

146
2e;



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES
DIELECTRICAS DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS
DE LiTaO_3 Y NaTaO_3 CON Eu^{2+}

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

VICTOR MANUEL SANCHEZ SALCEDO



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA LE ORIGEN



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.

RESUMEN

En este trabajo se estudian las propiedades dieléctricas de las soluciones sólidas de LiTaO_3 y NaTaO_3 con impurezas de Eu^{3+} .

El trabajo consta de:

- Síntesis de las soluciones sólidas.
- Determinación del mecanismo de formación para las series de soluciones sólidas de LiTaO_3 y NaTaO_3 en la línea estequiométrica.
- Obtención de las propiedades dieléctricas utilizando el formalismo de impedancias complejas; aplicando la técnica de espectroscopia de impedancias.

Se sintetizaron los siguientes compuestos:

- serie de LiTaO_3 con Eu^{3+} en la línea estequiométrica,
 LiTaO_3 0.25% Eu^{3+} , 0.75% Eu^{3+} , 1.5% Eu^{3+}
- LiTaO_3 con Eu^{3+} fuera de la línea estequiométrica,
 LiTaO_3 0.5% Eu^{3+} > Li 48.75%, Ta 50.75%
 LiTaO_3 0.5% Eu^{3+} > Li 50.75%, Ta 48.75%
- serie de NaTaO_3 con Eu^{3+} en la línea estequiométrica,
 NaTaO_3 0.0% Eu^{3+} , 0.5% Eu^{3+} , 1.0% Eu^{3+} , 2.0% Eu^{3+} .

Se proponen 4 mecanismos de formación para las soluciones sólidas preparadas, para determinar el mecanismo de formación se compara la densidad experimental con la densidad teórica propuesta. El mecanismo de formación para las series de soluciones sólidas de LiTaO_3 y NaTaO_3 con Eu_3^+ es el de sustitución 1:1.

Las propiedades dieléctricas que se determinaron son: la energía de activación, la conductividad, el tiempo de relajación, las pérdidas dieléctricas y la constante dieléctrica en función de la temperatura y la frecuencia.

Se determinó la Temperatura de Curie (T_c) para la serie de soluciones sólidas del LiTaO_3 , puesto que este compuesto no pierde su carácter ferroeléctrico con la adición de Eu^{3+} .

La serie de soluciones sólidas del NaTaO_3 no presentan ferroelectricidad.

Estos materiales han encontrado aplicaciones en el campo de la electrónica gracias a su alta resistencia y baja conductividad a altas temperaturas, incluyendo sus propiedades ópticas.

INDICE

	PAG.
RESUMEN	1
I.- INTRODUCCION	5
II.- CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS MATERIALES CERAMICOS	9
II.1.- ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LOS COMPUESTOS	9
II.2.- SOLUCIONES SOLIDAS	11
II.3.- DIAGRAMAS DE FASES	15
II.4.- RAYOS X Y TECNICAS DE ANALISIS PARA CARACTERIZACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS	18
II.4.1.- DIFRACCION DE RAYOS X	20
II.4.2.- METODO DE POLVOS	21
III.- PRINCIPIOS BASICOS PARA EL ANALISIS DE PROPIEDADES ELECTRICAS	23
III.1.- MODELO UTILIZADO PARA EL ANALISIS DE LA RESPUESTA ELECTRICA	23
III.2.- CIRCUITOS TEORICOS	29
III.3.- CONDUCTIVIDAD	31
III.4.- TECNICAS DE MEDICION	32
III.4.1.- METODO DC.	32
III.4.2.- METODO AC.	33
III.5.- CURVAS DE DISPERSION Y GRAFICAS ESPECTROSCOPICAS	36
IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	37
IV.1.- SINTESIS DE LOS COMPUESTOS	37
IV.2.- CARACTERIZACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS	39
IV.3.- PARAMETROS DE LA RED	42

IV.4.- DETERMINACION DE LA DENSIDAD PARA LA OBTENCION DEL MECANISMO DE REACCION	42
IV.5.- MEDICION DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS	45
V.- ANALISIS DE RESULTADOS	48
V.1.- DETERMINACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS	48
V.1.1.- MECANISMO DE REACCION	50
V.1.2.- GRAFICAS DE DENSIDADES	52
V.2.- MEDICIONES DE LA CONDUCTIVIDAD A LAS SOLUCIONES SOLIDAS	54
V.2.1.- GRAFICAS EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS.	54
V.2.2.- GRAFICAS DE ARRHENIUS	58
V.2.3.- GRAFICAS ESPECTROSCOPICAS	69
V.2.4.- GRAFICAS DEL TIEMPO DE RELAJACION	73
V.2.5.- CONSTANTE DIELECTRICA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA	76
V.2.6.- CONSTANTE DIELECTRICA EN FUNCION DE LA FRECUENCIA	80
VI.- CONCLUSIONES	85
VII.- APENDICE	91
VIII.- BIBLIOGRAFIA	96

I.-INTRODUCCION

Los materiales tradicionales difícilmente soportan las condiciones ambientales. Los metales en general tienen puntos de fusión altos y por ende soportan altas temperaturas, tienen también como característica densidades altas. Con el nacimiento de la Ciencia del Estado Sólido se ha desarrollado la ciencia de nuevos materiales, entre estos se encuentran los polímeros y las cerámicas. Se entiende como nuevos materiales aquellos componentes que poseen una serie de características físicas, químicas o estructurales novedosas en cuanto a color, propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas, ópticas, etc..

Las cerámicas se pueden definir como compuestos formados por un metal y un no metal, que puede ser frecuentemente óxido, nitruro o carburo. Existen dos tipos de cerámicos, los tradicionales, que abarcan los compuestos a base de silicatos como son los vidrios de sodio y calcio, las porcelanas y composiciones de grano muy fino, los esmaltes porcelanizados que se emplean para recubrimientos de silicatos vítricos en metales, productos estructurales de arcilla, integrados principalmente de ladrillos y una gama de productos para la construcción, así como los abrasivos que producen fundamentalmente carburo de silicio y óxido de aluminio.

El segundo grupo abarca los nuevos cerámicos, que se desarrollaron a principios de este siglo; y se identificaron gracias a la aplicación de los Rayos X. Estos materiales

poseen composiciones con alto grado de pureza, constituidas por partículas finas, sinterizadas y tratadas bajo condiciones bien controladas.[1]

Enseguida se presentan algunas características de las cerámicas actuales:

CERAMICAS[2]

<u>FUNCIONES</u>	<u>PROPIEDADES</u>	<u>APLICACIONES</u>
Térmicas	-Refractarias -Aislantes -Conductoras térmicas.	-Sumideros de calor -Revestimientos de hornos de alta temp.
Mecánicas	-Alta resistencia -Resistente al uso -Baja expansión térmica -Lubricantes	-Herramientas -Abrasivos -Alabes de turbina -Lubricantes sólidos -Instrumentos de precisión
Biológicas y Químicas	-Compatibilidad biológica -Resistencia a la corrosión	-Huesos artificiales -Prótesis -Equipo geotérmico y químico
Eléctricas	-Aislantes y -Conductores eléctricos -FERROELECTRICOS -CONDUCTORES IONICOS	-Circuitos integrados -Substratos -Sensor industrial -CAPACITORES CERAMICOS -SENSOR DE CALOR Y DE OXIGENO, ELECTROLITO SOLIDO PARA BATERIA, RESISTORES Y CTOS.

Los diversos productos cerámicos tienen numerosas propiedades y características en común, por ejemplo elevada resistencia al calor, baja conductividad térmica y eléctrica, resistencia mecánica alta, elevada dureza y resistencia al

ataque de agentes químicos y atmosféricos entre otras. Estas propiedades dependen de la estructura y esta a su vez de su naturaleza, es decir, tamaño, fases cristalinas que los conforman, forma del cristal, presencia de poros y cavidades etc..

Las áreas de física, química, fisicoquímica, etc., han tenido que desarrollar teorías para explicar las características, propiedades y comportamiento de estos nuevos materiales.

Por ejemplo, para el desarrollo de la electrónica de estado sólido, los materiales cerámicos se han utilizado en la aplicación a circuitos integrados o impresos, en diodos, transistores, capacitores, etc., también tienen aplicación como aislantes y conductores a altas temperaturas, uso en dispositivos tales como baterías, sensores, etc.

Otras aplicaciones de los materiales cerámicos, son: el desarrollo en el Instituto de Física de la U.N.A.M., de un sello de cerámicas con metales (soldadura cerámica-metal), además se ha tratado de obtener tubos de rayos catódicos con sello hermético y mayor resistencia comparado con los convencionales fabricados de vidrio. [3]

Estudios recientes han revelado un gran interés en los compuestos de LiTaO_3 y NaTaO_3 contaminados con Eu^{3+} , debido a su posible uso en pantallas de televisión a color, en dispositivos ópticos convertidores de luz no visible en visible y otras aplicaciones tecnológicas gracias a las propiedades ópticas y eléctricas que poseen. [4]

En este trabajo se estudian las propiedades dieléctricas de las soluciones sólidas de LiTaO_3 y NaTaO_3 con Eu^{3+} , se determinó a su vez el mecanismo de formación de estas soluciones sólidas. El análisis de los resultados experimentales se lleva a cabo utilizando el formalismo de impedancias complejas y circuitos equivalentes, para obtener la energía de activación, la conductividad, el tiempo de relajación, las pérdidas dieléctricas y la constante dieléctrica de los compuestos preparados en función de la frecuencia y la temperatura.

II.- CARACTERISTICAS GENERALES DE LOS MATERIALES CERAMICOS

II.1. ESTRUCTURAS DE LOS COMPUESTOS

Los materiales por su estructura atómica se clasifican en,

- 1.- Sólidos, material con posiciones atómicas fijas.
- 2.- Líquidos, material con posiciones atómicas débilmente correlacionadas.
- 3.- Gases, material sin posiciones atómicas o posiciones muy débilmente correlacionadas.

Los materiales sólidos se clasifican a su vez en amorfos, cristales y cuasicristales.

En los sólidos amorfos no existe orden a largo alcance, en los sólidos cristalinos existe orden a largo alcance y es periódico, los cuasicristales son sólidos con orden no periódico.

En un sólido cristalino podemos encontrar tres propiedades básicas, su orden, su simetría y su periodicidad, existen 14 tipos de sólidos cristalinos (Redes de Bravais), [5] es decir 14 redes o estructuras cristalinas.

Un cristal se encuentra formado por una red y una base de átomos, la red es un lugar geométrico que describe las posiciones atómicas del material, mientras que la base es el contenido físico de la red, es decir el material de que se encuentra hecho,

$$\text{CRISTAL} = \text{RED} + \text{BASE}$$

RED = Modelo que se describe matemáticamente.

BASE = Modelo que describe la física o química del material.

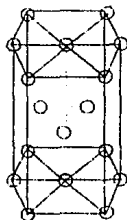
El LiTaO_3 tiene una estructura de ilmenita con celda

unitaria hexagonal, que consiste en una sucesión de octaedros de oxígeno distorsionados y unidos por las caras a lo largo del eje polar C, dos tercios de los sitios están ocupados por los cationes Li y Ta, el resto se encuentran vacíos, Fig. 2.1a

El NaTaO_3 tienen estructura de perovskita con celda unitaria ortorrómbica, que consiste en una celda unitaria, donde los átomos de Na están en las esquinas del cubo, los de Ta en el centro del cuerpo y los oxigenos ocupan los centros de las caras del mismo, Fig. 2.1b

ESTRUCTURAS DE LAS COMPUESTOS

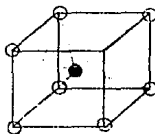
LiTaO_3



ESTRUCTURA
HEXAGONAL

a)

NaTaO_3



ESTRUCTURA
ORTORRÓMBICA

b)

Fig. 2.1 Estructura de los compuestos a) LiTaO_3 , b) NaTaO_3

Por lo tanto la estructura hexagonal del LiTaO_3 cumple con la siguiente relación,

$$1/d^2 = 4/3 * [(h^2 + hk + k^2)/ a^2] + 1^2/c^2$$

donde,

h, k, l son los índices de Miller que se obtienen de las posiciones de los máximos de difracción, y se encuentran reportados en las tarjetas "JCPDS" para cada compuesto, y " $a, b,$ y c " son los parámetros de la red que definen la estructura y la dimensión del compuesto.

De la misma manera el NaTaO_3 por tener una estructura ortorrómbica cumple con la relación,

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

igualmente h, k, l son los índices de Miller que se obtienen de las posiciones de los máximos de difracción, y se encuentran reportados en las tarjetas "JCPDS" para cada compuesto,

y " $a, b,$ y c " son los parámetros de la red.

II.2. SOLUCIONES SOLIDAS

Las fases cristalinas constituyen un 90% de las estructuras en muchos materiales cerámicos, el estudio de los diversos tipos de fases cristalinas se puede simplificar por su clasificación en soluciones sólidas.

Las soluciones sólidas son muy comunes en los materiales cristalinos. Se pueden definir como una serie de compuestos que se forman al introducir en una red cristalina uno o varios iones y en la cual se debe conservar básicamente el mismo arreglo cristalino del componente puro.

La importancia de las soluciones sólidas radica en el cambio que sufren algunas de sus propiedades al variar su composición respecto a las propiedades del compuesto puro.

Las soluciones sólidas se clasifican en sustitucionales e intersticiales [6]. En el caso de una sustancia pura, los átomos del elementos sustituyente en el compuesto, átomo "A" en la fig.2.2, ocupan lugares en la reticula de la sustancia matriz "M", denotado por el símbolo "AM". Donde el átomo "A" tiene la misma carga y ocupa el lugar del átomo que sustituyó.

El elemento intersticial "B" del compuesto debe ser pequeño para poder ocupar un intersticio ("hueco" en las estructuras) en la reticula de la sustancia matriz. Si clasificamos un cristal iónico como "MX", donde "M" representa al catión y "X" al anión, cuando en una solución sólida sólo difiere el catión "L"(o anión "W"), las propiedades de la solución sólida sustitucional están determinadas por el catión sustituyente "LM"(o anión "WX"); "L" identifica al catión y "M" especifica la posición ocupada por el catión en el compuesto matriz.

En una solución sólida intersticial los cationes son más pequeños que los aniones, por tanto la sustitución intersticial de cationes ocurre con mayor frecuencia que la sustitución de aniones, Fig. 2.2

El grado en que otro compuesto se disuelve en una sustancia matriz depende de los tamaños relativos de los cationes, de las valencias de sus átomos o iones, y de si sus retículas cristalinas son del mismo tipo. Una serie de

soluciones sólidas completa es posible sólo cuando los dos componentes tienen el mismo tipo de estructura cristalina.

Para determinar si se forma una solución sólida se utilizan métodos experimentales, sin embargo no es posible predecir si se formará o no la solución sólida.

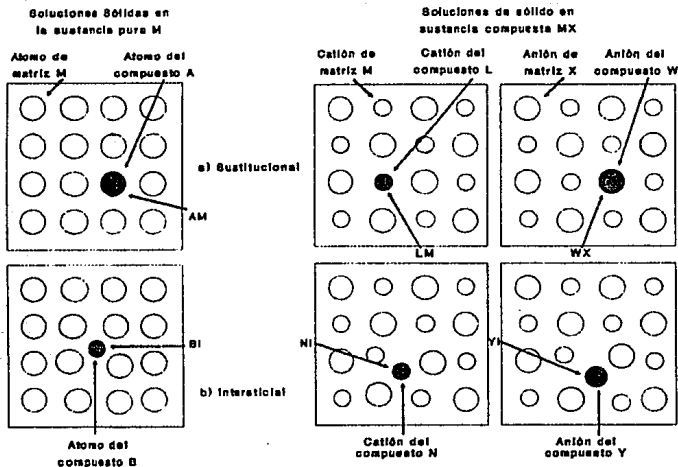


Fig. 2.2 Representación gráfica de los procesos sustitucional e intersticial.

