

22  
2oj.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TESIS DE LICENCIATURA**

**TITULO: "Caracterización dieléctrica del sistema**

**Li<sub>2</sub>O-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MnO"**

**AUTORA: María de los Angeles Ladrón de Guevara**

**Torres**

**DIRECTOR: Dr. Alfonso Huanosta Tera.**

México, D. F. Abril de 1994.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Alfonso Huanosta Tera por su apoyo continuo a lo largo de mi formación y de la realización de este trabajo

A La Dra. Maria Elena Villafuerte Castrejón por haber sugerido el tema y sus por enseñanzas y colaboración para la preparación de las muestras.

A Esteban Amano Toyamoto por haber realizado los programas para el análisis de las muestras.

Al Dr. Raúl Valenzuela por sus valiosas sugerencias, comentarios y haber aceptado formar parte del jurado.

A Leticia Baños por haber realizado el trabajo de R-X de las muestras analizadas.

Al Instituto de Investigación en Materiales por las facilidades brindadas por utilizar los equipos y el material para la realización de esta tesis.

A Dr. Luis Fernando Magaña Solís, M en C. Octavio Alvarez Fregoso y al M en C. José Guzmán por haber aceptado formar parte del Jurado.

# ERROR DE No. \_\_\_\_\_ DE PAGINA

## INDICE

Indice de figuras . . . . .	i
Indice de tablas . . . . .	ii
Resumen . . . . .	iii
Introducción . . . . .	v
CAPITULO I. Fundamentos Teóricos . . . . .	1
1.1 Soluciones sólidas . . . . .	1
1.2 Preparación de compuestos . . . . .	2
1.3 Técnicas de Difracción . . . . .	3
1.4 Rayos X . . . . .	4
1.5 Propiedades eléctricas . . . . .	9
1.6 Conductividad . . . . .	13
1.7 Ferroelectricidad . . . . .	16
1.8 Técnica AC . . . . .	18
CAPITULO II. Desarrollo experimental . . . . .	30
2.1 Sistema $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}$ . . . . .	30
2.2 Preparación de Muestras . . . . .	32
2.3 Formación de Pastillas y Sinterizado . . . . .	34
2.4 Medición de las Propiedades Eléctricas . . . . .	35
CAPITULO III. Análisis de Resultados . . . . .	38
3.1 Gráficas en el plano de Impedancias . . . . .	39
3.1.1 Zona no ferroeléctrica . . . . .	39
3.1.2 Zona ferroeléctrica . . . . .	48
3.3 Análisis de la constante dieléctrica . . . . .	57
3.4 Comportamiento Curie-Weiss . . . . .	64
3.5 Gráficas Arrhenius . . . . .	66

<b>CAPITULO IV. Conclusiones</b> . . . . .	<b>72</b>
<b>CAPITULO V. Referencias</b> . . . . .	<b>75</b>
<b>APENDICE</b> . . . . .	<b>79</b>

## Indice de Figuras

Fig 1.- Generación de R-X . . . . .	5
Fig 2.-Espectro de emisión de R-X . . . . .	6
Fig 3.- Diseño esquemático de un tubo de R-X . . . . .	7
Fig 4.- Reflexión de R-X por un conjunto de planos . . . . .	8
Fig 5.- Capacitor de placas paralelas . . . . .	11
Fig 6.- Curva de histéresis ferroeléctrica . . . . .	18
Fig 7.- Modelo de una muestra policristalina . . . . .	21
Fig 8.- Representación de una de las n barras . . . . .	22
Fig 9.- Representación de la muestra completa . . . . .	23
Fig 10.- Respuesta eléctrica de un circuito RC en el plano de impedancias . . . . .	25
Fig 11.- Respuesta eléctrica de un circuito RC en el plano de admitancias . . . . .	27
Fig 12.- Modelos de Voigt, Escalera y Maxwell . . . . .	29
Fig 13.- Comportamiento experimental comparado con el ideal . . . . .	31
Fig 14.- Diagrama de Fases del sistema . . . . .	31
Fig 15.- Difractómetro . . . . .	33
Fig 16.- Difractograma . . . . .	34
Fig 17.- Horno vertical . . . . .	37
Fig 18.- Diagrama de fases, donde se muestran las dos zonas de estudio . . . . .	38
Fig 19.- Familias de gráficas para $x = .136$ . . . . .	40
Fig 20.- Familia de graficas para 60% de Mn . . . . .	41
Fig 21.- Circuito equivalente para la zona B . . . . .	42
Fig 22.- Comportamiento en el plano de impedancias para una muestra . . . . .	45
Fig 23.- Gráfica de la parte real y compleja de la impedancia utilizando las ecuaciones . . . . .	47
Fig 24.- Curvas representativas del bloque A . . . . .	49
Fig 25.- Circuito equivalente para losdatos de la zona A . . . . .	50
Fig 26.- Comportamiento en el plano de impedancias para una muestra . . . . .	53
Fig 27.- Gráfica de la parte real en función de la imaginaria . . . . .	55
Fig 28.- Curva típica de $e'$ en función de la T . . . . .	60
Fig 29.- Comportamiento comparativo de $e'$ en función de T . . . . .	61

Fig 30.- Tendencia de Tc en función del contenido de Mn. . . . .	62
Fig 31.-Comportamiento característico de $\epsilon$ en función de la Temperatura en la zona no ferroeléctrica . . . . .	63
Fig 32.- Comportamiento Curie-Weiss. . . . .	65
Fig 33- Gráficas de Arrhenius . . . . .	69
Fig 34.- Familia de gráficas Arrhenius . . . . .	70

### **Índice de Tablas**

Tabla I Valores de la conductividad eléctrica. . . . .	14
Tabla II Valores de la capacitancia y sus posibles interpretaciones	30
Tabla III Valores de las capacitancias para 60% Mn . . . . .	43
Tabla IV Valores de las capacitancias para 5% de Mn . . . . .	51
Tabla V Calculo de Capacidades a bajas frecuencias: . . . . .	56
Tabla VI Energía de Activación . . . . .	68
Tabla VII Resumen de la Información obtenida . . . . .	71

## Resumen

El propósito de este trabajo es caracterizar dieléctricamente el compuesto  $\text{LiTaO}_3$  al introducir cationes Mn en solución sólida. Se usa la técnica de impedancias para investigar el comportamiento del sistema  $\text{Li}_{1-3x}\text{O-Ta}_{1-x}\text{O-Mn}_{4x}\text{O}$ ; con un límite de solubilidad,  $x_{\text{max}} = .23$ . Las soluciones sólidas se prepararon por reacción en estado sólido a temperaturas entre 1050 y 1200 °C.

Las mediciones eléctricas en función de la temperatura se realizaron utilizando un puente de impedancias, las muestras fueron colocadas dentro de un horno vertical de temperatura controlada.

Experimentalmente se encuentra que las muestras son de dos tipos, lo cual nos lleva a considerar su respuesta en dos intervalos de temperaturas, los cuales denominaremos A y B. El intervalo A comprende las temperaturas entre 200 y 800 °C; el B entre 50 y 400. Dentro del intervalo A las muestras presentan ferroelectricidad, no siendo observado este fenómeno en el grupo de muestras del intervalo B.

En las muestras del intervalo A, que presenta ferroelectricidad, se encuentra la temperatura de Curie  $T_c$ , la temperatura límite para la cual el material pasa de la fase ferroeléctrica a la paraeléctrica. Se sabe que el compuesto puro, es decir  $\text{LiTaO}_3$  es ferroeléctrico<sup>3</sup> y su  $T_c$  decrece cuando aumenta el contenido de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Dentro de la región de soluciones sólidas, manteniendo constante el contenido de Mn, este comportamiento, en  $T_c$ , no se observa al

aumentar  $Ta_2O_5$ . Se encuentra que  $T_c$  disminuye al aumentar Mn. En este grupo se observa el comportamiento característico Curie-Weiss para materiales ferroeléctricos.

En ambos grupos se encuentran las energías de activación por medio del análisis de las gráficas Arrhenius. En general en la zona de solución sólida, se encuentra que ésta decrece con el contenido de Mn.

## Introducción

La amplia gama de aplicaciones de diversos materiales dieléctricos en la industria eléctrica y electrónica, ha conducido a un creciente interés tanto en la búsqueda de nuevos compuestos como en el estudio de sus propiedades básicas.

Como antecedente se tiene el cerámico  $\text{LiTaO}_3$ , que ha sido estudiado ampliamente, desde 1949<sup>1</sup> se establecieron sus propiedades ferroeléctricas. Actualmente el enfoque principal en los estudios realizados de este compuesto se ha centrado en los efectos producidos por la introducción de diversos cationes en las redes de este cerámico formando soluciones sólidas. La influencia de esta sustitución de cationes se refleja no solo en la variación de los parámetros de la red, sino en las propiedades ferroeléctricas, cambio en la temperatura de Curie, y en las propiedades ópticas.

Usando la técnica de impedancias AC se investigaron las propiedades dieléctricas del sistema  $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}$ , el cual presenta una inusual zona de solución sólida, esto es, se reportan las propiedades de estas nuevas soluciones.

Mediante esta técnica la conducta eléctrica del material puede ser representada por un circuito equivalente de elementos RC en paralelo conectados en serie o paralelo.

El presente trabajo de caracterizar  $\text{LiTaO}_3$  al introducir cationes  $\text{Mn}^{2+}$  en solución sólida está organizado en cuatro capítulos.

El primer capítulo corresponde a la revisión de algunos conceptos teóricos involucrados con el tema.

En el capítulo II se da una breve descripción de la técnica experimental.

En el capítulo III se muestran los resultados obtenidos, así como la discusión de éstos.

En el capítulo IV se presentan las conclusiones.

Finalmente se anexa la bibliografía consultada para la realización de éste.

# Capítulo I

## **Fundamentos teóricos**

### **1.1 Soluciones sólidas.**

Un área de estudio de nuevos materiales está relacionada con soluciones sólidas, al realizar modificaciones dentro de la misma estructura del cristal es posible controlar o modificar en forma sistemática sus propiedades; conductividad, ferromagnetismo, temperatura de Curie -que marca la transición ferroeléctrica-paraeléctrica-, entre otras. Estas modificaciones permiten buscar nuevos materiales con propiedades específicas.

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable. Una serie de compuestos que se forman al introducir en la red cristalina uno o varios iones conservando básicamente el mismo arreglo cristalino del componente puro. Las soluciones sólidas simples pueden ser de dos tipos: sustitucionales o intersticiales.

En las soluciones sólidas sustitucionales el átomo o ion que está siendo introducido directamente reemplaza un átomo o ion de la misma carga y en el mismo sitio dentro de la estructura; en las intersticiales los elementos introducidos ocupan un sitio que normalmente está vacío en la estructura del cristal y los átomos o iones no son reemplazados. En base a estos mecanismos básicos se pueden tener una considerable variedad de soluciones sólidas

teniendo ambos y/o introduciendo iones de carga diferente a la estructura original.

No es posible para un sistema dado predecir si se formará solución sólida, esto solo se verifica experimentalmente; sin embargo hay ciertas condiciones mínimas que se deben cumplir; algunas son que los iones que se reemplazan deben tener la misma carga y un tamaño similar -alrededor del 15% de diferencia puede ser tolerado, aunque es posible encontrar en algunas grandes diferencias<sup>2</sup> como en el caso de remplazos entre el Li y Na siendo el Na<sup>+</sup> aproximadamente 38% mas grande que el Li<sup>+</sup>. Otro aspecto es que las fases sean isoestructurales, aunque el que lo sean no garantiza obtener una solución sólida. Además del tamaño, que es un factor importante para la formación de soluciones sólidas, la diferencia de cargas favorece defectos en la red, y genera mecanismos mas complejos para la formación de soluciones sólidas. La sustitución de un catión por otro de valencia mayor puede generar vacancia de cationes o aniones intersticiales para preservar la neutralidad.

## **1.2 Preparación de compuestos.**

La forma de preparación de un sólido influye sobre la estructura y por lo tanto en sus propiedades, la elección de un método para sintetizar compuestos depende de la forma deseada del sólido, entre estos métodos está el de reacciones en estado sólido,

precipitación y métodos electroquímicos, siendo el mas usado el de reacciones de estado sólido.

*Reacción en estado sólido.* El sinterizado es un tratamiento a temperatura elevada, frecuentemente en un intervalo de 1000 a 1500°C. Esto ocasiona, que las partículas de un material se unan entre si y reduzcan gradualmente el espacio entre ellas. El sinterizado es un proceso tradicional en la manufactura de componentes cerámicos.

Cuando un material pulverizado es compactado, las partículas se ponen en contacto unas con otras en diferentes lugares con una extensión importante de espacio poroso entre ellas. Para reducir la energía de superficie, los átomos se difunden hacia ella, permitiendo a las partículas unirse, causando finalmente que se contraigan los poros.

### **1.3 Técnicas de Difracción**

Cada sólido cristalino tiene su propio patrón de Difracción de R-X con el cual puede ser plenamente identificado. El patrón de difracción de polvos de R-X es un conjunto de líneas o picos, cada uno con diferente intensidad y posición. Para una sustancia dada, las posiciones de los picos están fijos. Las intensidades pueden variar de una muestra a otra dependiendo del método de preparación de las muestras. Una aplicación de la técnica de Difracción de R-X por el método de polvos es la identificación de

fase. Existen manuales que archivan alrededor de 35 mil patrones que usados adecuadamente permiten identificarlos fácilmente y sin ambigüedades. Para la identificación se utilizó el *Power Diffraction File* conocido como archivo JCPDS.

