



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
DIELÉCTRICAS DE LAS  
PEROVSKITAS LAMINARES DE  
BISMUTO:  $PbBi_4Ti_4O_{15}$ ,  $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ,  
 $Pb_3Bi_4Ti_6O_{21}$  SINTETIZADAS POR  
COPRECIPITACIÓN”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**ING. QUÍMICO**

P R E S E N T A:

**JULIO GARCÍA BAUTISTA**

DIRECTORA DE TESIS:

**DRA. MARÍA ELENA VILLAFUERTE CASTREJÓN**



MÉXICO, D.F. SEPTIEMBRE 2007



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 esta 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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES**

**\*ZARAGOZA\***

**JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA  
QUÍMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/017/07**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNO: GARCÍA BAUTISTA JULIO  
P R E S E N T E**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>PRESIDENTE</b>	<b>I. Q. José Luis Macias Pérez</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dra. María Elena Villafuerte Castrejón</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>I. Q. I. Rosario Tapia Aguilar</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>M. en Q. José Núñez Flores</b>
<b>SUPLENTE</b>	<b>I. Q. Alejandro Juvenal Guzmán Gómez</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A T E N T A M E N T E**  
**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**

México D. F., a 6 de Junio de 2007

**JEFE DE LA CARRERA**

**I. Q. RAÚL RAMÓN MORA HERNÁNDEZ**



*Dedicatorias:*

*A Dios gracias por todo lo recibido.*

*A la memoria de mi padre.*

*A mi madre, gracias por su cariño, amor y por estar siempre a mi lado.*

*A mis hermanos, por su gran apoyo y confianza.*

*A todos mis queridos sobrinos.*

*Para Aída por su cariño, amor y apoyo en el trabajo de tesis.*

## **AGRADECIMIENTOS.**

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, en especial a la **Facultad de Estudios Superiores “Zaragoza”** por brindarme la oportunidad de realizarme profesionalmente.

Al **Instituto de Investigaciones en Materiales**, por permitirme hacer uso de sus instalaciones y así poder realizar el trabajo de tesis.

A la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón, por darme la oportunidad, paciencia y tiempo para poder realizar este trabajo de tesis, gracias Dra.

Al Dr. Alfonso Huanosta Tera, por su amistad, apoyo y su invaluable asesoría en la parte de microestructura y propiedades eléctricas, gracias “Doc”

A la M. en C. Leticia Baños, por sus asesorías en el manejo del equipo de rayos X.

A los señores miembros del jurado por sus valiosas observaciones.

A todos mis compañeros y amigos de la ESIQIE y de la FES Zaragoza, por todos esos momentos que compartimos juntos.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de cerámicos del IIM por amistad y sus consejos en el uso de las instalaciones.

A mis amigos del CTCC de CEMEX por su amistad brindada el tiempo que laboré con ellos, en especial, a la Dra. Mayael Ortega Avilés por su gran amistad y apoyo.

## ÍNDICE.

<b>DEDICATORIA</b>	I
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	II
<b>ÍNDICE</b>	III
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	V
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	VII
<b>NOMENCLATURA</b>	VIII
<b>OBJETIVOS</b>	1
<b>RESUMEN</b>	2
<b>INTRODUCCIÓN</b>	3
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES</b>	5
1.1.- Materiales ferroeléctricos.	6
1.2.- Perovskitas	7
1.3.- Óxidos laminares de bismuto (Aurivillius).	8
<b>CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	10
2.1.- Estructura cristalina.	11
2.2.- Rayos X.	14
2.2.1. Técnica de difracción de rayos X (Ley de Bragg.)	17
2.2.2.- Método de polvos.	19
2.3.- Densidad en sólidos cristalinos.	20
2.3.1.- Densidad teórica.	20
2.3.2.- Densidad experimental en sólidos (polvo).	21
2.3.3.- Densidad experimental en sólidos (pastilla).	21
2.4.- Métodos de síntesis.	22
2.5.- Propiedades dieléctricas.	24
2.5.1.- Procesos de conducción.	24
2.5.2.- Procesos de polarización.	26
2.6.- Espectroscopia de impedancias (EI).	28
2.6.1.- Método “CD”	29
2.6.2.- Método “CA”	29
2.7.- Formulismos de teoría “CA”	29
2.7.1.- Elemento resistivo.	30
2.7.2.- Elemento capacitivo.	30
2.7.3.- Circuito en serie resistor-capacitor (RC).	31
2.7.4.- Circuito en paralelo resistor-capacitor (RC).	31
2.8.- Modelo de capas.	32
2.9.- Construcción de circuitos equivalentes.	33
2.10.- Caracterización microestructural.	35
<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	39
3.1.- Síntesis.	40
3.2.- Prensado de polvos.	41
3.3.- Preparación de muestras.	42
3.4.- Mediciones eléctricas.	42