En los materiales cristalinos hay un mecanismo de sitios vacíos que facilita la movilidad de los átomos para la difusión de una sustancia. En una sustancia pura o en una solución sólida sustitucional, los átomos son casi iguales de tamaño y no pueden abrirse paso unos entre otros en una red cristalina perfecta; pero si hay un lugar vacío, un átomo vecino puede saltar a ese sitio y dejar vacío el lugar que antes ocupaba. [7] Fig. 2.3.

MECANISMOS DE DIFUSION

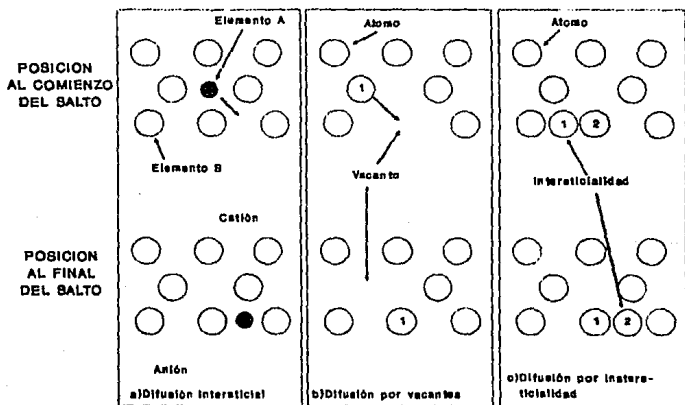


Fig. 2.3 Mecanismos de difusión.

Un defecto puntual es un cambio que se presenta en una red normal, los defectos puntuales de mayor importancia son los sitios vacíos, que pueden ocurrir en una sustancia pura, como en un material cerámico compuesto, otros defectos puntuales son las intersticialidades y los defectos electrónicos.

II.3. DIAGRAMAS DE FASE

El estudio de los diagramas de fase ha tenido un gran desarrollo en los últimos años. Los diagramas de fase son una representación gráfica del equilibrio de un sistema y son un instrumento indispensable para caracterizar sistemas cerámicos. En ellos encontramos la composición de cada fase presente, el número de fases y la cantidad de cada una de las fases en el equilibrio. Para el estudio de los diagramas de fase es necesario aplicar dos conceptos termodinámicos, estos son: La regla de las Fases de Gibbs y el Equilibrio Termodinámico.

La regla de fases está dada por,

$$P + F = C + 2$$

donde P es el número de fases presentes en el equilibrio, F es el número de grados de libertad (presión, temperatura, composición) y C es el mínimo número de constituyentes necesarios para describir completamente las fases presentes en un sistema dado. [8]

En sistemas cerámicos con altas temperaturas de fusión, la presión de vapor de las fases sólidas es despreciable en comparación con la presión atmosférica. Estos sistemas, en

los que practicamente no existe la fase vapor, son llamados "sistemas condensados" y la regla de la fases se modifica para obtener la "regla de las fases condensada":

$$P + F = C + 1$$

El equilibrio termodinámico es muy importante para el estudio de sistemas en el estado sólido. Un sistema se encuentra en el equilibrio si mantiene un equilibrio térmico, mecánico y químico. La condición para poder alcanzar este equilibrio es que la energía libre sea la mínima, es decir que el sistema tenga un $\Delta G=0$.

Con lo anterior podemos definir un sistema ternario, donde hay 3 componentes, utilizando la regla de las fases obtenemos que,

$$P = 2$$

$$C = 3$$

$$\text{y resolviendo } F = 4$$

por lo tanto necesitamos cuatro variables para poder definir el sistema. [9]

El sistema ternario consiste en un triángulo equilátero (triángulo de Gibbs) cuyos vértices representan un componente puro y se toman como punto de referencia para un 100% del mismo.

Cada vértice representa un componente puro, y todas las posibles composiciones de los tres componentes se representan por puntos interiores en el triángulo.

Para obtener los porcentajes (composición) de Li_2O , se dividen los lados AB y AC en 10 o 100 partes iguales, Fig.2.4

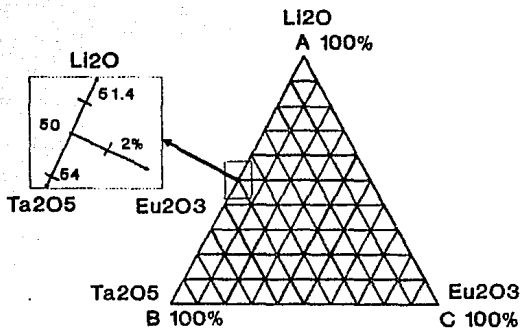


Fig. 2.4 Diagrama Ternario completo.

Se procede de la misma forma para los compuestos Ta_2O_5 y Eu_2O_3 .

De esta manera es posible establecer las líneas de equilibrio y triángulos de compatibilidad, zonas de solución sólida, etc..

II.4.- RAYOS X Y TECNICAS DE ANALISIS PARA CARACTERIZACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS

Los rayos X son ondas electromagnéticas que cubren un intervalo de longitudes de onda y frecuencia de un orden $l=1*10^{-12}$ m hasta $l=1*10^{-3}$ m.

Una clasificación usual de las ondas electromagnéticas es, [10]

GRUPO	LONGITUD DE ONDA	FRECUENCIA
Ondas de radiofrec.	$10*10^{-3}$ a 0.3m	1KHz - $10*10^{-9}$ Hz
Microondas	0.3m a $10*10^{-3}$ m	$10*10^9$ - $3*10^{11}$ Hz
Infrarrojo	$1*10^{-3}$ m a $8*10^{-7}$ m	$3*10^{11}$ - $4*10^{14}$ Hz
Visible	$8*10^{-7}$ m a $4*10^{-7}$ m	$4*10^{14}$ - $8*10^{14}$ Hz
Ultravioleta	$4*10^{-7}$ m a $1*10^{-10}$ m	$4*10^{14}$ - $3*10^{17}$ Hz
Rayos X	$1*10^{-10}$ m a $6*10^{-12}$ m	$3*10^{17}$ - $5*10^{19}$ Hz
Rayos gama	$1*10^{-11}$ m a $1*10^{-15}$ m	$3*10^{18}$ - $3*10^{22}$ Hz

Los rayos X se generan por medio de electrones acelerados con una diferencia de potencial entre los 30 y 50 milivolts, que chocan contra una placa metálica.

Se emplean en la caracterización de materiales cristalinos, en medicina, en análisis, etc..

Cuando un átomo se excita por el desprendimiento de un electrón de una capa interna, generalmente regresa a su estado normal transfiriendo un electrón de una capa externa a la interna con la emisión de energía en forma de rayos X, es decir en fotones de alta energía y longitud de onda corta.

Los rayos X pueden usarse en análisis químicos de varias formas,

1) Directo por emisión o por irradiación del material:

Se basa en el hecho de que los rayos X emitidos por un elemento excitado, tienen una longitud de onda característica de dicho elemento y una intensidad proporcional al número de átomos excitados, por tanto, los métodos de emisión pueden usarse para un análisis cualitativo y cuantitativo. La excitación puede llevarse a cabo en diversas formas: por bombardeo directo del material con electrones, (técnica de análisis directa por emisión y microanálisis con sonda electrónica) o por irradiación del material con rayos X de longitud de onda más corta (técnica de análisis por fluorescencia).

2) Absorción de rayos X,

En esta técnica se utiliza la diferente absorción de los rayos X en los materiales (técnica de análisis por absorción). Cuando la energía de los rayos X es suficiente para desprender un electrón de uno de los niveles internos de un átomo, se presentan discontinuidades en la absorción de rayos X por parte de un elemento.

Los espectros de emisión y absorción de rayos X son simples y existe una relación entre el número atómico "Z" y el recíproco de la longitud de onda.

3) Difracción de rayos X,

Se basa en la difracción que sufren los rayos X al chocar con los átomos situados en los planos de un cristal (técnica de análisis por difracción). Este método depende de

la característica ondulatoria de los rayos X y del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal. Aunque las técnicas de difracción pueden usarse para análisis cuantitativos, su mayor utilidad radica en la identificación cualitativa de fases cristalinas.

II.4.1. DIFRACCION DE RAYOS X

Una de las técnicas usadas más comunmente para la caracterización de materiales cerámicos policristalinos es la técnica de difracción de rayos X, ésta se basa en que todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Puesto que aún los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la posibilidad de que las ondas dispersas se interfieran constructivamente sería muy pequeña [11]. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está dada por la expresión de Bragg,

$$n \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

donde

λ = longitud de onda del haz de rayos-X

d = distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina

θ = ángulo de difracción

n = orden de difracción

La difracción de rayos X constituye un método rápido y preciso para la identificación de las fases cristalinas presentes en un material. Algunas veces es el único método disponible para determinar cuál de las posibles formas

polimórficas de una sustancia está presente. Las diferencias entre varios óxidos o entre los compuestos presentes en mezclas se establecen fácilmente con difracción de rayos X, mientras que el análisis químico simplemente detecta los iones presentes y no su forma real de combinación. La difracción de rayos X es adaptable a las aplicaciones cuantitativas, porque las intensidades de los picos de difracción de un compuesto en una muestra son proporcionales a la fracción del material en la mezcla. La comparación directa de la intensidad de un pico de difracción en el modelo obtenido es muy difícil, es necesario efectuar correcciones frecuentes por las diferencias en los coeficientes de absorción entre el compuesto que está siendo determinado y la matriz. Las orientaciones preferentes deben evitarse, los patrones internos ayudan, pero no eliminan completamente la dificultad de identificación.

II.4.2.METODO DE POLVOS

El método de polvos es el método más sencillo para obtener las distancias interplanares. Se analiza un cristal perfectamente molido a manera de crear un gran número de cristales muy pequeños de orientación desordenada, para que se produzca un cono continuo de rayos difractados [12]. Los rayos difractados se pueden detectar:

a) rodeando la muestra con una película fotográfica (Método Deybe-Scherrer y Método Guinier),

b) por un detector por ejemplo un contador Geiger.

El difractor que se utilizó para la determinación de las distancias interplanares de los compuestos analizados, es un SIEMENS D500 con radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ y con filtro de Ni. La muestra se coloca en una base giratoria sobre su propio eje a una velocidad angular θ , el detector gira en conjunto con la muestra a una velocidad angular de 2θ , algunos cristales cumplirán la ley de Bragg y la muestra difracta parte de la radiación y el detector la registra, éste a su vez transforma los rayos X difractados en pulsos eléctricos los cuales se contabilizan en pulso generando así un patrón de difracción.

El patrón de difracción se obtiene en forma gráfica, formado por el eje "x" (ángulo de difracción 2θ) y el eje "y" (intensidad relativa de la señal producida por la muestra).

El uso más importante del método de polvos es el de la identificación cualitativa de los compuestos o fases cristalinas. Si sólo se desea identificar una muestra de polvo, su modelo de difracción se compara con los diagramas de sustancias conocidas hasta encontrar una igual, para esto se cuenta con el archivo "JCPDS" (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA). [13]

El archivo cuenta con un índice basado en la secuencia respecto a los valores descendentes de la distancia interplanar d de las reflexiones más intensa, tomando 100 para la reflexión más intensa.

III.- PRINCIPIOS BASICOS PARA EL ANALISIS DE PROPIEDADES ELECTRICAS

III.1.- MODELO UTILIZADO PARA EL ANALISIS DE LA RESPUESTA ELECTRICA

En general, se sabe que el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase cristalina puede describirse matemáticamente por una función compleja, tal como la impedancia Z^* [14], es decir el proceso físico que tiene lugar en un sistema electrodo/electrolito sólido/electrodo al aplicar un campo eléctrico. Este puede ser representado por un circuito equivalente en función de alguna combinación de elementos resistivos y capacitivos.

Para elaborar el modelo teórico por medio de estos elementos deberá seguirse la lógica en que ocurre el proceso, es decir los elementos del electrolito van en serie con las interfases electrodo/electrolito, por lo que deberá existir una analogía en serie con los elementos resistivos y capacitivos [15].

En busca de una representación de una muestra de material policristalino Hsiu-Fung Cheng elaboró un modelo en el que considera al material como barras acomodadas compactamente [16], Fig.3.1.

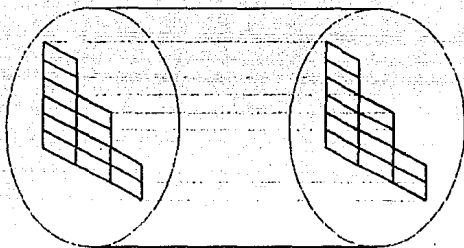


Fig. 3.1. Representación de un material policristalino formado por "n" barras compactas.

Cada una de estas barras se compone de "n" granos cristalinos y fronteras de grano, Fig.3.2

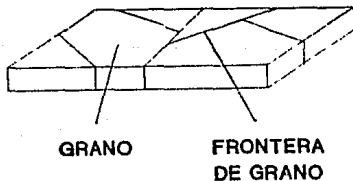


Fig. 3.2. Barra compacta formada por "n" granos cristalinos.

El grano y la frontera de grano responden de manera diferente al aplicar un campo eléctrico.

El desarrollo del modelo supone que el compuesto esta formado por barras compactas, donde la conductividad del grano es significativamente mayor que la conductividad de la frontera de grano.

Al aplicar un campo eléctrico en los extremos de la barra (modelo propuesto), se establece una corriente de cargas; y como la conductividad del grano es mayor que la de las fronteras, estas fronteras funcionarán como barreras para la corriente de cargas. Consideramos ahora que existe un bloqueo al paso de las cargas y este será efectivo en aquellas fronteras perpendiculares al eje de la barra, Fig.3.3

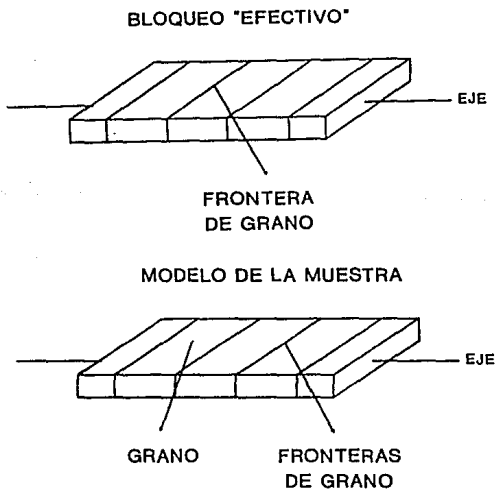


Fig. 3.3 Simplificación de la barra modelo.

Al aplicar un campo eléctrico a la muestra, en los extremos de la barra se provoca una migración de iones en el interior de cada grano y debido a la presencia de la frontera de grano como bloqueador de la carga, se formará una acumulación de carga en la región cercana a la frontera. Fig.3.4

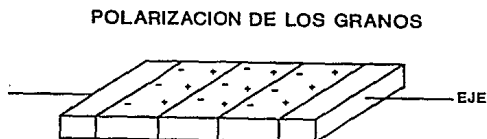


Fig. 3.4 Polarización de los granos de la barra compacta.

Este proceso de transferencia de carga puede ser representado por una resistencia del grano (R_g) y por la acumulación de carga de las fronteras del mismo representado por una capacitancia del grano (C_g); de modo que cada capa de la barra quedará eléctricamente representada por un circuito RC en paralelo.