#### 1.4 Rayos X.

Los R-X son radiación electromagnética de longitud de onda de aproximadamente  $1\text{\AA}$ . Estos se producen cuando partículas de alta energía cargadas y aceleradas con un potencial de entre 30 y 50 mil volts chocan con materia. Al ser detenidos los electrones, parte de su energía que pierden es convertida en radiación electromagnética a esta radiación se le conoce como radiación blanca, heterocromática o continua.

Los R-X que se usan en la mayoría de los experimentos de difracción se obtienen por un proceso diferente que produce R-X monocromáticos. En este caso también un haz de electrones de 30 kV choca con una placa metálica, frecuentemente cobre. Los electrones incidentes tienen suficiente energía para desplazar algunos electrones de la capa 1s, Fig 1. Un electrón de una capa externa, 2p o 3p, inmediatamente cae a ocupar el sitio vacante 1s, y la energía liberada en la transición aparece como R-X. Como la energía de transición es fija, se tiene un espectro característico de R-X. Fig. 2. La transición 2p-1s se llama  $K\alpha$  con una longitud de onda de  $1.5418\text{\AA}$  y la 3p-1s se llama  $K\beta$  de  $1.3922\text{\AA}$ . La  $K\alpha$  ocurre mas frecuentemente que  $K\beta$  y es más intensa, de hecho

$K\alpha$  es un doblete  $K\alpha_1 = 1.54051$  y  $K\alpha_2 = 1.54433\text{\AA}$  debido a que la transición tiene una ligera diferencia de energía para los dos estados posibles de spin de los electrones 2p que ocupan el sitio vacante del nivel 1s.

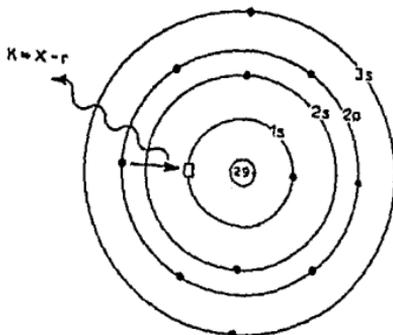


Fig 1. Generación de R-X de cobre. Un electrón 2p cae en el nivel vacío 1s y el exceso de energía es emitido como R-X.

La emisión de R-X de un elemento como el cobre tiene dos principales rasgos distintivos. Picos monocromáticos intensos causados por las transiciones, 2p-1s o 3p-1s, estos picos están superpuestos a una radiación de fondo, la llamada radiación blanca; que es producida por la interacción general de electrones

de alta velocidad con la materia. El voltaje necesario para acelerar los electrones y generar la radiación monocromática debe tener un valor superior al que corresponde al desplazamiento de los electrones de la capa 1s del cobre Fig.2.

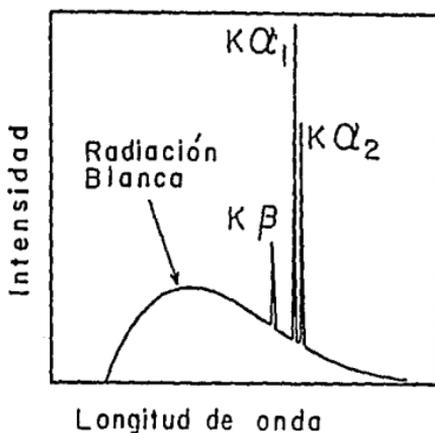


Fig2. Espectro de emisión de R-X del cobre

En la generación de R-X el haz electrónico proviene de un filamento de tungsteno; éste es acelerado a través del ánodo por una diferencia de potencial de 30KV y al chocar con el blanco

-una lámina de cobre fija al ánodo-, se emite el espectro de R-X. La cámara conocida como tubo de R-X está al vacío para evitar colisiones entre partículas de aire y los electrones incidentes o los R-X emitidos. Los R-X salen del tubo a través de unas ventanas de berilio, ya que la absorción de R-X depende del peso atómico de los elementos presentes, por esto Be con un número atómico de 4 es un buen material para las ventanas. Cuando el tubo de R-X está operando, es necesario enfriar el cátodo continuamente ya que la mayor parte de la radiación se convierte en calor y únicamente una pequeña fracción de energía del haz de electrones incidente es convertida en R-X. Fig 3.

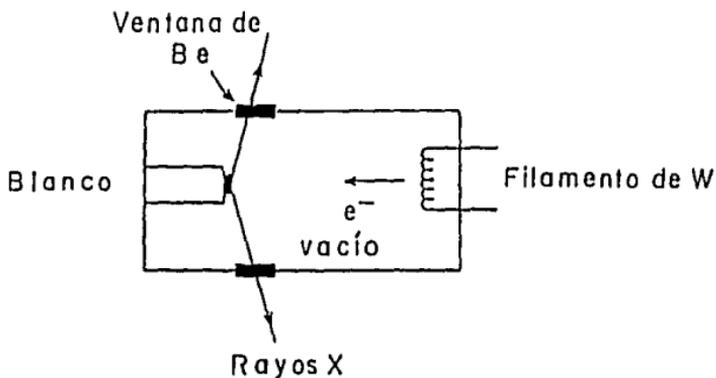


Fig.3 Diseño esquemático de un tubo de R-X<sup>2</sup>

Para la mayoría de los espectros de difracción se requiere un haz monocromático de R-X y no un espectro continuo. En el espectro emitido por cualquier metal, la línea  $K\alpha$  es la más intensa y es necesario filtrar todas las demás dejando la  $K\alpha$  para los experimentos de difracción; este filtrado se hace usando una lámina de níquel la cual deja pasar solo el haz monocromático.

En 1912 Max von Laue sugirió que un cristal debería comportarse como una rejilla de difracción para los rayos X si la longitud de onda es comparable al espaciamiento del cristal.

Un haz de R-X que atraviesa el cristal se refleja en cada plano de átomos posibles en el cristal, el haz emergente aparece sólo en ciertos ángulos.

La condición para que los haces reflejados por un conjunto de planos paralelos se refuercen entre si se establece de la siguiente forma. Se considera un conjunto de planos paralelos en un cristal con distancia interplanar  $d$  que inciden con un ángulo  $\theta$ . De la figura 4, deducción de Bragg, se observa que para que haya interferencia constructiva los rayos  $R_1$  y  $R_2$  deben tener la misma fase, esta condición se cumple si la distancia adicional que recorre

$R_2$  es igual a un número entero de longitudes de onda. La distancia adicional es  $2x$ ; por lo que  $2x = n\lambda$ .

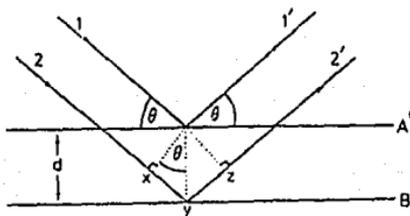


Fig 4. Reflexión de R-X en un conjunto de planos.

De la figura 3 es claro que

$$d \operatorname{sen} \theta = x$$

$$2x = 2d \operatorname{sen} \theta$$

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \text{ (ley de Brag)}$$

### 1.5 Propiedades Eléctricas

Un electrolito sólido puede verse como un arreglo periódico rígido de iones, a través del cual pueden migrar otros iones. A diferencia

de las soluciones electrolíticas en las cuales tanto los cationes como los aniones son móviles, pero de la misma forma que una solución electrolítica, un electrolito sólido puede también usarse para construir celdas electroquímicas con electrodos sólidos o líquidos, aunque existen otras aplicaciones de interés para los electrolitos sólidos.

Es posible conocer las propiedades eléctricas de un electrolito sólido monocristalino, o policristalino, analizando la respuesta del material a una corriente alterna. El análisis puede hacerse, en principio, modelando el comportamiento con circuitos equivalentes.

Los dieléctricos se usan como capacitores y aislantes eléctricos. La constante dieléctrica o permitividad relativa de un material puede variar con la temperatura y la frecuencia, con el tipo de enlace, estructura del cristal y constitución de fase, y defectos estructurales del dieléctrico. Todos estos factores alteran la respuesta de los dipolos eléctricos inducidos o permanentes en el dieléctrico a un campo eléctrico constante o alterno. Si la polarización está retrasada con respecto al campo aplicado, se produce una pérdida de energía eléctrica que aparece como calor. Otra pérdida indeseable de energía en los dieléctricos, se debe a la migración de los iones y electrones. El sobrecalentamiento o calentamiento cíclico conducen a la degradación del dieléctrico. Como consecuencia de esto la mayoría de los dieléctricos se catalogan por tres factores 1) permitividad relativa 2) Tangente del ángulo de retraso 3) esfuerzo dieléctrico.

Las propiedades dieléctricas pueden ser estudiadas por la conducta del material en un capacitor de placas paralelas, el cual consiste de un arreglo de un par de placas de área  $A$  conductoras paralelas separadas por una distancia  $d$ . Fig 5.

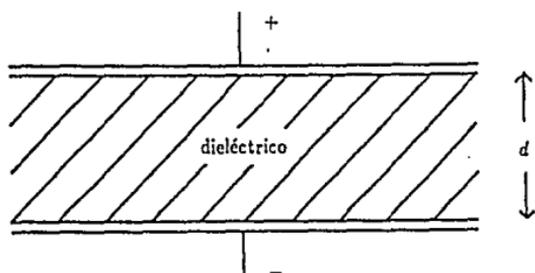


Fig. 5 Capacitor de placas paralelas con un material dieléctrico entre ellas.

La capacitancia en el vacío se define como

$$C_0 = \epsilon_0 A / d$$

donde se observa que la capacitancia  $C_0$  sólo depende de las dimensiones del capacitor ya que  $\epsilon_0$  es el valor de la permitividad del vacío,  $8.854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ .

Al conectar, el capacitor a una fuente de voltaje alterno

$$V = V_0 e^{j\omega t}$$

donde la frecuencia angular es  $\omega = 2\pi f$  y  $j^2 = -1$

este capacitor almacena una cantidad de carga

$$Q_0 = C_0 V$$

Si se introduce un material dieléctrico entre las placas del capacitor; esto es un material capaz de mantener separadas cargas de signos opuestos durante un tiempo mayor que el de observación y se aplica la misma diferencia de potencial, la cantidad de carga almacenada será  $Q$  y por lo tanto aumentará  $C$ .

$$Q = CV = CV_0 e^{j\omega t}$$

con una corriente

$$I = dQ/dt = j\omega CV$$

con lo que se observa que la corriente tiene una diferencia de fase de  $90^\circ$  con respecto al voltaje.

## 1.6 Conductividad

Para cualquier material y tipo de partícula cargada, la conductividad está dada por la siguiente expresión:

$$\sigma = \Sigma(n e \mu)$$

donde  $n$  es el número de partículas cargadas,  $e$  es la carga de estas partículas y  $\mu$  su movilidad. Para electrones y iones monovalentes,  $e$  es igual a la carga del electron,  $e = 1.7 \times 10^{-19} \text{C}$ .

Las unidades utilizadas para la conductividad son  $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{ohm}^{-1}\text{m}^{-1}$ ,  $\text{Sm}^{-1}$ , donde  $\text{Sm} = \text{siemen} = 1\text{ohm}^{-1}$ .

Dependiendo de la magnitud de la conductividad, ver Tabla 1<sup>6</sup>, los materiales se pueden clasificar como metales, semiconductores, o aislantes. Los metales conducen la electricidad fácilmente, en este caso  $\sigma$  es del orden de  $10^6 \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , mientras que los aislantes lo hacen muy pobremente,  $\sigma$  toma valores menores a  $10^{-15} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; en los semiconductores  $\sigma$  está entre  $10^{-5}$  y  $10^3$ .

Tabla 1

Valores de la conductividad eléctrica

Conductividad iónica		Conductividad electrónica	
materiales iónicos	$\sigma(\Omega\text{-cm})^{-1}$ $< 10^{-8} \quad 10^{-4}$	materiales metales	$\sigma(\Omega\text{-cm})^{-1}$ $10^3 \quad 10^5$
Electrolitos sólidos	$10^{-3} \quad 10^{-1}$	semiconductores	$10^{-5} \quad 10^2$
Electrolitos líquidos	$10^{-3} \quad 10^{-1}$	Aislantes	$< 10^{-12}$

El modelo que se utiliza para describir la migración iónica considera que, para que los iones móviles puedan ir a través del sólido, deben, al menos parcialmente, ocupar un conjunto de sitios energéticamente equivalentes en el sólido, los cuales deberán estar interconectados formando "canales" de transporte para los iones. Así, si un ion gana suficiente energía de las fluctuaciones térmicas de la red, para salvar la barrera de energía entre los sitios de la red, entonces se establecerá un movimiento a "saltos" del ion<sup>3</sup>

Existe una diferencia fundamental en el mecanismo de conducción entre metales, por un lado, y semiconductores y aislantes, por el otro. Esta diferencia es el incremento de la conductividad al aumentar la temperatura, fenómeno que presentan la mayoría de los semiconductores y aislantes, mientras que en los metales se muestra una tendencia a disminuir al aumentar la temperatura.