<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS</b>	44
4.1.- Análisis por difracción de rayos X.	45
4.2.- Cálculo de densidades.	46
4.3.- Análisis microestructural de las muestras sinterizadas	47
4.4.- Propiedades dieléctricas.	51
4.5.- Curvas en el plano de impedancia.	51
4.6.- Conductividad eléctrica.	54
4.7.- Construcción de gráficas tipo Arrhenius.	55
4.8.- Conductividad en función de la temperatura $\sigma$ (bulto).	57
4.9.- Conductividad en función de la frecuencia $\sigma(\omega)$ .	58
4.10.- Constante dieléctrica.	60
4.11.- Constante dieléctrica en función de la temperatura $\epsilon'$ (bulto).	61
4.12.- Constante dieléctrica en función de la frecuencia $\epsilon'$ ( $\omega$ ).	62
4.13.- Comportamiento Curie – Weiss.	64
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</b>	66
<b>REFERENCIAS</b>	68
<b>ANEXO 1</b>	
<b>ANEXO 2</b>	
<b>ANEXO 3</b>	

## **OBJETIVOS.**

- Sintetizar los compuestos:  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (P1BIT),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (P2BIT),  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  (P3BIT), por un método alternativo (coprecipitación).
- Caracterizar los compuestos por la técnica de Difracción de rayos X, por el método de polvos.
- Caracterizar la morfología de los compuestos con la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Medir sus propiedades dieléctricas, utilizando la técnica de espectroscopia de impedancias (EI).

## **Resumen.**

De la familia de los Laminares de Bismuto se sintetizaron los compuestos  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (P1BIT),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (P2BIT),  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  (P3BIT) por el método de síntesis de coprecipitación diferente al tradicional método cerámico (estado sólido), entonces al caracterizar los compuestos se determinó si existe algún efecto atribuible al método de síntesis tradicional, en las propiedades microestructurales y en las propiedades dieléctricas de los compuestos sintetizados.

En esta tesis se plantea estudiar las propiedades dieléctricas de los compuestos antes mencionados obtenidos por un método alternativo de síntesis. Se realizaron las siguientes caracterizaciones para los compuestos.

- La caracterización se realizó con la técnica de difracción de rayos X, por el método de polvos, las ventajas principales que se tienen al utilizar el método son: identificación de un compuesto cristalino puro o los componentes de una mezcla, no hay destrucción de espécimen, facilidad de identificación de polimorfos, estudio de compuestos no estequiométricos, cuantificación de fases cristalinas como tales, único que acepta cualquier tipo de material cristalino para su análisis, etc. Con esta técnica se obtuvieron los patrones de difracción de los compuestos y se realizó con un método de ajuste, utilizando el software Fullproof para obtener los parámetros de red ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) y valores de  $Z$  (unidades de celda unitaria). Se calcularon las densidades teóricas y se compararon con las densidades obtenidas experimentales, tanto en polvo como de la pastilla.
- La caracterización morfológica de las muestras sintetizadas se realizó por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Para las propiedades eléctricas se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancias (espectroscopia en corriente alterna "CA"), de la cual se obtuvieron las curvas características de impedancias en función de la temperatura, las gráficas de conductividad en función de la temperatura y en función de la frecuencia. Se trazaron las gráficas de las constantes dieléctricas de los compuestos, tanto dependientes de la temperatura como de la frecuencia.