Al igual que la resistencia del grano, existe la resistencia a la transferencia de iones entre grano y grano, que está dada por la resistencia de la frontera de grano (R_{fg}). Los iones móviles se concentrarán en la frontera del grano, produciendo un efecto de almacenamiento de carga y esto tendrá asociada una capacitancia provocada por la

frontera de grano (C_{fg}). Los electrolitos manejados aquí son policristalinos, en ellos podemos o no encontrar los efectos descritos de frontera de grano, pudiendo tener valores de C_{fg} muy grandes; si esto ocurre, la frontera de grano deberá ser representada por otro circuito resistivo-capacitivo en paralelo.

El circuito equivalente para cada una de las barras se presenta en la Fig.3.5

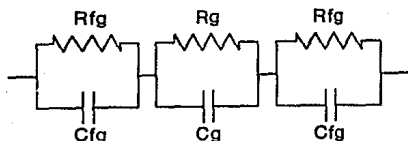


Fig. 3.5 Circuito equivalente para el modelo de barras.

Si llevamos esto a la muestra completa, es decir aplicado a las "n" barras compactas tendremos, Fig.3.6

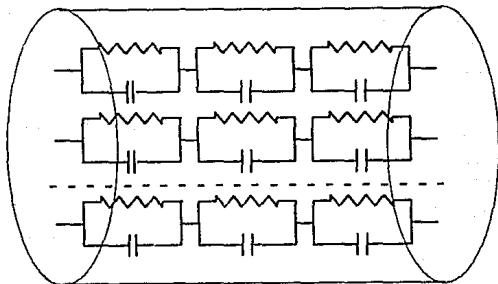


Fig. 3.6 Representación completa de la muestra.

La impedancia de cada barra estará dada por,

$$Z^*_{barras} = Z^*_{granos} + Z^*_{frontera \text{ de grano}}$$

donde

$$Z^*_{granos} = \sum_{i=1}^s Z^*_s \quad s = \text{no. de granos}$$

$$Z^*_{front. \text{ de grano}} = \sum_{i=1}^f Z^*_f \quad f = \text{no. de fronteras de grano.}$$

Partiendo de la suposición que el material, está formado por "n" barras, la impedancia total será igual a la suma de las impedancias particulares.

Dependiendo de la homogeneidad del material, suponemos que la impedancia para todas las barras es practicamente la

misma, por lo que la impedancia total de la muestra será:

$$Z^*_{\text{muestra}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n (1/Z^*_{\text{barra } i})} = \frac{1}{n} Z^*_{\text{barra}}$$

La manera más común de efectuar una medición de Z^* , es la de colocar electrodos metálicos a un electrolito sólido, también haremos la aclaración de que no ocurre ninguna reacción en los electrodos, de manera que para el caso de materiales que conduzcan por iones, se tendrán electrodos idealmente polarizables. Esto significa que la transferencia de carga entre los electrodos metálicos y el electrolito será muy difícil. La resistencia al paso de cargas estará representada por la resistencia (R_{el}). Si cada interfase electrodo/ electrolito consiste de una superficie metálica cargada adyacente a una capa de carga iónica igual de signo opuesto y además está localizada en la primera capa atómica del electrolito, nos permitirá por tanto modelar estas interfases como un capacitor C_{elec} . de placas paralelas e independientes del voltaje. [17]

III.2.CIRCUITOS TEORICOS

Se ha mencionado la representación del comportamiento de la muestra como una serie de elementos que forman uno o varios circuitos equivalentes, esto se debe a la similitud que existe entre el comportamiento dieléctrico en el plano de

impedancias complejas y las curvas características de circuitos RC, Fig.3.7

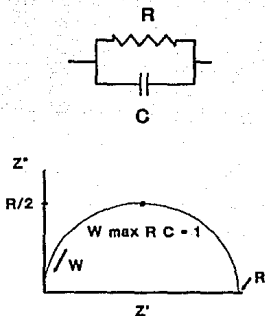


Fig. 3.7 Curva característica de los circuitos RC en paralelo.

El modelo propuesto supone que la impedancia total de la muestra esta dada por:

$Z^*_{total} = Z^*_{granos} + Z^*_{frontera \text{ de gramo}} + Z^*_{electrodos}$
 la representación de la impedancia total en un circuito teórico se muestra en la Fig.3.8

Los circuitos equivalentes, son combinaciones en serie o en paralelo de los elementos RC. Las combinaciones pueden ser,

- 1) En serie de las mallas RC en paralelo Modelo Voigt,
- 2) En paralelo de las mallas RC en paralelo Modelo Maxwell. [15]

Podemos decir que se proponen los circuitos equivalentes para representar un proceso físico.

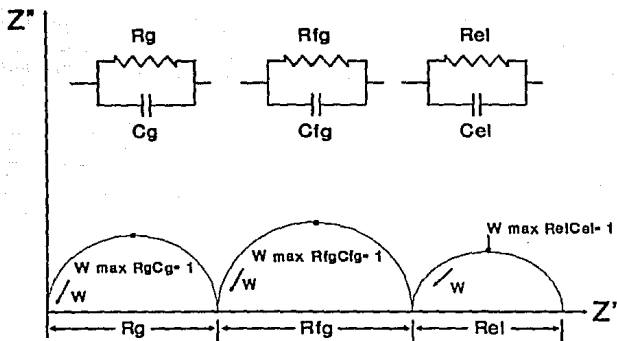


Fig. 3.8 Circuito teórico de la muestra.

III.3. CONDUCTIVIDAD

Los defectos de los electrolitos sólidos tales como los intersticios, sitios vacíos, impurezas, fisuras y otros defectos del material favorecen la conducción iónica del mismo (conducción de iones), mientras que elevar la temperatura favorece la conducción eléctrica del material (conducción por electrones).

La conductividad electrolítica es una medida de la capacidad del mismo electrolito para transportar una corriente eléctrica. Al igual que los conductores metálicos,

los electrolitos tienen una banda de valencia menor a la de la conducción metálica, sin embargo los electrolitos de materiales cerámicos tienen una amplia banda de energía prohibida, y es posible que a temperatura elevada, los electrones en la banda de valencia puedan ser térmicamente excitados a una banda de conducción de mayor energía. [18]

III.4.TECNICAS DE MEDICION

Existen dos métodos para determinar las propiedades dieléctricas de los materiales cerámicos policristalinos el método AC y el método DC, estos métodos dependen del tipo de corriente utilizada, ya sea corriente directa o corriente alterna. Las mediciones DC y AC constituyen métodos para investigar la respuesta de un sistema físico a un estímulo eléctrico.

III.4.1.MEDICIONES "DC"

El método DC se emplea para determinar la conductividad de un material.

Este método presenta una desventaja, la de generar una reacción de electrólisis en los electrodos, por lo que el material cercano al electrodo puede cambiar su naturaleza en el tiempo que se realice la medición. El efecto de polarización entre los electrodos y el electrolito, provoca que la muestra se comporte como un capacitor, afectando las

mediciones. La muestra presentará una corriente inicial alta y a medida que transcurra el tiempo esta corriente disminuirá de manera exponencial.

III.4.2.MEDICIONES AC

Para determinar las propiedades dieléctricas de los materiales cerámicos policristalinos se utiliza el método AC en la técnica de espectroscopía de impedancias complejas. Esta técnica basa su teoría en el análisis de la información que proporciona la respuesta de un sistema físico o un material a la aplicación de un campo eléctrico dependiente del tiempo con frecuencia variable.

La ecuación que relaciona la corriente I que pasa a través de una resistencia R cuando se aplica una diferencia de potencial V es,

$$I = V / R \quad \text{Ley de Ohm}$$

La ley de ohm es independiente de la frecuencia.

Si el voltaje aplicado es de la forma $V(t) = V_m \sin(\omega t)$ donde $\omega = 2\pi f$, f la frecuencia de la señal, y se aplica a un sistema resistivo-capacitivo entonces tendremos una corriente de la forma $I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta)$, θ representa el desfase entre el voltaje y la corriente. Por definición la corriente está 90° adelante del Voltaje [19], Fig.3.9

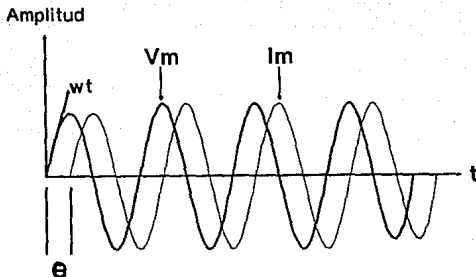


Fig. 3.9 Representación gráfica del desfase entre el Voltaje y la Corriente.

La impedancia se define como $Z(\omega) = V(t)/I(t)$ con magnitud igual a V_m/I_m y un ángulo de fase $\theta(\omega)$.

Puede obtenerse la relación entre el voltaje aplicado y la corriente que pasa a través del sistema como una función del tiempo, puesto que en éste método se aplica un voltaje y una corriente variable en función de la frecuencia.

La impedancia es una medida de la oposición al flujo de carga (corriente) en la muestra, es decir una resistencia al paso de la corriente.

Es necesario tomar en cuenta que existe un desfaseamiento (θ) entre el voltaje y la corriente, y puesto que la impedancia es una cantidad con magnitud y fase en función de la frecuencia, puede ser representada en un plano complejo.

Este método además de proporcionar información sobre los

fenómenos de polarización en el sistema, proporciona información sobre la migración de cargas como una función del tiempo.

El análisis AC nos permite definir el tiempo de relajación del sistema RC (τ) o tiempo de Maxwell como, la rapidez de reacomodo del sistema, es decir la rapidez de descarga exponencial del capacitor C a través de la resistencia R.

Al aplicar la corriente alterna se reduce el efecto de polarización en el sistema debido a que la corriente fluye en ambos sentidos durante la medición.

La información obtenida se grafica en el plano complejo o en sus componentes real e imaginaria en función de la frecuencia directamente.

La impedancia Z^* se define como,

$$Z^* = Z' + jZ''$$

donde Z' = Impedancia real

Z'' = Impedancia compleja

$R = Z'$ y $Z'' = -j/\omega C$

con $j = \sqrt{-1}$

$\omega = 2 \pi f$

f = frecuencia.

La representación gráfica de las componentes de la impedancia en este caso recibe el nombre de curvas o gráficas espectroscópicas.

III.5.- CURVAS DE DISPERSION Y GRAFICAS ESPECTROSCOPICAS

El análisis de los resultados del método AC generalmente se realiza utilizando el plano complejo, se grafica la parte real e imaginaria del formalismo z^* , Fig.3.10

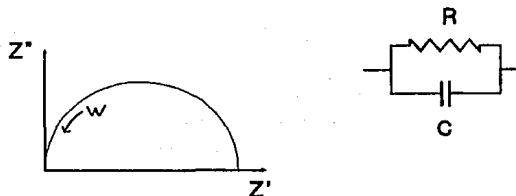


Fig. 3.10 Curva espectroscópica de la Impedancia.

Si se grafican las componentes real e imaginaria de la impedancia Z^* en función de la frecuencia se obtienen las curvas espectroscópicas que se presentan en la Fig.3.11, estas curvas espectroscópicas proporcionan información relativa a la dispersión y absorción dieléctrica. [20]

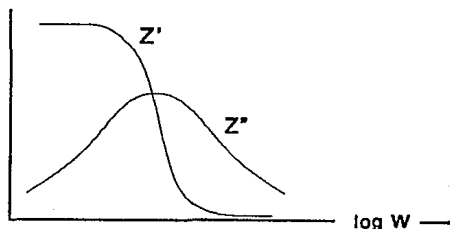


Fig. 3.11 Curvas espectroscópicas de la impedancia Z^* en función del logaritmo de la frecuencia.

IV.-DESAROLLO EXPERIMENTAL

IV.1.SINTESIS DE LOS COMPUESTOS

Se sintetizaron muestras en forma de polvo por medio de reacci3n en estado s3lido.

Se utilizaron como reactivos:

Li_2CO_3 (Baker, grado reactivo)

Ta_2O_5 (99.99% Yentron)

Eu_2O_3 (99.99% Morton Thiokol Inc.)

Na_2CO_3 (Baker, grado reactivo)

Las soluciones s3lidas se prepararon de acuerdo a la siguiente tabla, respetando la proporci3n molar adecuada, se prepar3 cada compuesto en una cantidad aproximada de 5-7 gramos.

Muestra	Compuesto	% en mol	Gramos a pesar	Gramos Totales
1	Li_2CO_3	49.875	0.7370	5.1625
	Ta_2O_5	49.875	4.4079	
	Eu_2O_3	0.250	0.0176	
2	Li_2CO_3	48.750	0.9005	6.5508
	Ta_2O_5	50.750	5.6064	
	Eu_2O_3	0.500	0.0439	
3	Li_2CO_3	49.625	0.9167	6.4647
	Ta_2O_5	49.625	5.4820	
	Eu_2O_3	0.750	0.0660	
4	Li_2CO_3	49.500	0.9143	6.4706
	Ta_2O_5	49.500	5.4684	
	Eu_2O_3	1.000	0.0879	
5	Li_2CO_3	49.250	0.7278	5.1863
	Ta_2O_5	49.250	4.3530	
	Eu_2O_3	1.500	0.1055	
6	Na_2CO_3	50.000	1.0599	5.4788
	Ta_2O_5	50.000	4.4189	
	Eu_2O_3	0.000	0.0000	

7	Na ₂ CO ₃	49.500	0.7869	4.1206
	Ta ₂ O ₅	49.500	3.2810	
	Eu ₂ O ₃	1.000	0.0527	
8	Na ₂ CO ₃	49.000	0.7790	4.1324
	Ta ₂ O ₅	49.000	3.2479	
	Eu ₂ O ₃	2.000	0.1055	
9	Na ₂ CO ₃	48.000	0.7631	4.1558
	Ta ₂ O ₅	48.000	3.1816	
	Eu ₂ O ₃	4.000	0.2111	

Las muestras se mezclan en un mortero de ágata con acetona, moliendo de manera continua hasta la evaporación completa de la acetona, para obtener un menor tamaño de partícula y una mayor área de contacto facilitando así la reacción.

Después estas mezclas se colocan en crisoles de platino para introducirlos a las muflas eléctricas (Se manejaron tres muflas con controladores de temperatura, una LINBERG 1500°C y dos Carbolite 1400°C y 1200°C).

Los crisoles deben estar limpios para evitar impurezas (se limpian con ácido fluorhídrico).

La temperatura de la mufa se mantiene inicialmente entre los 600°C - 700°C durante unas 4-6 horas para que se efectúe el desprendimiento del CO₂ de los compuestos Li₂CO₃ y Na₂CO₃, después la temperatura del horno se aumenta a los 900°C - 1200°C, durante 3 a 10 días dependiendo de la composición de la muestra para obtener la solución sólida.

Las reacciones que se efectúan en este proceso son:



Posterior al calentamiento las muestras se enfrían a temperatura ambiente y presión atmosférica.

IV.2. CARACTERIZACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS

Para la identificación del producto o solución sólida se emplea el método de Difracción de Rayos-X por el método de polvos.

Se utilizó un difractorómetro (SIEMENS D500) con radiación de Cu $k\alpha$ y con un filtro de Níquel, Fig.4.1

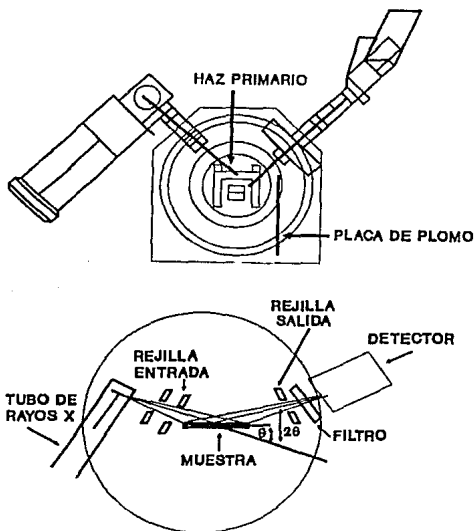


Fig. 4.1 Representación del difractorómetro de polvos.

