llegarán los electrones de valencia cuando hayan recibido suficiente energía y puedan lograrlo. El concepto de nivel de energía se utiliza para átomos aislados, sin embargo en el caso de estructuras sólidas cristalinas es conveniente hablar de bandas de energía dentro de las cuales pueden encontrarse grandes cantidades de electrones.

Continuando con el modelo de orbital molecular, solamente para los dos últimos niveles de los átomos contenidos en un cristal, o sea, con los orbitales atómicos de valencia y conducción, se formarán una banda de conducción y una banda de valencia.

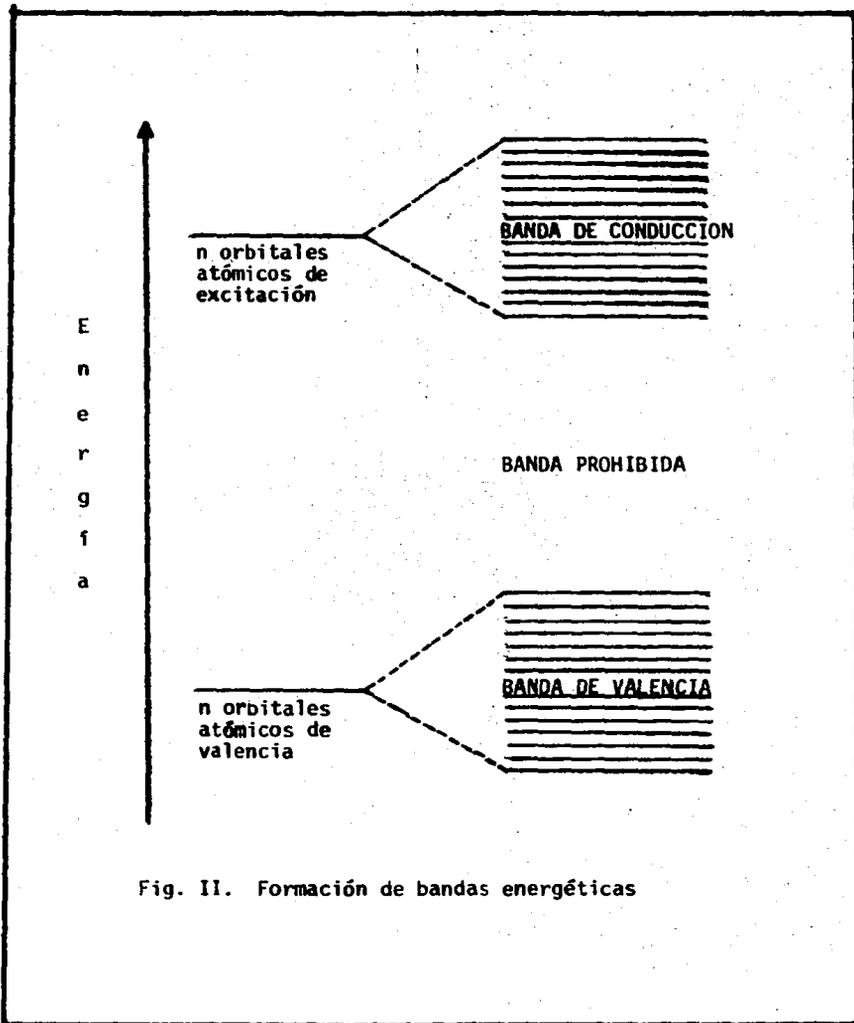


Fig. II. Formación de bandas energéticas

Entre estas dos bandas se encuentra una zona energética en la que no pueden encontrarse electrones pero por la cual pasan los electrones de la banda de valencia a la de conducción después de haber sido aplicada una cierta cantidad de energía; a esta última banda se le denomina banda prohibida. (Fig. II).

Debemos hacer incapié, en el hecho de que la anchura de las bandas no depende del número de átomos en el cristal, pues al aumentar el número de átomos, aumenta el número de niveles energéticos de las bandas, haciendo que estas se vuelvan más compactas. La separación entre las bandas depende de la diferencia energética de los orbitales puros y de la distancia interatómica.

Las propiedades eléctricas de un cristal, quedan determinadas por la diferencia de energía de las bandas de valencia y conducción. La figura II.A. es un diagrama de bandas y nos muestra la variación de la energía en función de la distancia interatómica.

Conforme disminuye la distancia interatómica, los átomos se acercan y se produce una ampliación de las bandas, lo cual lleva a distinguir dos zonas: una en la cual las bandas se distinguen perfectamente y otra en la cual las bandas se superponen. La distancia interatómica de los materiales conductores queda dentro de la zona en donde las bandas de conducción y de valencia son indistinguibles energéticamente. La banda de valencia para los conductores puede estar parcialmente llena o totalmente llena.

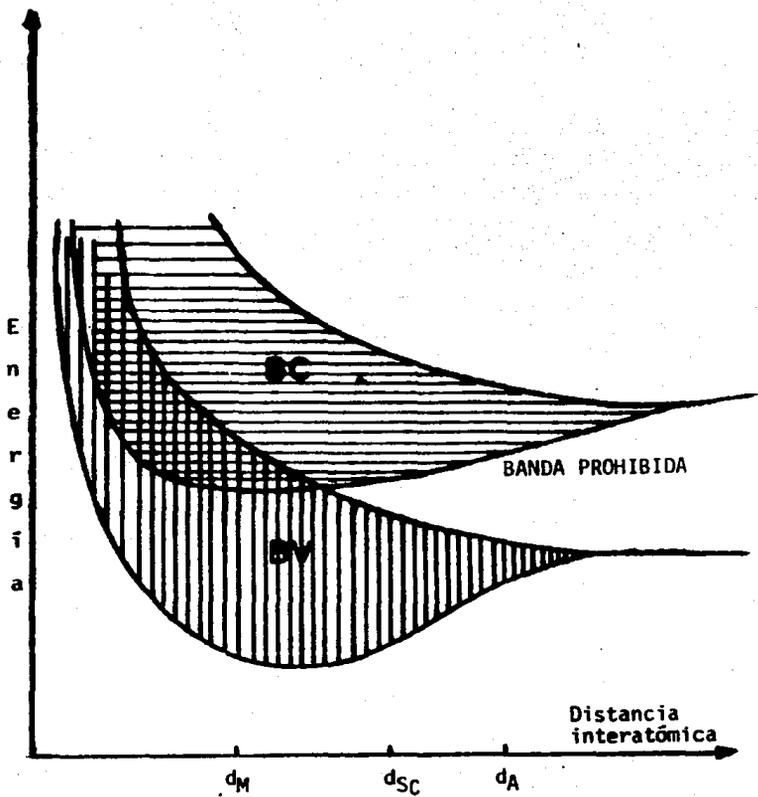


Fig. II A. Diagrama de bandas mostrando la distancia interatómica para un metal ( $d_M$ ), un semiconductor ( $d_{SC}$ ) y un aislante ( $d_A$ ).

La alta conductividad de estos materiales se explica, en base a la gran cantidad de niveles energéticos de que disponen los electrones por la sobreposición de las bandas, y que les permite moverse libremente bajo la aplicación de un campo eléctrico.

En el caso de un aislante, la banda de valencia está totalmente llena, la distancia interatómica es muy grande y no hay sobreposición de bandas. Por lo tanto, la banda prohibida para los electrones es tan grande que la energía requerida para excitarlos de la banda de valencia hacia la de conducción resulta mayor que la energía de fusión del material.

Los semiconductores, al igual que los aislantes, se caracterizan por tener una banda de valencia llena, sin embargo, la distancia interatómica es tal, que sólo se presenta una pequeña zona prohibida entre las bandas de valencia y conducción; la banda prohibida en los semiconductores tiene un valor entre 0.5 y 3.5 eV en la mayoría de los casos. Al aplicar la energía suficiente para que los electrones de la banda de valencia sean promovidos a la banda de conducción, es posible que los electrones puedan fluir libremente por la banda de conducción bajo la influencia de un campo eléctrico. (Figs. II.B. 1 y 2).

En las figuras II.B, se hace la representación esquemática de las bandas de energía para cada uno de los materiales, metales, semiconductores y aislantes. Así como la representación de las

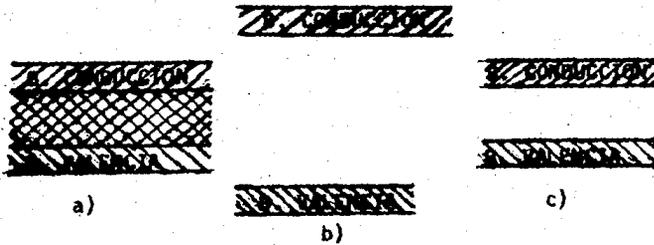
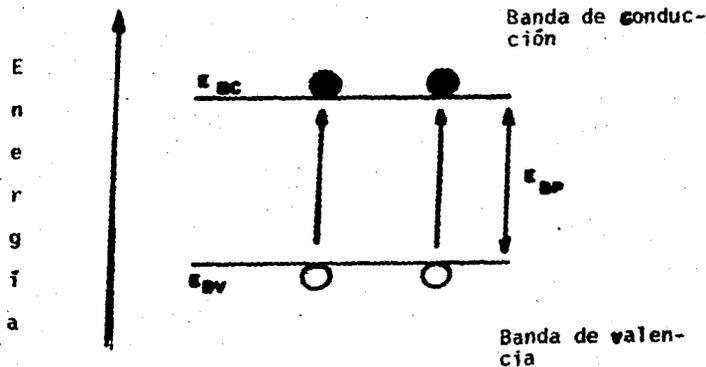


Diagrama representativo de las bandas de energía de a) conductores o metales, b) aislantes y c) semiconductores. Fig. II.B.1.



Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor intrínseco. Fig. II.B.2.

bandas de energía para un semiconductor intrínseco; siendo  $E_{BC}$  la energía mínima que debe tener un electrón libre,  $E_{BV}$  es la energía máxima de los electrones en enlaces completos,  $E_{gp}$  caracteriza la banda prohibida del material si es que la hay.

#### 2.1.2.- CARACTERISTICAS DE LOS SEMICONDUCTORES.- (14, 23) a)

**Resistividad.**- Los semiconductores tienen un coeficiente de temperatura negativo a diferencia de los metales que es positivo. Esto se debe a que al aumentar la temperatura de un semiconductor aumenta la cantidad de portadores al formarse los pares electrón-hueco, disminuyendo de esta manera la resistividad del material. En el caso de los metales al incrementar la temperatura hay más electrones libres para conducir la corriente, sin embargo también se da otro fenómeno, los núcleos empiezan a vibrar en forma desordenada lo que provoca colisiones de éstos con los electrones portadores produciendo un aumento de la resistividad.

b) **Efecto termoelectrónico.**- Cuando se calienta una unión semiconductor-metal ó semiconductor-semiconductor, el aumento de temperatura produce un desplazamiento de portadores hacia el lado frío. Lo que se conoce como difusión, la cual provoca que el lado frío adquiera una carga contraria a la de la unión caliente produciendo una fuerza electromotriz (fem) que se opone a la difusión

y se conoce como fem de Seebeck, este efecto se conoce con el nombre de efecto Seebeck.

c) Fotoefectos.- Fotoconductividad, al iluminar un semiconductor aumenta su conductividad debido a que la radiación incidente crea portadores libres. Efecto fotovoltaico, cuando una unión metal-semiconductor o semiconductor-semiconductor es iluminada se produce una fem.

d) Rectificación.- En uniones de un semiconductor tipo N con otro tipo P se presenta el fenómeno de la rectificación en el que la relación Intensidad-Voltaje no es lineal (Ley de Ohm), esto es, que la corriente obtenida es mucho mayor en un sentido que en el otro al aplicar un voltaje alterno simétrico.

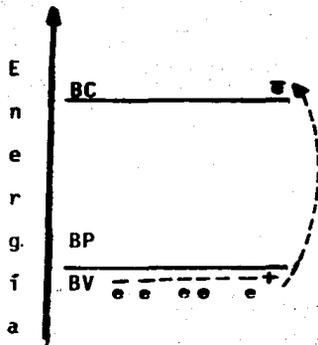
2.1.3.- CLASIFICACION DE LOS SEMICONDUCTORES.- (23) Existe una enorme cantidad de materiales semiconductores, desde elementos simples (Ge, Se), hasta compuestos muy complejos ( $MgTi_2O_4$ ), por lo consiguiente pueden ser clasificados desde diferentes puntos de vista.

La forma más sencilla de agruparlos es de acuerdo al número de elementos que componen al semiconductor. Elementos (Sn); compuestos binarios ( $Fe_2O_3$ ,  $ZnO_2$ ); compuestos ternarios ( $SrTiO_3$ ). Basándose en su estructura química los clasificamos como:

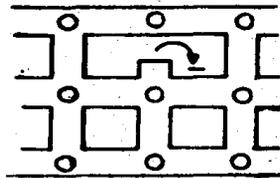
Elementos	Si
Compuestos Intermetálicos	AlSb
Oxidos Metálicos	TiO <sub>2</sub>
Oxidos Metálicos (tipo mineral)	MgTiO <sub>4</sub>
Orgánicos	C H 10 8
Sulfuros Metálicos	PbS

De acuerdo a los portadores de carga que intervienen en el proceso de conducción, tenemos, semiconductores electrónicos, en donde los portadores de carga son electrones y huecos, (ver la siguiente sección), y semiconductores iónicos, en los cuales la corriente es transportada por los iones que forman al material semiconductor, por lo que son inestables.

2.2.- SEMICONDUCTORES ELECTRONICOS. SEMICONDUCTORES EXTRINSECOS E INTRINSECOS. CONDUCCION. (6, 12, 23) La conducción en un semiconductor se puede dar cuando los electrones de valencia son excitados a la banda de conducción y quedan libres para que se produzca este fenómeno. Observando este proceso notamos que en la banda de valencia existe una carencia electrónica y parece concentrarse en ese lugar una carga aparentemente positiva, la cual se denomina "hueco". (Fig. II.C.a.) Dentro de la red cristalina, un hueco es un enlace de valencia no saturado, el cual puede ser ocu-



a)



b)

Figs. II C. Promoción de huecos a) energéticamente;  
b) en la red cristalina.

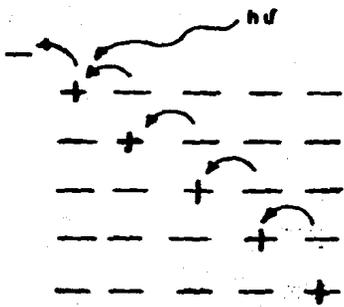
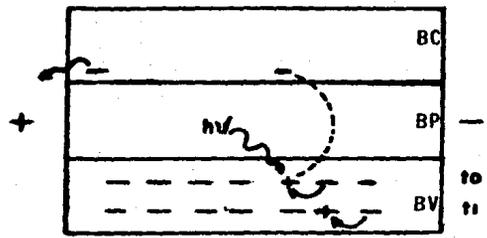
pado a su vez por un electrón de los enlaces saturados vecinos y, el hueco se desplazará por el cristal como consecuencia del intercambio de electrones entre átomos. (Fig. II.C.b.).

Pese a la excitación de los electrones el material es eléctricamente neutro, ya que existen dentro de este tantos huecos como electrones se han excitado. El movimiento de estos portadores de carga es desordenado y no presenta una corriente neta. Ahora tenemos que, cuando aplicamos un campo eléctrico, el movimiento de los electrones libres es hacia la parte positiva. Los electrones de la banda de valencia también se dirigen hacia la parte positiva, para ocupar los lugares que dejaron los electrones excitados, dejando a su vez nuevos sitios vacíos que pueden ser ocupados por otros electrones, resultando de esta forma un movimiento aparente de los huecos a la parte negativa. De esta forma se produce la conducción en los semiconductores. (Figs. II.D.).

En todo semiconductor, existen este tipo de portadores de carga, electrones y huecos, pero éstos no siempre están en la misma proporción.

El semiconductor, en que a causa de la ruptura de enlace de valencia, se forman la misma cantidad de huecos que de electrones libres, es llamado "intrínseco", y son cristales extremadamente puros. Para semejantes semiconductores la densidad de huecos ( $P_i$ )

E  
n  
e  
r  
g  
í  
a



Figs. II.D.  
Representación de  
la conducción en  
un semiconductor.

←  
Movimiento  
de electrones

→  
Movimiento  
de huecos

en la banda de valencia es igual a la densidad de electrones ( $n_i$ ) en la banda de conducción y ambas clases de portadores contribuyen a la corriente eléctrica llamada ésta corriente intrínseca, es decir, la densidad de corriente eléctrica bajo un campo eléctrico aplicado se compone de igual número de cargas positivas y negativas. La corriente que se crea debido al movimiento de los electrones libres se denomina corriente electrónica y aquella producida por el movimiento de los electrones acoplados a enlaces de valencia se denomina corriente por huecos.

Hay otro tipo de semiconductor cuyas propiedades dependen de pequeñas cantidades de impurezas dentro del cristal. Este semiconductor cuyas propiedades físicas dependen de las impurezas presentes se denomina "extrínseco" y la conductividad que presenta el semiconductor por la impureza se denomina conductividad extrínseca. La densidad de portadores de carga es diferente en este tipo de semiconductores.