Considerando la expresión de la conductividad

$$\sigma = \Sigma(ne\mu)$$

al analizar esta expresión, se observa que  $e$  es constante e independiente de la temperatura. Por su parte el término que representa la movilidad de las partículas cargadas,  $\mu$ , es similar en la mayoría de los materiales, esta disminuye normalmente al aumentar la temperatura debido a un aumento en las colisiones entre las partículas móviles que así dificultan la conducción. Por lo que la diferencia entre metales y semiconductores y aislantes depende en el número de partículas cargadas  $n$ , y su dependencia con la temperatura es la siguiente según el caso que se trate, de metales o aislantes.

En el caso de los metales,  $n$  es grande y esencialmente independiente de la temperatura. Por lo tanto, la única variable térmicamente dependiente en la conductividad es  $\mu$  y como disminuye al aumentar la temperatura el efecto sobre  $\sigma$  es disminuir este valor, siendo  $\sigma$  mayor a bajas temperaturas debido al aumento en la movilidad.

En el caso de los semiconductores y aislantes,  $n$  normalmente aumenta exponencialmente con la temperatura, sobrepasando así el efecto de disminución de  $\sigma$  por efecto de la temperatura, de ahí que  $\sigma$  aumente en este tipo de materiales.

Si la movilidad de las partículas se activa por efectos de la temperatura, estará dada por una ecuación tipo arrhenius

$$\mu = (\nu_0 d^2 e) / kT \cdot e^{(-\Delta G/kT)}$$

donde  $\nu_0$  es la frecuencia vibracional de la partícula en su sitio de la red,  $d$  es la distancia del "salto",  $e$  la carga de la partícula,  $\Delta G$  la barrera de energía libre para migración de partícula y  $k$  la constante de Boltzmann.

Así mismo, la movilidad está relacionada con el coeficiente de difusión iónica,  $D$ , por la relación de Nerst-Einstein:

$$\mu = eD/kT$$

con lo que la conductividad toma la expresión:

$$\sigma = (\nu_0 d^2 e^2 c) / kT \cdot e^{(-\Delta G/kT)}$$

$$\sigma = A e^{(-\Delta G/kT)}$$

que es la expresión para un proceso de conducción activado térmicamente.

la expresión anterior es equivalente a:

$$\ln \sigma = \ln A + (-\Delta G/kT)$$

que es la ecuación de una recta de pendiente  $(-\Delta G/k)$  en una gráfica de  $\ln \sigma$  contra  $1/T$ , de donde se puede calcular la energía

activación, que es una medida de la barrera de energía que las partículas tienen que vencer para poder migrar.

## 1.7 Ferroelectricidad

Cierto tipo de materiales dieléctricos están polarizados espontáneamente en ausencia de campos exteriores, estos reciben el nombre de ferroeléctricos pues poseen una curva de polarización en función del campo eléctrico muy similar a la curva B-H de un material ferromagnético, uno de estos ciclos de histéresis ferroeléctrica se ve en la Fig. 6 con una polarización permanente  $P_r$ . Esta autopolarización se debe a desplazamientos de iones en el cristal por acción de campos eléctricos locales, lo que da lugar a fuerzas sobre otros iones que para pequeños desplazamientos resultan mayores que las fuerzas elásticas restauradoras en el cristal. Como consecuencia, las posiciones de equilibrio de los iones son tales que el cristal presenta una polarización neta, estos materiales son conocidos como ferroeléctricos. Presentan además grandes valores de susceptibilidad y tienen la posibilidad de retener cierta polarización eléctrica residual después de que un voltaje aplicado ha sido desconectado. Estos materiales pierden su polarización espontánea por encima de una temperatura crítica, denominada *Temperatura de Curie*  $T_c$ .

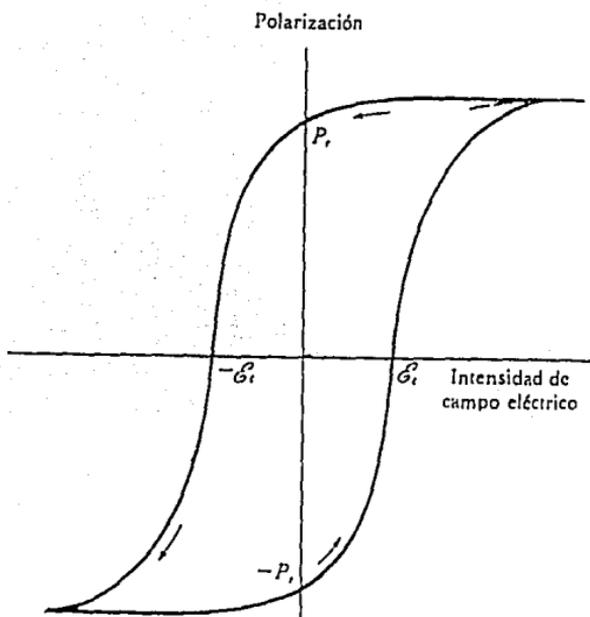


Fig. 6 Una curva de Histéresis ferroeléctrica indicando el campo coercitivo  $E_c$ , la polarización de saturación  $P_s$  y la remanente  $P_r$

### 1.8 Técnica AC

Las mediciones AC constituyen un método para investigar las propiedades eléctricas de una gran variedad de materiales a través

de su respuesta frente a un campo eléctrico de frecuencia variable  $V=V_0\text{sen}\omega t$  donde  $\omega$  es la frecuencia angular y  $t$  el tiempo. Estas mediciones permiten obtener información sobre la capacitancia de los electrodos, resistencia y capacitancia en las fronteras de grano y detectar la presencia de conductividad electrónica y iónica en la muestra, sólo se tiene que comparar los datos experimentales, en términos de impedancias por ejemplo, con las curvas teóricas generadas por el o los circuitos equivalentes elegidos para representar los procesos físicos que tengan lugar en el sistema que se está investigando. <sup>4,7,8</sup>

El aspecto más importante de esta técnica como instrumento para investigar las propiedades eléctricas de sistemas sólidos, y aún líquidos, es la conexión directa que frecuentemente existe entre el comportamiento de un sistema real y el comportamiento de un modelo idealizado de circuitos.

Los electrolitos sólidos policristalinos pueden analizarse adecuadamente en términos de circuitos equivalentes que contengan elementos dependientes de la frecuencia. El intervalo de frecuencias utilizado en este tipo de estudios es de  $10^{-3}\text{Hz}$  a  $10^{12}\text{Hz}$ . Para un material en particular se elegirá experimentalmente el intervalo adecuado de frecuencias a utilizar.

El sistema de estudio consiste en un disco de material cerámico policristalino con electrodos colocados en sus caras. Este está constituido por un conjunto de granos en contacto unos con otros.

Caracterizar eléctricamente el material significa conocer tanto las propiedades de conducción en los granos como en las fronteras de grano, esto es, la respuesta obtenida da las contribuciones debida a procesos de polarización y migración de cargas, tanto en el electrolito sólido como en la interfase electrolito-electrodo. Para evitar efectos eléctricos no deseados es necesario elegir adecuadamente el material que forman los electrodos y usar frecuencias relativamente altas.

Al considerar un sólido cristalino al que se le aplica un campo eléctrico, las fronteras de grano responden de una forma diferente a los granos, esto representa una dificultad para elaborar modelos en términos de circuitos equivalentes, sin embargo, *si la conductividad del grano es significativamente mayor que la de su frontera, y si los electrodos no conducen portadores de carga iónicos se puede proponer el siguiente modelo:*

Se considera una muestra de material dieléctrico policristalino formada por  $n$  barras acomodadas compactamente fig 7. Cada barra tiene un número elevado de granos( $g$ ) con sus fronteras ( $f_g$ ), estos granos se consideran isotrópicos y homogéneos, al aplicar un campo eléctrico en los extremos de la barra se produce una corriente de cargas. Como se supone que la conductividad de los granos es mayor que la de sus fronteras, estas últimas funcionarán como barreras para las cargas, donde el bloqueo más efectivo al flujo de cargas será el de las fronteras perpendiculares al eje de la barra, por lo que sólo la componente perpendicular al

eje de la barra de cada frontera bloqueará parcialmente el paso de las cargas entre grano y grano. Con esta simplificación, la barra queda formada por capas que representan a los granos. Este modelo se conoce como modelo de capas.

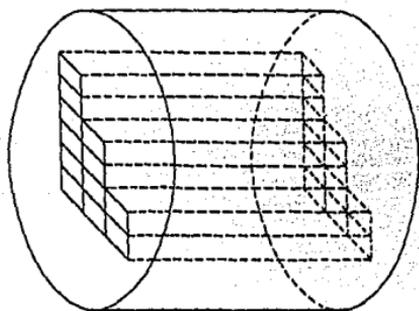


Fig. 7 Modelo de una muestra policristalina formada por  $n$  barras arregladas compactamente.

La migración de cargas al interior de cada grano causará que en la vecindad de la frontera haya acumulación de cargas por lo que, tanto el grano como su frontera quedan polarizados, dando como resultado dos capacitores; uno formado por el grano y otro por su frontera con capacitancias  $C_G$  y  $C_f$  respectivamente. Además,

durante el proceso de polarización, el grano opone una resistencia  $R_g$ . Cada grano puede representarse por una malla RC en paralelo y otra RC para la frontera, pero granos y sus fronteras van conectadas en serie fig.8.

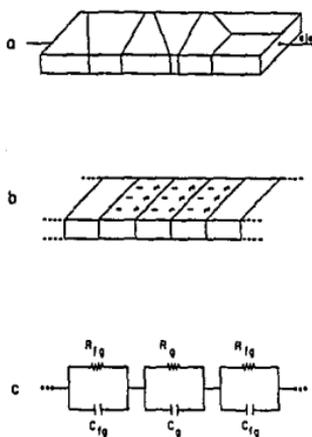


Fig 8. Representación de una de las n barras

Al tener conexiones en serie la impedancia total de cada barra  $Z_b$ , será la suma de las impedancia de los granos y la de sus fronteras:

$$Z_b = Z_g + Z_f$$

Por lo que para toda la muestra que se ha caracterizado por  $n$  barras unidas en paralelo la impedancia total de la muestra  $Z_m$  -asumiendo que todas las barras tienen la misma impedancia  $Z_{b1} = Z_{b2} = \dots = Z_{bn} = Z_b$  tendrá la expresión:

$$1/Z_m = \sum 1/Z_{bi} = 1/Z_b = n/Z_{bn}$$

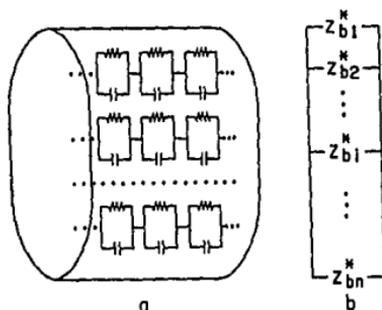


Fig. 9 Representación completa de la muestra, existen  $n$  mallas RC conectadas en serie caracterizando cada barra,  $n$  barras conectadas en paralelo simulan eléctricamente la muestra b) simplificación del esquema.  $Z_b^*$  es la impedancia total de la  $i$ ésima barra.

Para medir las propiedades eléctricas de los sólidos dieléctricos, es común colocarles electrodos, suponiendo que no ocurre ninguna reacción en la interfase dieléctrico-electrodo y que el material

conduce por iones, sus electrodos se polarizan causando que la transferencia de cargas entre electrodos y muestra sea sumamente difícil y que se le pueda atribuir una resistencia  $R_{el}$ . La interfase dieléctrico-electrodo se puede modelar por un capacitor  $C_{el}$ . La impedancia de la interfase quedará conectada en serie con la impedancia total de la muestra, por lo que la impedancia total del sistema  $Z_s$  se puede expresar como:

$$Z_{sistema} = Z_{muestra} + Z_{electrodos}$$

Por lo tanto

$$Z_s = Z_g + Z_{ig} + Z_{el}$$

Para el caso de materiales que conduzcan por electrones aunque sus electrones no se polarizan idealmente, aún así, la interfase electrodo-dieléctrico tiene una impedancia  $Z_{el}$  y por consiguiente la impedancia del sistema queda descrita por  $Z_s$ (ecc. anterior).

Para una resistencia y una capacitancia en paralelo sujetas a un campo eléctrico alterno la impedancia viene dada por:

$$Z^* = R(1/1 + (\omega RC)^2) - jR(\omega RC/1 + (\omega RC)^2)$$

$$\text{donde } Z' = R/1 + \omega RC/1 + (\omega RC)^2 \quad Z_i = \omega RC/1 + (\omega RC)^2$$

con lo que:

$$Z^2 = (Z_r - R/2) + (R/2)^2$$

ecuación que define un semicírculo de radio  $(1/2)R$ , en el plano  $Z$ .

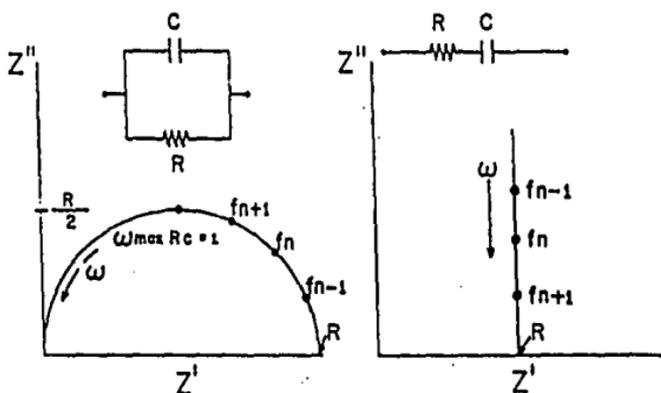


Fig. 10 Respuesta eléctrica de un circuito RC ideal representada en el plano de impedancias a) en paralelo b) en serie.