Con el patrón de difracción de la muestra se pueden identificar los compuestos o fases cristalinas presentes, Fig. 4.2a,b

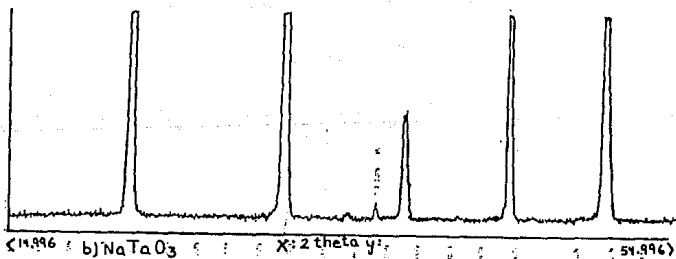
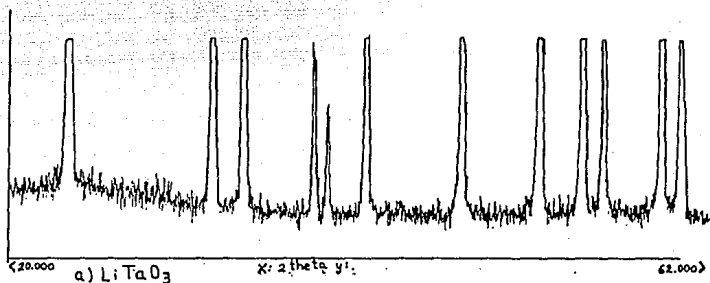


Fig. 4.2 a) Patrón de difracción del LiTaO_3 , b) Patrón de difracción del NaTaO_3 .

El patron de difracción de los compuestos se utiliza para identificar las fases presentes en la muestra y si se forma la solución sólida; si es solución sólida deberá mostrar una sola fase, es decir su patrón de difracción debe ser casi igual al patrón de difracción del compuesto puro, cambiando solamente la posición de picos del patrón de difracción de rayos X.

Para la identificación de compuestos cristalinos, se utilizan las tarjetas JCPDS, el equipo cuenta con programas de cómputo que nos permiten consultar cerca de 35,000 patrones de polvos de diferentes materiales. Cada tarjeta proporciona los valores de las distancias interplanares de las líneas de difracción en forma decreciente, intensidades relativas, índices de Miller, radiación empleada, parámetros cristalográficos, propiedades físicas del compuesto, fórmula, etc. [13]

IV.3. PARAMETROS DE LA RED

Las tarjetas JCPDS nos proporcionan los índices de Miller para la fase analizada, a partir de estos índices podemos calcular los parámetros de la red cristalina de una solución sólida. La estructura hexagonal del LiTaO_3 cumple con la relación,

$$1/d^2 = 4/3 * [(h^2 + hk + k^2) / a^2] + l^2/c^2$$

donde los h,k,l son los índices de Miller. Los máximos del patrón de difracción que se escogieron para el compuesto de LiTaO_3 tienen asignados los índices de Miller (300) y (208).

Para medir con más precisión la distancia interplanar "d" se utilizó un estándar interno en este caso KCl.

La sustitución de los valores "d" y los índices de Miller en la ecuación nos llevan a la determinación de los parámetros de la red cristalina.

De igual manera los compuestos de NaTaO_3 cumplen con la relación,

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

Los máximos de difracción que se eligieron para el compuesto de NaTaO_3 tienen asignados los índices de Miller (400), (004) y (042). El estándar interno que se utilizó fue el de KCl.

IV.4. DETERMINACION DE LA DENSIDAD PARA LA OBTENCION DEL MECANISMO DE REACCION

Con el fin de determinar el mecanismo de reacción de las soluciones de LiTaO_3 y NaTaO_3 con Eu_2O_3 , se midieron las variaciones de la densidad con la concentración de Eu^{3+} en

las muestras preparadas. Se proponen 4 mecanismos de reacción, para el LiTaO_3 y para el NaTaO_3 .

Para cada mecanismo, la proporción de los elementos Li o Na, Ta y Eu varía según la fórmula propuesta, esta variación provoca un cambio en la masa y por tanto en la densidad de los compuestos, si la solución sólida genera sitios intersticiales la densidad aumentará en función de la concentración de los cationes que han sido intercambiados y si la densidad disminuye en la solución sólida se han generado sitios vacíos; de ahí que se elija la medición de la densidad experimental como una prueba de apoyo al mecanismo de reacción. Se obtienen las gráficas de densidades teóricas para cada mecanismo propuesto y se comparan contra las densidades experimentales.

Los valores de las densidades experimentales se determinaron con un picnómetro (Multi-Pycnometer Quantachrome Mod. LPG-065), el cual funciona al aplicar una presión externa a una muestra sólida contenida en una celda de volumen conocido por medio de la inyección de gas (Helio), esto, junto con la relación entre la presión inicial P_1 y la presión final P_2 a partir de la relación,

$$P_1 / P_2 = V_1 / V_2$$

podemos obtener el volumen de la solución sólida.

Esta relación presión-volumen para el picnómetro esta dada por la siguiente ecuación,

$$V_p = V_c - V_r * (P_1/P_2 - 1) ,$$

donde,

$$V_p = \text{Volumen de la muestra}$$

Vc = Volúmen de la celda (12.83 cm³)

Vr = Volúmen de referencia de la celda (6.46 cm³)

P1 = Presión inicial

P2 = Presión final

conocemos la masa de la muestra sólida contenida en la celda, a partir de la relación Densidad = Masa/Volúmen determinamos el valor de la densidad para cada celda unitaria que conforma la estructura cristalina de la muestra, para el caso del LiTaO₃ una celda unitaria contiene 6 fórmulas unitarias iguales, cada celda contiene 6 átomos de Li, 6 de tántalo y 18 de oxígeno. Mientras que para el NaTaO₃ cada celda unitaria tiene 4 fórmulas unitarias iguales. Por lo tanto la densidad real de la muestra será la densidad de cada celda unitaria multiplicada por el no. de fórmulas unitarias.

Se obtienen también las densidades teóricas para establecer una comparación con las obtenidas experimentalmente y determinar así el mecanismo de sustitución de las soluciones sólidas; las densidades teóricas se calcularon a partir de la siguiente fórmula:

$$\text{Densidad} = Z * (\text{PM promedio} / N_A) / \text{Vol.}$$

Z = Número de fórmulas unitarias (LiTaO₃=6, NaTaO₃=4).

PM = peso molecular promedio de las muestras preparadas obtenido de acuerdo a la composición (g/mol).

N_A = Número de Avogadro 6.023*10²³ (moléculas/mol).

Vol. = Volúmen de la celda unitaria (cm³), calculado a partir de los parámetros a y c [13] para la estructura hexagonal del LiTaO₃ y a,b y c [13] para la estructura ortorrómbica del NaTaO₃.

IV.5.MEDICIONES DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS

Cuando las muestras han sido sintetizadas y analizadas se fabrican pastillas a partir de los polvos obtenidos, éstas tienen un espesor de 0.5 a 1 mm y con un diámetro aproximado de 13mm. Estas pastillas se preparan en un pastillador de acero por compactación, a través de un prensa hidráulica (Carver) aplicando una presión de dos toneladas/cm², y manteniendo así durante 15-20 minutos.

A la pastilla se le da una mayor dureza, que consiste en un sinterizado durante 3 o 4 días, a una temperatura debajo del punto de fusión (700-800°C).

Posteriormente para hacer el análisis eléctrico, se colocaron electrodos de oro a las caras opuestas de las pastillas y se pegaron con pasta de oro.

La forma en que deben estar colocados los electrodos en la muestra se presenta en la Fig.4.3

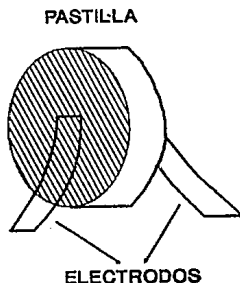


Fig. 4.3 Colocación de los electrodos en la muestra.

Se coloca la pastilla con los electrodos de oro en un horno (Thermolyne), el cual se lleva a una temperatura entre los 750-800°C para evaporar el disolvente orgánico de la pasta de oro y obtener la solidificación de la pasta, el enfriamiento es normal hasta llegar a temperatura ambiente.

Para realizar las mediciones eléctricas se cuenta con un Analizador de Impedancias, que se controla por medio de una microcomputadora. Este analizador de impedancias modelo HP 4192A opera en un intervalo de frecuencias de 5Hz hasta 13MHz, se puede medir impedancia, capacitancia, inductancia, ángulo de fase y factor de disipación.

Por otra parte se cuenta también con: una unidad de discos para almacenar la información, una impresora para obtener listados de la información y una graficadora para la obtención de gráficas a partir del procesamiento de los resultados obtenidos.

Como los experimentos realizados dependen directamente de la temperatura, es necesario tener un control sobre la misma, para ello se cuenta con un control externo para el horno y un control interno para la muestra.

El horno utilizado posee una estabilidad térmica muy alta, presenta una variación aproximada de $\pm 2-4^{\circ}\text{C}$.

En la Fig. 4.4 se muestra el arreglo experimental utilizado para la caracterización eléctrica a través de mediciones AC.

Las condiciones en las cuales se realizaron los experimentos y las mediciones fueron:
se utilizó corriente alterna en un intervalo de frecuencias

de 5Hz hasta 13MHz, aplicando un voltaje fijo equivalente a 1 volt. La experimentación se realizó en un intervalo de temperaturas que va de los 400°C a los 800°C, con mediciones cada 10 o 20°C, iniciando a partir de los 800°C hacia los 400°C es decir, en forma descendente para garantizar que no exista humedad en las muestras y obtener el comportamiento dieléctrico, de una muestra simple policristalina.

Las lecturas se realizan cuando el horno se encuentra a temperatura estable, la estabilización entre cada cambio de temperatura fue aproximadamente entre 1-2 horas, para garantizar un equilibrio térmico. [21]

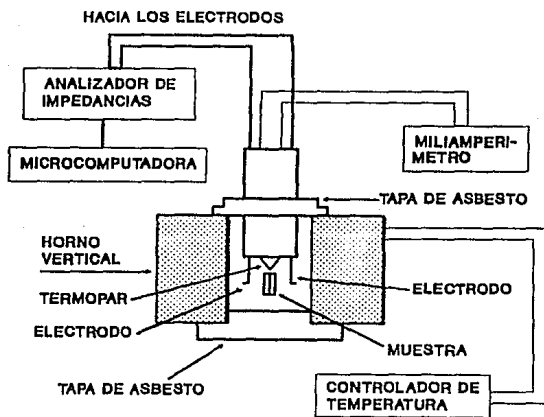


Fig. 4.4 Arreglo experimental característico utilizado.

V.-ANÁLISIS DE RESULTADOS

V.1.-DETERMINACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS

Se obtuvieron las siguientes soluciones sólidas:

-Serie de LiTaO_3 con Eu^{3+} en la línea estequiométrica,
 LiTaO_3 0.25% Eu^{3+} , 0.75% Eu^{3+} , 1.5% Eu^{3+}

- LiTaO_3 con Eu^{3+} fuera de la línea estequiométrica,
 LiTaO_3 0.5% Eu^{3+} > Li 48.75%, Ta 50.75%, Exc. Ta.
 LiTaO_3 0.5% Eu^{3+} > Li 50.75%, Ta 48.75%, Exc. Li.

-Serie de NaTaO_3 con Eu^{3+} en la línea estequiométrica,
 NaTaO_3 0.0% Eu^{3+} , 0.5% Eu^{3+} , 1.0% Eu^{3+} , 2.0% Eu^{3+} .

Las series se muestran en la fig. 5.1a,b.

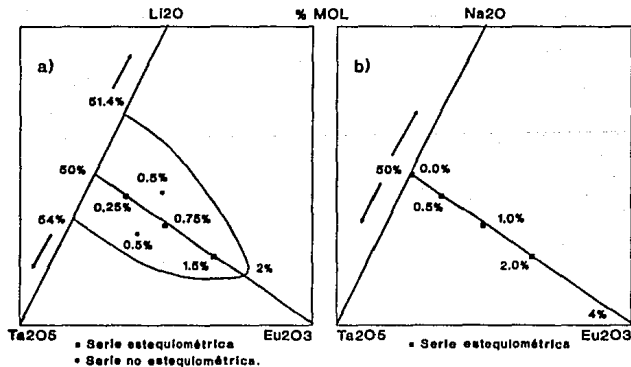


Fig. 5.1 Diagramas ternarios para las soluciones sólidas.

a) LiTaO_3 con Eu^{3+}

b) NaTaO_3 con Eu^{3+}

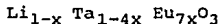
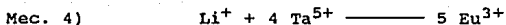
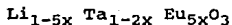
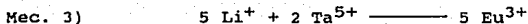
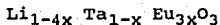
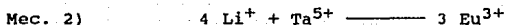
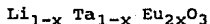
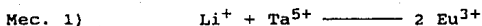
El valor de los parámetros de la red se presentan a continuación, de acuerdo a lo establecido en el cap.IV.3.

	Parámetro Reportado	Parámetro Calculado
	[13]	Experimentalmente
LiTaO ₃	a = 5.1530	a = 5.1525
	c = 13.755	c = 13.758
NaTaO ₃	a = 5.513	a = 5.505
	b = 7.750	b = 6.342
	c = 5.494	c = 5.490

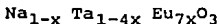
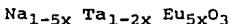
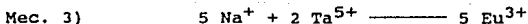
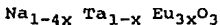
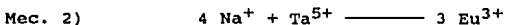
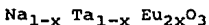
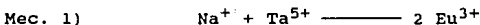
V.1.1.-MECANISMO DE REACCION

Los mecanismos de reacción propuestos para las series de la línea estequiométrica correspondientes al LiTaO_3 y NaTaO_3 con Eu^{3+} se presentan a continuación,

para LiTaO_3



para NaTaO_3



En las Figs. 5.2.a,b se presentan las líneas de equilibrio, para cada mecanismo de reacción propuesto en un diagrama ternario.

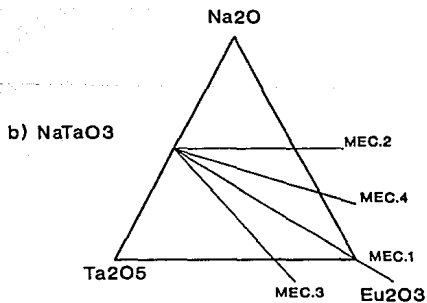
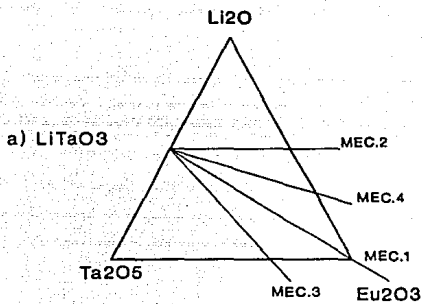
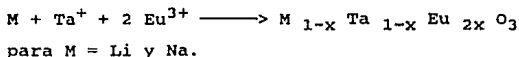


Fig. 5.2 Diagrama ternario para los mecanismos de reacción.

V.1.2.-GRAFICAS DE DENSIDADES

En las Figs.5.3.a,b se observa que el mecanismo de reacción para ambas series de compuestos sobre la línea estequiométrica es el de sustitución 1:1, es decir mecanismo 1, puesto que las densidades experimentales y teóricas coinciden con la línea del mecanismo 1 estequiométricamente propuesto. Esto es:



Las Tablas 7.1 y 7.2 (apéndice) muestran los resultados teóricos y experimentales de las densidades de los compuestos de $LiTaO_3$ y $NaTaO_3$.