Al introducir impurezas en un cristal, estas ocupan algunos lugares que tendrían otros átomos del cristal, podemos distinguir dos clases de impurezas, la llamada "donadora", que son elementos químicos que producen electrones adicionales que quedan sin enlazar y la "aceptora" que genera huecos.

En el caso de que la impureza sea donadora, el electrón que queda sin enlazar, tendrá una determinada energía de ionización y sólo

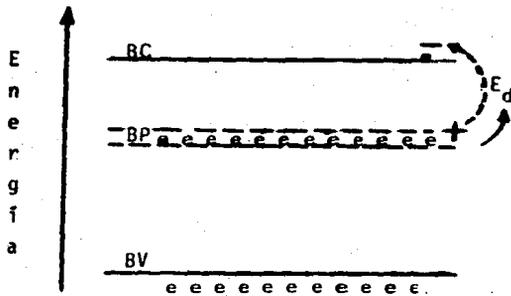
a temperaturas normales se ioniza y contribuye a la conductividad eléctrica, dejando un ión positivo, a temperaturas bajas, permanecerá alrededor de su órbita. El semiconductor que tiene este tipo de impurezas se llama por exceso o "tipo n", debido a que la densidad de electrones es mayor que la densidad de huecos,  $n_i > p_i$ .

El otro semiconductor "tipo p" o por defecto, posee impurezas aceptoras y su conductividad es por huecos; por lo tanto la densidad electrónica es menor que la densidad de huecos,  $n_i < p_i$ . La impureza aceptora se apodera fácilmente de los electrones de un átomo base adyacente formándose un ión negativo de la impureza y un hueco en las uniones de los átomos adyacentes, el cual se mueve por el cristal.

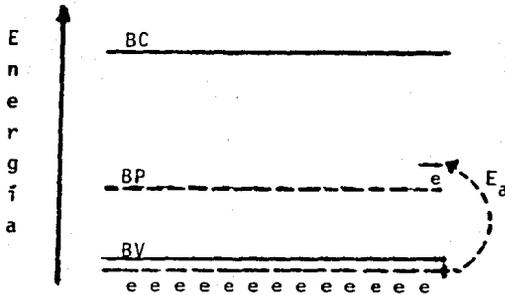
Energéticamente se puede explicar lo que sucede cuando un semiconductor posee impurezas en su red:

Para un semiconductor tipo n, la impureza proporciona un nuevo nivel energético permitido ( $E_d$ ) dentro de la banda prohibida.

Este nivel tiene una densidad electrónica alta y se encuentra cerca de la banda de conducción del semiconductor. Así, es posible promover un electrón a la banda de conducción, requiriéndose menor energía si se excita desde el nivel donador que si se extrae de la banda de valencia del semiconductor.



(a)



(b)

Figs. II.E. Localización del nivel energético de la impureza, a) semiconductor extrínseco tipo  $n$ ,  $n_i \gg p_i$ ; b) semiconductor extrínseco tipo  $p$ ,  $p_i \gg n_i$ .

Si la impureza es ahora aceptora, origina un nuevo nivel energético en la zona prohibida ( $E_g$ ), el cual se encuentra libre de electrones y cercano a la energía límite superior de la banda de valencia. Para originar huecos, basta proporcionar energía con una magnitud tal que el electrón pase al nivel aceptor, y es menor que si se excitara a la banda de conducción. (Fig. II.E.)

En ciertos casos, algún defecto en la red cristalina produce semiconductores extrínsecos. Cuando falta un átomo en la red (vacante reticular), esta vacante puede actuar como impureza aceptora, o por el contrario, si tenemos átomos ocluidos entre los átomos situados en sus posiciones normales (átomos intersticiales) tales átomos pueden actuar como donadores de electrones.

2.2.1.- PORTADORES MAYORITARIOS Y MINORITARIOS.- (23) La densidad de portadores de carga es la diferencia entre un semiconductor tipo  $n$  y uno de tipo  $p$ . En ambos casos, uno de los dos tipos de portadores está en mayor proporción.

Los portadores de carga que se encuentran en mayor proporción ya sean electrones o huecos se llaman "portadores mayoritarios" y aquellos que se encuentran en proporción menor reciben el nombre de "portadores minoritarios". Así, para un semiconductor tipo  $n$ , los portadores mayoritarios son los electrones, mientras que para un semiconductor tipo  $p$  son los huecos.

### 2.2.2.- FUNCION DE DISTRIBUCION DE FERMI-DIRAC. NIVEL DE FERMI.

(6, 10, 12) En un sólido, la distribución de los electrones en los diferentes niveles energéticos, está regida por la estadística de Fermi-Dirac.

De esta estadística se obtiene la Función de distribución que lleva su nombre, la cual, permite conocer la probabilidad de que cierto nivel energético esté ocupado por un electrón:

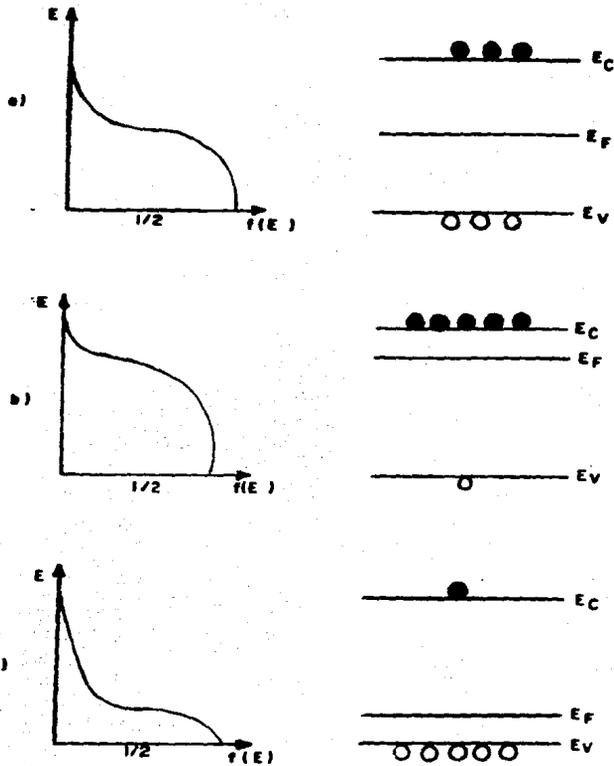
$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_f) / kT}} \quad (3)$$

Donde,  $f(E)$  es la probabilidad,  $E$ , es la energía del nivel del cual se requiere conocer la probabilidad,  $k$ , es la constante de Boltzman;  $T$ , la temperatura y  $E_f$ , es la energía del nivel de Fermi.

El nivel de Fermi representa el potencial electroquímico de los electrones en el sólido. También hay que notar que para el nivel de Fermi, la probabilidad de ocupación es exactamente 1/2 o sea, cuando:

$$E = E_f \quad \text{entonces } f(E) \text{ es } 1/2$$

La función de distribución de Fermi-Dirac para un semiconductor intrínseco se muestra en la fig. II.F. En el lado izquierdo de la figura se observa la probabilidad de ocupación de los diferentes



Figs. II.F. Función de distribución de Fermi-Dirac para a) semiconductor intrínseco, b) tipo n y c) - tipo p.

niveles energéticos por un electrón, como una función de la energía de los niveles.

En la banda de conducción hay un gran número de niveles energéticos, la probabilidad de ocupación de estos estados es pequeña por lo que habrá pocos electrones en la banda de conducción, así también existen muchos estados energéticos en la banda de valencia, muchos de los cuales están ocupados por electrones, ya que la probabilidad de ocupación de dichos estados es cercana a la unidad. Así, en la banda de valencia habrá pocos niveles desocupados, es decir habrá pocos huecos.

La función de distribución de Fermi-Dirac es simétrica alrededor del nivel de Fermi. Por lo tanto, si tenemos un semiconductor intrínseco, donde el número de niveles energéticos es igual en la banda de conducción que en la banda de valencia, además de tener la misma densidad de huecos y electrones respectivamente, el nivel de Fermi estará localizado exactamente a la mitad de la banda prohibida.

En el caso de un semiconductor tipo n, la concentración de electrones en la banda de conducción es mayor que la de huecos en la banda de valencia, entonces, el nivel de Fermi se encuentra más cercano a la banda de conducción, como se muestra en la figura II.F. (b) por lo contrario, para un semiconductor tipo p, el nivel de Fermi está más cerca de la banda de valencia.

Si  $E$  es mayor que  $E_f$  varias veces  $kT$ , entonces el término exponencial en el denominador es grande comparado con la unidad y  $f(E)$  tiene la forma aproximada de:

$$f(E) = e^{-(E_f - E) / kT} \quad (4)$$

Esta fórmula aproximada es igual a la de la distribución de Maxwell-Boltzmann, que se aplica a un gas; un sistema enrarecido que contiene solamente un número relativamente pequeño de partículas. Cuando se aplica a los semiconductores se denomina aproximación clásica. Es claro que si  $f(E)$  es la fracción de estados cuánticos en  $E$  ocupados por electrones,  $1 - f(E)$  es la fracción que queda vacante u ocupada por huecos. Representando esto por  $f_h(E)$  tenemos,

$$f_h(E) = 1 - f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E_f - E) / kT}} \quad (5)$$

Cuando  $E > E_f$  varias veces  $kT$ , la fórmula se reduce a:

$$f_h(E) = e^{-(E - E_f) / kT} \quad (6)$$

Las funciones  $f(E)$  y  $f_h(E)$ , indican simplemente las probabilidades de que un estado cuántico de energía  $E$  sea ocupado por un electrón o un hueco.

2.3.- CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y MOVILIDAD DE CARGA. (2, 9, 13, 17) Si tomamos un sólido cualquiera (cobre, hierro, etc.) a cuyos extremos se conecta una batería eléctrica que produce, a lo largo del circuito, una corriente I (amper) con una magnitud de:

$$I = \frac{V}{R} \quad (7)$$

donde V es el voltaje de la batería (volts) y R la resistencia del sólido (ohms). La sustitución de un sólido por otro manteniendo el voltaje constante, producirá una corriente I distinta, debido a que la resistencia eléctrica es proporcional a la resistividad y por tanto varía de un sólido a otro, de acuerdo con la expresión:

$$R = \frac{\rho \times l}{A} \quad (8)$$

donde  $\rho$  es la resistividad de la muestra, l la longitud y A el área de su sección.

La corriente, como mencionamos anteriormente, es un fenómeno macroscópico resultante del transporte de cargas eléctricas por un alto número de portadores, que pueden ser, según el caso, electrones o agujeros. Existe una relación íntima entre la resistividad eléctrica y el número de portadores que participan en el proceso de conducción.

La resistividad eléctrica se define como:

$$\rho = \frac{j}{\eta e \mu} \quad (9)$$

donde  $\eta$  es la concentración de electrones (número de electrones/cm<sup>3</sup>) en el sólido,  $e$  la carga eléctrica de un electrón y  $\mu$  la movilidad, o sea la velocidad  $v$  de un electrón por unidad de campo eléctrico aplicado. Las unidades de movilidad se expresan en cm<sup>2</sup>/voltio-segundo. El campo eléctrico  $F$  se define a su vez por:

$$F = \frac{V}{l} \quad (10)$$

si combinamos todas las ecuaciones mencionadas 7, 8, 9 y 10; vemos que resulta

$$\vec{j} = \frac{\vec{I}}{A} = \eta e \mu \vec{F} = \eta e \vec{v} \quad (11)$$

$\vec{j}$ ,  $\vec{I}$ ,  $\vec{F}$ ,  $\vec{v}$  representan cantidades vectoriales.

Esto nos dice que en los sólidos la densidad de corriente  $j$  es proporcional a la concentración de electrones  $\eta$  y que cuando la resistividad es más alta, menor es el número de electrones que participan en la conductividad.

La disminución observada en la conductividad de los metales con la temperatura, fue explicada, en términos de un descenso en la movilidad electrónica, que aparece con el incremento en la ruptura de la dispersión de la red cristalina ocurrida a altas temperaturas.

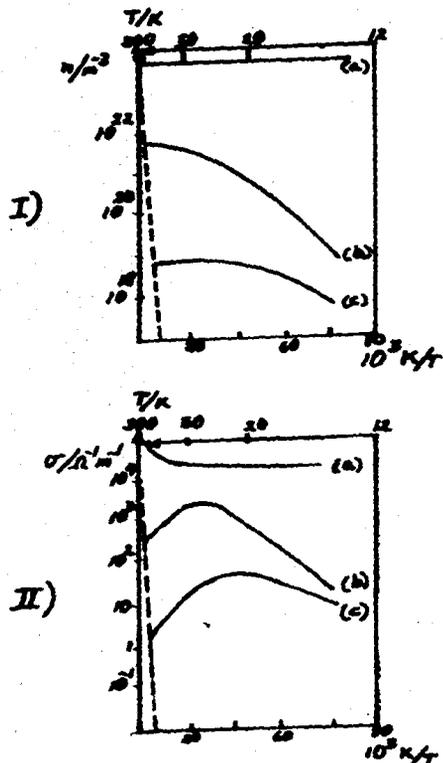


Fig. II.G. Dependencia de I) La concentración de carga y II) La conductividad en muestras tipo n de Ge. Correspondiendo los pares de curvas a), b) y c) a tres muestras que contienen diferente contenido de impurezas.

Para un semiconductor la ecuación

$$\sigma = n \cdot \mu_e + p \cdot \mu_h \quad (12)$$

relaciona la conductividad con la concentración de carga ( $n$ ,  $p$ ) y la movilidad de huecos ( $\mu_h$ ) y electrones ( $\mu_e$ ). El tipo de curva de la variación de la conductividad con la temperatura cuando es observada experimentalmente en semiconductores, se muestra en la figura IIG. para algunos ejemplos de Germanio tipo n.

Como vemos en la figura los cambios en la región intrínseca están dominados por el incremento exponencial de la concentración de carga con la temperatura. La influencia de la movilidad de carga es, sin embargo aparente en el rango extrínseco donde una caída en la movilidad con un aumento en la temperatura, acoplado a una constante de concentración de carga esencialmente, explica porque la conductividad observada decrece con la temperatura.

Hay un número de diferentes mecanismos de dispersión los cuales influyen en las movilidades observadas en electrones y huecos de semiconductores. Se pudo con dificultad explicar detalladamente las variaciones observadas de la movilidad con la temperatura y el contenido de impureza de prueba de las muestras. El mecanismo dominante en diferentes muestras puras es la dispersión de la red de fonones (La energía de vibración de red de onda elástica está cuantificada, el cuanto de energía en una onda elástica recibe el nombre de fonon, en analogía con el fotón, que es el

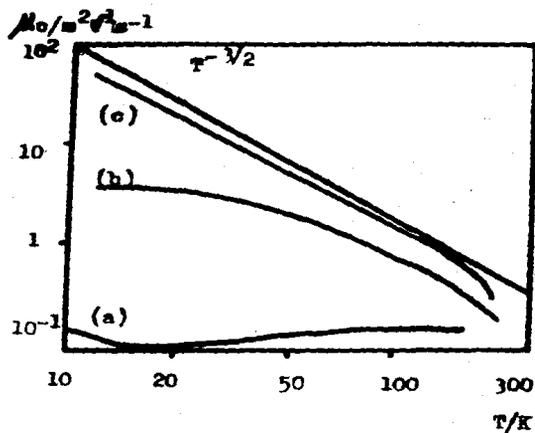


Fig. II.H. Dependencia con la Temp. de movilidad de muestras de Germanio tipo n. Las tres muestras corresponden a las comparadas en la fig. II.G.

cuanto de energía en una onda electromagnética. (16)) y, asumiendo la constante de energía global de superficie para el semiconductor, una variación de la movilidad de acuerdo a  $T^{-4}$  se podría decir que se encuentra asociada. Esta dependencia es observada para muestras casi intrínsecas de Germanio (Fig. II H).

Pero se encontraron desviaciones de esta relación en muchos semiconductores. Esto fue atribuido a desviaciones en las bandas de energía global, y a la dispersión por ramas de fonones ópticos. La dispersión debida a donadores ionizados o aceptores es más pronunciada cuando la velocidad de la carga libre es baja, a fin de que sea observada a bajas temperaturas cuando la dispersión de la red es al mismo tiempo menos importante. La dispersión de impurezas ionizadas fue investigada por Cowell y Weisskopf usando la fórmula clásica de dispersión de Rutherford; Una dependencia de dispersión de acuerdo a  $T^{3/2}$  fue el resultado. A muy bajas temperaturas, sin embargo, los donadores y aceptores no son ionizados ni dispersados por los átomos neutros de las impurezas. Pasando a otro punto, la conductividad eléctrica de una sustancia puede ser metálica o electrolítica, y según su clase, puede circunstancialmente dar información sobre la forma de enlaces existentes entre sus átomos. Para ello se debe distinguir la conductividad de los líquidos de las sustancias sólidas, pues en estas últimas la clase de conductividad depende, además, de facto-

res relacionados con su estado de ordenación, que en la fusión carecen de importancia. Las sustancias cristalinas pueden poseer conductividad electrónica, o electrolítica, o bien ser aisladoras. La conductividad eléctrica producida por los electrones puede ser típicamente metálica, en cuyo caso disminuye al aumentar la temperatura, o puede corresponder al tipo de conductividad de los semiconductores que es directamente proporcional a dicho aumento.