Así la combinación de elementos RC en paralelo sujetos a un campo eléctrico alterno producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias, donde cada punto de la gráfica corresponde a una impedancia instantánea a una frecuencia particular.

La expresión para la admitancia es:

$$y^* = 1/R + j\omega C$$

que representa una recta que corta al eje Y' en  $1/R$ .

En el caso de la combinación RC en serie se tiene que la impedancia Z se describe como:

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

que describe una recta que corta al eje Z' en R. La admitancia  $Y = 1/R + j\omega C$  define un semicírculo centrado en  $1/2R^{-1}$  sobre el eje Y'. Fig 11.

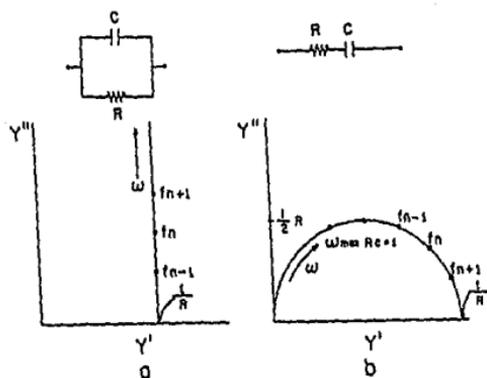


Fig 11. Respuesta eléctrica de un circuito ideal RC representado en el plano complejo de admitancias a) en paralelo b) en serie.

En el caso que se ha considerado electrodo-dieléctrico-electrodo, la impedancia total es:

$$Z = (1/R + j\omega C_g)^{-1} + (1/R_{fg} + j\omega C_{fg})^{-1} + 1/R_{el} + j\omega C_{el})^{-1}$$

donde el tercer término toma en cuenta los dos electrodos del sistema.

Desarrollando esta expresión para separarla en sus componentes real e imaginaria con estos tres elementos se tiene:

$$Z^* = \left[ \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{fg}}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{R_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \right] - j \left[ \frac{\omega C_g R_g^2}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega R_{fg}^2}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{\omega R_{el}^2 C_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \right]$$

Esta ecuación define una superposición de tres semicírculos cuyos radios dependen básicamente de los valores de las resistencias involucradas, donde los valores de las capacitancias son significativas dependiendo de los valores de las frecuencias ya que cada punto en la gráfica es función de la frecuencia.

Así, tanto en el plano de impedancias como en el de admitancias la combinación RC en paralelo queda descrita por un semicírculo y en ambos casos se cumple que en el máximo de la curva  $\omega RC = 1$ .

Este modelo de mallas RC en paralelo deben conectarse en serie para simular o reproducir adecuadamente la respuesta eléctrica de la muestra, este se conoce como modelo de Voigt; sin embargo recurriendo a la teoría de circuitos eléctricos, es posible encontrar otras combinaciones de elementos RC que produzcan el mismo valor de la impedancia total del sistema. La figura 12 muestra tres circuitos que producirían la misma impedancia total a todas las

frecuencias ya que son equivalentes seleccionando adecuadamente los valores de los parámetros RC involucrados.

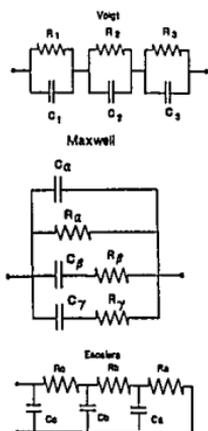


Fig 12 Modelos de a) Voigt b) Maxwell y c) Escalera. Tres circuitos que arrojan el mismo valor de la impedancia total a cada frecuencias.

Para determinar el máximo notemos que por tratarse de un semicírculo en el punto máximo  $Z' = Z''$ , esto es la parte real es igual a la parte imaginaria con lo que se tiene que considerar la siguiente igualdad:

$$R/(1+\omega RC) = R(\omega RC)/1+\omega RC \implies \omega RC = 1 \implies C = 1/\Omega RC$$

El valores de R se obtiene de la intersección de la curva con el eje real Z'.

Teniendo en cuenta los valores de R y C, lo siguiente es asignarlos a cada región de la muestra. Esta asignación depende del valor de la capacitancia. Los valores se muestran en la Tabla 2<sup>4</sup>.

<b>Tabla 2</b>	
Valores de la capacitancia y sus posibles interpretaciones	
Capacitancia(F)	Fenómeno responsable
10 <sup>-12</sup>	Bulto
10 <sup>-11</sup>	mal sinterizado
10 <sup>-11</sup> 10 <sup>-9</sup>	frontera de grano
10 <sup>-10</sup> 10 <sup>-9</sup>	ferroelectricidad del bulto
10 <sup>-9</sup> 10 <sup>-7</sup>	capa superficial
10 <sup>-7</sup> 10 <sup>-5</sup>	interfase muestra electrodo
10 <sup>-4</sup>	reacciones electroquímicas

Sin embargo cabe señalar que experimentalmente se observa que no hay una coincidencia absoluta con el modelo teórico, esto es:

1) Los círculos aparecen por etapas al ir variando la temperatura, 2) La superposición de los semicírculos se presenta en forma tal, que es difícil distinguir los máximos individuales y 3) las curvas experimentales no tienen el centro del semicírculo sobre el eje Z, fig. 13.

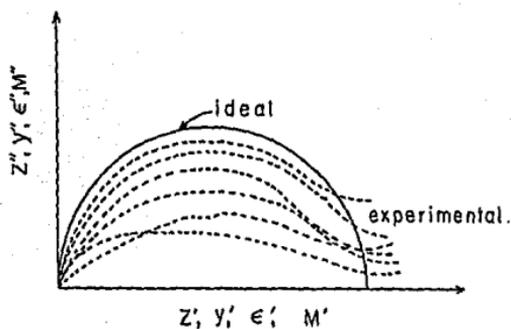


Fig 13. Comportamiento experimental comparado con el ideal.

## Capítulo II

## II DESAROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental que se realizó consta de dos etapas:

1) Preparación de las soluciones sólidas con diferentes porcentajes en el contenido de  $Mn^{2+}$ , su estudio con la técnica de difracción de R-X para verificar que se tenía la fase adecuada y la colocación de los electrodos para su análisis eléctrico.

2) Las mediciones eléctricas de las muestras preparadas utilizando un puente de impedancias controlado con una microcomputadora con un programa que nos permite obtener 94 datos (cada uno como resultado de un promedio de 10 mediciones) de capacitancias, inductancias, impedancias para diferentes frecuencias y aplicando un voltaje variable, con un voltaje máximo de 1.1V, en el intervalo de frecuencias 5 Hz-13 MHz.

### 2.1) Sistema $Li_2O-Ta_2O_5-MnO$

Como antecedente para el estudio de las propiedades eléctricas de las soluciones sólidas del tantalato de litio se tiene entre otros el trabajo de Huanosta y West<sup>3</sup> que muestran el interés de modificar

las propiedades físicas de esta solución sólida incorporando a la estructura diferentes cationes. En nuestro caso particular, la región de solubilidad, se determinó preparando compuestos con diferente composición<sup>2</sup>. Las composiciones estudiadas tienen concentraciones de 1,5,10,15,20,30 y 40 % de Mn, en la dirección de la línea  $\text{LiTaO}_3\text{-Ta}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ , como fuera de ella, ver Apéndice 1. El número de muestras estudiadas abarca prácticamente toda la zona de existencia de la solución sólida formada por este sistema,  $\text{LiTaO}_3$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . La zona de estudio se muestra en el diagrama ternario de la figura 14.

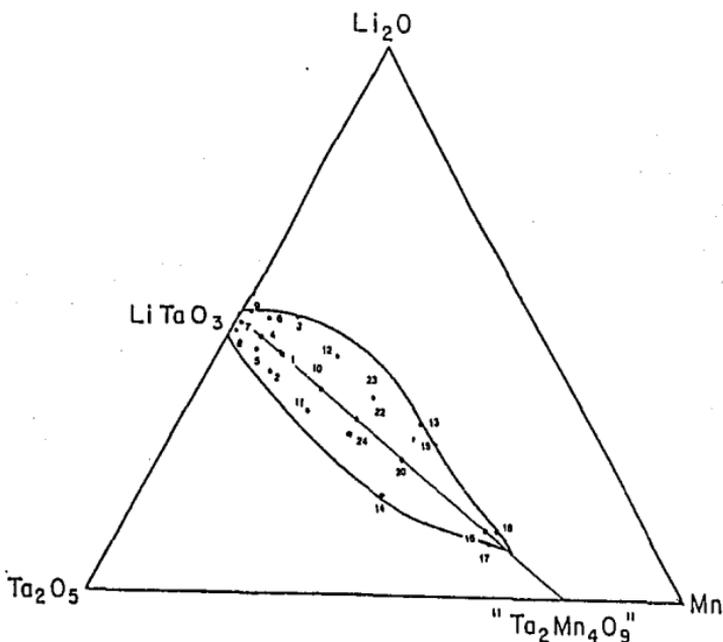
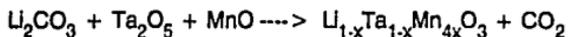


Fig 14. Diagrama de Fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}$ .

## 2.2) Preparación de las muestras.

Con los reactivos, Carbonato de Litio  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (Baker), Oxido de Tántalo  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Venetron de 99% de pureza), Oxido de Manganeso  $\text{MnO}$  (Thiokol, venetron 99.5% de pureza). Se prepararon las muestras en cantidades de aproximadamente cuatro gramos, mezclando los reactivos en un mortero de ágata con acetona en proporciones requeridas para cada muestra. Estas son en base al peso molecular que para el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es de 73.8873, para el  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  es de 441.896 y para el  $\text{MnO}$  es de 70.9374. Las cantidades calculadas fueron pesadas en un balanza analítica.

La acetona se volatiliza en el proceso, en 15 minutos aproximadamente. Una vez seca, se mete en un crisol de platino en una mufla durante una hora a una temperatura de  $750^\circ$ , durante este tiempo desprende bióxido de Carbono del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  posteriormente, dependiendo de la proporción de Mn se dejan alrededor de 3 a 10 días a  $1150^\circ\text{C}$  para completar la reacción:



Para identificar los productos de esta reacción, se utiliza la técnica de difracción de R-X por el método de polvos. Después del

análisis de resultados se concluyó que se tiene una sola fase de la solución sólida. Se utilizó un difractómetro Siemens D500 con radiación de  $\text{CuK}_\alpha$  y con un filtro de Ni, Fig.15

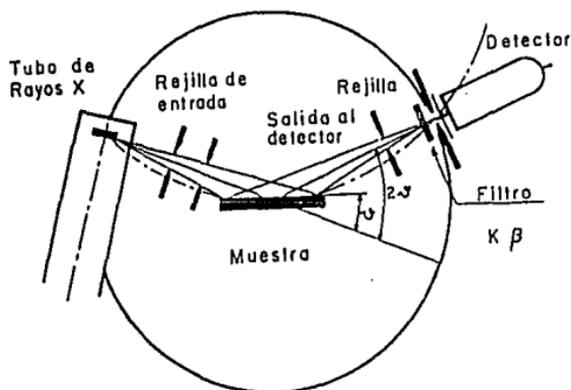


Fig 15 Difractómetro.

Una vez analizados los patrones de R-X, Fig 16, y habiendo encontrado en ellos que efectivamente existe una solución sólida

se procede a preparar las muestras para su caracterización eléctrica. Se pastillan, sinterizan, colocan electrodos, como se describe a continuación en 2.3, y junto con el termopar son colocadas en el horno vertical Fig 17, donde es controlada la temperatura a la cual se miden sus propiedades electricas, como se describe en la sección 2.3.

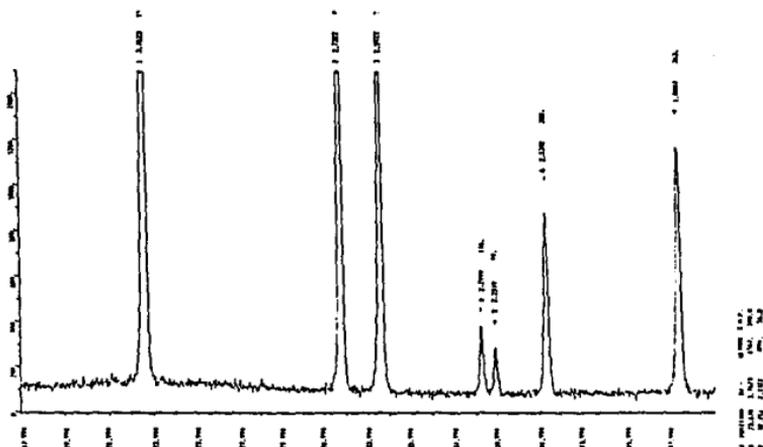


Fig 16. Difractogramas. Se observa el mismo patrón de la estructura cristalina del compuesto puro

### **2.3 Formación de Pastillas y Sinterizado.**

Una vez sintetizada la solución sólida se forman pastillas de un tamaño de 13 mm de diámetro y de 1 a 2 mm de espesor. La presión aplicada a las pastillas para su formación fue de 5 toneladas durante 10 minutos.