No se propuso un mecanismo de reacción para la serie de soluciones sólidas de $LiTaO_3$ fuera de la línea estequiométrica.

DENSIDAD
LiTaO₃

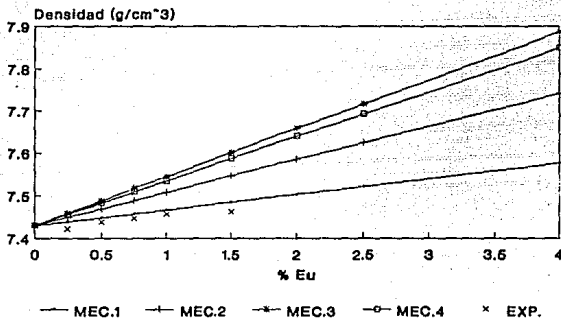


Fig. 5.3 a) Densidad Teórico-Exp. para los compuestos de LiTaO₃

DENSIDAD
NaTaO₃

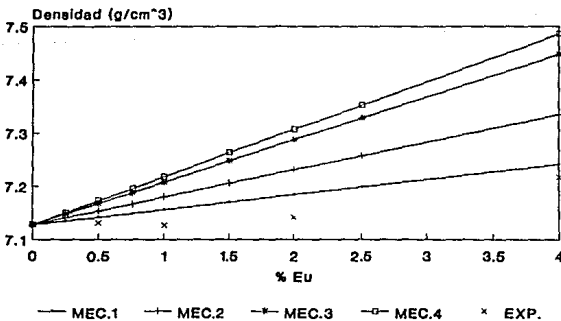


Fig. 5.3 b) Densidad Teórico-Exp. para los compuestos de NaTaO₃

V.2.-MEDICIONES DE LA CONDUCTIVIDAD A LAS SOLUCIONES SOLIDAS

V.2.1.-GRAFICAS EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS

Los datos experimentales obtenidos se procesaron en términos de impedancias. A partir estos datos se obtuvieron las gráficas que representan el comportamiento experimental en el plano de impedancias complejas de las soluciones sólidas estudiadas.

Las figs. 5.4a,b,c muestran el comportamiento experimental para la serie de LiTaO_3 con Eu^{3+} en la línea estequiométrica, se eligieron temperaturas que ilustran el comportamiento general de estos compuestos.

En estas gráficas se puede apreciar la formación de dos semicírculos como se muestra en las figs. 5.4a,b,c por medio de las líneas discontinuas para una temperatura; los semicírculos van disminuyendo de diámetro conforme aumenta la temperatura y la concentración de Eu^{3+} .

El comportamiento de las muestras de $\text{LiTaO}_3\text{-Eu}$ se representó con el circuito equivalente propuesto expresado por: $Z_t = Z_g + Z_{fg} + Z_{el}$
cada término está formado por la combinación de elementos RC en paralelo.

El término Z_g se identifica como el semicírculo más cercano al origen en todos los casos, éste término representa

el comportamiento del bulto o grano en el sistema, esto se comprueba utilizando el valor de la capacitancia asociada al máximo de la curva experimental:

$$W R C = 1$$

por lo tanto

$$C = 1 / (W R)$$

donde C tiene un valor del orden de pF.

A partir de las gráficas de Z' vs Z'' se calcularon los valores de resistencia (R) en función de la temperatura para el grano, frontera de grano y electrodo (R_g , R_{fg} , R_{el}), los valores de R se obtuvieron por intersección de la extrapolación de los círculos en la región de bajas frecuencias. Esto nos permite calcular valores de C según:

$$C = 1 / (2 \pi f_{\max} R)$$

asociadas a los máximos de las curvas experimentales.

De la misma manera se evaluó la capacitancia para el segundo semicírculo, esto dió como resultado valores de C del orden de nF, este es un valor característico para la frontera de grano. Los valores obtenidos de las capacitancias a frecuencias elevadas son del orden de pF y a frecuencias bajas del orden de nF como se muestra en la Figs. 5.4a,b,c; los cuales están asociados al grano y a la frontera de grano respectivamente.

La falta de un tercer semicírculo y los valores de C encontrados indican que los electrodos no se encuentran descritos en la información obtenida en las gráficas Z'' vs

Z'. El valor característico para capacitancia de los electrodos es del orden de μF , podemos decir también que la resistencia de los electrodos es despreciable en estos sistemas.

Li $1-x$ Ta $1-x$ Eu $2x$ O₃

$x = 0.25$

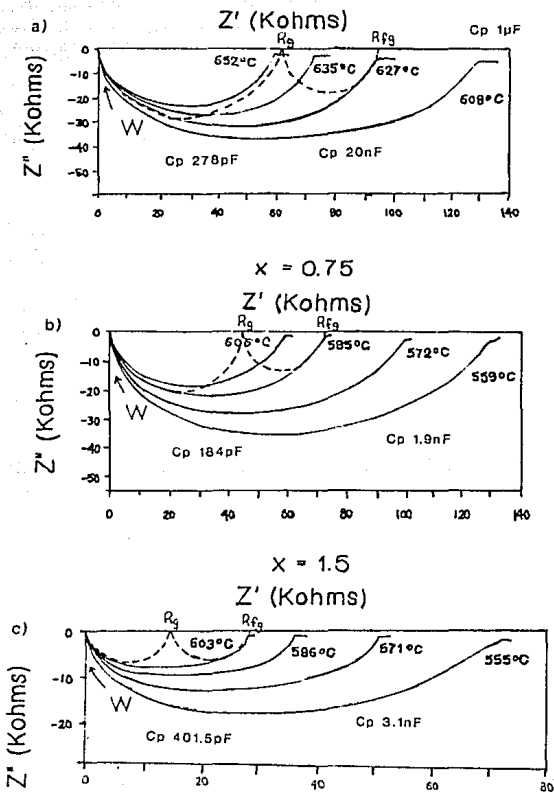
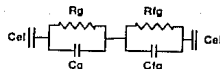


Fig. 5.4 Curvas de dispersión experimental para las muestras Li $1-x$ Ta $1-x$ Eu $2x$ O₃

V.2.2.-GRAFICAS DE ARRHENIUS

Una vez calculados los valores de R para cada una de las temperaturas de la muestra, y utilizando la geometría de la muestra, se transforman los valores de R a su correspondiente conductividad σ . Se construyeron las gráficas de $\log \sigma$ vs $1000/T$ esquema de Arrhenius como se muestra en las Figs. 5.5a,b,c.

De las gráficas de Arrhenius podemos obtener la energía de activación (E_a) para conducción a través del cálculo de la pendiente. Los valores de E_a se muestran en la tabla 5.1.

El comportamiento de σ es practicamente lineal para todas las muestras.

Analizando las Figs.5.5a,b,c podemos decir que la conductividad aumenta conforme aumenta la concentración de Eu que contiene la muestra aproximadamente una década de diferencia en la conductividad.

Tabla 5.1. Comportamiento General

	LiTaO ₃ (%Eu)		
	0.25	0.75	1.5
Energía de Activación (eV)	1.118	1.132	1.175
A (ohms-cm) ⁻¹ · °K	0.816	0.997	1.585

Li $1-x$ Ta $1-x$ Eu $2x$ O₃

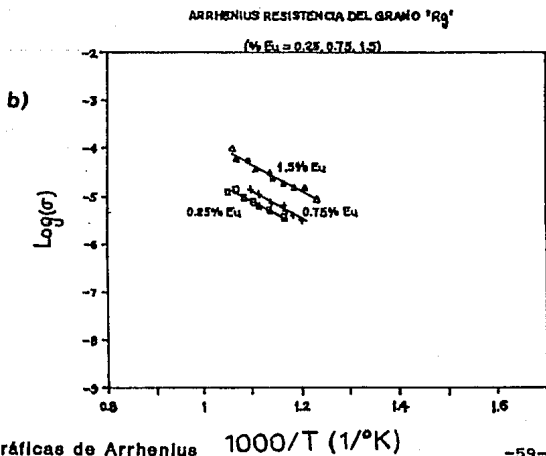
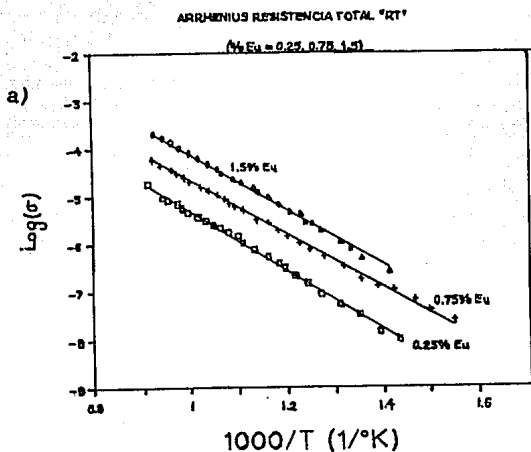


Fig. 5.5 Gráficas de Arrhenius 1000/T (1/°K)

Li_{1-x}Ta_{1-x}Eu_{2x}O₃

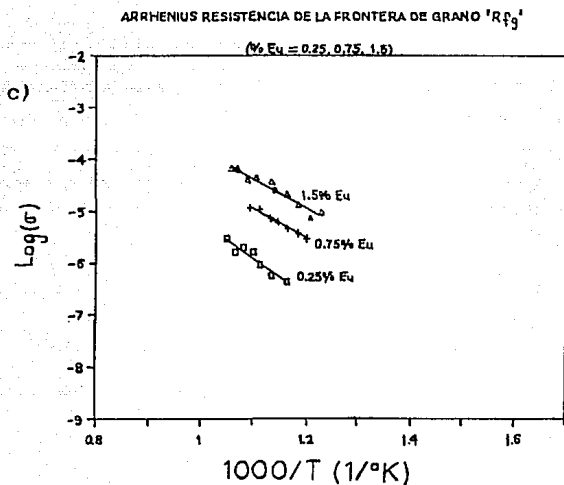


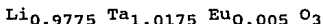
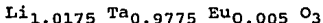
Fig. 5.5 Gráficas de Arrhenius

La conductividad más alta observada a 635°C para 1.5% de Eu³⁺ es de $2 \cdot 10^{-5}$ (ohm-cm)⁻¹, aumentado ligeramente la conductividad del grano a $6.3 \cdot 10^{-5}$ (ohm-cm)⁻¹ a 635°C.

A continuación se presentan las gráficas experimentales en el plano de impedancias complejas para la muestras de LiTaO_3 con Eu^{3+} fuera de la línea estequiométrica, su composición es la siguiente:

	% mol		% mol
Litio	50.75	Litio	48.75
Tántalo	48.75	Tántalo	50.75
Europio	0.50	Europio	0.50

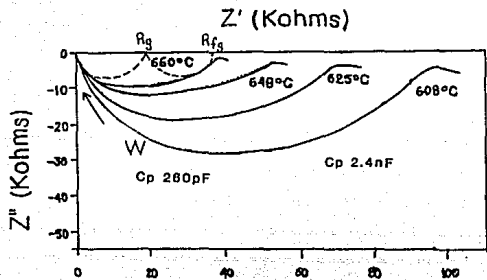
me referiré a ellas en lo siguiente como:



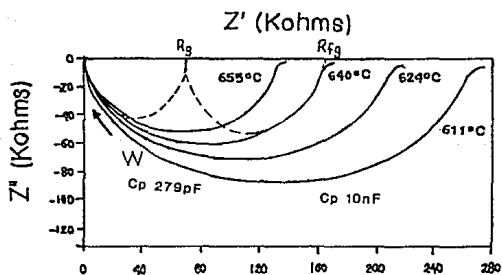
En la figura 5.7.a,b, se observa la formación de dos semicírculos, los valores característicos de la capacitancia que se muestran para el primer semicírculo son del orden de pF que corresponde al grano y el segundo semicírculo con valores de nF correspondiente a la frontera de grano.

Los semicírculos van disminuyendo de diámetro conforme aumenta la temperatura.

Los valores de R_g y R_{fg} para la muestra de $\text{Li}_{1.0175} \text{Ta}_{0.9775} \text{Eu}_{0.005} \text{O}_3$ son menores comparados con la muestra $\text{Li}_{0.9775} \text{Ta}_{1.0175} \text{Eu}_{0.005} \text{O}_3$, en el mismo intervalo de temperaturas.



a) Muestra Li 1.0175 Ta 0.9775 Eu 0.005 O 3



b) Muestra Li 0.9775 Ta 1.0175 Eu 0.005 O 3

Fig. 5.7 Curvas de dispersión experimental de las soluciones sólidas de LiTaO₃

A partir de los datos de resistencia obtenidos de las gráficas Z' vs Z'' de las muestras de LiTaO_3 con Eu^{3+} fuera de la línea estequiométrica, se obtienen los resultados para las gráficas de Arrhenius.

En la fig. 5.8. se aprecia el comportamiento lineal que presentan estas muestras, la muestra

$\text{Li}_{1.0175} \text{Ta}_{0.9775} \text{Eu}_{0.005} \text{O}_3$ presenta una década de diferencia en la conductividad sobre la muestra

$\text{Li}_{0.9775} \text{Ta}_{1.0175} \text{Eu}_{0.005} \text{O}_3$.

Los parámetros característicos de estas muestras se presentan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Comportamiento General

$\text{Li}_{1.0175} \text{Ta}_{0.9775} \text{Eu}_{0.005} \text{O}_3 = \text{Exc. Li}$

$\text{Li}_{0.9775} \text{Ta}_{1.0175} \text{Eu}_{0.005} \text{O}_3 = \text{Exc. Ta}$

	Exc. Li	Exc.Ta
Energía de Activación (eV)	1.157	1.431
$A \text{ (ohms-cm)}^{-1} \cdot \text{K}$	2.430	0.356

La mejor conductividad la presentan las muestras en la línea de unión, teniendo una mayor conductividad la muestra con composición 1.5% de Eu^{3+} .

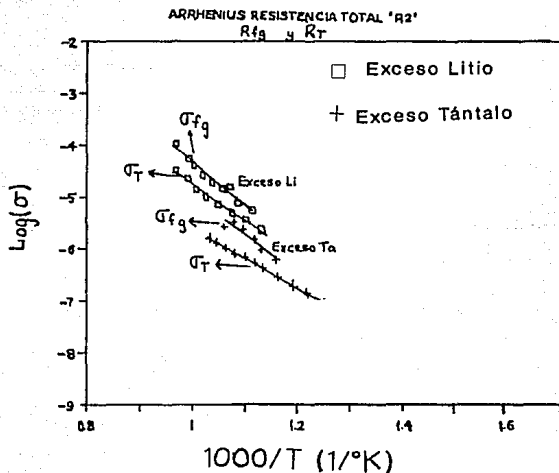


Fig. 5.8 Gráficas de Arrhenius para las soluciones sólidas de LiTaO_3

La conductividad neta, esto es la conductividad debida al grano más la conductividad debida a la frontera de grano, para las composiciones fuera de la línea estequiométrica es de $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ (ohm-cm)}^{-1}$, es menor que las soluciones sólidas en la línea estequiométrica.

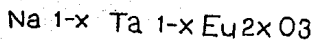
Se midió la conductividad a las muestras de NaTaO_3 con los siguientes porcentajes de Eu^{3+} : 0, 0.5, 1.0 y 2.0.

Las curvas de dispersión Z' vs Z'' experimentales para las muestras de NaTaO_3 con Eu^{3+} se presentan en la fig.5.9a,b. Se eligieron temperaturas que ilustran el comportamiento general de estos compuestos.