En los cristales, la presencia o falta de conductividad no es prueba de una forma especial de enlace. Los cristales, formados por iones, de las sales heteropares, por ejemplo, de los haluros alcalinos, lo mismo que los cristales con enlace atómico homopolar, son generalmente excelentes aislantes.

Cuando los cristales poseen una conductividad electrolítica elevada, ésta debe atribuirse a defectos reticulares.

Existen cristales en los cuales el incumplimiento de las leyes de Faraday muestra que, aparte de la conductividad electrolítica, tiene lugar simultáneamente una conductividad metálica; la proporción de ambas clases de conductividad es modificada por la temperatura. En consecuencia, es muy posible que una sustancia cristalina, en un sector de temperatura dado, sólo posea prácticamente conductividad electrolítica, y en otro sólo posea conductividad metálica. Este fenómeno se presenta en una de las tres modifica-

ciones del ioduro de cobre (I), la cual, por debajo de los 240 °C, sólo poseen conductividad metálica, y por encima de los 390 °C, tan sólo conductividad electrolítica. Las otras dos modificaciones sólo poseen conductividad electrolítica. El sulfuro de plata también es un conductor mixto que a los 0 °C sólo conduce electrolíticamente, y al aumentar la temperatura y la densidad de corriente se convierte parcialmente en conductor electrolítico, hasta que a la temperatura de 179 °C en la que se efectúa la transformación en sulfuro, se alcanza aproximadamente la proporción de 21% de conductividad electrónica; y 79% de conductividad iónica. La existencia de la conductividad metálica indica la presencia de electrones móviles, como en los metales, señalando con ello la existencia de una especie de enlace que por lo menos se hallará estrechamente relacionada con el enlace metálico. Pero, inversamente, la existencia de conductividad electrolítica no se puede considerar como prueba de la presencia de un enlace iónico propiamente dicho, pues todos los demás ensayos demuestran que los haluros de plata, por ejemplo, debido a la mayor deformabilidad del ión plata no son compuestos tan estrictamente heteropolares como los haluros alcalinos, los cuales en estado cristalino casi no presentan conductividad. Una forma de determinar la conductividad de soluciones y sólidos es con la ayuda del circuito en puente, conocido con el nombre de

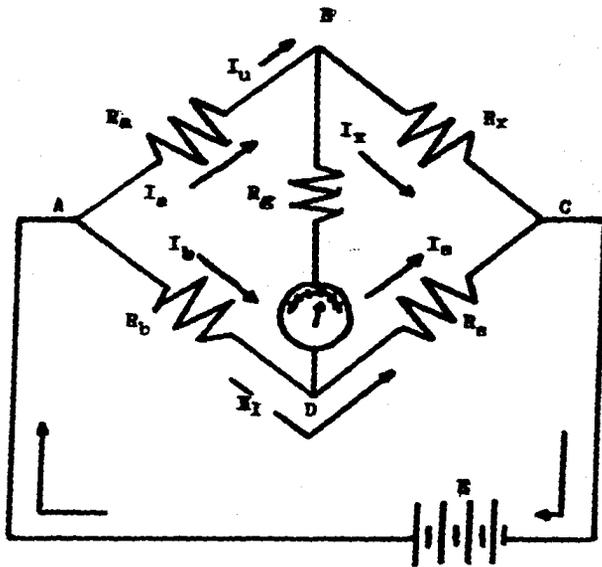


Figura II.I.- Diagrama del puente de Wheatstone

puente de Wheatstone. El puente de Wheatstone es usado para medidas de resistencia, de alta precisión, comparando una resistencia desconocida  $R_x$ , con una resistencia conocida patrón  $R_s$ .

La figura II.I., nos muestra cuatro resistencias  $R_a$ ,  $R_b$ ,  $R_s$  y  $R_x$  que están dispuestas entre sí formando un paralelogramo y conectados a una batería en dos puntos A y C. Un galvanómetro con una resistencia interior  $R_g$  está conectado en puente entre los otros dos puntos de unión B y D. El valor de una de las  $R_x$  es desconocido, mientras los otros tres son conocidos y ajustables. En la práctica las resistencias  $R_a$  y  $R_b$  tienen valores fijos adecuados y la resistencia patrón  $R_s$  es ajustable en valor hasta que el galvanómetro indique que no hay flujo de corriente. En estas condiciones se dice que el puente está equilibrado. Para un puente equilibrado el valor de la resistencia desconocida  $R_x$  es fácilmente determinada conociendo los valores de  $R_a$ ,  $R_b$  y  $R_s$ .

Derivemos las ecuaciones para un puente de Wheatstone equilibrado; esto es, cuando no fluya corriente por el galvanómetro (G). Si no pasa corriente a través del galvanómetro, la corriente a través de  $R_a$  debe ser igual a la que fluye por  $R_x$  o sea  $I_a = I_x$ . Designemos esta corriente del ramal (derivación) superior  $I_u$ . De modo similar la corriente  $I_b$  debe ser igual a la corriente  $I_s$  que fluye por  $R_s$  puesto que no fluye corriente de la unión inferior D. Llamaremos a esta corriente del ramal (derivación) inferior  $I_l$ .

. Además, la ausencia de corriente a través del galvanómetro (G) nos indica que no existe diferencia de potencial entre los puntos B y D y en consecuencia la caída de voltaje a través de  $R_a$  debe ser igual a la correspondiente a  $R_b$  y la caída de voltaje a través de  $R_x$  debe ser igual a la de  $R_s$ .

Estas expresiones pueden representarse matemáticamente como sigue:

$$I_a = I_x = I_u \quad (13)$$

$$I_b = I_s = I_l \quad (14)$$

y las caídas de voltaje  $I_u R_a = I_l R_b \quad (15)$

y  $I_u R_x = I_l R_s \quad (16)$

dividiendo la ecuación (15) por la ecuación (16), término por término, resulta:

$$\frac{R_a}{R_x} = \frac{R_b}{R_s} \quad (17)$$

Resolviendo para R se obtiene

$$R_x = \frac{R_a R_s}{R_b} \quad (18)$$

Puesto que los valores de  $R_a$ ,  $R_b$  y  $R_s$  son conocidos el valor de la resistencia desconocida  $R_x$  puede obtenerse mediante la ecuación (18).

## 2.4.- ANALISIS DE LAS TECNICAS EMPLEADAS EN EL EXPERIMENTO.

2.4.1.- IMPURIFICADO. (14, 4) Los átomos extraños en un cristal perfecto se denominan generalmente impurezas químicas. Sin embargo, desde el punto de vista de la fabricación de los dispositivos semiconductores, la palabra impureza no es tal vez la adecuada, ya que los átomos extraños se introducen deliberadamente en concentraciones controladas para producir las propiedades eléctricas deseadas. Las impurezas químicas pueden penetrar en un cristal de varias formas. Si algunos átomos del material madre son sustituidos simplemente por átomos extraños en los mismos lugares exactamente, tenemos las impurezas sustitucionales. Tales impurezas no causan perturbación alguna en la red cristalina pero introducen un exceso de electrones o huecos en las bandas de conducción y valencia respectivamente. Los átomos pueden penetrar también en un cristal como impurezas intersticiales, es decir, son ocluidos entre los átomos madre. Los átomos intersticiales pueden actuar como donadores o aceptores, pero más generalmente proporcionan los lugares en los que pueden combinarse de nuevo los portadores libres. Estos efectos son indeseables, en la mayoría de los casos las impurezas se introducen deliberadamente para conseguir la recombinación de los pares electrón-hueco deseada. Ejemplos notables de impurezas de este tipo son el cobre, níquel y oro. Estos átomos pueden entrar y moverse a través de un cris-

tal intersticial (más fácilmente a temperaturas elevadas), pero se llega a un estado de equilibrio en el que algunos átomos ocupan posiciones sustitucionales. Casi todas las impurezas, pueden introducirse al mismo tiempo que se fabrica el cristal original o posteriormente mediante una difusión química. El acto de introducir deliberadamente impurezas en un cristal recibe el nombre de drogado o dopado.

2.4.2.- SINTERIZADO. (12, 27) Se llama sinterizado al proceso de unión de polvos finos o fibras por medio de temperatura, confiriendo a la masa suficiente cohesión a pesar de que la temperatura está lejos de fundir el material. Usualmente este proceso va acompañado de un incremento en la conductividad, resistencia mecánica, ductibilidad y en muchos casos de la densidad.

La sinterización se realiza por un transporte de masa por flujo viscoso, evaporación y condensación, o difusión. Este proceso de enlace de polvos finos se utiliza cuando constituye un método económico de fabricación de un cuerpo en particular.

El tamaño de partícula que se emplea oscila entre 0.5 y 200 micras. Si se desea un incremento en la densidad se utiliza una mezcla de polvos de tamaño fino y grande, si por el contrario se desea obtener un cuerpo poroso se utilizará un polvo que fluctúe en un intervalo pequeño.

La preparación para el sinterizado consiste en prensado y consolidación del polvo con el fin de colocar a las partículas en contacto íntimo. El método de prensado depende de la forma, compresibilidad y resistencia mecánica del material en sí. Las técnicas de prensado que se usan son: extrusión con dados, prensado isostático (la presión se transmite uniformemente en todas direcciones por medio de un gas o líquido) y moldeo por desplazamiento.

El cambio de las propiedades durante la sinterización es una consecuencia de la modificación de tamaño, forma del cuerpo y cantidad de porosidad, a medida que la temperatura se aproxime a un punto en el que se produzca un transporte de masa. La temperatura involucrada está próxima a la de recristalización del material y de hecho el mecanismo de sinterización comprende movimiento atómico parecido a los de la recristalización. Generalmente la distancia promedio de la migración es similar al tamaño de partícula.

**2.4.3.- DIFRACCION DE RAYOS X.** (25, 12) La técnica de difracción de rayos X es ampliamente utilizada para el análisis estructural de polvos cristalinos. Esta técnica está compuesta de dos partes: Emisión de rayos X.- Para fines analíticos, los rayos X se obtienen de tres formas: a) Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía; b) Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X, con objeto de generar

un haz secundario de rayos X fluorescentes, y c) Por el empleo de una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da por resultado la emisión de rayos X. Las fuentes de rayos X, como los emisores ultravioletas, a menudo producen un espectro continuo y uno discontinuo (líneas); ambos tipos son importantes para el análisis.

**Difracción de rayos X**-En común con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de radiación X y los electrones de la materia por la que pasa provoca dispersión. Cuando son dispersados los rayos X por el medio ambiente ordenado de un cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersos, porque las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, el resultado es la difracción. Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal a cierto ángulo, una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal, es una difracción del haz muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión.

Los requisitos para la difracción son: a) el espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud

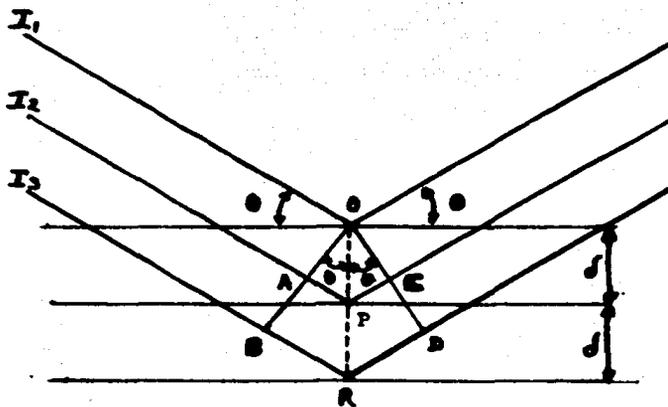


Fig. II.J. Difracción de rayos X por un cristal.

de onda de la radiación, y b) los centros de dispersión deben estar distribuidos en una forma muy regular.

W.L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se representa en la figura II.J. En ella un haz estrecho incide en la superficie del cristal con un ángulo  $\theta$ ; hay dispersión como consecuencia de la acción recíproca de la radiación con los átomos situados en O, P y R.

Si la distancia

$$AP + PC = \lambda n \quad (19)$$

donde  $n$  es un entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD, y el cristal reflejará la radiación X. Pero se ve fácilmente que

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (20)$$

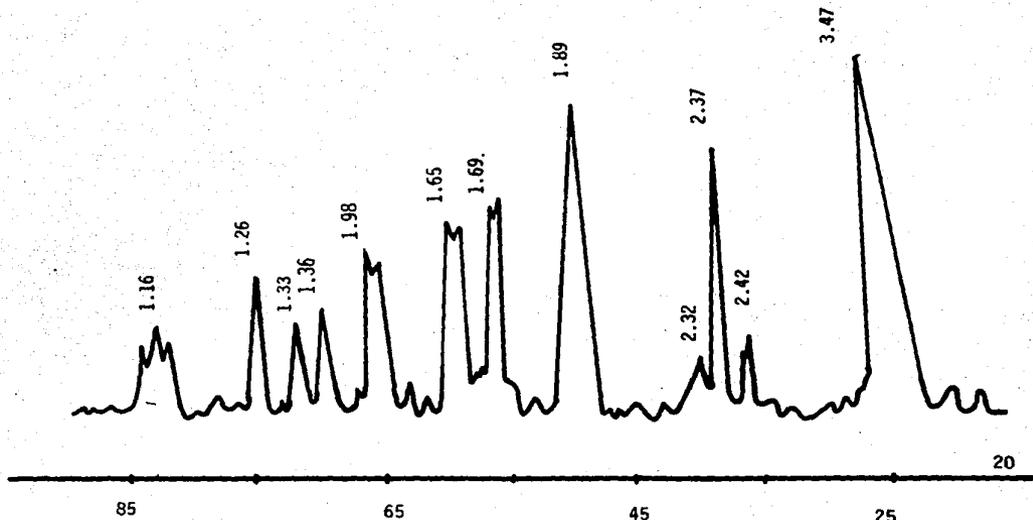
donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Así, podemos escribir que las condiciones para la interferencia constructiva sobre el haz con ángulo  $\theta$  son:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (21)$$

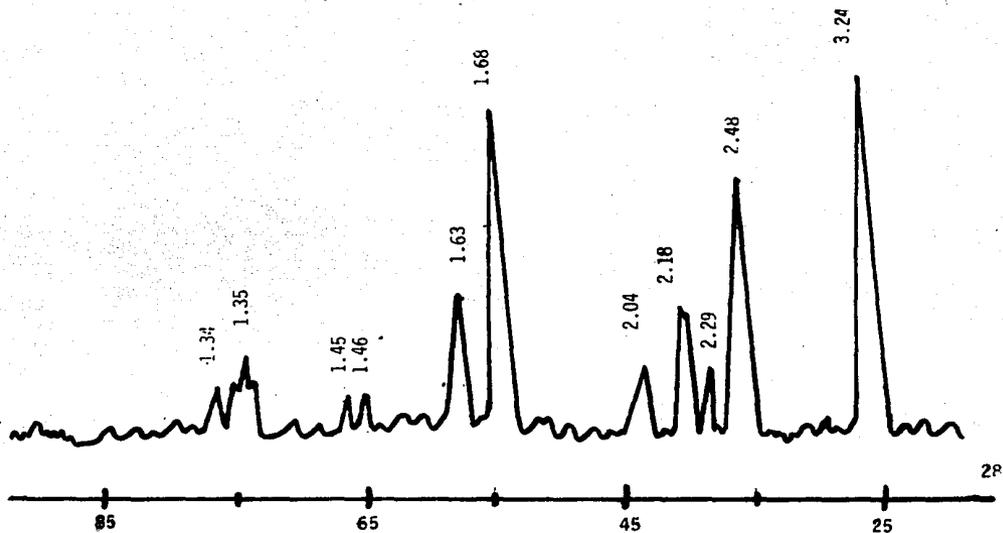
La ecuación anterior se llama la ecuación de Bragg y es de una importancia fundamental.

Obsérvese que los rayos X son reflejados del cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición que

$$\sin \theta = n \lambda / 2d \quad (22)$$



DIFRACTOGRAMA PATRON DE ANATASA, LOS NUMEROS ENCIMA DE LOS PICOS INDICAN LA DISTANCIA INTERPLANAR.



DIFRACTOGRAMA PATRÓN DE RUTILO, LOS NUMEROS ENCIMA DE LOS PICOS INDICAN LA DISTANCIA INTERPLANAR.

En todos los demás ángulos hay interferencia destructiva. **Medición de la difracción.**- Para estudios de difracción analíticos, la muestra se reduce a un polvo muy fino homogéneo. En tal forma, el enorme número de pequeños cristales se orienta en todas las direcciones posibles; así cuando un haz de rayos X atraviesa el material, un número importante de partículas puede esperarse que se orienten de tal modo que cumplan la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier posible esparcimiento interplanar. Las muestras pueden <sup>3</sup>mantenerse en el haz en tubos capilares de vidrio de pared delgada o celofán. Alternativamente puede mezclarse una muestra con un aglutinador no cristalino apropiado y moldearse de forma apropiada.