## **Introducción.**

La curiosidad humana, o su necesidad, lleva al hombre a ensayar posibles usos de los materiales comenzando desde luego con aquellos de origen natural. Los materiales con las que interactuamos todos los días se presentan como gases, líquidos o sólidos. Para la ciencia todos los estados de la materia son importantes, las diferencias principales entre diferentes tipos de materiales están determinadas por el tipo de enlace físico o químico que mantiene unidos a los átomos para formar el material.

En 1947, los físicos William Shockley, John Bardeen y Walter H. Brattain de Bell Telephone Laboratorios presentaron el transistor de contacto de punto, un amplificador construido completamente de materiales en estado sólido sin recubrimientos de vacío, envoltura de cristal o voltaje de calentador para el filamento. En 1958 Texas Instruments desarrolló el primer circuito integrado (CI), y en 1961 Fairchild Corporation fabricó el primer circuito integral comercial.

Es así como surge la era de la Ciencia de los Materiales, que ha cobrado en los últimos años gran importancia.

Una clasificación de la materia enfocándonos más en los sólidos y ubicados en nuestra sociedad tecnológica actual, la consideraría compuesta de metales, materiales orgánicos y cerámicos. En los metales ocurre como su nombre lo indica el enlace metálico, en los materiales orgánicos el enlace covalente y en los cerámicos predomina el enlace iónico. En las últimas décadas se ha descubierto una gran cantidad de materiales cuyas propiedades físicas y químicas han impactado notablemente a la ciencia y tecnología moderna; un gran número de ellos son cerámicos. Las propiedades de los cerámicos radican en su estructura interna, en su composición y enlace químico; por lo que un estudio completo de cualquier nuevo material cerámico, debe incluir la síntesis, la caracterización de su estructura cristalina y el estudio de sus principales propiedades físicas y químicas.

Una de las familias de compuestos cerámicos más importante por sus múltiples aplicaciones, es la familia de las Perovskitas. En estas se encuentran una gran parte de las cerámicas superconductoras, materiales ferroeléctricos, piezoeléctricos, así como materiales de luminiscencia. Entre los productos de alta tecnología, los materiales electrocerámicos conforman un área de investigación primordial debido a sus notables características y a la amplia gama de importantes propiedades físicas. Gracias a estas cualidades, una gran variedad de productos electrocerámicos tienen aplicaciones prácticas en múltiples ramas de la industria.

En este trabajo en el capítulo 1, antecedentes, se describen brevemente a los compuestos cerámicos, como son; los ferroeléctricos y sus aplicaciones, la familia de las perovskitas y los óxidos laminares de bismuto.

En el capítulo 2 se describirán los fundamentos teóricos que sustentan el desarrollo del trabajo.

En el capítulo 3 se menciona una descripción de la síntesis de los compuestos, así como la técnica empleada para llevarla a cabo.

En el capítulo 4 se describe la caracterización de los compuestos así como las técnicas empleadas, también se tienen los resultados obtenidos.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones.

Finalmente se tiene las referencias consultadas.

# **CAPÍTULO 1**

## **ANTECEDENTES**

### **1.1.- Materiales ferroeléctricos.**

Se conocen como materiales dieléctricos a los materiales no metálicos susceptibles de exhibir algún tipo de interacción con campos eléctricos y/o magnéticos. Una propiedad de un material dieléctrico es su interacción con estos campos, otro aspecto de gran interés que caracterizan a los materiales dieléctricos es el almacenamiento de energía eléctrica o magnética. En si, un material dieléctrico es aquel en el que puede inducirse un dipolo eléctrico mediante una aplicación de un campo eléctrico. La variación de los parámetros dieléctricos, en función de la frecuencia, es un fenómeno conocido como dispersión, ésta es una propiedad esencial de todos los materiales dieléctricos. El análisis de espectros de frecuencias, obtenidos en intervalos de frecuencias amplios, puede proporcionar toda la información dieléctrica de un material. Ahora, como las características dieléctricas involucran, formalmente, el movimiento de portadores de carga, entonces las propiedades eléctricas pueden obtenerse como subproducto del comportamiento dieléctrico general. El conocimiento de las propiedades de conducción eléctrica de muchos materiales constituye un amplio campo de investigación actual, especialmente en los materiales cerámicos y polímeros. [1]