Posteriormente fueron sinterizadas para lograr el grado de dureza requerido durante 6 horas a una temperatura de 1150°C. Para llevar las muestras a temperatura ambiente, es necesario ir la disminuyendo en forma gradual ya que un cambio violento podría fracturarlas. A las pastillas se les colocan electrodos de oro pintando las caras circulares de las muestras con una pasta formada de oro y un sustrato orgánico que se evapora a 750°C, quedando la muestra con electrodos de oro lista para las mediciones.

### **2.4 Mediciones Eléctricas.**

Para llevar a cabo el estudio de las propiedades eléctricas en función de la temperatura se colocaron en un horno vertical, los intervalos de temperaturas utilizados fueron dos. Para el bloque A de 200 a 800°C, y el bloque B de 50 a 400 °C. Fig.5 Se observa la pastilla sujeta mediante alambres de platino en el extremo inferior de un tubo de alúmina de alta

temperatura, cercana a ella se encuentra un termopar, que permite conocer la temperatura del sistema. Con el controlador de temperaturas se incrementa cada 30 grados, excepto en la zona cercana a la Temperatura crítica donde los cambios se hacen cada 5°C.

Los datos se obtienen utilizando, un puente de impedancias Hewlett-Packard HP 4192A, controlados por un microcomputadora HP-85 integrados a estos una lectora de discos, impresora, y graficadora. Las mediciones se hacen a diferentes temperaturas, aplicando una corriente alterna con un voltaje pico de 1 volt y frecuencias en un intervalo de .005Hz hasta 13000kHz. Estas mediciones fueron tomadas por un programa generado para estos propósitos y controla el analizador de impedancias para que tome 94 medidas -cada una como resultado de un promedio de 10 lecturas- en el intervalo de frecuencias seleccionado. Para la adquisición de estos datos, una vez alcanzada la temperatura y para garantizar el equilibrio térmico de las muestras, las mediciones se hacen después de intervalos de dos o tres horas. En las temperaturas reportadas se puede asegurar un error no mayor de  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ .

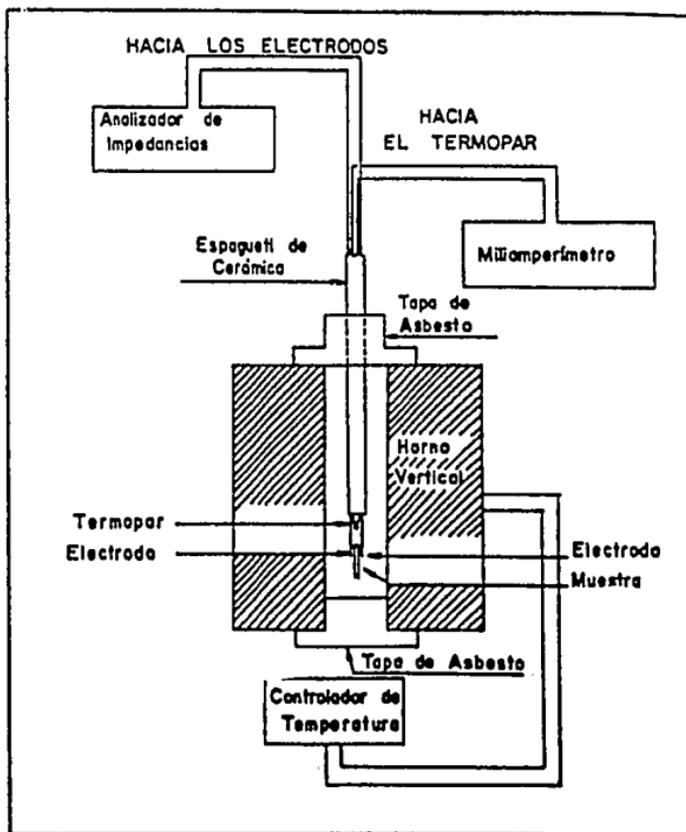


Fig 17 Horno vertical

## Capítulo III

### III. ANALISIS DE RESULTADOS

Las muestras, 18 en total, fig 18, fueron estudiadas con la técnica AC de impedancias complejas, tal y como se describe en la sección anterior. Al llevar a cabo las mediciones eléctricas se encuentra que, dependiendo de la composición de las muestras, estas responden en dos intervalos de temperatura. Por esta razón separaremos el trabajo de caracterización eléctrica en dos bloques, el primero de ellos corresponde en el diagrama hasta un contenido de 10 % de Mn como se muestra en la figura 18. Le llamaremos el bloque A y responde en un intervalo de temperaturas entre 200 y 800 °C, el bloque B, de composición hasta de 60% de Mn,  $x=.144$ , en un intervalo de 50 a 400 °C, los incrementos para barrer estos intervalos fue cada 30 °C excepto en la región cercana a la temperatura de Curie donde el incremento fue de 5 °C.

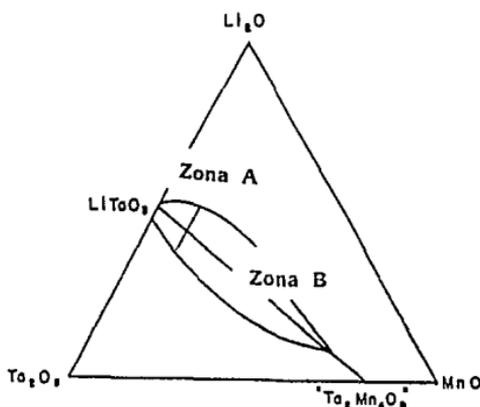


Fig 18. Diagrama de fases, se muestran las dos zonas de estudio.

Se analizaron los datos de conductividad a partir del plano de impedancia, esto es, graficar la componente imaginaria de la impedancia en función de su parte real al ir cambiando la frecuencia, los puntos experimentales toman la forma de uno o dos semicírculos, semejantes a los que se obtienen en circuitos RC, lo que nos lleva, como se ha presentado previamente, a modelar el comportamiento de las muestras con este tipo de circuitos. Los datos son analizados en términos de circuitos equivalentes, redes de resistencias y capacitancias conectados de varias formas. El mayor problema al analizar los datos es identificar el circuito equivalente que corresponda de forma general a las gráficas de impedancias.

### **3.1 Gráficas en el plano de impedancias.**

Los datos que se han obtenido de esta manera se presentan de la siguiente forma a partir de la gráfica de impedancias:

#### **3.1.1) Zona no ferroeléctrica**

Gráficas de la muestras que responden en el intervalo de temperaturas entre 50 y 200 °C, bloque A.

En este primer caso presentan un solo semicírculo cuando el contenido de Mn es mayor al 10% para toda temperatura. En la figura 19 se muestran los datos graficados en el plano de

Impedancias para composiciones 40% de Mn,  $x = .136$ , para diferentes temperaturas de entre 100 y 200°C. Se observa con claridad en el plano  $Z''$  vs  $Z'$  un solo semicírculo formado con los datos experimentales.

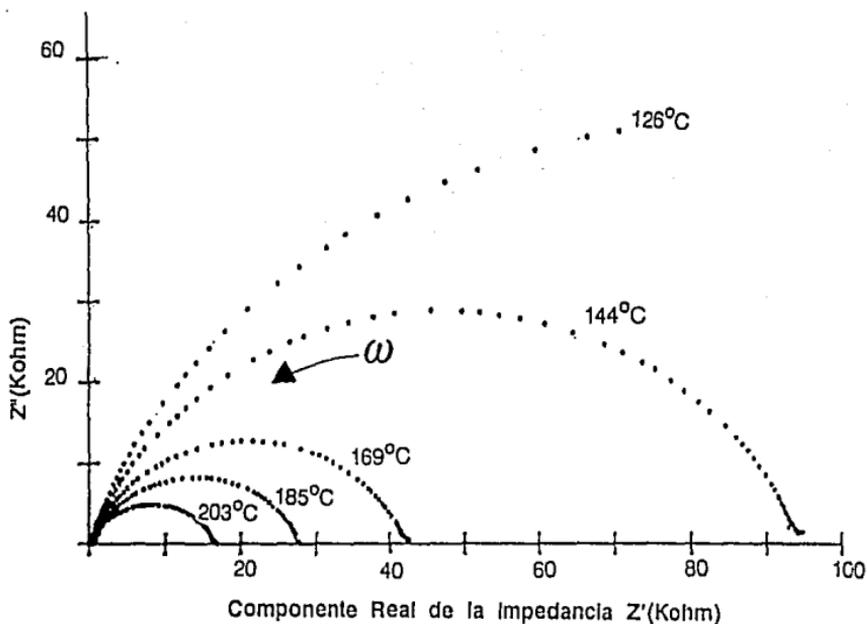


Fig 19. Familias de gráficas en el plano de Impedancias  $Z''$  vs  $Z'$ , con 40 % de Mn,  $x = .136$ , a diferentes temperaturas.

De las gráficas se observa que la resistividad, la intersección de la curva con el eje real, disminuye al ir aumentando la temperatura. Este comportamiento se mantiene a lo largo de las composiciones con un contenido mayor del 10 % de Mn. La gráfica de la figura 20 muestra una familia de curvas para una muestra de este bloque A, con un contenido de 60 % de Mn.

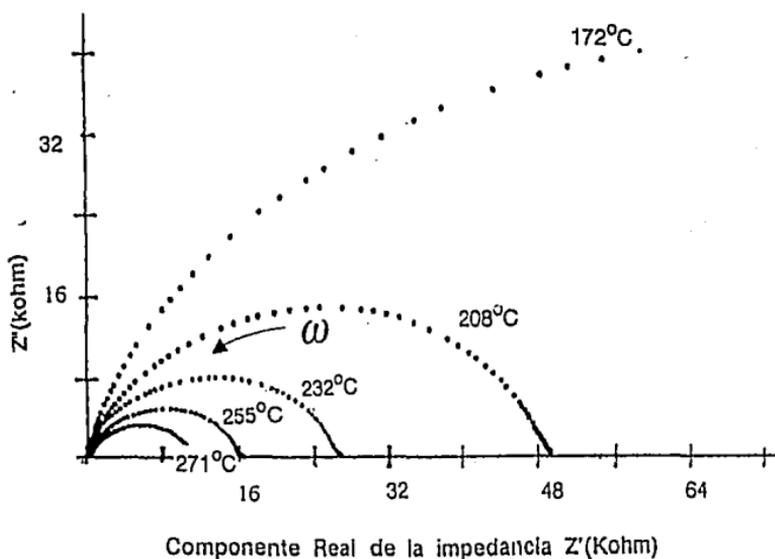


Fig. 20 Familia de curvas, representativas del bloque A, para una muestra con un contenido de 60% de Mn,  $x = .144$ .

Se eligió como circuito equivalente una malla formada por dos circuitos RC, Fig 21, donde el valor de R está dada por la intersección del semicírculo con el eje real Z.

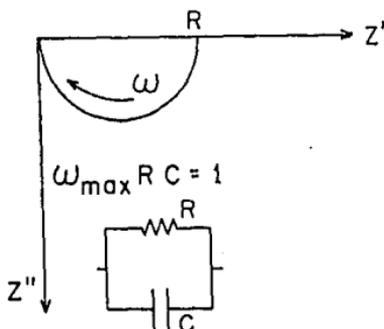


Fig 21. Circuito equivalente utilizado en el análisis de los datos experimentales para un contenido 10% Mn. Combinación RC en paralelo.

El máximo de ese semicírculo satisface la condición  $\omega RC = 1$ .

El cálculo para la capacitancia se hace utilizando la condición descrita anteriormente:

$$\omega_{\max} RC = 1 \quad C = 1/\omega_{\max} R$$

donde  $\omega_{\max} = 2\pi f$  es la frecuencia angular; f es la frecuencia en Hz que corresponde a ese máximo, R es la intersección o su extrapolación del semicírculo con el eje real de la Impedancia, del plano complejo. De esta forma se calculan los datos que se presentan en la Tabla III.

**Tabla III.**  
 Valor de la capacitancia en el máximo de los semicírculos que aparecen en la figura 18.

Mn	T°C	Capacitancia(pf/cm)
60	271	215
	255	204
	232	208
	208	215
	172	229
40	203	168
	185	151
	169	156
	144	153

Para todas las composiciones estudiadas, al calcular el valor de la capacitancia, se encuentra que es del orden de pf, valor característico para los granos del material<sup>2</sup>. En el apéndice 2, se dan los valores de las Capacitancia para el resto de las muestras.