El registro de la difracción de rayos X puede hacerse de varias formas: registro fotográfico y registro electrónico; en el registro fotográfico se utiliza una película dispuesta dentro de una cámara de polvo. El registro electrónico proporciona un registro que relaciona el ángulo del goniómetro donde se coloca la muestra con la intensidad relativa correspondiente a un plano.

La identificación de una especie por un patrón de difracción del polvo se basa en la posición de las líneas (en términos de  $\theta$  ó de  $2\theta$ ) y sus intensidades relativas. El ángulo de difracción de  $2\theta$  se determina por el esparcimiento entre un conjunto particular de planos; con la ayuda de la ecuación de Bragg, esta distancia

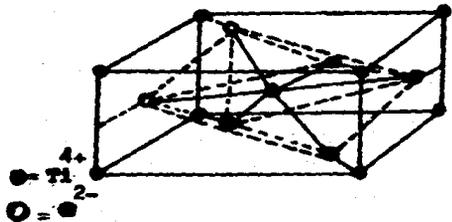
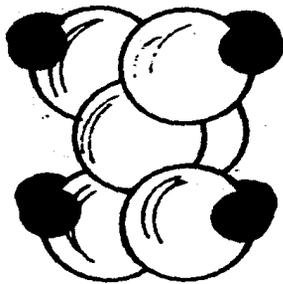
se calcula fácilmente partiendo de la longitud de onda conocida de la fuente y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y la clase de centros de reflexión atómica que existen en cada conjunto de planos.

La identificación de los cristales es empírica.

La American Society for Testing Materials (ASTM) publica tarjetas para archivo que contienen espacimientos e intensidades de líneas relativas para compuestos puros; se han compilado datos de casi 10,000 materiales cristalinos.

**2.5.- OXIDO DE TITANIO COMO SEMICONDUCTOR.** - (1, 8, 12, 18) El titanio se encuentra en forma de minerales como: rutilo, anastasa u octahedrita, brookita (ortorrómbica), ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) y perouskita ( $\text{CaTiO}_3$ ). Los tres óxidos de titanio más conocidos son el rutilo, la anatasa y la brookita. En el rutilo, que es el más común, el titanio está coordinando en forma octaédrica, su estructura, figura II.K., es frecuente en compuestos de tipo  $\text{MX}_2$ . Si bien se suponía que la forma más estable era el rutilo, por ser más común, recientes estudios termoquímicos han demostrado que la anatasa es 2-3 kcal más estable que el rutilo.

Casi todos los óxidos pueden ser preparados por combinación directa de titanio metálico y oxígeno; por tratamiento de sales de titanio en solución acuosa; por la reacción de compuestos de titanio inorgánicos y volátiles con oxígeno; por oxidación o hidrólisis.



Figuras II. K. Estructuras del  $TiO_2$  (Rutilo)

Tabla 1.- Propiedades del  $TiO_2$

PROPIEDAD	ANATASA	RUTILO
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Pto. fusión °C	-----	1825
Peso específico	3.90	4.27
Indice de refracción	2.52	2.72
Dureza (pchs)	5.5 - 6.0	7.0 - 7.5
Color específico Cal/°Cg.	0.169	0.169
Conductividad eléctrica en aire mho/cm a 25°C		$10^{-13}$ - $10^{-14}$

sis de compuestos de titanio orgánicos. Todos los minerales son de color blanco, insolubles en agua, ácidos inorgánicos (diluidos), ácidos orgánicos y álcalis diluidos. Solamente son solubles en  $H_2SO_4$  y HF cuando están concentrados y en caliente. Un calentamiento prolongado del mineral, lo hace más insoluble. Puede fundirse con bisulfato de potasio o carbonatos, para formar titanatos alcalinos. Bajo el nombre de "blanco de titanio", el óxido tiene cierta aplicación comercial como pigmento blanco. Las formas que se encuentran en la naturaleza son generalmente coloreadas, incluso negras, debido a la presencia de impurezas como el hierro. La anatasa y el rutilo son polvos policristalinos de apariencia terrosa opaca, el primero color blancusco y el segundo amarillento, tiene buena adherencia al pastillado y presentan alto índice de refracción. Algunas propiedades físicas de anatasa y rutilo se muestran en la tabla 1. La fuente natural más importante de dióxidos de titanio es el rutilo. Los depósitos de rutilo más importantes a escala comercial se encuentran en Florida, Quebec y Australia.

El  $TiO_2$  se ha utilizado desde hace muchos años, su desarrollo ha tenido una variación, y se utiliza como semiconductor y fotocatalizador, debido a la respuesta que presenta al ser iluminado. Su utilidad para obtener  $H_2$  como combustible a partir de la foto-oxidación del agua es la más importante, pero hay otras

como la depositación de metales, la síntesis de metanol o del aldehído fórmico así como la del amoníaco que están en proceso de investigación para ser utilizadas a gran escala.

2.6.- OXIDO DE ALUMINIO ( $Al_2O_3$ ) - (8, 20) Trióxido de aluminio, se obtiene por combustión del aluminio y por calcinación del hidróxido, o sales de aluminio y ácido volátil. Amorfo; de color blanco; p.f., 2015°C; absorbente. Insoluble en agua, e inalterable por los ácidos. Cristalino constituye en la naturaleza el corindón; que granulado e impurificado es el esmeril (de dureza 9, en la escala de Mohs); constituye, además, el zafiro (azul), la amatista oriental (púrpura), la esmeralda oriental (verde), el rubí (rojo), y el topacio oriental (amarillo), piedras preciosas en las cuales la alúmina cristalizada está coloreada por impurezas. Desde el punto de vista estequiométrico existe en varias formas polimórficas, especies hidratadas, etc., cuya formación depende de las condiciones de preparación. En el  $\alpha-Al_2O_3$  los iones óxidos forman un ordenamiento hexagonal compacto, mientras que los iones  $Al^{3+}$  se encuentran distribuidos en forma simétrica entre los intersticios octaédricos.

El  $\alpha-Al_2O_3$  es estable a temperaturas altas e indefinidamente metaestable a temperaturas bajas. Esta forma existe en la naturaleza (el mineral corindón) y puede ser preparada por calentamiento a más de 1000°C a partir del óxido hidratado. El  $\alpha-Al_2O_3$  es muy

duro y resistente a la hidratación y al ataque por los ácidos.

### 3.- METODOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS DE TECNICAS.

#### 3.0.- PREPARACION DEL ELECTRODO PARA SU ESTUDIO ELECTRICO.

##### 3.1.- OBTENCION DEL $Al_2O_3$ .

METODO: Obtención del  $Al_2O_3$  a partir de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  por medio de oxidación a alta temperatura.



MATERIAL NECESARIO: Balanza analítica, mufla, crisol de porcelana, pinzas para crisol y espátula.

REACTIVOS: Nitrato de aluminio nanohidratado grado analítico.

TECNICA: Se pesan dos gramos de nitrato de aluminio en un crisol y se coloca dentro de la mufla, se enciende y cuando se alcanzan los  $630^\circ C$  se mantiene el control estable; en este momento se toma el tiempo durante 6 horas. Una vez transcurrido, se apaga la mufla, esperando a que enfríe, se extrae el crisol que debe contener solo  $Al_2O_3$  que es el producto de oxidación esperado.

OBSERVACION: Características del  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Apariencia: Cristalina Transparente

Color: Blanco

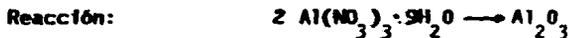
Características de material después de oxidación:

Apariencia: Masa compacta opaca

Color: Blanco

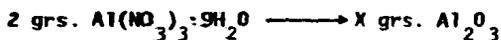
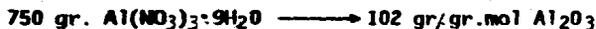
La técnica de identificación de  $Al_2O_3$  se detalla en el inciso referente a difracción de rayos X.

**CALCULOS.-**



$$\text{PM}_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 375 \text{ gr. /gr. mol}$$

$$\text{PM}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102 \text{ gr./gr. mol}$$



$$X = 0.272 \text{ grs. Al}_2\text{O}_3$$

### 3.2.- IMPURIFICADO DEL $TiO_2$ CON $Al_2O_3$ .

**METODO:** Impurificado por medio de la incorporación directa de dos componentes.

**MATERIAL NECESARIO:** Balanza analítica, mortero de ágata, vidrio de reloj y espátula.

**REACTIVOS:** Óxido de titanio, óxido de aluminio y acetona.

**TECNICA:** Se pesa la cantidad necesaria de cada uno de los componentes  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$  para obtener una cantidad de mezcla total

con contenido de 99% mol de  $TiO_2$  y 1% mol de  $Al_2O_3$ . Se colocan ambos componentes en un mortero de agata y se pulverizan hasta incorporación total; para evitar proyecciones de polvo fuera del mortero y se rompa la relación de componentes, se agrega acetona en pequeñas cantidades.

OBSERVACIONES: Al agregar el  $Al_2O_3$  al  $TiO_2$  no ocurrió ningún cambio físico, los dos polvos son blancos opacos y el material resultante es blanco opaco.

**CALCULOS:**

		$TiO_2$	+	$Al_2O_3$	
PM	=	79.9gr/gr.mol		102gr/gr.mol	
% mol	=	99		1	
		$W = n \times PM$			
W = Peso		n = número de moles    PM= Peso molecular			
$W_{TiO_2}$	=	0.99 moles x 79.9 gr/gr.mol			
$W_{TiO_2}$	=	79.1 gr. de $TiO_2$			
$W_{Al_2O_3}$	=	0.01 moles x 102 gr/gr. mol			
$W_{Al_2O_3}$	=	1.02 gr. de $Al_2O_3$			
$W_{Total\ mezcla}$	=	79.1 gr. + 1.02 gr. = 80.12 gr. mezcla			

Base 20 gr. de mezcla total

79.10 gr. ——— 80.12 gr.  
 $TiO_2$  Total mezcla

X ——— 20 gr.  
 Total mezcla

$$X = 19.74 \text{ gr. } TiO_2$$

1.02 gr. ——— 80.12 gr.  
 $Al_2O_3$  Total mezcla

X ——— 20 gr.  
 Total mezcla

$$X = 0.2546 \text{ gr. } Al_2O_3$$

### 3.3.- FABRICACION DE PASTILLAS. (27, 29)

**METODO:** Pastillado por el método de Hodge. (29).

**MATERIAL NECESARIO:** Molde de acero inoxidable (dado) (ver fig. III.A), prensa con manómetro, espátula, vidrio de reloj y balanza analítica.

**REACTIVOS:** Oxido de titanio - Oxido de aluminio.

**TECNICA:** Se pesan 0.5 gr. de mezcla en un vidrio de reloj y se depositan dentro del dado. Se coloca el dado en la prensa y se aplica la presión adecuada hasta obtener la pastilla que cumpla con las características necesarias para ser usada como electrodo después de la conversión de anatasa a rutilo.

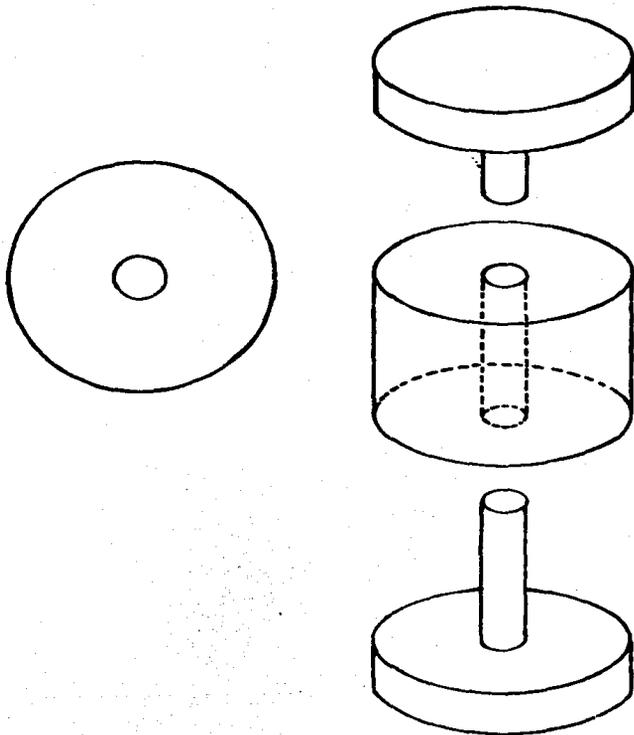


Fig. III.A.- Representación del molde pastillador  
ó dado.

**Tabla II.- Características de las pastillas después de la conversión de anatasa a rutilo (3.4) sometidas a diferentes presiones.**

<b>PRESION Kg/cm<sup>2</sup></b>	<b>RESULTADO</b>	<b>OBSERVACIONES</b>
200	Pastilla fracturada	La pastilla se separa en dos capas. No apta como electrodo.
100	Pastilla fracturada	Igual que la anterior.
50	Pastilla fracturada	Igual que la anterior.
10	Pastilla sin fractura.	Pastilla compacta apta para ser utilizada como electrodo.

### **3.4.- OBTENCION DE RUTILO. (12)**

**METODO:** Obtención de rutilo a partir de anatasa por temperatura.

**MATERIAL NECESARIO:** Pinzas, mufla, mosaico refractario, pinzas para crisol.

**RACTIVOS:** Anatasa -  $\text{Al}_2\text{O}_3$

**TECNICA.-** Una vez obtenidas las pastillas, se colocan sobre un mosaico refractario que se encuentra dentro de la mufla, hasta alcanzar los 1000 °C, se mantiene el control a ésta temperatura durante 24 hrs. Transcurrido el tiempo, se apaga la mufla y se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

A continuación se procede a seleccionar las 16 mejores pastillas de acuerdo a las características de peso, diámetro y espesor.

**OBSERVACIONES:**

Características de las pastillas.

Apariencia antes de la transformación: Pastillas blancas opacas, color característico de la anatasa.

Apariencia después de la transformación: Pastillas amarillentas, color característico del rutilo.

Diámetro,  $\phi$  = 1 cm.

Espesor,  $\epsilon$  = 0.27 cm.

Peso,  $w$  = 0.49 gr.

La técnica de identificación de rutilo se detalla en el inciso referente a identificación por rayos X.

**3.5.- IDENTIFICACION POR DIFRACCION DE RAYOS X. (12, 25).**

**METODO:** Obtención de difractogramas por difracción de rayos X.

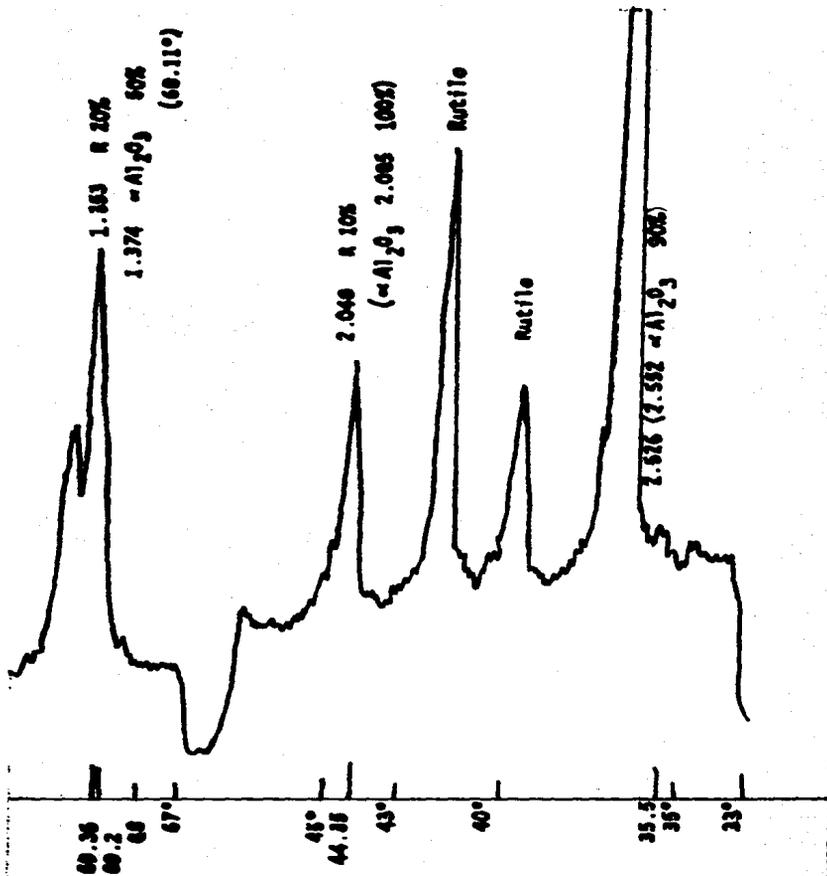
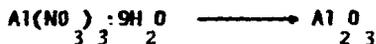


Fig. III.B.- Fases identificadas: Rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), Oxido de Aluminio ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Alfa alúmina). Sensibilidad alta ( $1 \times 10^2$  - 8-0, 25mA-50KV).