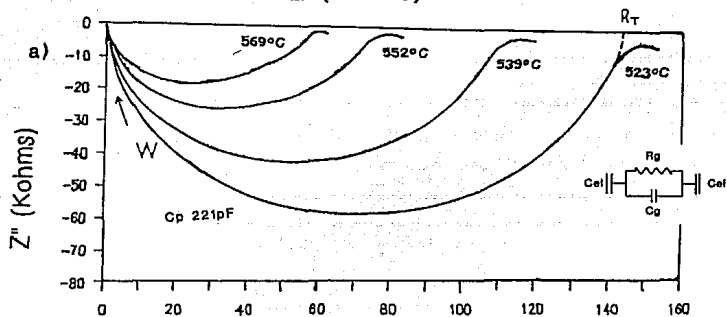
En estas gráficas se observa un sólo semicírculo, con valores de capacitancia del orden de pF que indican la presencia de grano. Los semicírculos van disminuyendo conforme aumenta la temperatura, esto ocurre en todas las muestras.

Para las composiciones de NaTaO_3 no se observó un cambio en la respuesta eléctrica al variar la concentración de Eu^{3+} .

Por consiguiente, sólo se muestra el comportamiento de las muestras NaTaO_3 puro y NaTaO_3 con una concentración de 0.5% de Eu^{3+} , dado que las otras curvas son similares.



$$x = 0.0$$

 Z' (Kohms)


$x = 0.5$

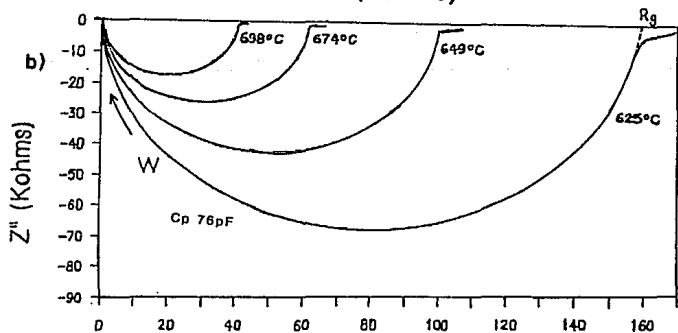
 Z' (Kohms)


Fig. 6.9 Curvas de dispersión experimental para el $\text{Na}_{1-x} \text{Ta}_{1-x} \text{Eu}_2 \text{O}_3$

En la construcción de las gráficas $\log \sigma$ vs $1000/T$ esquema de Arrhenius, se presenta un comportamiento lineal para las muestras de NaTaO_3 , se puede observar esto en la fig.5.10a,b.

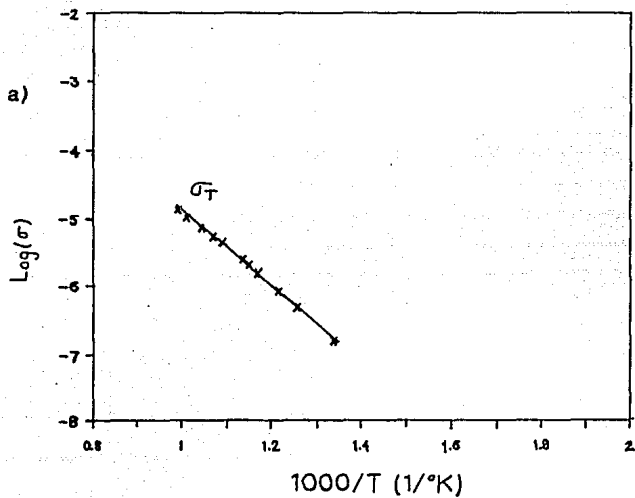
La conductividad promedio para las muestras de NaTaO_3 con Eu^{3+} es de $3.0 \cdot 10^{-6} \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ a 635°C , mientras que para el NaTaO_3 puro es de $6.4 \cdot 10^{-6}$ a 635°C .

Los valores de E_a se presentan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Comportamiento General

	NaTaO_3 (%Eu)			
	Puro	0.5	1.0	2.0
Energía de				
Activación (eV)	1.0772	1.4395	1.5121	1.4177
$A \text{ (ohms-cm)}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}$	0.540	2.564	3.089	2.585

Na $1-x$ Ta $1-x$ Eu $2x$ O₃ $x = 0.0$



Na $1-x$ Ta $1-x$ Eu $2x$ O₃ $x = 0.5$

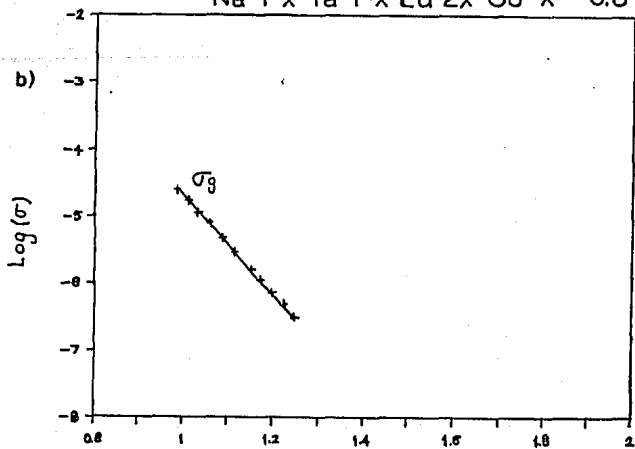


Fig. 5.10 Gráficas de Arrhenius 1000/T (1/°K)

V.2.3.-GRAFICAS ESPECTROSCOPICAS

En las gráficas espectroscópicas Z' y Z'' vs $\log f$, los resultados experimentales se muestran en una curva espectroscópica para Z' , dependiente de la frecuencia a las temperaturas que ilustran el comportamiento general.

En las Figs. 5.11a,b, 5.12a,b y 5.13a,b, se muestra el comportamiento de Z'' y Z' vs $\log f$ en función de la temperatura. Para todos los casos de Z'' aparece un sólo pico llamado "Pico de Pérdidas", que esta bien definido.

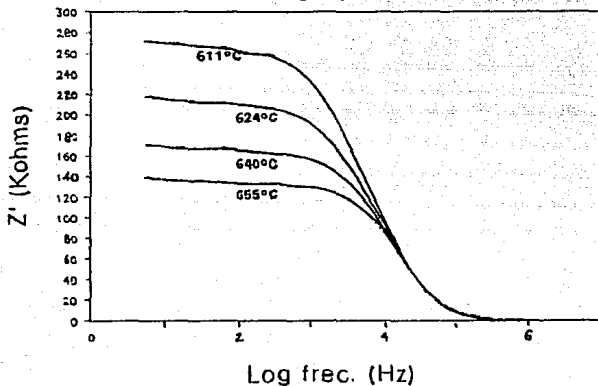
El pico de pérdidas corresponde al comportamiento dieléctrico del grano del material.

La evolución del pico de pérdidas se manifiesta en una disminución del valor absoluto de Z'' y un corrimiento hacia frecuencias altas, a medida que la temperatura se incrementa, esto sucede en todas las muestras.

Las gráficas de Z' vs $\log f$ muestran la resistividad de los compuestos, respecto a los valores de Z' vs $\log f$ a altas frecuencias, éste va disminuyendo conforme la concentración de Eu aumenta, esto indica el grado de dispersión de energía de los compuestos, en tanto que se observa una desviación de los valores de Z' en la muestra a bajas frecuencias.

a) Resistividad

Log (f) vs Z'



b) Pico de Pérdidas

Muestra con Exceso de Tántalo

Log (f) vs Z''

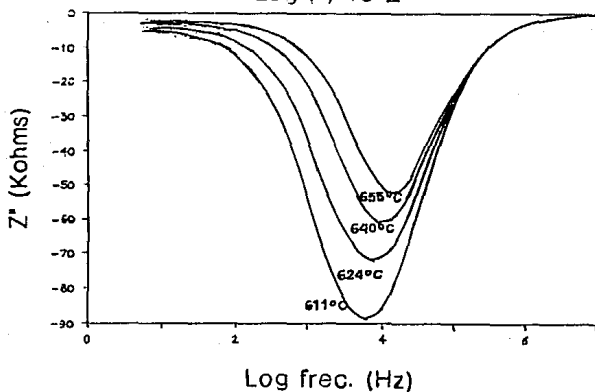
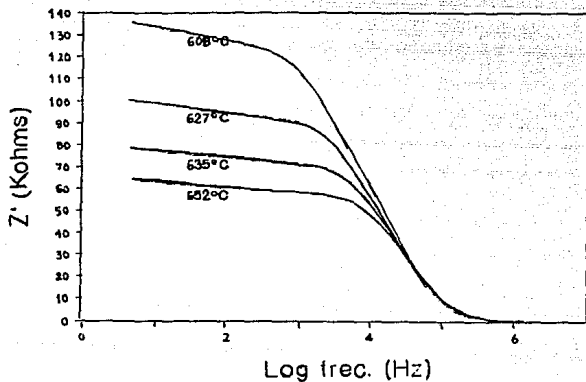


Fig. 5.11 Gráficas espectroscópicas experimentales

$\text{Li}_{1-x}\text{Ta}_{1-x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ $x = 0.25$

a) Resistividad

Log (f) vs Z'



b) Pico de Pérdidas

Log (f) vs Z''

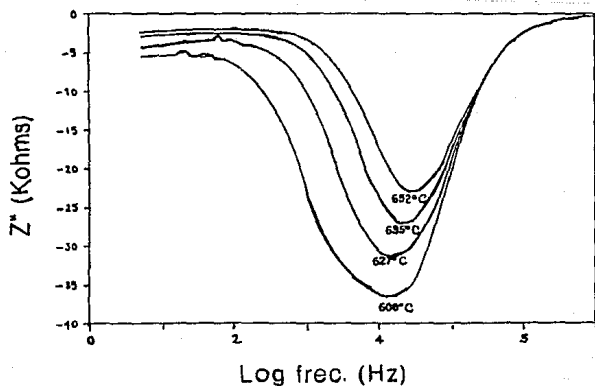
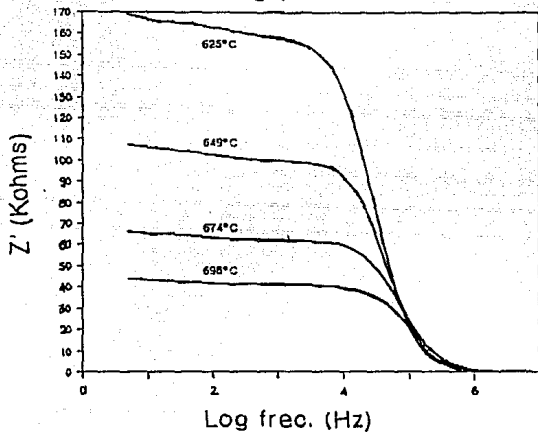


Fig. 5.12 Gráficas espectroscópicas experimentales

Na_{1-x}Ta_{1-x}Eu_{2x}O₃ x = 0.5

a) Resistividad

Log (f) vs Z'



b) Pico de Pérdidas

Log (f) vs Z''

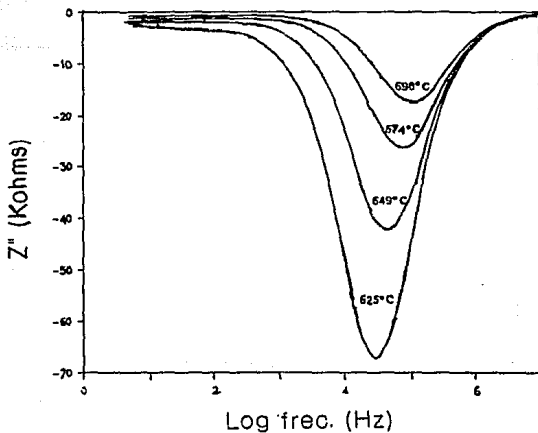


Fig. 5.13 Gráficas espectroscópicas experimentales

V.2.4-GRÁFICAS DEL TIEMPO DE RELAJACION

Hasta ahora se ha descrito el comportamiento del grano y de la frontera de grano, las gráficas experimentales de Z'' vs Z' y los cálculos de los valores de capacitancia como se ha dicho no son los característicos de la conducción electrónica, por lo tanto es posible determinar que el tipo de portador de carga presente en el proceso de conducción sea iónico.

El Tiempo de Relajación τ se obtuvo de las curvas de impedancias utilizando la relación:

$$W_{\max} R C = W_{\max} \tau = 1$$

de donde

$$\tau = 1 / W_{\max}$$

la variación de τ presenta un comportamiento lineal; como se muestra en las Figs.5.14, 5.15, y 5.16.

El orden del tiempo de relajación para las muestras se presenta a continuación:

$$\tau = (\text{Hz}^{-1})$$

Muestra (Fórmula)	Frec. Bajas	Frec. Altas
Li _{1.0175} Ta _{0.9775} Eu _{0.005} O ₃	5.9 * 10 ⁻³	3.2 * 10 ⁻⁴
Li _{0.9775} Ta _{1.0175} Eu _{0.005} O ₃	9.4 * 10 ⁻²	9.4 * 10 ⁻⁴
Li _{0.99875} Ta _{0.99875} Eu _{0.0025} O ₃	9.4 * 10 ⁻²	6.9 * 10 ⁻⁴
Li _{0.99625} Ta _{0.99625} Eu _{0.0075} O ₃	8.0 * 10 ⁻²	9.4 * 10 ⁻⁵
Li _{0.9925} Ta _{0.9925} Eu _{0.015} O ₃	9.4 * 10 ⁻²	8.0 * 10 ⁻⁵
Na _{1.0} Ta _{1.0} O ₃	3.2 * 10 ⁻⁵	1.6 * 10 ⁻⁷
Na _{0.9975} Ta _{0.9975} Eu _{0.005} O ₃	4.5 * 10 ⁻⁵	6.9 * 10 ⁻⁷
Na _{0.995} Ta _{0.995} Eu _{0.01} O ₃	1.6 * 10 ⁻³	1.1 * 10 ⁻⁶
Na _{0.990} Ta _{0.990} Eu _{0.02} O ₃	2.6 * 10 ⁻³	5.3 * 10 ⁻⁷

Tiempo de relajación. $\text{Log}(\tau^{-1})$ vs T

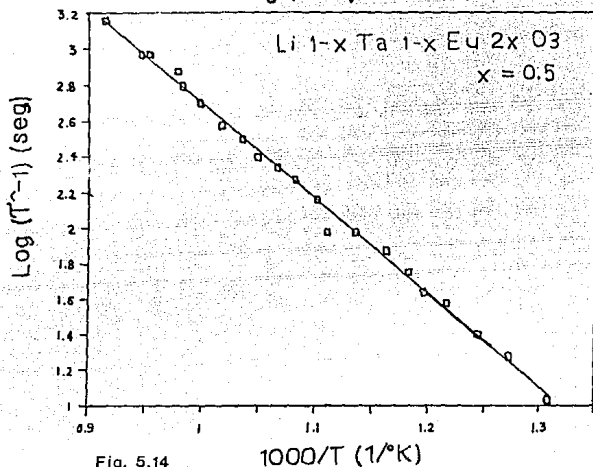


Fig. 5.14

Tiempo de relajación. $\text{Log}(\tau^{-1})$ vs T

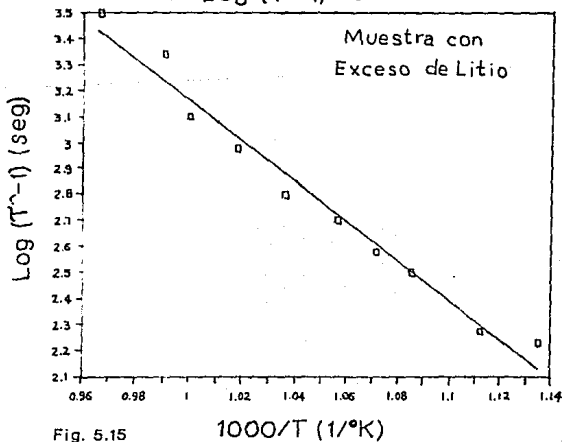


Fig. 5.15

Tiempo de relajación. NdTqO_3 $E_u=2.0\%$
 $\text{LOG}(\tau^{-1})$ vs $1000/T$

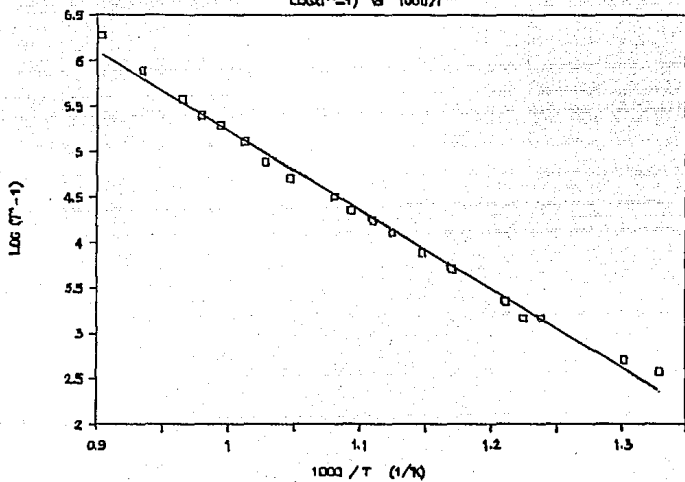


Fig. 5.16

V.2.5.-CONSTANTE DIELECTRICA EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

La permitividad o constante dieléctrica de la muestra se determinó a partir de la siguiente expresión:

$$\epsilon' b = F.G. C_b / \epsilon_0$$

donde $\epsilon' b$ = permitividad de la muestra

F.G. = factor geométrico de la muestra = (d/A)

d = espesor de la pastilla

A = área efectiva de oro en una de las caras de la pastilla.