La certeza de elegir el circuito equivalente adecuado se basa en la comparación con el modelo creado con elementos resistivos y capacitivos, los cuales al medirlos en el puente de impedancias tienen el mismo comportamiento que las muestras estudiadas. Un ejemplo de respuesta eléctrica con este tipo de circuito se muestra en la fig 22. Para este caso se utilizaron los valores de  $R=100K\Omega$  y  $C=170$  pf, que corresponde a una temperatura de  $140^{\circ}C$ . Es evidente la semejanza con el comportamiento experimental de la muestra  $x=.136$

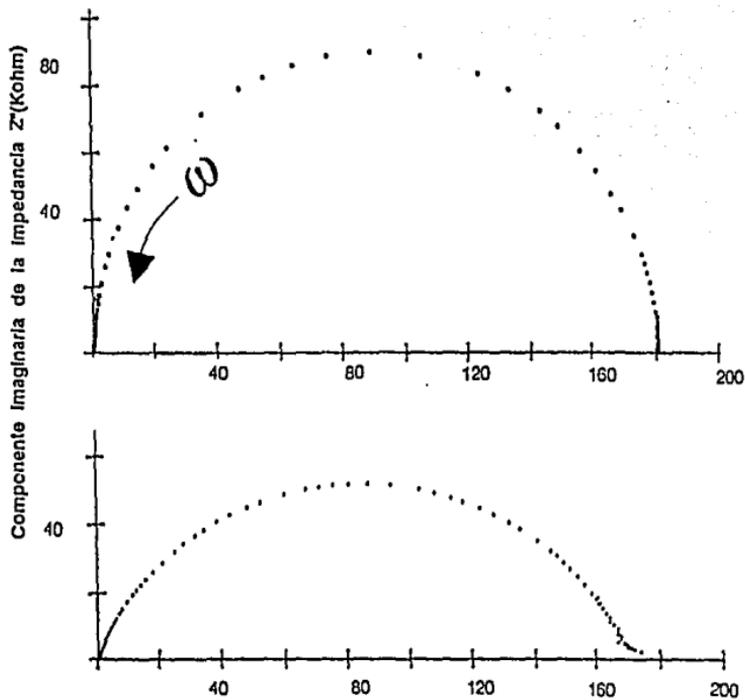


Fig 22 comportamiento en el plano de Impedancias para una muestra con  $x = .136$  a una temperatura de  $126^{\circ}\text{C}$  a) Modelación b) Comportamiento experimental

Utilizar circuitos contruidos con elementos RC para investigar el comportamiento del sistema físico es un procedimiento tedioso, por esta razón se decidió elaborar un programa que pudiera generar las curvas de impedancias. Se realizó la comparación mediante un programa que genera el comportamiento a partir de las ecuaciones que describen la impedancia del sistema. Estas son para la parte real

$$Z = R/(1 + \omega^2 R^2 C^2), \text{ y la parte imaginaria } Z'' = \omega R^2 C / (1 + \omega^2 R^2 C^2)$$

En la figura 23 se muestra la gráfica de la parte imaginaria de la impedancia en función de la parte real, utilizando las ecuaciones anteriores.

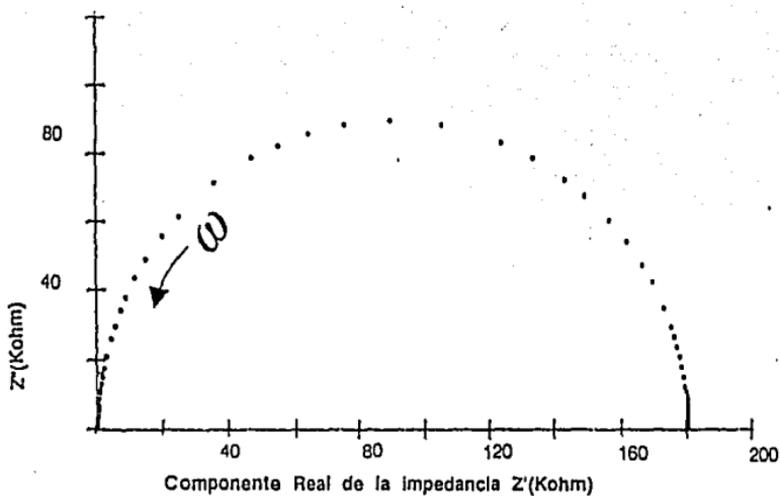


Fig 23. Gráfica de la parte compleja de la impedancia en función de la parte real, utilizando las ecuaciones que describen el sistema.

Este procedimiento se asignó sistemáticamente en todas las muestras investigadas y los resultados en ningún caso difieren entre sí.

### **3.1.2) Zona ferroeléctrica**

Muestras con composiciones,  $x=.0024$  a  $x=.027$ , que responden en el intervalo de temperaturas entre 200 y 800 °C, bloque B.

A bajas temperaturas se observó nuevamente la aparición de un solo semicírculo en el plano Z. Al ir subiendo la temperatura se observa un cambio, de ser un semicírculo a un desdoblamiento en dos, esto puede apreciarse arriba de los 500 °C para una muestra con contenido de 5% de manganeso, a temperaturas de 613, 630 y 632 °C, Fig 24. En algunos casos estos permanecieron tan cercanos que resultó difícil saber dónde comenzaba uno y terminaba otro.

Por un lado, el hecho de obtener experimentalmente dos semicírculos hace pensar inmediatamente en la posibilidad de que el circuito equivalente debe contener más de dos elementos RC conectados de alguna manera. Por otro lado, la resolución de la curva en dos semicírculos debe depender necesariamente de los valores RC y de la forma en que se conecten.

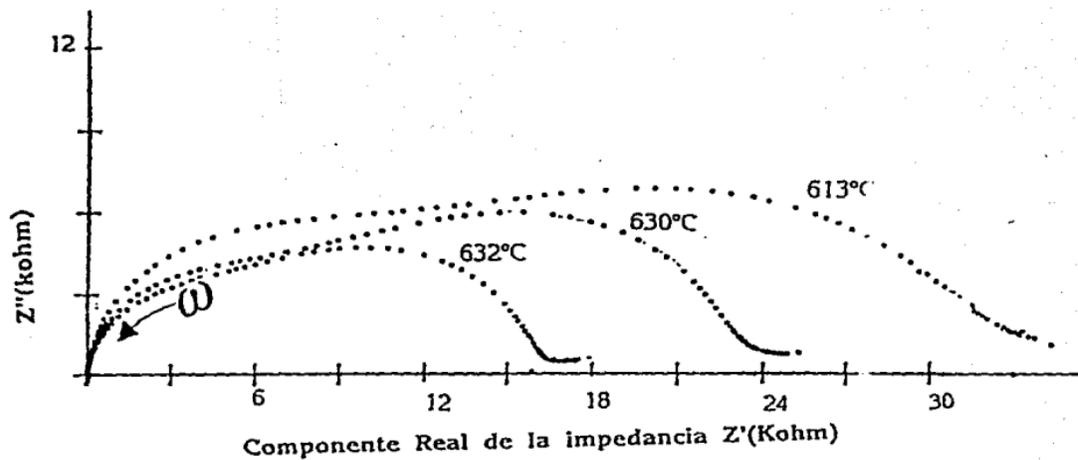


Fig 24. Gráficas experimentales a diferentes temperaturas para 5% de Mn en el plano de impedancias compleja, representativo del comportamiento del bloque A

Esto plantea, de nuevo el problema de encontrar el circuito que describa el comportamiento eléctrico del material. Nuevamente se procedió como en el caso anterior, construir un modelo teórico, construir el modelo con elementos RC y finalmente compararlo con los resultados experimentales.

Para el segundo semicírculo el cálculo de la capacitancia corresponde a considerar dos circuitos en paralelo. Fig 25.

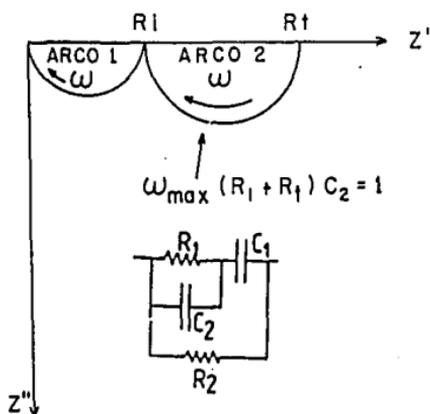


Fig. 25 Circuito equivalente utilizado en el análisis de los datos experimentales. Dos redes RC en paralelo.

Para calcular el valor de la capacitancia considera una nueva resistencia  $R_1$ , esta resistencia la calculamos considerando  $R_1$ , fig 25 que es la intersección de este segundo semicírculo con el eje real de la impedancia donde la expresión para  $R_1$  es la siguiente:

$$1/R_1 = 1/R_1 + 1/R_2 \implies R_1 = (R_1 R_2) / R_1 + R_2$$

Con lo que el valor de esta Resistencia es:

$$R_1 = R_1 R_2 / (R_2 - R_1)$$

Para calcular C del segundo arco:

$$1/C_2 = \omega(R_1 + R_2) \implies C_2 = R_2 - R_1 / \omega R_2^2$$

Para esta composición estudiada los valores de la capacitancia se muestran en la tabla IV

5%Mn		
T <sup>o</sup> C	C <sub>1</sub> (pf)	C <sub>2</sub> (pf)
613	137	1455
630	128	952
632	124	408

El problema consistía en saber que parte de la muestra correspondía a cada semicírculo. El cálculo, tabla IV, produjo valores de C del orden de pF y eso significaba que ese segundo semicírculo también provenía de los granos del material<sup>2</sup>, por otra parte al seguir aumentando la temperatura la tendencia era formar otra vez un solo semicírculo.

Los valores de C calculados varían considerablemente en un intervalo relativamente pequeño de temperaturas. Estas características las exhiben materiales que presentan el fenómeno ferroeléctrico.

La certeza de elegir el circuito equivalente adecuado, nuevamente se basa en la comparación con el modelo creado con circuitos, de elementos resistivos y capacitivos. Estos circuitos fueron sujetos al mismo tipo de pruebas que las muestras investigadas, utilizando el puente de impedancias. Un ejemplo de respuesta eléctrica con este tipo de circuitos se muestra en la figura 26. Para este caso se utilizaron los valores de  $R_1$ ,  $R_2$ , de 10 y 24 K $\Omega$ ;  $C_1$ ,  $C_2$  de 836, 224 pF. Es evidente la semejanza con el comportamiento experimental de la muestra  $x=0.13$ .

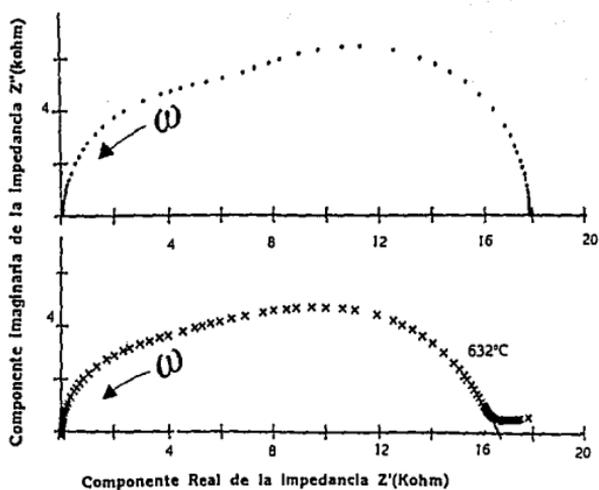


Fig 26. a) Comportamiento en el plano de Impedancias de una muestra con  $x = .013$   
 a) Modelo con un circuito b) El comportamiento experimental

En este caso también se usó un programa que genera el comportamiento a partir de las ecuaciones que describen la impedancia del sistema. En este caso la ecuación que describe al sistema viene dada por la expresión

$$Z^* = \{[(1/R_1 + j\omega C_2)^{-1} + 1/(j\omega C_1)]^{-1} + 1/R_2\}^{-1}$$

Donde la parte real viene dada por la expresión:

$$Z = \{R(1 - \omega R_1 R_2 C_1 C_2) + (C_1 R_1 R_2 (C_1 R_2 + C_2 R_2 + C_1 R_2))\} / D$$

y la parte imaginaria

$$Z'' = \{C_1 R_1 R_2 (1 - \omega R_1 R_2 C_1 C_2 - R_2 (C_1 R_1 + C_2 R_2 + C_1 R_2))\} / D$$

$$\text{Donde } D = (1 - \omega^2 R_1 R_2 C_1 C_2)^2 + (C_1 R_2 + C_2 R_2 + R_2 C_1)^2$$

En la figura 27, se muestran las gráficas en el plano complejo generadas por el programa a partir de estas expresiones.

$R_1, R_2, C_1, C_2$   
 $5.7, 16.6, 408, 320$

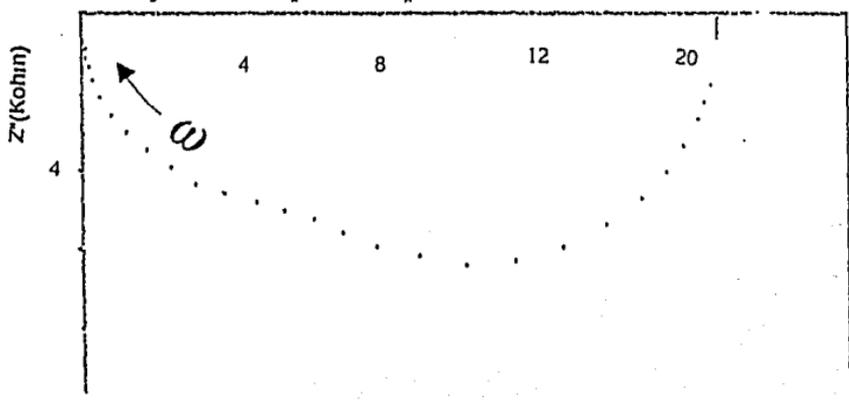


fig 27 Gráfica de la parte real de la Impedancia en función de  $Z'$ , utilizando las ecuaciones que describen el sistema.