**MATERIAL:** Muestras y difractómetro de rayos X marca Phillips PW 1050/15.

Los análisis fueron realizados en el laboratorio de rayos X de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México; obteniéndose los resultados mostrados en la fig. III.B.

**OBSERVACIONES:** De acuerdo a los difractogramas obtenidos y por comparación con patrones de referencia se comprueba que:



A las condiciones descritas en la técnica, y



A las condiciones descritas en la técnica.

3:6.- SINTERIZACION. (5, 12, 27).

**METODO:** Sinterización por temperatura.

**MATERIAL:** Mufla, mosaico refractario y pinzas para crisol.

**REACTIVOS:** Pastillas de rutilo- $\text{Al}_2\text{O}_3$

**TECNICA:** Las pastillas de rutilo- $\text{Al}_2\text{O}_3$  se colocan dentro de una mufla marca Sola Basic Lindberg 500-1500 °C, sobre el mosaico refractario. Se enciende la mufla y se espera hasta que alcance la temperatura deseada; manteniendo la temperatura bajo control durante 5 horas.

Una vez transcurrido este tiempo se deja enfriar hasta temperatura ambiente, en este momento se tienen las pastillas listas para ser utilizadas en las pruebas.

Las temperaturas de sinterización a las que fueron sometidas las pastillas son 1000 , 1100 , 1200 y 1300 °C.

Tablas III. 1, 2, 3, 4. Características de las pastillas después de someterse a temperatura de sinterización. En donde  $\phi$  = diámetro;  $t$  = espesor,  $w$  = peso,  $D$  = densidad, °S = grado de sinterización.

Tabla III. 1.- Temperatura de sinterización 1000 °C.

PASTILLA	$\phi$ cm	$t$ cm	w gr	D. gr/cm <sup>3</sup>	°S
A	1.02	0.27	0.48	2.1756	51.071
B	1.02	0.27	0.47	2.1303	50.00
C	1.01	0.27	0.48	2.2189	52.087
D	1.01	0.26	0.49	2.3522	55.2179

Tabla III. 2.- Temperatura de sinterización 1100 °C.

PASTILLA	$\phi$ cm	$t$ cm	w gr	D. gr/cm <sup>3</sup>	°S
A	1.01	0.26	0.47	2.2562	52.9641
B	1.01	0.25	0.47	2.3465	55.0827
C	1.01	0.25	0.48	2.3964	56.2547
D	1.01	0.25	0.48	2.3465	55.0827

Tabla III. 3.- Temperatura de sinterización 1200°C.

PASTILLA	$\phi$ cm	$f$ cm	w gr	D. gr/cm <sup>3</sup>	°S
A	0.98	0.26	0.49	2.4985	58.00
B	0.99	0.26	0.49	2.9606	57.4715
C	1.00	0.26	0.49	2.3995	56.3278
D	0.99	0.26	0.49	2.4482	57.4715

Tabla III. 4.- Temperatura de sinterización 1300°C.

PASTILLA	$\phi$ cm	$f$ cm	w gr	D. gr/cm <sup>3</sup>	°S
A	0.90	0.23	0.48	2.9019	68.1213
B	0.91	0.24	0.48	3.0750	72.1851
C	0.92	0.25	0.49	2.9484	69.2119
D	0.90	0.23	0.48	3.2804	77.0067

La densidad (D) y el volumen (V) se calculan de la siguiente manera:

$$D = \frac{M}{V} \qquad V = \frac{\pi^2 r^2 h}{4}$$

En donde M = masa, V = volumen de la pastilla,  $r$  = altura de la pastilla ó h.

Tomando como referencia que la densidad de un monocristal de  $TiO_2$  puro es  $4.26 \text{ gr/cm}^3$ . Se hace la siguiente relación:

$$\begin{array}{ccc} 4.26 \text{ gr/cm}^3 & \frac{\text{-----}}{\text{-----}} & 100\% \\ D & & \text{°S} \end{array}$$

por lo tanto

$$\text{°S} = \frac{100 D}{4.26}$$

### 3.7.- Fabricación de electrodos ómicos. (28).

**METODO:** Consiste fundamentalmente en unir las terminales a la pastilla por medio de pasta de oro.

**MATERIAL NECESARIO:** Pastillas de  $TiO_2 - Al_2O_3$ , pasta de oro de alta conductividad, láminas de oro de  $2 \times 0.5 \text{ cm}$ , espátula, mufla y mosaico refractario.

**TECNICA:** A cada una de las caras de la pastilla se le aplica una pequeña cantidad de pasta de oro, después se le unen las láminas de oro como puede verse en la figura III.C. Se le aplica presión con la espátula a cada una de las láminas teniendo cuidado que no haga contacto la pasta entre las dos caras.

Por último se coloca dentro de la mufla el electrodo construido a 650 °C durante 1 hora en un mosaico refractario, para evaporar el solvente de la pasta y lograr una mayor adherencia.

**OBSERVACIONES:** Las pastillas deben ser manejadas con mucho cuidado ya que se corre el riesgo de que se despeguen las láminas de la pastilla. A todas las pastillas utilizadas se les pegaron sus respectivas láminas por éste método.

### 3. 8.- DETERMINACION DE RESISTIVIDAD. (24).

**METODO:** Determinación de resistividad mediante un puente de conductividad, basado en el método de Kohlrausch.

**MATERIAL:** Electrodo ohmicos de  $TiO_2 - Al_2O_3$ , videopuente de conductividad modelo 2100/2110 ESI, termopar platino-rodio, indicador digital de temperatura, mufla vertical de platino.

**TECNICA:** Se monta el equipo mostrado en la fig. III.D, conectando la pastilla en el termopar como se indica en la misma figura. Se enciende el videopuente y se deja calentar durante una hora aproximadamente para que se estabilice el equipo, como indica el manual de operación. (11)



Fig. III. C.- Electrodo ohmico.

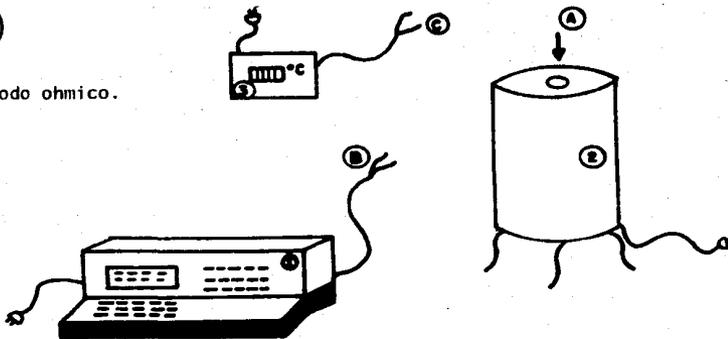
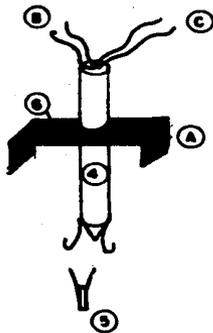


Fig. III.D.- Esquema del equipo montado para la determinación de conductividad a diferentes temperaturas. 1)video puente, 2)mufla vertical, 3) indicador digital de temperatura, 4)termopar y 5)Electrodo ohmico 6)soporte.

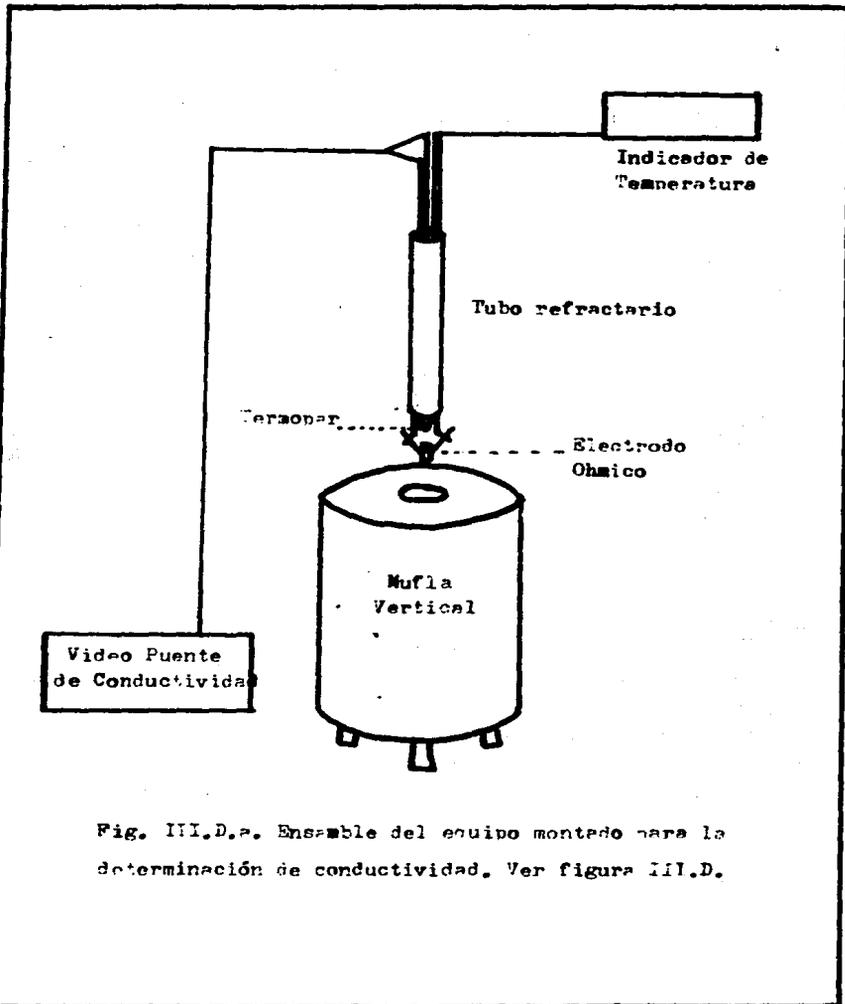


Fig. III.D.a. Ensamble del equipo montado para la determinación de conductividad. Ver figura III.D.

Transcurrida la hora se oprime la tecla que nos dará la lectura directa de conductancia (G) obteniendo la primer lectura que corresponde a la temperatura inicial de la mufla (aprox. 25 °C).

La temperatura se toma de un indicador digital que esta conectado al termopar.

Encendida la mufla se procede a obtener datos de conductividad a diferentes temperaturas hasta llegar aproximadamente a 800 °C. A continuación se procede a apagar la mufla y empezar a tomar lecturas para las temperaturas de enfriamiento, procurando coincidan con las temperaturas de calentamiento.

OBSERVACIONES: Las lecturas fueron tomadas a un voltaje de 100 millivolts y a 1500 hz. de frecuencia. En la tabla V se muestran las lecturas de una de las pastillas.

#### CALCULOS:

$$\text{Temperatura: } T^{\circ}\text{C} + 273 = T(\text{K}), \quad 10^{-3}/T(\text{K})$$

$$\text{Conductancia: } G (\text{nS } \text{ó} \text{ S}) \times (10^9 \text{ ó } 10^6) = G (\text{S})$$

$$1/G(\text{S}) = R (\Omega) \quad ; \quad \rho = \frac{(R) (2\pi r^2)}{L} = (\Omega \text{ cm})$$

Tabla V.-

Pastilla de  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$

Temperatura de sinterización 1000 °C.

Voltaje: 100 mV.

Frecuencia: 1500 Hz.

<u>T (°C)</u>	<u>G</u>
31	23.796 NS
84	48.400 NS
125	56.260 NS
134	60.959 NS
182	72.413 NS
224	82.024 NS
269	103.24 NS
323	294.52 NS
373	689.60 NS
430	1.6004 AS
501	3.5503 AS
565	8.5401 AS
633	15.355 AS
674	29.435 AS
638	21.366 AS
594	14.366 AS
565	10.714 AS
543	8.2447 AS
511	5.9487 AS
455	2.5880 AS
409	1.4554 AS
355	693.98 NS
289	242.21 NS
227	103.41 NS
182	63.631 NS
121	35.672 NS
107	17.43 NS
84	13.74 NS
33	14.71 NS

#### 4.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.-

En cuanto a la preparación de los electrodos óhmicos para su estudio eléctrico, a continuación se enumeran de acuerdo a su desarrollo experimental, los resultados obtenidos.

##### A) OBTENCION DEL $Al_2O_3$ .

Son necesarios dos gramos de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  para obtener la cantidad de 0.272 gramos de  $Al_2O_3$ . (Ver inciso 3.1)

##### B) IMPURIFICADO DEL $TiO_2$ CON $Al_2O_3$ .

Para tener una concentración de  $Al_2O_3$  como impureza del  $TiO_2$  al 1% en mol en 20 gramos de mezcla total se utilizaron 0.26 gramos de  $Al_2O_3$ . (Ver inciso 3.2)

##### C) PASTILLADO.-

El pastillado se realizó a una presión de  $10 \text{ kg/cm}^2$ . (Ver inciso 3.3).

##### D) OBTENCION DE RUTILO.-

La temperatura de la transformación anatasa a rutilo es de  $1000^\circ\text{C}$  por 24 horas y las dimensiones promedio de las pastillas resultantes son: 1 cm de diámetro, 0.27 cm de espesor y 0.49 g de masa. La transformación de anatasa a rutilo fue total según muestran los análisis por difracción de rayos X (figura III.B). (Ver incisos 3.4 y 3.5).

##### E) SINTERIZACION.-

Las dimensiones promedio de las pastillas después de sinterizado a diferentes temperaturas son: (Ver inciso 3.6)

	<u>1000 °C</u>	<u>1100 °C</u>	<u>1200 °C</u>	<u>1300 °C</u>
Díámetro (cm)	1.015	1.01	0.99	0.91
Espesor (cm)	0.27	0.25	0.26	0.24
Masa (g)	0.48	0.47	0.49	0.48

Densidad y grado de sinterización promedio para cada temperatura de sinterización.

$$\begin{aligned}
 \bar{D}_{1000^{\circ}\text{C}} &= 2.2380 \text{ g/cm}^3, & \bar{S}_{1000^{\circ}\text{C}} &= 52.0941 \\
 \bar{D}_{1100^{\circ}\text{C}} &= 2.3364 \text{ g/cm}^3, & \bar{S}_{1100^{\circ}\text{C}} &= 54.8460 \\
 \bar{D}_{1200^{\circ}\text{C}} &= 2.4486 \text{ g/cm}^3, & \bar{S}_{1200^{\circ}\text{C}} &= 57.3177 \\
 \bar{D}_{1300^{\circ}\text{C}} &= 3.0514 \text{ g/cm}^3, & \bar{S}_{1300^{\circ}\text{C}} &= 71.7131
 \end{aligned}$$

Los datos de resistividad eléctrica generalmente se analizan de acuerdo a la expresión siguiente:

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{E}{kT}$$

donde  $\rho$  es la resistividad eléctrica,  $\rho_0$  una constante, E la energía de activación, k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

Los resultados obtenidos en la determinación de resistividad y la influencia de la temperatura de sinterización en esta propiedad eléctrica se presenta en las tablas siguientes. Así mismo se presenta una gráfica de  $\log \rho$  vs.  $10^3/T(K)$ , representativa de cada temperatura de sinterización.

Tablas VI. (A y Al) Conductancia a diferentes temperaturas leída a 1500 hz  
y 100 mV. Temperatura de Sinterización 1000°C por 5 horas.