C_b = capacitancia del grano obtenida en la f_{max}

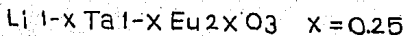
ϵ_0 = cte. $8.847 * 10^{-14}$ F/cm

Los resultados de $LiTaO_3$ -Eu se muestran en las figs. 5.17, 5.18, 5.19, 5.20 y 5.21, este tipo de gráficas presentan un máximo, esto indica la presencia de ferroelectricidad a una temperatura, denominada temperatura de Curie (T_c).

La tabla 5.4 muestra las T_c para las muestras de $LiTaO_3$ -Eu.

Mientras que las gráficas $\epsilon' b$ vs T del $NaTaO_3$ -Eu carecen de un máximo y no presentan un comportamiento general, por tanto estos compuestos se consideran no ferroeléctricos.

Cabe aclarar que en este procedimiento tanto la $\epsilon' b$ como T_c son independientes de la frecuencia, es decir los resultados experimentales de la constante dieléctrica son función de la temperatura.



$E'_b \text{ vs } T$

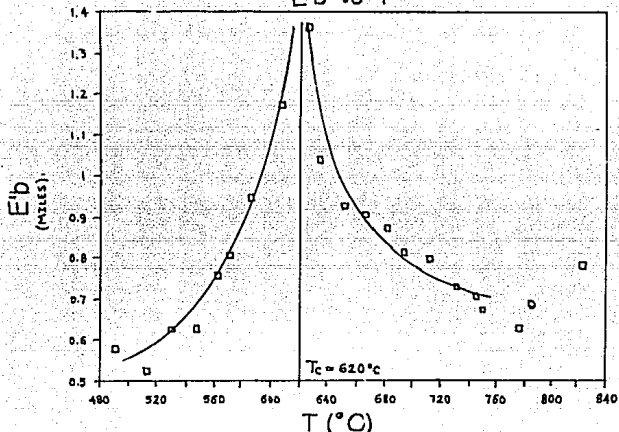
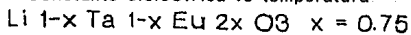


Fig. 5.17 Constante dieléctrica vs temperatura.



$E'_b \text{ vs } T$

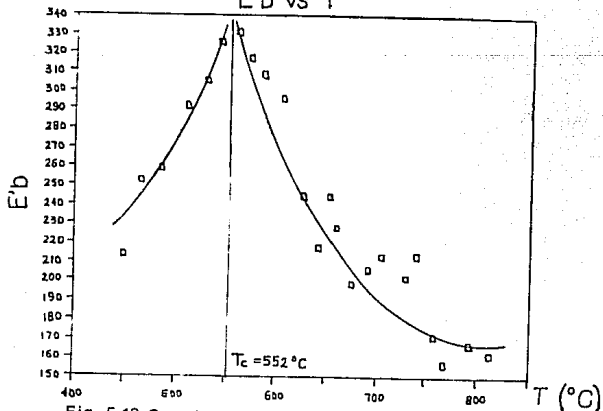


Fig. 5.18 Constante dieléctrica vs temperatura

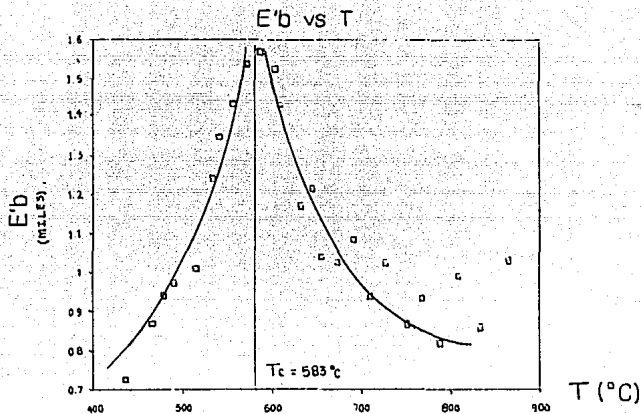


Fig. 5.19 Constante dieléctrica vs temperatura

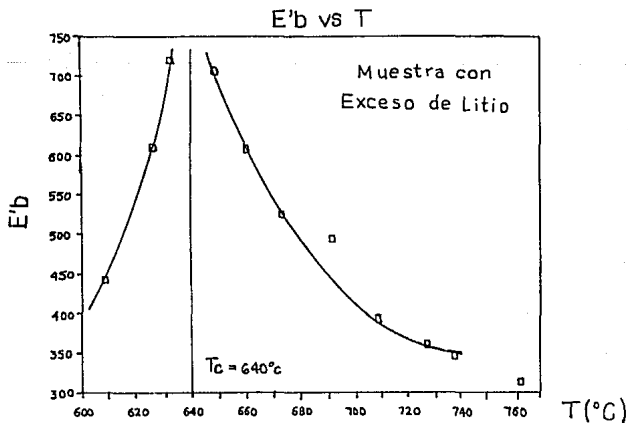


Fig. 5.20 Constante dieléctrica vs temperatura

$E'b$ vs T

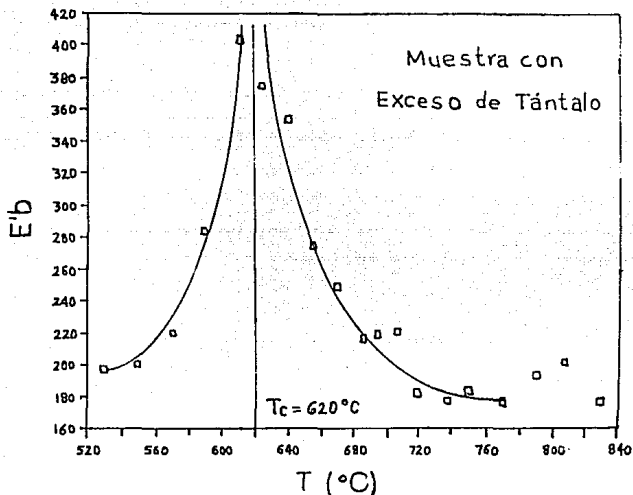


Fig. 5.21 Constante dieléctrica vs temperatura

Tabla 5.4. Comportamiento General

Temperatura de Curie (°C)	LiTaO ₃ (%Eu)				
	0.25	0.75	1.5	Exc.Li	Exc.Ta
	620	552	583	640	620

V.2.6.-CONSTANTE DIELECTRICA EN FUNCION DE LA FRECUENCIA

El análisis siguiente nos confirma la existencia de ferroelectricidad en el sistema $\text{LiTaO}_3\text{-Eu}$ y la ausencia de ésta en el sistema $\text{NaTaO}_3\text{-Eu}$.

Se obtiene ϵ' para una frecuencia dada en función de la temperatura, los resultados de este comportamiento se muestran en las Figs. 5.22.a,b, 5.23.a,b, y 5.24.a,b, en ellas se encuentra un máximo para los sistemas de $\text{LiTaO}_3\text{-Eu}$ y un valor de T_c aproximadamente igual al valor obtenido a partir de las gráficas ϵ'' vs T.

El $\text{NaTaO}_3\text{-Eu}$ a su vez presenta una curva que carece de un máximo fig. 5.25.

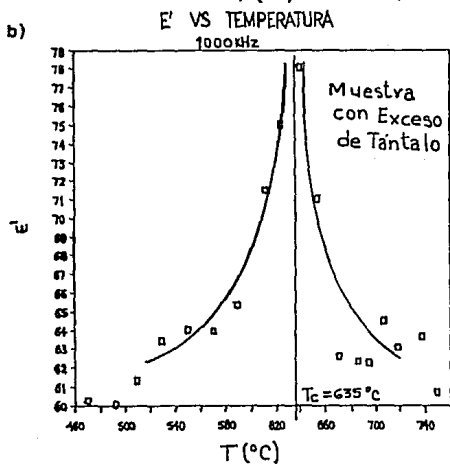
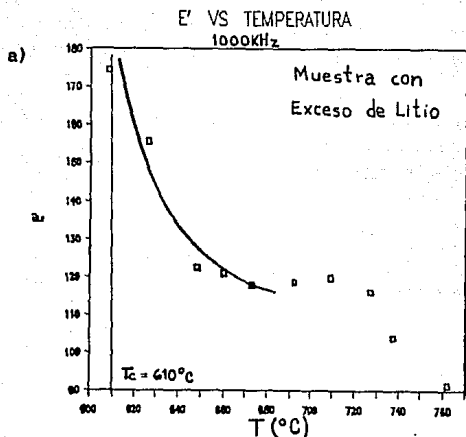


Fig. 5.22 Constante dieléctrica vs temperatura en función de la frecuencia.

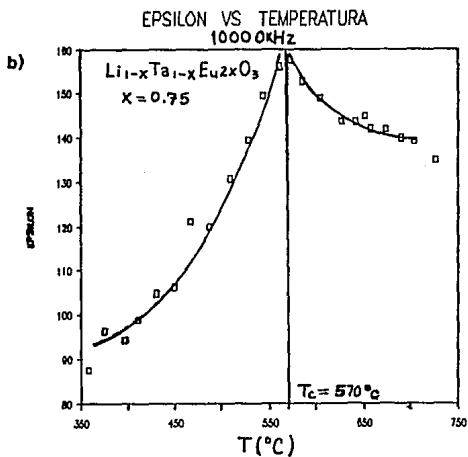
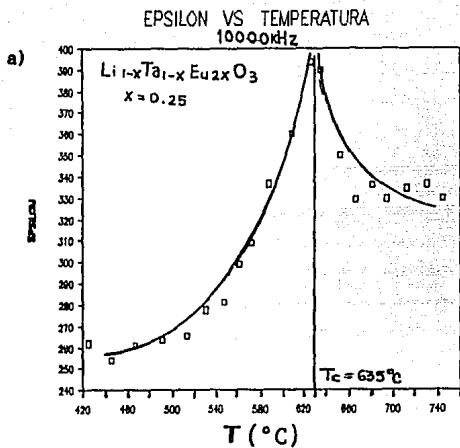


Fig. 6.23 Constante dieléctrica vs temperatura en función de la frecuencia.

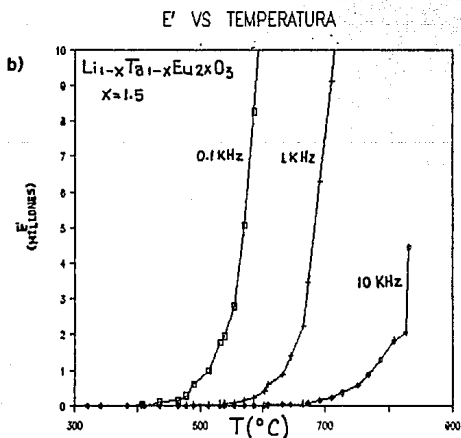
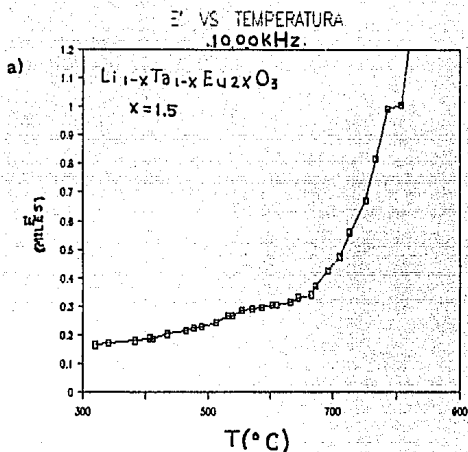


Fig. 5.24 Constante dieléctrica vs temperatura en función de la frecuencia.

EPSILON VS TEMPERATURA

NATAEVO 2%EU.

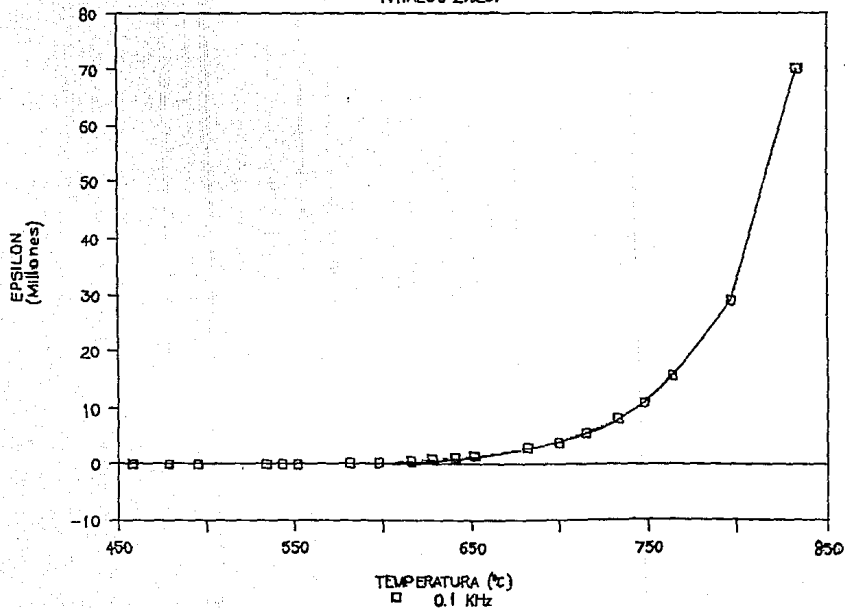
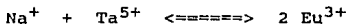
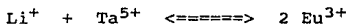


Fig. 5.26 Constante dieléctrica vs temperatura en función de la frecuencia.

VI.-CONCLUSIONES

En el caso de las soluciones sólidas de LiTaO_3 con Eu^{3+} se sinterizaron muestras con 0.25, 0.5, 0.75 y 1.5% en mol de Eu_2O_3 , mientras que para las soluciones sólidas de NaTaO_3 con Eu^{3+} se prepararon muestras con 0.5, 1 y 2% en mol de Eu_2O_3 además del NaTaO_3 puro (0% de europio).