Otra característica de las soluciones sólidas de la zona ferroeléctrica es que los portadores de carga son una mezcla de iones y electrones. Esta conclusión se logró a través del análisis de valores de C obtenidos en las curvas de impedancias de la región de bajas frecuencias, estos valores son del orden de  $\mu\text{F}$  y esto indica la presencia de portadores de tamaño iónico de la muestra, en la tabla V, aparecen valores de muestras representativas de esta zona.

**Tabla V**

Cálculo de capacidades a bajas frecuencias para muestras representativas de la zona no ferroeléctrica.

T°C	x	R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	C( $\mu\text{f}$ )
622	.013	14	4.1	2.27
524	.026	42	19	2.07
651	.0026	286	187	.072

### 3.3 Análisis de la constante dieléctrica.

Los materiales ferroeléctricos tienen la característica de que su constante dieléctrica,  $\epsilon'$ , aumenta de manera brusca en un cierto intervalo de temperaturas. Esto es en realidad el parámetro más importante en un material dieléctrico. Los materiales ferroeléctricos son materiales que poseen polarización espontánea en ausencia de un campo eléctrico externo  $E$ . Al aplicarles un campo  $E$  tiene el efecto de inducir una polarización cuya dependencia con  $E$  es de carácter no lineal y que, además puede invertirse (fig. 6).

En los materiales ferroeléctricos ocurre que la interacción entre dipolos vecinos ocasiona un cierto ordenamiento dentro del cristal. Esta tendencia origina la aparición de regiones polarizadas en una dirección determinada, conocidas como dominios ferroeléctricos. Si en un micrograno todos los dipolos existentes llegan finalmente, a tener una misma orientación, por un lado el grano estaría constituido por un solo dominio, pero por otro lado este monodominio generaría, en el espacio que lo rodea, un campo eléctrico despolarizador, lo cual no favorecería el sistema en términos energéticos.

De aquí que la tendencia es formar un número tan grande de dominios que favorezca la disminución de la energía de depolarización.

La formación de la estructura cristalina de dominios también es dependiente de la temperatura, esta ocurre en un intervalo determinado de temperaturas,  $T_1 < T_c < T_2$  donde  $T_c$  es conocida como temperatura de Curie. Tanto  $T_1, T_2$  como  $T_c$  son propias de cada material.

A la temperatura  $T_1 < T_c$  el valor de polarización total  $P$  del material decrece y cuando  $T_1 = T_c$  el valor de  $P$  tiende a anularse. De esta forma si la temperatura sigue subiendo  $T_2 > T_c$  entonces las fuerzas de interacción entre los dipolos no pueden resistir el movimiento térmico destruyéndose el estado ferroeléctrico; es decir la polarización espontánea de los dominios se ha roto y el material pasa a lo que se conoce como estado paraeléctrico.

Los valores experimentales de  $C$  fueron utilizados para calcular la constante dieléctrica  $\epsilon'$ , a partir de  $\epsilon' = FGC/\epsilon_0$ , donde el factor geométrico  $FG$ , es una constante que depende de la geometría de la muestra, esto es:

$$FG = d/A$$

donde  $d$  = espesor

$A$  = Area de la cara de la pastilla.

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ Farads/cm.}$$

Alrededor de los  $600^{\circ}\text{C}$ , el valor de  $\epsilon'$  crece considerablemente. Este comportamiento sugiere que está ocurriendo un proceso de polarización adicional y no puede ser otro que el debido al mecanismo de polarización ferroeléctrica, por lo que el segundo semicírculo estará asociado al proceso ferroeléctrico y su circuito equivalente por lo tanto deberá estar conectado en paralelo, debido a que los dos arcos provienen del bulto.

La Temperatura de Curie se obtiene al graficar  $\epsilon'$  en función de la Temperatura Fig. 28, esta corresponde a la temperatura dada por el pico en la gráfica.

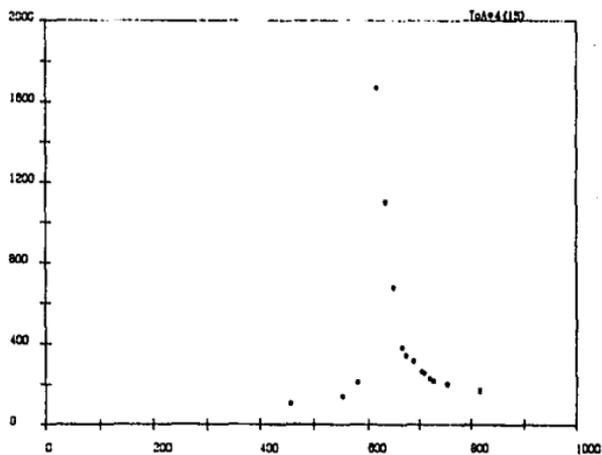
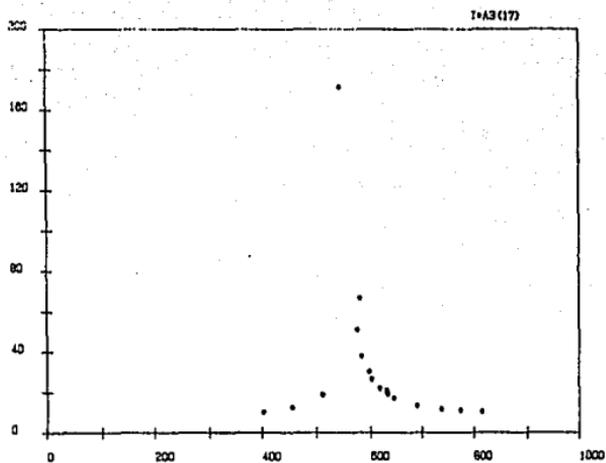


Fig. 28 Curvas típicas de  $\epsilon''$  en función de la Temperatura,  $T_0$  es el valor correspondiente al pico. a) Composición con un contenido de 10% de Mn, b) con 1% de Mn.

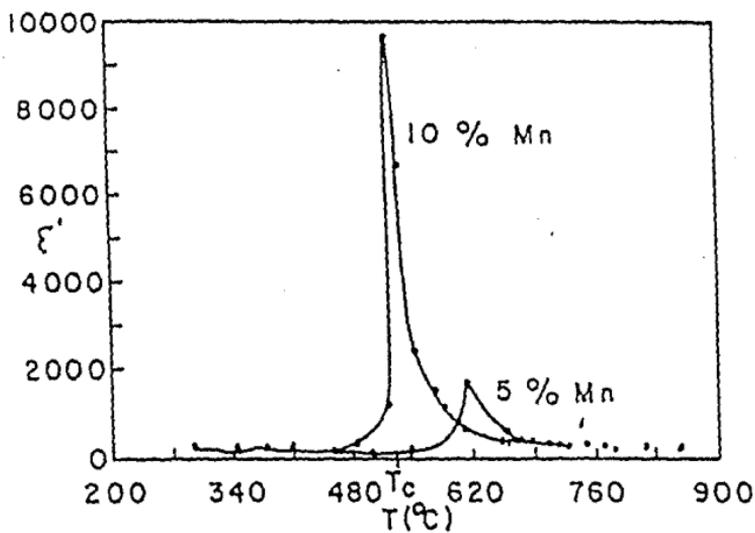


Fig 29. Comportamiento comparativo de  $\xi'$  en función de la Temperatura.

El valor de  $T_c$  cambia hacia valores mayores al disminuir el contenido de Mn. A 1%,  $x=.0024$  el valor de  $T_c$  es de  $648^\circ\text{C}$ , este valor cambia a  $550^\circ\text{C}$ , para un contenido de 10%,  $x= .026$ . El comportamiento se observa en la fig. 30.

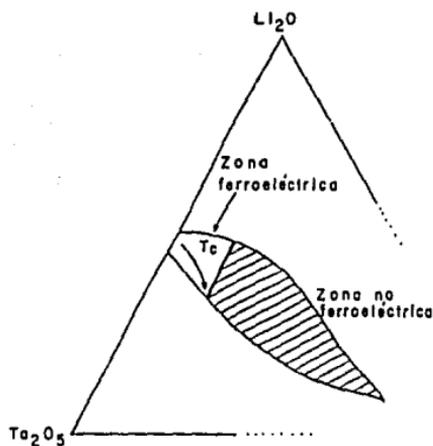


Fig 30. Tendencia del valor de  $T_c$  en función del contenido de Mn, en la zona ferroeléctrica.

En la zona no ferroeléctrica no hay un proceso de polarización adicional lo que es claro al no aparecer un incremento en  $\epsilon'$ . Este comportamiento con respecto a la temperatura es prácticamente constante como lo podemos apreciar en la figura 31.

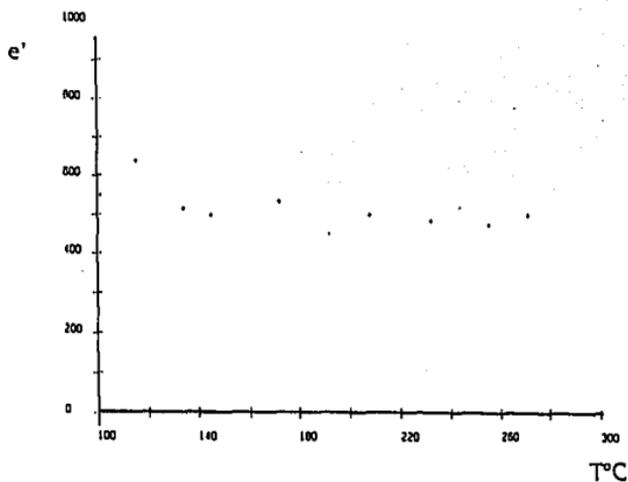


Fig 31. Comportamiento característico de  $\epsilon'$  en función de la Temperatura en la zona no ferroeléctrica.

### 3.4 Comportamiento Curie-Weiss

En la fase paraeléctrica la constante dieléctrica  $\epsilon'$  tiene una dependencia con la temperatura de la forma:

$$\epsilon' = C/(T-T_0)$$

Conocida como la ley de Curie-Weiss, donde  $C$  es una constante característica de cada material. En esta sección se presenta el comportamiento Curie-Weiss para los compuestos de la zona ferroeléctrica. Para una muestra con 1% en contenido de Mn, y con  $T_0 = 559^\circ\text{C}$ .  $T_0$  es la intersección de la recta  $1/\epsilon$  vs  $T$ , con el eje  $T$ . En la Fig. 32, se ilustra este comportamiento. Es evidente que cumple con el comportamiento Curie-Weiss.

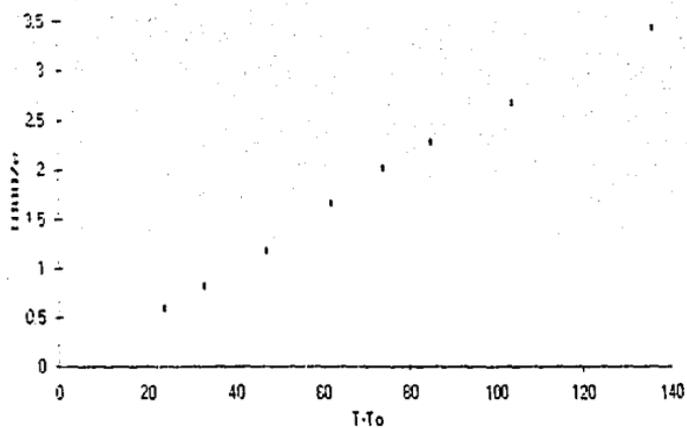


Fig. 32 Comportamiento Curie-Weiss.

Se puede decir que, en general, las muestras de la zona ferroeléctrica satisfacen la relación de Curie-Weiss.

### 3.5 Graficas de Arrhenius

El comportamiento general de conductividad de la solución sólida  $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$  se investigó graficando  $\log \sigma$  vs  $1000/T$ , donde  $\sigma$  es la conductividad dada por  $\sigma = FG/R$  (Ohm-cm)<sup>-1</sup>.

La expresión para la conductividad está dada por la ecuación de Arrhenius

$$\sigma = A e^{(-\Delta G/KT)}$$

esto es

$$\ln \sigma = \ln A + (-\Delta G/KT)$$

por lo que al graficar  $\log \sigma$  en función de  $1000/T$  se puede conocer la energía de activación a partir de la pendiente, esto es la medida de la barrera de energía que las partículas cargadas tienen que vencer para poder migrar.

En las figuras 33 y 34 se pueden ver parte estos resultados. En general para todas las muestras se observa que los datos caen sobre líneas rectas. Las gráficas de Arrhenius muestran un mecanismo de conductividad en que la Energía de activación varía con la composición, el desplazamiento de las rectas hacia la derecha muestra la evolución de la conductividad hacia valores mayores, es decir la conductividad crece al aumentar el contenido de manganeso en la solución sólida. La energía de activación varía en un intervalo entre .7 y 1.22 eV. Los valores se muestran en la tabla VI.