T (C)	$10^7 / R(\Omega)$	G	$10^6 / R(\Omega)$	T (C)	$10^7 / R(\Omega)$	G	$10^6 / R(\Omega)$
31	3.2894	23.796 nS	8.1044	21	3.4013	13.15 nS	8.2616
86	2.8011	48.400 nS	7.7960	50	3.0959	36.336nS	7.8205
125	2.5125	56.260 nS	7.7307	117	2.3641	47.312nS	7.8959
134	2.4570	60.959 nS	7.6958	150	2.3640	56.614nS	7.7436
182	2.1978	72.413 nS	7.6211	178	2.2172	62.83 nS	7.6827
224	2.0120	82.024 nS	7.5669	223	1.9920	77.080nS	7.5850
269	1.8450	103.24 nS	7.4670	283	1.7983	234.92 nS	7.1100
323	1.6778	294.52 nS	7.0118	330	1.4583	525.59 nS	6.7602
373	1.5479	689.60 nS	6.6423	398	1.4903	1.3454 $\mu$ S	6.3520
430	1.4224	1.6006 $\mu$ S	6.2766	462	1.3605	4.3176 $\mu$ S	5.8456
501	1.2919	3.5503 $\mu$ S	5.9306	507	1.2820	9.5845 $\mu$ S	5.4993
565	1.1933	8.3401 $\mu$ S	5.5896	563	1.1961	23.747 $\mu$ S	5.1053
633	1.1037	15.355 $\mu$ S	5.2946	614	1.1273	45.660 $\mu$ S	4.8213
674	1.0559	29.435 $\mu$ S	5.0120	673	1.0570	89.087 $\mu$ S	4.5311
638	1.0976	21.366 $\mu$ S	5.1512	632	1.1049	58.613 $\mu$ S	4.7129
594	1.1534	16.366 $\mu$ S	5.3235	598	1.1481	38.125 $\mu$ S	4.8997
565	1.1933	10.714 $\mu$ S	5.4909	559	1.2019	23.253 $\mu$ S	5.1144
563	1.2254	8.2447 $\mu$ S	5.5647	524	1.2547	12.386 $\mu$ S	5.3879
511	1.2755	5.9487 $\mu$ S	5.7085	476	1.3251	5.5882 $\mu$ S	5.7136
455	1.3736	2.3880 $\mu$ S	6.0679	422	1.4326	2.1476 $\mu$ S	6.1489
409	1.4662	1.4556 $\mu$ S	6.3179	377	1.5384	1.0647 $\mu$ S	6.4536
355	1.5923	693.98 nS	6.8395	305	1.7301	406.43 nS	6.8719
289	1.7793	242.21 nS	7.0967	266	1.8552	218.77 nS	7.1409
227	2.00	103.41 nS	7.4663	211	2.0861	83.70 nS	7.5981
182	2.1978	63.631 nS	7.6772	160	2.3094	36.77 nS	7.9154
121	2.5380	35.672 nS	7.9285	124	2.5188	26.27 nS	8.0958
107	2.615	17.45 nS	8.2396	86	2.8253	30.60 nS	8.1670
86	2.8011	13.74 nS	8.3429	28	3.3222	19.77 nS	7.4425
33	3.2679	14.71 nS	8.3121				

Tabla VI. (A2 y A3)-Conductancia a diferentes temperaturas leída a 1500 hz  
y 100 mV. Temperatura de Sinterización 1000°C por 5 horas.

T (°C)	$10^3/R(\Omega)$	G	Ion $\rho$	T (°C)	$10^3/R(\Omega)$	G	Ion $\rho$
28	3.3722	190.54 nS	7.1923	31	3.2894	298.63 nS	7.0136
65	2.3585	14.6 nS	8.3080	95	2.7173	120.66 nS	7.4071
123	2.5252	30.38 nS	7.9897	145	2.3923	34.36 nS	7.9527
167	2.2727	23.41 nS	8.1029	181	2.2026	76.820 nS	7.6032
212	2.0618	37.67 nS	7.8963	228	1.9960	108.00 nS	7.4553
274	1.8281	164.51 nS	7.2561	297	1.7543	316.91 nS	6.9878
330	1.6583	400.42 nS	6.8698	360	1.5397	886.23 nS	6.5511
392	1.5037	1.1623 $\mu$ S	6.4069	395	1.4970	1.3608 $\mu$ S	6.3550
440	1.4025	2.0657 $\mu$ S	6.1570	445	1.3927	3.0626 $\mu$ S	6.0055
491	1.3089	5.1597 $\mu$ S	5.7597	495	1.3020	7.3019 $\mu$ S	5.6253
531	1.2437	10.654 $\mu$ S	5.4448	550	1.2150	17.816 $\mu$ S	5.2379
595	1.1520	28.194 $\mu$ S	5.0222	595	1.1520	31.401 $\mu$ S	4.9918
647	1.0869	57.882 $\mu$ S	4.7098	646	1.0881	60.539 $\mu$ S	4.7057
683	1.0460	90.317 $\mu$ S	4.5165	690	1.0384	105.28 $\mu$ S	4.4864
643	1.0917	56.683 $\mu$ S	4.7189	652	1.0810	70.223 $\mu$ S	4.6422
611	1.1212	36.485 $\mu$ S	4.9102	608	1.1350	42.168 $\mu$ S	4.8637
594	1.1534	28.313 $\mu$ S	5.0033	573	1.1820	28.407 $\mu$ S	5.0753
555	1.2077	15.156 $\mu$ S	5.2917	531	1.2637	15.515 $\mu$ S	5.2036
502	1.2903	6.2225 $\mu$ S	5.6784	485	1.3192	7.7334 $\mu$ S	5.6003
457	1.3157	4.8182 $\mu$ S	5.7894	440	1.4025	3.4164 $\mu$ S	5.9552
427	1.4285	1.7016 $\mu$ S	6.2399	375	1.6432	1.2264 $\mu$ S	6.4000
373	1.5478	776.75 nS	6.5821	322	1.6806	575.03 nS	6.7290
297	1.7554	222.97 nS	7.1261	277	1.8181	270.62 nS	7.0563
223	2.0161	105.84 nS	7.4477	240	1.9493	140.60 nS	7.3407
200	2.1141	63.26 nS	7.6712	152	2.3329	74.43 nS	7.6168
186	2.1786	36.60 nS	7.9088	32	3.2786	101.76 nS	7.4811
110	2.6109	23.19 nS	8.1069				

Table VI. (B y B1) Conductancia a diferentes temperaturas leída a 1500 hz y 100 mV. Temperatura de Sinterización 1100°C por 5 horas.

T (°C)	$10^3$ (R)	G	$\log G$	T (°C)	$10^3$ (R)	G	$\log G$
34	3.2573	87.16 nS	7.5485	40	3.1948	155.21 nS	7.3168
108	2.6246	68.70 nS	7.6518	94	2.7247	92.91 nS	7.5377
147	2.3809	51.16 nS	7.7798	140	2.4213	95.12 nS	7.5275
190	2.1598	82.097 nS	7.5744	194	2.1413	118.41 nS	7.4326
248	1.9193	152.94 nS	7.3042	220	2.0053	125.81 nS	7.4080
300	1.7452	252.98 nS	7.0588	248	1.9193	209.25 nS	7.1851
331	1.6556	440.41 nS	6.8449	292	1.7699	377.78 nS	6.9285
374	1.5455	830.53 nS	6.5694	338	1.6386	705.86 nS	6.6216
428	1.4656	2.3117 $\mu$ S	6.1948	385	1.5197	1.4380 $\mu$ S	6.3420
494	1.3037	6.6491 $\mu$ S	5.6659	425	1.4326	2.8289 $\mu$ S	6.0541
534	1.2391	12.3915 $\mu$ S	5.4083	465	1.3830	6.3413 $\mu$ S	5.7038
580	1.1723	23.275 $\mu$ S	5.1218	505	1.2833	12.418 $\mu$ S	5.4117
634	1.1025	45.559 $\mu$ S	4.8301	554	1.2091	26.802 $\mu$ S	5.0776
676	1.0537	74.080 $\mu$ S	4.6190	608	1.1350	35.523 $\mu$ S	4.7581
				664	1.0672	110.32 $\mu$ S	4.4631
				690	1.0386	153.48 $\mu$ S	4.3197
641	1.0940	50.595 $\mu$ S	4.7866				
606	1.1376	31.771 $\mu$ S	4.7867	667	1.0638	122.61 $\mu$ S	4.4172
566	1.1918	18.181 $\mu$ S	5.2291	624	1.1148	68.773 $\mu$ S	4.6683
528	1.2486	10.053 $\mu$ S	5.4864	598	1.1481	51.597 $\mu$ S	4.7931
480	1.3280	5.0527 $\mu$ S	5.7852	551	1.2135	26.468 $\mu$ S	5.0830
435	1.4124	2.3478 $\mu$ S	6.1180	530	1.2451	18.272 $\mu$ S	5.2440
385	1.5197	963.63 nS	6.5048	487	1.3157	9.3603 $\mu$ S	5.5745
330	1.6583	437.84 nS	6.8474	437	1.4084	3.4545 $\mu$ S	5.9874
295	1.7605	244.23 nS	7.1003	399	1.5105	1.7129 $\mu$ S	6.2720
256	1.8903	134.53 nS	7.3472	352	1.6	1.0794 $\mu$ S	6.4726
165	2.2831	96.45 nS	7.5044	314	1.7035	734.91 nS	6.6395
135	2.4509	36.52 nS	7.9262	277	1.8181	326.7 nS	6.9916
83	2.8089	15.41 nS	8.3009	229	1.9910	144.1 nS	7.3471
38	3.2154	45.67 nS	7.8091	195	1.1367	88.67 nS	7.5275
				120	2.8445	49.91 nS	7.8074
				54	3.0581	26.84 nS	8.0770
				35	3.2467	11.41 nS	8.4485

Tabla VI. (B2 y B3)-Conductancia a diferentes temperaturas leída a 1500 hz y 100 mV. Temperatura de Sinterización 1100°C por 5 horas.

T (°C)	$10^3 / (R)$	G	$\tan \delta$	T (°C)	$10^3 / (R)$	G	$\tan \delta$
39	3.2051	267.87 nS	7.0778	22	3.2898	304.79 nS	7.0217
99	2.6981	408.26 nS	6.8948	83	2.8989	229.92 nS	7.1442
145	2.3932	1.0270 nS	6.4942	116	2.5706	120.74 nS	7.4229
186	2.1786	921.53 nS	6.3385	155	2.3364	191.55 nS	7.2220
230	1.9569	640.1 nS	6.6995	187	2.1739	95.92 nS	7.3230
287	1.7857	1.3318 nS	6.3813	225	1.9685	120.55 nS	7.4346
333	1.6501	2.4419 nS	6.1180	260	1.8083	232.59 nS	7.1392
375	1.5432	3.7882 nS	5.9275	332	1.6528	600.36 nS	6.7273
411	1.4619	6.0939 nS	5.7208	378	1.5360	886.51 nS	6.5381
460	1.3662	13.845 nS	5.3664	398	1.4903	936.21 nS	6.5353
510	1.2771	29.119 nS	5.0416	429	1.4243	1.4833 nS	6.4203
554	1.2091	52.924 nS	4.7821	461	1.3823	1.8833 nS	6.2393
597	1.1494	93.957 nS	4.5328	508	1.2838	3.5255 nS	5.9573
658	1.0976	150.78 nS	4.3274	540	1.2300	6.4782 nS	5.6978
672	1.0582	236.36 nS	4.1322	585	1.1695	13.040 nS	5.3905
696	1.0319	376.06 nS	3.9767	610	1.1223	19.086 nS	5.3078
				633	1.0707	27.359 nS	5.0961
670	1.0804	258.47 nS	4.0733	678	1.0515	45.210 nS	4.8901
643	1.0893	194.97 nS	4.2158	696	1.0319	59.244 nS	4.7331
615	1.1261	139.81 nS	4.3599				
585	1.1655	91.079 nS	4.5463	678	1.0515	39.640 nS	4.9074
540	1.2300	69.610 nS	4.8119	626	1.1123	21.460 nS	5.1741
493	1.3254	34.065 nS	5.1084	590	1.1587	16.062 nS	5.2594
444	1.3947	11.976 nS	5.4274	558	1.2033	8.4193 nS	5.5805
406	1.4727	6.1787 nS	5.7148	480	1.2880	3.2325 nS	5.9962
378	1.5360	4.2126 nS	5.8812	448	1.3869	1.4984 nS	6.3301
315	1.7036	2.1804 nS	6.1672	405	1.4749	909.15 nS	6.5471
273	1.8315	986.2 nS	6.5118	375	1.5432	648.83 nS	6.6936
225	2.0080	417.9 nS	6.8847	345	1.6181	497.32 nS	6.8091
186	2.1786	410.4 nS	6.8923	305	1.7301	210.03 nS	7.1835
125	2.5125	367.47 nS	6.9175	285	1.7921	140.21 nS	7.3590
98	2.6954	362.21 nS	6.9468	240	1.9493	90.81 nS	7.5476
33	3.2679	441.41 nS	6.8679	201	2.1997	63.465 nS	7.7032
				173	2.2321	41.340 nS	7.8894
				115	2.3773	26.7 nS	8.0792
				35	3.2467	32.41 nS	7.9951

Tabla VI. (C y G1). Conductancia a diferentes temperaturas leída a 1500 hz y 100 mV. Temperatura de Sinterización 1200°C por 5 horas.

T. (C)	$10^2 / (R \cdot G)$	G	$\log G$	T. (C)	$10^2 / (R \cdot G)$	G	$\log G$
18	3.4364	350.1 nS	6.9183	18	3.4364	326.8 nS	6.9571
86	2.7855	286.0 nS	7.0062	85	2.7932	151.7 nS	7.2204
101	2.6737	249.2 nS	7.0660	155	2.1366	177.0 nS	7.2234
154	2.5419	186.8 nS	7.1911	195	2.1367	200.3 nS	7.1597
193	2.1459	206.4 nS	7.1478	223	2.0182	238.0 nS	7.0944
242	1.9417	248.0 nS	7.0981	285	1.7921	552.4 nS	6.7291
281	1.8050	354.7 nS	6.9127	330	1.6537	1.196 $\mu$ S	6.9936
310	1.7152	469.4 nS	6.7910	385	1.5197	1.960 $\mu$ S	6.1791
391	1.5060	1.258 $\mu$ S	6.3628	410	1.4661	2.300 $\mu$ S	6.1096
450	1.3831	3.338 $\mu$ S	5.9390	462	1.3605	6.097 $\mu$ S	5.6962
488	1.3140	7.078 $\mu$ S	5.6126	490	1.3106	9.984 $\mu$ S	5.4720
507	1.2820	9.187 $\mu$ S	5.4993	525	1.2531	18.568 $\mu$ S	5.2026
570	1.1862	22.987 $\mu$ S	5.1010	575	1.1792	34.866 $\mu$ S	4.9289
600	1.1454	33.661 $\mu$ S	4.9356	610	1.1525	52.591 $\mu$ S	4.7504
630	1.1074	52.864 $\mu$ S	4.7394	650	1.0936	81.525 $\mu$ S	4.5600
675	1.0548	73.349 $\mu$ S	4.5971	690	1.0386	117.92 $\mu$ S	4.3997
700	1.0277	100.27 $\mu$ S	4.4613	706	1.0214	133.46 $\mu$ S	4.3460
695	1.0330	96.262 $\mu$ S	4.4786	688	1.0405	112.25 $\mu$ S	4.4212
660	1.0710	67.312 $\mu$ S	4.8344	650	1.0836	80.11 $\mu$ S	4.5277
610	1.1325	39.893 $\mu$ S	4.8616	620	1.1198	59.887 $\mu$ S	4.6923
580	1.1723	27.407 $\mu$ S	5.0267	600	1.1454	50.233 $\mu$ S	4.7703
565	1.2254	17.260 $\mu$ S	5.2250	580	1.1723	40.300 $\mu$ S	4.8657
505	1.2853	10.911 $\mu$ S	5.4247	520	1.2610	20.100 $\mu$ S	5.1675
485	1.3192	7.8150 $\mu$ S	5.5696	475	1.3368	10.412 $\mu$ S	5.4538
453	1.3774	4.7756 $\mu$ S	5.7825	415	1.4536	4.0722 $\mu$ S	5.8615
400	1.4658	2.1586 $\mu$ S	6.1283	340	1.5479	2.251 $\mu$ S	6.1186
380	1.5313	1.5313 $\mu$ S	6.2319	335	1.6447	1.483 $\mu$ S	6.3002
350	1.6051	1.192 $\mu$ S	6.3862	305	1.7301	1.0362 $\mu$ S	6.4567
310	1.7152	705.3 nS	6.6141	290	1.7781	804.5 nS	6.5658
276	1.8214	476.7 nS	6.7843	285	1.8587	597.5 nS	6.6950
245	1.9126	294.4 nS	6.9936	226	2.0090	348.4 nS	6.9293
205	2.0920	209.6 nS	7.1411	200	2.1141	290 nS	7.0083
175	2.2321	163.9 nS	7.2479	180	2.2075	220.9 nS	7.1271
156	2.4330	112.4 nS	7.4118	150	2.3640	154.6 nS	7.2021
40	3.1948	32.14 nS	6.9505	70	2.9154	104.4 nS	7.4526
				30	3.3003	420.8 nS	6.8473

Tabla VI. (C2 y C3)-Conductancia a diferentes temperaturas leída a 1500 hz  
y 100 mV. Temperatura de Sinterización 1200°C por 5 horas.