De acuerdo con el estudio realizado, el mecanismo de formación apoyado en los valores de densidad es el siguiente:



con fórmula $\text{Li}_{1-x} \text{Ta}_{1-x} \text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ y $\text{Na}_{1-x} \text{Ta}_{1-x} \text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ para las series en la línea estequiométrica, en ambos casos el límite de solubilidad calculado experimentalmente es $0 < X \leq 0.02$.

Para las muestras de LiTaO_3 fuera de la línea estequiométrica no se propuso un mecanismo de reacción.

El análisis de los resultados de la conductividad se efectuó considerando un esquema de circuitos equivalentes.

La respuesta eléctrica da una combinación de elementos RC en paralelo del grano, en serie con una combinación RC en paralelo de la frontera de grano, en serie con Cel como se muestra en la parte superior de la fig. 5.4.

En los compuestos de LiTaO_3 con Eu^{3+} las curvas experimentales Z' vs Z'' muestran la presencia de dos semicírculos, los cuales reflejan el comportamiento eléctrico de los granos cristalinos y las fronteras de grano.

De los valores obtenidos para la serie de LiTaO_3 en la región de bajas frecuencias para las gráficas Z' vs Z'' las capacitancias son del orden de 10 microfaradios, esos son valores que caracterizan la presencia de una capacitancia debida a capa doble, esto indica la presencia de portadores de carga de tipo iónico, siendo estas series de soluciones sólidas conductoras por iones.

La conductividad más alta observada fue para las soluciones sólidas de LiTaO_3 con 1.5% de Eu^{3+} en la línea estequiométrica con un valor de $6.3 \cdot 10^{-5} \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ a 635°C .

La muestra de LiTaO_3 fuera de la línea estequiométrica que presenta una mayor conductividad, es la que contiene exceso de litio, con $6.3 \cdot 10^{-6} \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ a 635°C .

El LiTaO_3 es un compuesto ferroeléctrico, su temperatura de Curie, T_c , es alrededor de 600°C ; las soluciones sólidas preparadas mostraron también carácter ferroeléctrico con una T_c promedio de 603°C .

El comportamiento de la constante dieléctrica ϵ' en función de la temperatura y de la frecuencia refleja los cambios que ocurren en la magnitud de la polarización permanente, cuando existe, en compuestos dieléctricos. Este parámetro, ϵ' , se utilizó para determinar el valor de T_c en las muestras de LiTaO_3 con Eu^{3+} .

Analizando estos resultados con los publicados en la literatura "The electrical properties of ferroelectric LiTaO_3 and its solids solutions" [22], para el sistema LiTaO_3 monocristalino y el sistema policristalino estudiado de LiTaO_3 con Eu^{3+} , se tienen los siguientes valores:

	Reportada	Exp. Promedio
	LiTaO_3 puro	LiTaO_3 policrist.
Conductividad (ohm-cm^{-1}) 635°C	$8 \cdot 10^{-8}$	$3.5 \cdot 10^{-5}$
E_a (eV)	1.1	1.14
T_c ($^\circ\text{C}$)	600	603
ϵ'	600	531.2

El reporte indica la existencia de ferroelectricidad al igual que lo encontrado en este trabajo.

Se concluye que la conductividad se incrementa con la adición de Eu^{3+} en los compuestos de LiTaO_3 .

Para las soluciones sólidas de NaTaO_3 , el análisis de los resultados experimentales de la conductividad se efectuó considerando un circuito equivalente. La respuesta eléctrica da una combinación RC en paralelo del grano, en serie con la Cel como se muestra en la parte superior de la fig. 5.9.

En las gráficas Z' vs Z'' los compuestos de NaTaO_3 sólo presentan un semicírculo que refleja el comportamiento de la muestra. En la región de bajas frecuencias las capacitancias son del orden de 10 microfaradios, esto es característico de soluciones sólidas conductoras por iones.

La conductividad para las soluciones sólidas de NaTaO_3 no presenta variación con el contenido de Eu^{3+} , el valor promedio es de $1 \cdot 10^{-5} \text{ (ohm-cm)}^{-1}$ a 635°C .

El NaTaO_3 no es material ferroeléctrico, al análisis de la constante dieléctrica (ϵ') en función de la temperatura y la frecuencia refleja la falta de ferroelectricidad en las muestras preparadas.

Los resultados para las soluciones sólidas policristalinas de NaTaO_3 se analizaron con los publicados en la literatura "Electrical properties of single crystals and ceramic samples of NaTaO_3 " [23], para el NaTaO_3 monocristalino; la literatura indica que estos sistemas se consideran no ferroeléctricos debido a la falta de un máximo en las gráficas ϵ' vs T.

	Reportada NaTaO_3 puro	Exp. Promedio NaTaO_3 policrist.
Conductividad (ohm-cm) ⁻¹ 635°C	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
Ea (eV)	menor a 1	1.36

Como conclusión el NaTaO_3 aumenta su energía de activación con la adición de Eu^{3+} .

Por último si comparamos los sistemas de soluciones sólidas de LiTaO_3 y NaTaO_3 , el primero muestra una mayor respuesta y cambios en las propiedades eléctricas estudiadas con la adición de Eu^{3+} .

La conductividad promedio de las soluciones sólidas del NaTaO_3 es de $1.5 \cdot 10^{-5}$ (ohm-cm)⁻¹, mientras que para las soluciones sólidas de LiTaO_3 es de $3.5 \cdot 10^{-5}$ (ohm-cm)⁻¹ a 635°C.

El tiempo de relajación muestra una variación entre las series de LiTaO_3 con un valor promedio de $4.2 \cdot 10^{-3}$ (seg) y NaTaO_3 con un valor promedio de $5.4 \cdot 10^{-4}$ (seg).

Entre los sistemas estudiados se tiene que el valor de la constante dieléctrica (ϵ'), para la serie de soluciones sólidas del LiTaO_3 es en promedio 531.2, mientras que para la serie de soluciones sólidas del NaTaO_3 es en promedio 2,916.5, siendo estas muestras las que ofrecen una mayor resistencia al paso de la corriente.

VII.-APENDICE

DENSIDADES TEORICAS Y EXPERIMENTALES
LiTaO3

MECANISMO DE REACCION 1

%Eu	DENSIDAD TEORICA (g/cm³)	DENSIDAD EXPERIMENTAL (g/cm³)
0.00	7.4300	7.4300
0.25	7.4391	7.4223
0.50	7.4483	7.4379
0.75	7.4574	7.4465
1.00	7.4665	7.4568
1.50	7.4848	7.4623
2.00	7.5031	
2.50	7.5214	
4.00	7.5762	

MECANISMO DE REACCION 2

%Eu	DENSIDAD TEORICA (g/cm³)
0.00	7.4300
0.25	7.4495
0.50	7.4689
0.75	7.4884
1.00	7.5079
1.50	7.5468
2.00	7.5857
2.50	7.6246
4.00	7.7414

MECANISMO DE REACCION 3

DENSIDAD TEORICA (g/cm³)
7.4300
7.4586
7.4872
7.5180
7.5444
7.6016
7.6588
7.7160
7.8876

MECANISMO DE REACCION 4

%Eu	DENSIDAD TEORICA (g/cm³)
0.00	7.4300
0.25	7.4562
0.50	7.4824
0.75	7.5087
1.00	7.5349
1.50	7.5873
2.00	7.6398
2.50	7.6922
4.00	7.8495

TABLA 5.1

DENSIDADES TEORICAS Y EXPERIMENTALES

NaTaO₃

MECANISMO DE REACCION 1

%Eu	DENSIDAD TEORICA (g/cm ³)	DENSIDAD EXPERIMENTAL (g/cm ³)
0.00	7.1279	7.1279
0.25	7.1349	
0.50	7.1420	7.1310
0.75	7.1491	
1.00	7.1561	7.1267
1.50	7.1703	
2.00	7.1844	7.1417
2.50	7.1986	
4.00	7.2410	7.2169

MECANISMO DE REACCION 2

%Eu	DENSIDAD TEORICA (g/cm ³)
0.00	7.1279
0.25	7.1408
0.50	7.1537
0.75	7.1667
1.00	7.1796
1.50	7.2055
2.00	7.2314
2.50	7.2573
4.00	7.3349

MECANISMO DE REACCION 3

DENSIDAD TEORICA (g/cm ³)
7.1279
7.1479
7.1679
7.1879
7.2079
7.2479
7.2880
7.3280
7.4481

MECANISMO DE REACCION 4

%Eu	DENSIDAD TEORICA (g/cm ³)
0.00	7.1279
0.25	7.1503
0.50	7.1727
0.75	7.1951
1.00	7.2175
1.50	7.2637
2.00	7.3072
2.50	7.3520
4.00	7.4865

TABLA 5.2

				d Å	Int.	h k l		
LiTaO ₃								
Lithium Tantalum Oxide				3.745	100	0	1	2
				2.723	40	1	0	4
				2.577	25	1	1	0
				2.292	4	0	0	6
				2.245	3	1	1	3
Rad: CuKα	Lambda: 1.540598	Filter: Mono.	d-sp:	2.122	14	2	0	2
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/ICor: 11.80		1.871	15	0	2	4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 14 20 (1977)				1.712	20	1	1	6
				1.638	14	1	2	2
				1.604	6	0	1	8
Sys: Rhombohedral (Hex)	S.G.: R3c (161)			1.5139	11	2	1	4
a: 5.1520	b:	c: 12.755	A: Z: 6	1.4874	6	3	0	0
Ref: Ibid.	B:	C:	mp:	1.3621	3	2	0	8
				1.3145	3	1	0	10
Ds: 7.430	Dm:	SS/F0m: F29-52(.014,41)		1.2993	3	2	2	0
ax:	mg:	cy:	Sigm: 2V:	1.2481	3	3	0	6
Ref:				1.2183	4	3	1	2
				1.2043	4	1	2	8
				1.1710	2	0	2	10
				1.1648	4	1	3	4
				1.1463	1	0	0	12
				1.1231	3	2	2	6
				1.1012	1	0	4	2
				1.0664	2	2	1	10
				1.0471	2	1	3	7
LiNbO ₃ type. Silicon used as internal standard. PSC: hR10. To replace 9-187. Wwt: 235.89. Volume(CD): 316.31.								

d Å	Int.	h k l			d Å	Int.	h k l			d Å	Int.	h k l		
1.0126	2	2	3	2										
1.0047	2	1	2	11										
0.9812	2	3	2	4										
0.9740	2	4	1	0										

Strong lines: 3.75/K 2.72/4 2.58/3 1.71/2 1.87/2 2.12/1 1.64/1 1.51/1

		d Å	Int.	h k l
NaTaO ₃	D.5(Na O1Ta O)			
3	2 2 5			
Sodium Tantalum Oxide		3.89	100	0 2 0
		2.756	80	2 0 0
		2.746	70	1 2 1
		2.246	17	2 2 0
		2.241	15	0 7 2
Rad: Cu	Lambda: 1.54056	Filter:	d-sp:	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/ICOR:		
Ref: Chamlnade et al., Rev. Chim. Miner., 9 381 (1972)				
		1.946	27	2 0 2
		1.937	20	0 4 0
		1.742	32	3 0 1
		1.739	22	2 2 2
		1.734	15	1 4 1
Sys: Orthorhombic	S.G.: [1]			
a: 5.513	b: 7.750	c: 5.494	A: 0.7114	C: 0.7089
A:	B:	C:	Z: 4	WP:
Ref: Ibid.				
		1.589	20	3 2 1
		1.586	24	1 2 3
		1.583	19	0 4 2
		1.378	10	4 0 0
		1.373	12	2 4 2
Dx: 7.129	Dm:	SS/FOM: F15=40(.011,36)		
ω:	μB:	εy:	Sign:	ZV:
Ref:				
PSE: o120. To replace 2-873. hwt: 251.94. Volume[CD]: 234.74.				

Strong lines: 3.89/X 2.76/B 2.75/7 1.74/3 1.95/3 1.59/2 1.94/2 1.58/2

VIII.-BIBLIOGRAFIA

1. Callister William, D.; "Materiales Science and Engineering an Introduction". Ed. John Wiley and Sons, USA (1991).
2. Aguilar Sahagún, Guillermo; "El Hombre y los Materiales". Ed. Fondo de Cultura Económica S.A., México (1988).
3. Twentyman, M.E., "High-Temperature metallizing", Part-1-2. J. Mat. Sc., 10, 765-776 (1975).
4. Villafuerte Castrejón, M.E. West, A.R. and Rubio O., J., "Optical properties of $Li_{1-x}Nb_{1-x}Eu_2xO_3$ solid solutions", Radiation Effects and Defects in solids, 114, 173-187 (1990)
5. Ferroni Enzo; "Estructuras Cristalinas". Ed. Universidad de Florencia, Italia (1982).
6. Villafuerte Castrejón, Ma. E., "Caracterización de las soluciones sólidas de niobato y tantalato de litio contaminadas con iones Eu^{3+} y Mn^{2+} "; Tesis Doctoral, UAM-Izt., México (1991).
7. Brophy Jene, H. Wulff, Rosse; "Fundamentos de ciencia de materiales". Ed. Limusa, México (1974).
8. Quintana Owen, Patricia, "Determinación del equilibrio de fases"; Cuadernos de Posgrado de Química Inorgánica, 1, 140-152, Fac. de Química U.N.A.M., México (1981).
9. Brophy Jene, H. Wulff, Rosse; "Propiedades termodinámicas" Ed. Limusa, México (1968).
10. Garritz, Chamizo, Cruz; "Estructura atómica". Ed. Addison Wesley, México (1986).
11. Hobart Willard, L.Meritt, John Dean, Frank Settle; "Métodos Instrumentales de Análisis". Cía. Ed. Continental, México (1986).
12. B.D. Cullity; "Elements of x-ray diffraction". Ed. Addison Wesley, U.S.A. (1967).
13. Tarjetas JCPDS-ICDD, " $LiTaO_3$ # 29-836", " $NaTaO_3$ # 25-863", ICDD, U.S.A. (1991).
14. West, A.R., "Solid State Chemistry and Applications". Ed. John Wiley & Sons, U.S.A. (1984).
15. Huanosta, Alfonso, "Mediciones AC en electrolitos sólidos policristalinos", Rev. Mex. de Fis. 34, 2, 279-295 (1988).

16. Hsiu-Fung Cheng, "Journal Applications Phys" 56, 6 (1984).
17. Macdonald, J. Ros.; "Impedance spectroscopy". Ed. John and Sons, U.S.A. (1987).
18. Keyser, Carl A.; "Ciencia de materiales para ingenieros". Ed. Limusa, México (1975).
19. Huanosta, A., "Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis", Rev. Mex. de Fis. 38 4, 677-689 (1992).
20. Hodge, I.M. Ingram, M.D. y West, A.R., "Journal Electroanal. Chem." 74, 125 (1976).
21. Villafuerte C, M.E. Sánchez S, V.M. y Huanosta T, A., "Estudio Comparativo de relajación dieléctrica en las soluciones sólidas de LiTaO_3 y NaTaO_3 con Eu^{3+} ", Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr. 30, 5, 382-385 (1991).
22. Huanosta T., A. y West, A.R., "The electrical properties of ferroelectrics LiTaO_3 and its solid solutions", J. Appl. Phys. 61, 5, 286-5,391 (1987).
23. Aleksandrowicz, A. and Wojcik, K.; "Electrical properties of single crystals and ceramic samples of NaTaO_3 ". Gordon and breach science Pub. ferroelectrics, 99, 105-113 (1989).