**Tabla VI**

$\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}$	$E_a(\text{eV})$
46.5-52.5-1	.851
49.5-49.5-1	1.22
51-48-1	1.13
50-55-5	.943
47-48-5	1.17
44-51-5	1.1
40-50-10	.97
43.5-46.5-10	.87
50-40-10	.74
40.5-44.5-15	.85
37.5-42.5-20	.51
33-47-20	.64
27-43-30	.44
31-39-30	.28
38-32-30	.37
30-30-40	.46
25-35-400	.40
13-27-60	.48

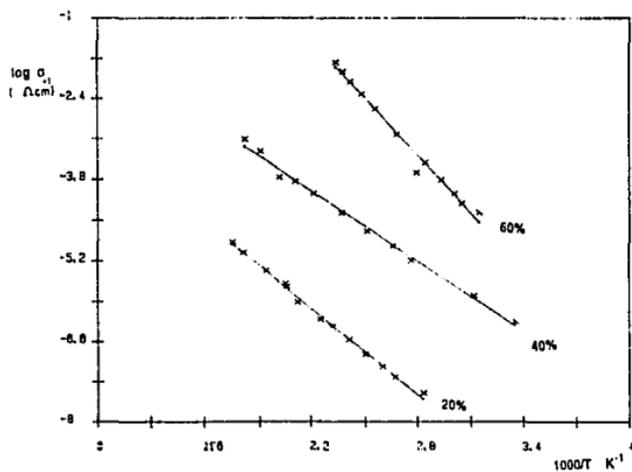
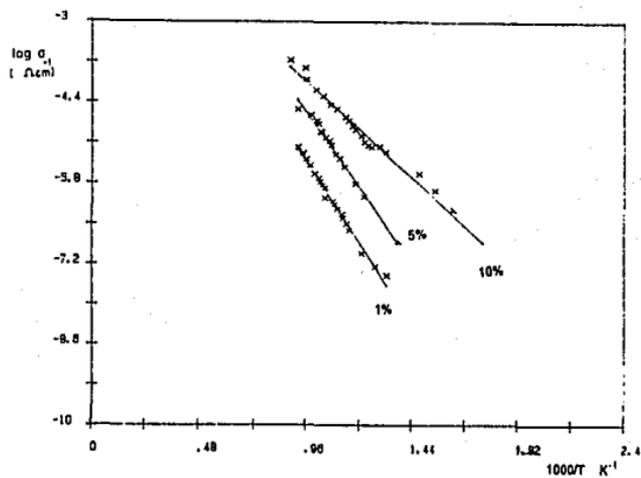


Fig. 33 Gráficas Arrhenius.

En la zona ferroeléctrica el intervalo de conductividades está entre  $10^{-2}$  a  $10^{-9} \Omega\text{cm}^{-1}$ , esta información nos dice que el material se puede clasificar como un semiconductor. De las gráficas notamos que dada una temperatura, para un contenido mayor de Mn la magnitud de la conductividad es mayor.

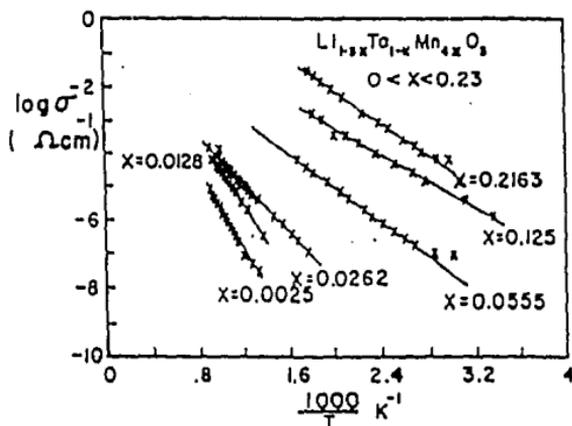


Fig 34. Gráficas Arrhenius para familias de muestras

Los compuestos en la zona ferroeléctrica dan señales de conducción eléctrica a partir de 350° C y la conductividad a esta temperatura es del orden de  $10^{-7}(\text{ohms-cm})^{-1}$ . Los compuestos de la zona no ferroeléctrica presentan conductividad apenas arriba de la temperatura ambiente. En la Tabla VII ,se resume la información obtenida.

Tabla VII

Mn	$\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$	x	f.g.(1/cm)	Ea(eV)	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_0(^{\circ}\text{C})$
	MnO					
	46.5-52.5-1		.33	.85	580	559
1%	49.5-49.5-1	.0025	.23	1.22	609	460
	51-48-1		.50	1.13	648	574
	50-55-5		.14	.94	604	509
5%	47-48-5	.013	.10	1.17	605	599
	44-51-5		.10	1.1	602	586
	40-50-10		.28	.97	564	518
10%	43.5-46.5-10	.026	.87	.38	550	537
	50-40-10		.28	.74	551	509
15%	40.5-44-5-15		.14	.85	465	450
20%	37.5-42-5-20	.055	.07	.51		
	33-47-20		.13	.64		
30%	27-43-30		.16	.44		
	31-39-30	.088	.13	.28		
	38-32-30		.14	.37		
40%	30-30-40		.48	.46		
	25-35-40		.10	.40		

## Capítulo IV

## **Conclusiones.**

A partir de un estudio sistemático efectuado sobre la caracterización y las mediciones de las propiedades eléctricas realizado en las soluciones sólidas del sistema  $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}$  se llega a:

La Técnica de mediciones AC es una herramienta muy poderosa para investigar las propiedades eléctricas en sólidos cristalinos ya que trabaja en un intervalo de frecuencias amplio y en un intervalo considerablemente grande de temperaturas, permite separar los mecanismos de polarización. En algunos casos permite identificarlos .

Fue posible diseñar un circuito equivalente que representa aceptablemente a los datos obtenidos experimentalmente.

El análisis de la información experimental, en el plano de impedancias, permitió determinar el carácter dieléctrico del sistema  $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-MnO}$ . Por una parte en este trabajo se ha establecido que los compuestos estudiados son semiconductores. Por otra parte se ha establecido también que la zona del diagrama de fases estudiada está a su vez dividida en dos zonas, mencionadas como zonas A y B, (aún no perfectamente delimitadas) en los que

los compuestos exhiben comportamientos radicalmente diferentes. En la zona A, que corresponde a contenidos de Mn hasta del 10%, es de carácter ferroeléctrico. La zona B, en cambio no exhibe comportamiento ferroeléctrico.

Otro hecho establecido en este trabajo fue los portadores de carga en la zona A estudiada son una mezcla de iones y electrones. En la zona B, en cambio la conductividad de las muestras está controlada, básicamente, por electrones.

Dado el carácter electropositivo del ión Li y su tamaño relativamente pequeño es altamente probable que este ión sea el responsable del componente iónico en la conductividad que presentan las muestras en la zona ferroeléctrica.

La ausencia de portadores iónicos en la zona no ferroeléctrica podría sugerir que el aumento de Mn en el sistema restringe las trayectorias de conducción a los iones de Li oponiendo barreras de potencial insalvables. Estas conclusiones están basadas en el análisis de los valores de C obtenidos en la región de bajas frecuencias de las gráficas de impedancias.

Los valores de la energía de activación para conducción tienden a disminuir al aumentar el contenido de Mn.

El valor de la temperatura de Curie disminuye al aumentar el contenido de Mn en la zona ferroeléctrica.

Una conclusión no menos interesante es que el Mn forma con  $\text{LiTaO}_3$  una zona excepcionalmente extensa de soluciones sólidas.

### **Cosas por hacer**

Este estudio no pretende dar por terminado la caracterización dieléctrica del sistema, quedan todavía problemas no aclarados aquí, por ejemplo:

Determinar el límite entre la zona ferroeléctrica y no ferroeléctrica. Buscar las razones de tipo cristalográfico por las cuales el material cambia sus propiedades. Determinar si efectivamente son los iones de Li los que participan en la conductividad de los compuestos ferroeléctricos. Determinar si existe una conexión entre la pérdida de ferroelectricidad y el cambio del tipo de portadores entre las dos zonas localizadas.

## **Capítulo V**

## REFERENCIAS

<sup>5</sup> Huanosta, *Mediciones Ac en electrolitos sólidos policristalinos* Rev. Mex. Fís. 34, 279-295, 1988.

Sinclair D. C. and A. R. West *Electrical properties of a  $\text{LiTaO}_3$  single crystal* Physical Review 13486-13492 (1989).

<sup>3</sup> A. Huanosta and R. West, *The electrical properties of ferroelectric  $\text{LiTaO}_3$  and its solid solutions* J. Appl. Phys. 61 (12), 15 June 1987 5386-5391.

<sup>4</sup> Irvine J. T. C., D. Sinclair and A. R. West *Electroceramics Characterization by Impedance Spectroscopy* Advanced Materials 132-138 (1990).

<sup>1</sup> M.E. Villafuerte C. *Caracterización de soluciones sólidas de Niobato y Tantalato de Litio contaminadas con iones de  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$*  Tesis Doctoral UAM (1991)

<sup>2</sup> West A., *Solid State Chemistry and its Applications*, John-Wiley and Sons, USA (1984).

<sup>7</sup> Flores R. *Comportamiento de Curie-Weiss en titanato de Bario policristalino por métodos AC*. Tesis maestría, Fac. Ciencias UNAM 1989.

<sup>8</sup> Chávez C. *Elaboración y caracterización dieléctrica de  $Ti_{1-x}Sb_xO_2$  en solución sólida tipo rutilo*. Tesis de maestría 1991.

<sup>9</sup> Torii Y., *Preparation and properties of  $LiTaO_3$ -based solid solution with cation vacancies* Mat. Res Bull 18, 1569-1574 (1983).

<sup>10</sup> Kittel *Introduction to solid State Physics*, John-Wiley & Sons 1976

<sup>11</sup> Hazen Robert *Perovskitas* Sc. Am. June, 74, (1988).

<sup>12</sup> Hodge, Ingram y A.R. West, *Electroanalytical and interfacial Electrochemistry*, 58 (1975) 429-432.

<sup>13</sup> Pavlov *Física del Estado sólido* Ed. MIR. Moscú 1987.

<sup>14</sup> Rose, Lawrence, Wulff, *Propiedades electrónicas*, Limusa, México 1985.

<sup>15</sup> Huanosta T. A. Estudio de Propiedades de Transporte eléctrico y microestructural de los compuestos  $b-LnNb_3O_9$  ( $Ln=La, Ce, Pr, Nd$ ). Tesis doctoral, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada Sep 1992.

<sup>16</sup> Huanosta y Guzmán *Propiedades dieléctricas de una porcelana de baja tensión a través de espectroscopía de impedancias*, Revista Mexicana de Física 39, No.3 (1993) 456-468.

<sup>17</sup> P. Quintana Owen. *Equilibrio de fases, formación de compuestos y conductividad iónica de Nuevos Galosilicatos de Litio*. Tesis Doctoral, Fac. Química, UNAM junio de 1992.

<sup>18</sup> Huanosta *Electrolitos sólidos: Características, Aplicaciones y una técnica de Análisis*, Revista Mexicana de Física.

## **Apéndice**

Tabla A1.Muestra $\alpha=.026$		
T°C	R2Kw	C(pf)
293	210518.	44,16
341	242.	51,2
375	123.	55,73
407	52.	61,66
483	41.6	76,5
500	42.7	154,26
524	40.	344,85
534	34.9	2984,15
545	27.3	2049,85
555	21.5	713
574	18.6	456,13
584	15.	346,38
597	13.	243,9
608	9.4	175,73
640	8.	103,24
665	5.6	86,49
769	2.9	58,17
775	1.8	44,2
854	1.3	44,65

Tabla A2. Muestra $\alpha=0.025$		
T°C	R2(kw)	e'
298	1500	197
355	442	200
363	310	191
380	220	208
418	147	174
447	96	191
501	88	217
527	67,2	648
556	55	3028
572	46,6	1469
584	40	960
588	35	702
587	30,4	599
605	26,2	462
622	23	456
630	20,2	347
634	17,8	323
639	15,8	272
649	12	267
660	12,8	244
703		265
742		200
763		208
801		149
817		142

Tabla A6 Muestra $\alpha=.011$		
T°C	R2	C
383	368	239,74
428	83,7	294,7
452	84	293,4
457	81	277,1
502	84,6	234,8
537	75,3	249
536	70,2	298,5
547	58,7	330,3
565	44,8	414,6
580	34,53	650,9
590	30,4	1141,7
598	27	2984,5
611	22,7	4060,3
620	18,93	1717,9
630	16,8	1132
639	15	936,8
650	13,2	721,6
661	11,43	655,2
685	8,73	505,2
690	6,18	412
721	4,15	363,8
747	2,93	290,4
796	2,28	259,7

Tabla A5 Muestra $x=.012$		
T°C	R	C(pf)
351	970	149,2
391	488	100
478	409,9	64,7
498	296	65,5
528	173,3	53,7
551	112	112,8
560	86,6	116,2
572	72	145,13
587	55,9	247,1
600	45	1325
612	36,8	1136
635	23,6	283,9
654	18	166,5
686	12	145,3
808	2,55	65,7

Tabla a15. Muestra x=.136		
T°C	R(Kw)	C(10Hz)
78	880	107,94
95	461,3	155,8
114	253,7	228,78
126	172,3	315,98
144	94,4	549,3
169	42	1386,4
185	27,6	217,23
203	16,3	5051,6
253	10	10760
256	6	24577
279	3,28	66456
317	1,6	397350
334	0,48	1919900
356	0,26	5482200

T°C	R(kw)	C(pf)
64	3600	
76	3000	
93	210	
101	1430	236
115	827	274,8
134	417	221,99
145	266,4	214,9
172	137,2	229,7
208	49,3	215
232	26,8	208,7
255	16,2	204,4
271	10,9	215
287	7,5	
291	0,13	
311	0,1	
330	0,08	
343	0,06	
378	0,04	