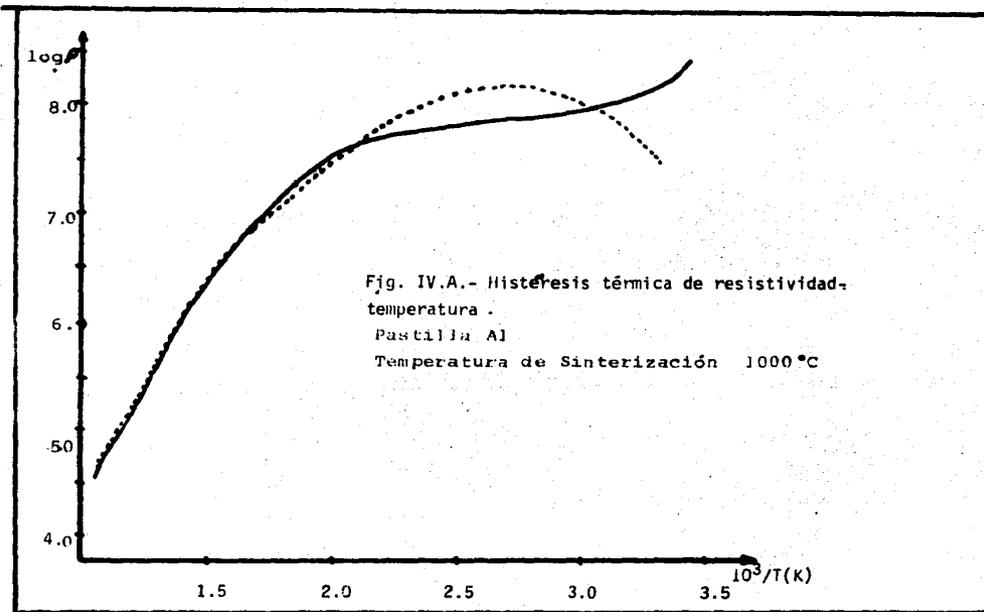
T (°C)	10 <sup>4</sup> /(TK)	g	log g	T (°C)	10 <sup>4</sup> /(TK)	g	log g
20	3.4129	204.57 nS	7.1692	24	3.3670	652.91 nS	6.6565
89	2.7624	131.60 nS	7.3608	73	2.8901	149.6 nS	7.2964
133	2.4630	70.15 nS	7.8340	116	2.5706	214.82 nS	7.1393
186	2.1786	113.1 nS	7.4266	160	2.3094	254.3 nS	7.0660
223	2.0161	163.0 nS	7.2679	194	2.1413	280.0 nS	7.0242
276	1.8214	189.0 nS	7.0236	232	1.9801	298.4 nS	6.9965
337	1.6793	333.6 nS	6.9316	290	1.7761	394.0 nS	6.8758
395	1.4970	676.9 nS	6.6495	332	1.6528	680.4 nS	6.6396
425	1.4326	949.35 nS	6.5026	387	1.5151	1.086 nS	6.4355
460	1.3642	1.6493 nS	6.2628	409	1.46427	1.323 nS	6.3498
490	1.3106	3.5235 nS	5.9331	430	1.4226	3.2166 nS	5.9642
530	1.2453	7.1209 nS	5.8275	497	1.2987	5.4359 nS	5.7204
580	1.1723	19.986 nS	5.1793	513	1.2722	7.1616 nS	5.6163
605	1.1389	25.565 nS	5.0724	552	1.2121	15.408 nS	5.2936
667	1.0638	53.200 nS	4.7542	590	1.1587	29.584 nS	5.0003
688	1.0405	70.941 nS	4.6292	615	1.1281	40.742 nS	4.8613
720	1.0070	104.37 nS	4.4615	650	1.0834	63.680 nS	4.6673
680	1.0493	61.680 nS	4.6923	685	1.0438	98.300 nS	4.4788
630	1.1074	34.196 nS	4.3491	710	1.0172	132.98 nS	4.3476
600	1.1454	24.831 nS	5.0851	685	1.0438	89.837 nS	4.5179
580	1.1723	17.783 nS	5.2301	640	1.0932	51.798 nS	4.7370
545	1.2224	10.389 nS	5.4635	605	1.1389	34.837 nS	4.9293
510	1.2771	6.0893 nS	5.6955	580	1.1723	25.860 nS	5.0587
466	1.3511	4.1909 nS	5.8578	545	1.2224	15.426 nS	5.2831
425	1.4749	1.0301 nS	6.4672	510	1.2771	8.6178 nS	5.3339
375	1.5432	763.15 nS	6.5975	447	1.3157	6.1863 nS	5.6798
327	1.6666	485.6 nS	6.7998	425	1.4326	3.2841 nS	5.9549
290	1.7761	228.5 nS	7.1212	375	1.5432	1.060 nS	6.4484
240	1.9493	127.4 nS	7.2749	337	1.6393	710.9 nS	6.8195
207	2.0833	79.72 nS	7.5785	295	1.7605	398.8 nS	6.8804
180	2.2075	55.34 nS	7.7370	255	1.8939	258.1 nS	7.0595
139	2.4271	22.20 nS	7.8544	214	2.0533	176.4 nS	7.2244
85	2.7932	29.13 nS	8.0157	188	2.1691	141.5 nS	7.3206
30	3.3003	95.3 nS	7.5010	116	2.5706	99.36 nS	7.4741
				27	3.3333	47.87 nS	7.7913

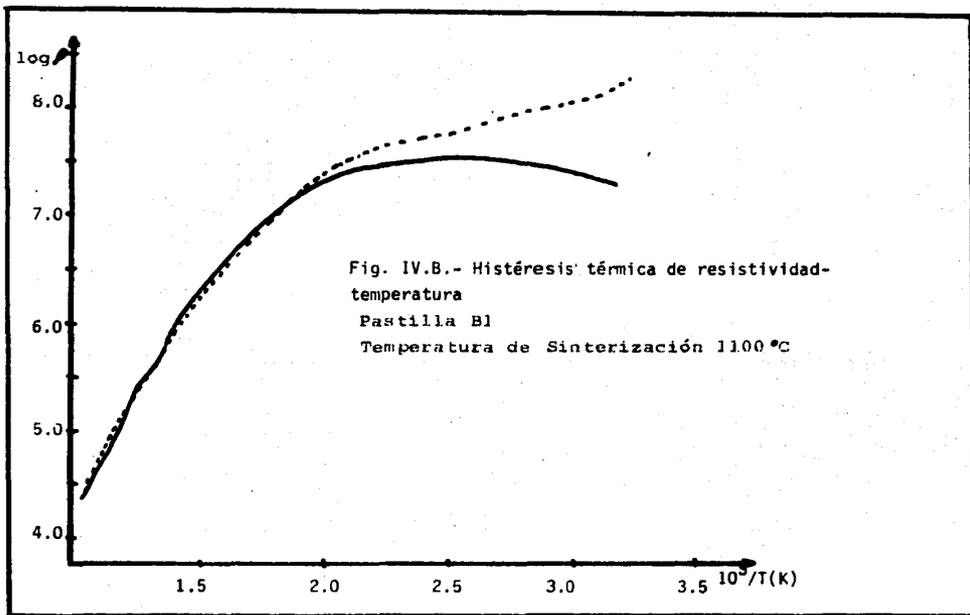
Tabla VI. (D y D1) Conductancia a diferentes temperaturas leída a 1500 hz y 100 mV. Temperatura de Sinterización 1300 C por 5 horas.

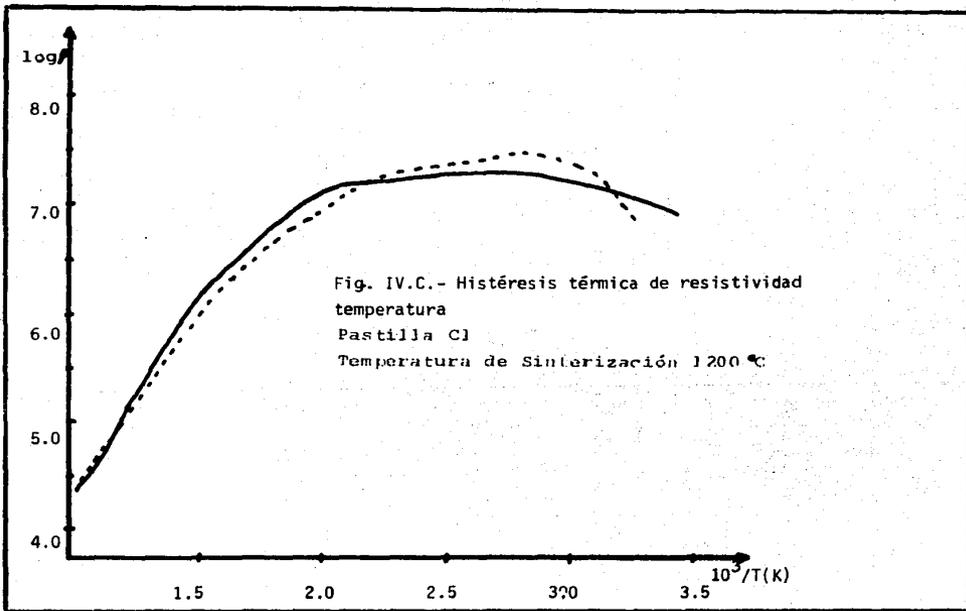
T (°C)	$10^3/R(\Omega)$	$\rho$	$\rho_{rel}$	T (°C)	$10^3/R(\Omega)$	$\rho$	$\rho_{rel}$
20	3.4129	753.20 nS	6.5669	20	3.4129	95.79 nS	7.4316
71	2.9069	279.0 nS	6.9924	90	2.7548	50.15 nS	7.7288
123	2.5252	309.8 nS	6.9521	140	2.4213	77.31 nS	7.5447
193	2.1459	499.3 nS	6.7434	185	2.1834	86.97 nS	7.4935
261	1.9455	898.2 nS	6.5184	213	2.0576	118.96 nS	7.3975
285	1.7921	1.7921 $\mu$ S	6.2712	274	1.8281	155.43 nS	7.2416
333	1.6501	2.642 $\mu$ S	6.0199	325	1.6722	283.89 nS	6.9801
394	1.4992	6.6878 $\mu$ S	5.6185	387	1.5151	387.8 nS	6.8463
417	1.4492	8.6939 $\mu$ S	5.5026	423	1.4367	586.70 nS	6.6660
475	1.3368	22.30 $\mu$ S	5.1935	464	1.3210	705.00 nS	6.5403
500	1.2936	33.214 $\mu$ S	4.9205	526	1.2547	3.9075 $\mu$ S	5.8610
520	1.2610	45.727 $\mu$ S	4.7816	580	1.1723	11.339 $\mu$ S	5.3281
560	1.2074	80.652 $\mu$ S	4.5361	615	1.1261	22.062 $\mu$ S	5.0880
590	1.1587	111.82 $\mu$ S	4.3933	685	1.0438	63.881 $\mu$ S	4.6275
621	1.1185	163.76 $\mu$ S	4.2303	710	1.0172	92.498 $\mu$ S	4.4668
675	1.0548	226.84 $\mu$ S	4.0861	685	1.0438	63.290 $\mu$ S	4.6316
694	1.0341	292.61 $\mu$ S	3.9755	610	1.1325	24.673 $\mu$ S	5.0407
711	1.0162	334.62 $\mu$ S	3.9172	560	1.1723	15.324 $\mu$ S	5.2475
700	1.0277	286.46 $\mu$ S	3.9847	530	1.2453	7.2471 $\mu$ S	5.5727
674	1.0669	234.63 $\mu$ S	4.0714	500	1.2936	3.7306 $\mu$ S	5.8611
610	1.1325	116.50 $\mu$ S	4.3630	475	1.3368	2.4682 $\mu$ S	6.0253
580	1.1723	80.513 $\mu$ S	4.5359	445	1.3848	1.6488 $\mu$ S	6.2023
535	1.2376	47.6213 $\mu$ S	4.7640	437	1.4084	1.1040 $\mu$ S	6.3979
485	1.3192	23.414 $\mu$ S	5.0723	400	1.4858	619.64 nS	6.6408
440	1.4425	11.720 $\mu$ S	5.3729	380	1.5313	498.7 nS	6.7351
405	1.4749	6.7084 $\mu$ S	5.6152	348	1.6366	332.50 nS	6.8858
380	1.5313	4.4416 $\mu$ S	5.7943	308	1.7391	228.11 nS	7.0748
355	1.5725	2.522 $\mu$ S	6.0401	277	1.8181	175.00 nS	7.1897
300	1.6545	1.2615 $\mu$ S	6.2483	215	2.0491	69.3 nS	7.4821
285	1.7921	1.235 $\mu$ S	6.3501	179	2.2123	40.115 nS	7.8296
236	1.9569	876.5 nS	6.4990	141	2.4154	11.484 nS	8.3728
205	2.0570	710.1 nS	6.5975	95	2.7173	20.31 nS	8.1252
187	2.1739	498.0 nS	6.7446	36	3.2573	47.59 nS	7.7554
139	2.4271	687.4 nS	6.6046				
84	2.8011	161.82 nS	7.2328				
27	3.3333	45.76 nS	7.7849				

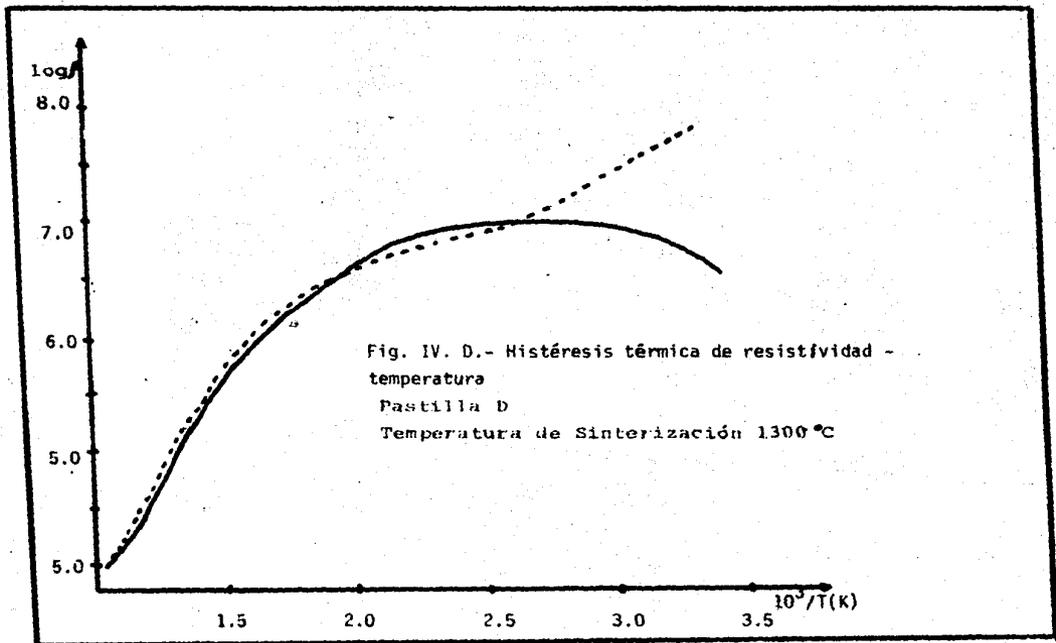
Toblas VI. (D2 y D3). Conductancia a diferentes temperaturas leída a 1500 hz y 100 mV. Temperatura de Sinterización 1300 C por 5 horas.

T (°C)	$10^3 / (R \times C)$	G	$\log \rho$	T (°C)	$10^3 / (R \times C)$	G	$\log \rho$
21	3.4013	121.85 nS	7.3389	21	3.4013	43.80 nS	7.8003
101	2.6737	77.44 nS	7.5357	100	2.6809	73.22 nS	7.5772
135	2.4509	139.95 nS	7.2787	123	2.5252	84.30 nS	7.5160
180	2.2075	115.3 nS	7.3628	190	2.1598	96.65 nS	7.4566
210	2.0703	219.4 nS	7.0834	217	2.0408	103.72 nS	7.4259
280	1.8083	252.84 nS	7.0218	277	1.8181	147.22 nS	7.2738
330	1.6583	345.92 nS	6.8613	325	1.6722	324.0 nS	6.9513
382	1.5287	677.11 nS	6.5940	382	1.5267	530.44 nS	6.7172
428	1.4265	1.7440 $\mu$ S	6.1831	420	1.4432	804.98 nS	6.5361
482	1.3245	4.8986 $\mu$ S	5.7346	473	1.3368	2.6174 $\mu$ S	6.0239
520	1.2610	10.036 $\mu$ S	5.4235	501	1.2919	5.7374 $\mu$ S	5.6831
580	1.1723	28.422 $\mu$ S	5.0027	550	1.2150	13.073 $\mu$ S	5.3254
630	1.1198	42.994 $\mu$ S	4.7913	596	1.1534	16.137 $\mu$ S	5.2914
680	1.0693	91.058 $\mu$ S	4.4654	635	1.1013	26.925 $\mu$ S	5.0116
710	1.0172	129.45 $\mu$ S	4.3126	692	1.0131	74.236 $\mu$ S	4.5712
675	1.0548	86.845 $\mu$ S	4.6960	714	1.0131	74.236 $\mu$ S	4.5712
620	1.1198	41.557 $\mu$ S	4.8060	685	1.0330	81.731 $\mu$ S	4.6513
600	1.1454	36.116 $\mu$ S	4.8917	635	1.1261	21.841 $\mu$ S	5.1025
575	1.1792	23.474 $\mu$ S	5.0541	590	1.1587	15.8432 $\mu$ S	5.2420
520	1.2610	10.784 $\mu$ S	5.3919	520	1.2610	6.5297 $\mu$ S	5.6269
480	1.3280	5.2003 $\mu$ S	5.7086	480	1.3280	2.2732 $\mu$ S	6.0852
420	1.4430	1.6091 $\mu$ S	6.2181	425	1.4326	872.85 nS	6.5079
380	1.5313	789.37 nS	6.5273	375	1.5432	405.32 nS	6.8340
307	1.7241	326.28 nS	6.9138	330	1.6583	228.73 nS	7.0825
279	1.8115	227.0 nS	7.0686	285	1.7921	165.46 nS	7.2230
235	1.9685	110.2 nS	7.3825	235	1.9685	115.32 nS	7.3799
202	2.1052	73.91 nS	7.5560	195	2.1367	66.51 nS	7.6322
156	2.3310	68.48 nS	7.5891	161	2.3041	46.8 nS	7.7716
114	2.5899	42.31 nS	7.7982	115	2.3773	23.60 nS	8.0689
71	2.9069	31.36 nS	7.9283	92	2.7397	16.14 nS	8.2339
28	3.3222	20.687 nS	8.1090	55	3.0487	20.18 nS	8.1386
				25	3.3557	49.03 nS	7.7513









5. - DISCUSION Y CONCLUSIONES . -

En síntesis y retomando los resultados parciales antes expuestos este ejercicio permitió conocer el comportamiento de la resistividad de las pastillas de  $TiO_2$  impurificado con  $Al_2O_3$  con respecto al grado de sinterización; dicha información se presenta en la siguiente tabla:

<u>Temperatura de sint. (°C)</u>	<u>Densidad del Teórico (°S)</u>	<u>Densidad de la past. (g/cm<sup>3</sup>)</u>	<u>Resistividad a 315°C (Ω-cm)</u>
1000	52.09	2.23	$7.94328 \times 10^6$
1100	54.84	2.33	$5.956621 \times 10^6$
1200	57.31	2.44	$3.162277 \times 10^6$
1300	71.71	3.05	$1.258925 \times 10^6$

RESULTADOS SIMILARES SE PUEDEN VER EN: 26

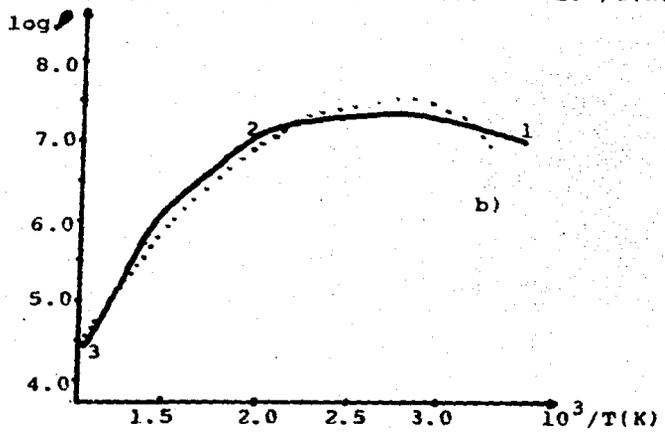
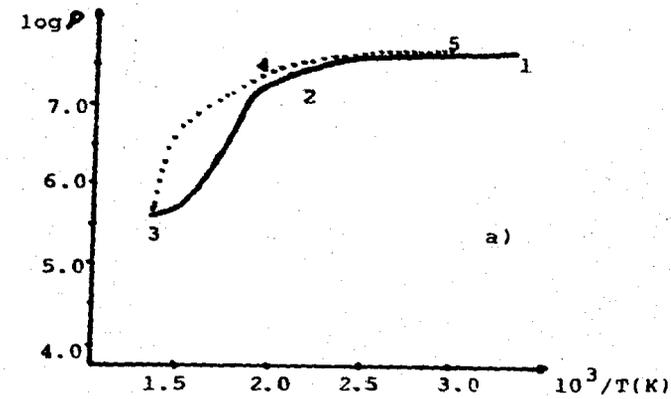


FIG. IV.E.

Histeresis térmica Resistividad-Temperatura  
 a)  $\text{TiO}_2$  puro y b)  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

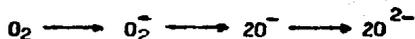
Como es de esperarse, a medida que se aumenta el grado de sinterización, la densidad de las pastillas también aumenta y se acerca al valor de la densidad del monocristal de  $TiO_2$  que teóricamente es  $4.26 \text{ g/cm}^3$ .

Observamos, por lo tanto, que a mayor densidad aparece una menor resistividad eléctrica. Partiendo de estudios que relacionan el comportamiento de la resistividad con el grado de sinterización del  $TiO_2$  en estado puro (22); se hicieron iguales determinaciones de  $TiO_2$  impurificado con  $Al_2O_3$  en una proporción de 1% en mol. Del análisis e interpretación de estos resultados puede decirse que el  $TiO_2$  puro presentó una histerisis térmica similar a la del  $TiO_2$  impurificado, como se observa en la figura IV.E.a y b que representa el  $\log \rho$  vs.  $10^3/T(K)$ . En la gráfica IV.E.a. ( $TiO_2$  puro) observamos que durante el calentamiento en aire las medidas de (1 a 3), disminuyeron gradualmente de (1 a 2) y bruscamente de (2 a 3). En el enfriamiento  $\rho$  aumenta bruscamente de (3 a 4) y después es gradual el incremento de  $\rho$  de (4 a 5).

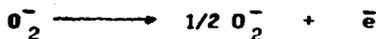
La figura IV.E.b. ( $TiO_2$  impurificado con  $Al_2O_3$ ) muestra tres zonas: A(1 a 2) zona de incertidumbre donde los valores experimentales no son significativos y el error experimental es muy grande. B(2 a 3) en esta zona se observa en general que hay una disminución brusca de  $\rho$ . C(3 a 4) la zona muestra que es casi lineal el descenso de  $\rho$ .

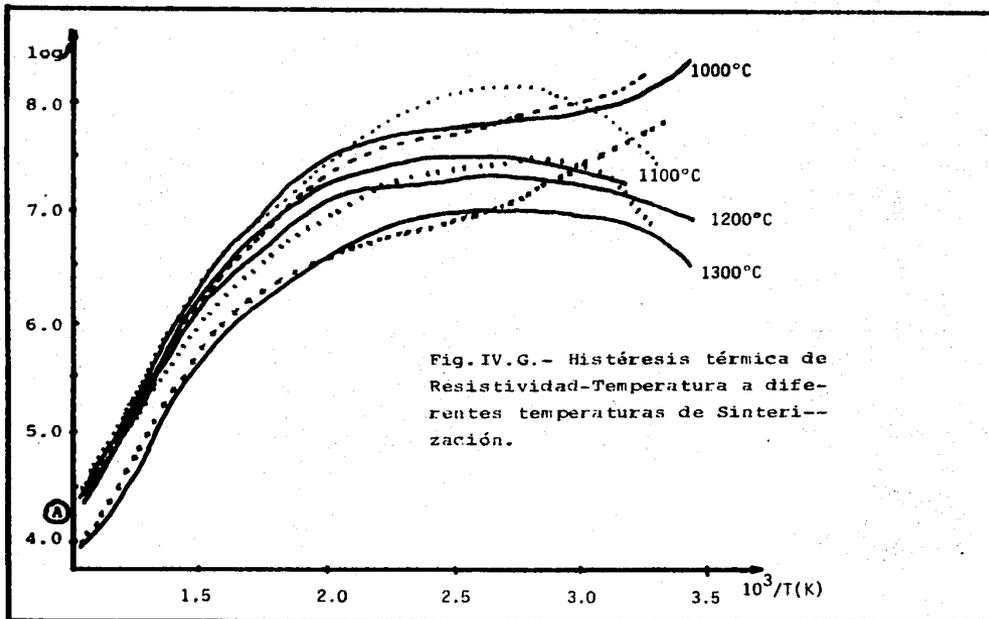
Para explicar la influencia de la temperatura en la resistividad puede ser considerado el efecto del  $O_2$  quimisorbido. La figura IV.H. muestra las especies de  $O_2$  quimisorbidas presentadas por varios investigadores (26). Sobre la base de estudios de fotodesorción y absorción, Barry y Stone sugieren que la forma prevalente del oxígeno de la temperatura ambiente hasta  $200^\circ C$  es como  $O^-$  y que por arriba de  $300^\circ C$  es como  $O^{2-}$ .

De acuerdo con Barry y Stone, Doerffler y Hauffe se puede concluir tentativamente que el oxígeno es transformado con el incremento de la temperatura como sigue:



Puesto que las especies de  $O_2$  quimisorbidas están acompañadas por un proceso de transferencia de electrones, la conductividad eléctrica del  $TiO_2$ , podría discutirse tomando en cuenta el efecto de la quimisorción. En la figura IV.G. la dependencia de  $\rho$  con el grado de sinterización puede apreciarse mejor en el punto A, esto se puede explicar considerando que al aumentar la temperatura ocurre la reacción:





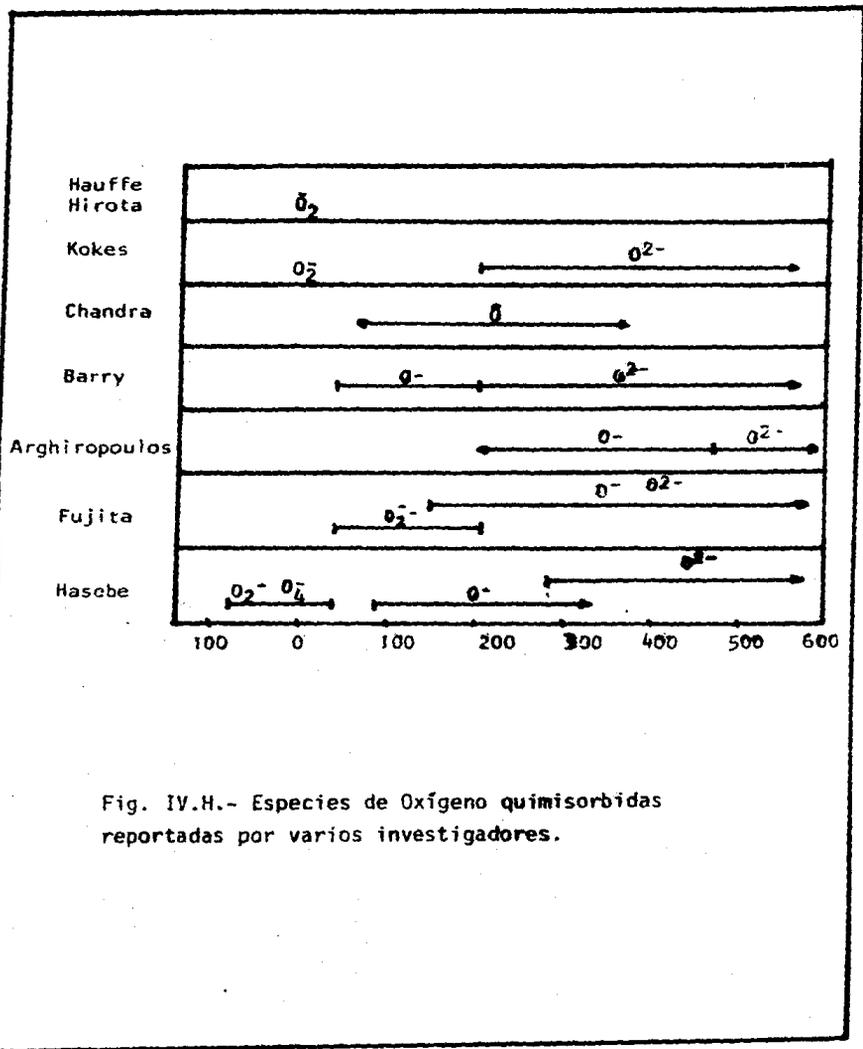


Fig. IV.H.- Especies de Oxígeno quimisorbidas reportadas por varios investigadores.

y, por lo tanto, ocurre también la desorción del oxígeno quimisorbido que se encontraba en la superficie del cuerpo sinterizado teniendo como consecuencia que la resistividad disminuya. Durante el enfriamiento la reacción ocurre en sentido inverso y por lo tanto la resistividad aumenta.

Por otra parte, se observa que en la medida que aumenta el grado de sinterización la resistividad disminuye tanto para el  $TiO_2$  puro como para el impurificado con  $Al_2O_3$ .

Podemos ver además, que la resistividad del  $TiO_2$  impurificado con  $Al_2O_3$  en una proporción de 1% en mol es prácticamente del mismo orden de magnitud que la del  $TiO_2$  puro.

Este mismo porcentaje de impureza adicionado al  $TiO_2$  inhibió su grado de sinterización; por ejemplo, el grado de sinterización (S) a  $1300^\circ C$  para el  $TiO_2$  puro y el  $TiO_2$  impurificado fué de 80.15 y 71.71 respectivamente (22).

Tomando como base la información antes presentada puede esperarse que al aumentar la concentración de iones trivalentes ( $Al^{3+}$ ) se disminuya el número de electrones libres y por lo tanto se incrementa la resistividad del  $TiO_2$ . Se deduce también que al

impurificar al  $\text{TiO}_2$  con un ión pentavalente ( $\text{V}_2\text{O}_5$  por ejemplo), aumentará el número de electrones libres reduciendo así su resistividad.

#### BIBLIOGRAFIA.-

- 1.- BARGALLO, M., Tratado de Química Inorgánica, México D. F. Porrúa, 1972.
- 2.- BEMSKI, G., Semiconductores, Serie de Física, Monografía 6 Ed. O.E.A., Washington, D. C., 1970.
- 3.- BOCKRIS, J.O'M. y REDDY, A.K.H., Modern Electrochemistry, Vol.II; Plenum Press, New York 1970.
- 4.- BORISOV, E., PIATROVA, I., Los secretos de los semiconductores 2a. Ed., MIR, U.R.S.S., 1975.
- 5.- BROPHY, J.H., R.M. ROSE, Propiedades Termodinámicas, Vol II, Ed. Limusa-Wiley, México, D. F. 1968.
- 6.- CASTRO, A., C.M., Estudio de las propiedades Fotoelectroquímicas en Semiconductores, Tesis, D.E.P., Fac. de Química U.N.A.M. 1981.
- 7.- COSTA, J.M., Fundamentos de Electrónica, Ed. Athambra, España 1981.
- 8.- COTTON, F.A. Química Inorgánica, Ed. Limusa, México, D. F. 1980.
- 9.- DAVIES, D.A., Waves, Atoms and Solids, Longman, London and N.Y., 1978.
- 10.- DENT G., A. S., Crystallography and its applications, Van Nostrand Reinhold Co, Gran Bretaña, 1977.

- 11.- ELECTRO-SCIENTIFIC Industries, Inc., Video-Bridge. Operation Manual, U.S.A., Portland Oregon, 1983.
- 12.- GONZALEZ R.E., Estudio del  $TiO_2$  como electrodo Semiconductor Policristalino, Tesis Fac. de Química, U.N.A.M., 1984.
13. HUCKEL, W., Química Estructural Inorgánica, Ed. Reverte, Barcelona, 1853.
- 14.- HYDE, F.J., Semiconductores, Ed. Urna, España, 1971.
- 15., KIRK, R.E., OTHMER, D.F., Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.14, Interscience Encyclopedia, U.S.A. 1975.
- 16.- Kittel Charles, la Introducción a la física del estado sólido, Ed. Reverté, Barcelona, 1970.
- 17.- MARON, S.H., PRUTTON, C.F., Fundamentos de fisicoquímica, Ed. Limusa, México, D.F., 1973.
- 18.- THE MERCK INDEX, Merck and Co., U.S.A., 1976.
- 19.- MIGRAGLIA, C.A., Los Semiconductores y sus aplicaciones, Ed. Paraninfo, Madrid, 1969.
- 20.- PARTINGTON, J.R., Tratado de Química Inorgánica, Ed. Porrúa, México, D.F., 1952.
- 21.- POSADAS, D. Introducción a la electroquímica, Serie de Química, Vol. 22, O.E.A., U.S.A., 1980.
- 22.- RAMIREZ P., BENJAMIN, efecto del grado de sinterización en la conductividad eléctrica de Rutilo, Tesis, Fac. Química U.N.A.M., 1987.

- 23.- RUBALCAVA M, J.R., Electroquímica de Semiconductores Policristalinos, Tesis, Fac. de Química U.N.A.M., 1982.
- 24.- SHALIMOVA, K.V., Física de los Semiconductores, Ed. MIR, Moscú, 1975.
- 25.- SKOOG, D.A., WEST, D.M., Análisis Instrumental, Ed. Interamericana, México, 1975.
- 26.- TAKATA, M., TSUBONE, D., YANAGIDA, H., Dependence of Electrical Conductivity of ZnO on degree of Sintering, Journal of the American Ceramic Society N-59, 1-2 y 4-8, 1976.
- 27.- TEJADA C, S., CUEVAS O., H, RIUS de R., M., Relación entre la Susceptibilidad Magnética y el tamaño de partícula en polvos industriales de ZnO, XV Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Soc. Química de México, 1980.
- 28.- TEJADA C., S., CASTRO A., C.M., RIUS de R., M., Efecto del Oxígeno Absorbido en las propiedades Eléctricas y Magnéticas de polvos industriales de ZnO, Rev. Soc. Química de México, 27, 6, 313-317, 1983.
- 29.- HODGE, I.M.M.D. Ingram, and B.R. West, Ionic Conductivity of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{GeO}_4$  and their solid solutions, Journal of The American Ceramic Society 59, 7-8; 1876.