De los 32 grupos puntuales cristalográficos existentes, 20 de ellos, pueden adoptar un dipolo por la aplicación de una tensión mecánica, debido a que carecen de un centro de simetría, estos son los llamados Piezoeléctricos. Entre estos 20 grupos, existen 10 llamados polares o piroeléctricos, porque poseen un único eje polar, es decir, un eje con entornos distintos en sus dos extremos, lo que da lugar a una polarización eléctrica espontánea aun en ausencia de campo eléctrico. El origen de esta polarización es pues una asimetría inherente a estos cristales. En ellos, al variar la temperatura es posible medir una corriente eléctrica, conocida usualmente como piroeléctrica. En ciertos cristales Piroeléctricos puede variarse la dirección de la polarización mediante la aplicación de un campo eléctrico. Estos son los llamados Ferroeléctricos, que, aunque de naturaleza diferente a los materiales ferromagnéticos.

Debido a estas propiedades, los Ferroeléctricos laminares de bismuto (FLB) son candidatos a ser utilizados como piezoeléctricos de alta temperatura de operación, en dispositivos electrónicos, actualmente, se prevé su uso como sensores de presión y en memorias no volátiles ferroeléctricas. Sin embargo, se deben superar ciertos problemas antes de extender la aplicación tecnológica de materiales cerámicos de FLB, aunque su utilización en forma de lámina delgada parece estar más avanzada.

Uno de los problemas de los materiales cerámicos, y quizá el más importante es la conductividad relativamente alta que presentan muchos FLB en el mismo plano donde se ubica la polarización espontánea. Este aspecto dificulta la polarización de estos materiales preparados en forma cerámica, y por consiguiente la obtención de respuesta piezoeléctrica. Una amplia diversidad de éstos está siendo utilizada como elementos constituyentes de dispositivos electrónicos de alta tecnología. Los cerámicos semiconductores, en particular, se usan para fabricar una enorme variedad de dispositivos de utilidad generalizada, como: rectificadores, fotoceldas, transistores, termostatos y muchos otros.

Estos materiales ferroeléctricos poseen propiedades piezoeléctricas, térmicas y ópticas de amplia aplicación. Particularmente un material cerámico ferroeléctrico se utiliza o puede ser utilizado como: condensador, transductor electromecánico, actuador electromecánico, detector de radiación infrarroja, termistor, memoria óptica, etc. De ahí la importancia del estudio de estos materiales, a nivel básico y tecnológico y de la búsqueda de nuevas y mejores propiedades variando las composiciones de los mismos. [2]

### **1.2.- Perovskitas.**

Las Perovskitas forman una extensa familia de cerámicos cristalinos que debe su nombre a un mineral específico conocido como perovskitas ( $\text{CaTiO}_3$ ), el cual es uno de los minerales mas abundantes que existen en la Tierra. Este mineral fue descubierto por Gustav Rose en 1839 en muestras encontradas en los Montes Urales y le dio el nombre de perovskitas en honor al mineralogista ruso Conde Lev Aleksevich von Perovski. Se ha estimado que cerca de la mitad de la corteza terrestre consisten de compuestos con estructura tipo perovskita, como los minerales  $(\text{Mg, Fe}) \text{SiO}_3$  y  $\text{CaSiO}_3$  [3]. Las perovskitas presentan la fórmula general  $\text{ABX}_3$ , en la cual **A** representa un catión grande electropositivo (Ba, Ca, K, Pb, Sr, o algunos Lantánidos), **B** representa un metal de transición pequeño, y X es comúnmente el Ion  $\text{O}^{2-}$  o algunos haluros. El número de oxidación del catión **A** varía de 1+ hasta 3+, y el número de oxidación del catión **B** va de 3+ hasta 5+. Mientras que la estructura ideal es cúbica, la estructura real esta a menudo distorsionada. En esta representación, el catión **A** ocupa la posición central del cubo, los cationes **B** los vértices y los oxígenos las posiciones medias de las aristas. Respecto al oxígeno, el catión A presenta un número de coordinación dodecaédrica, mientras que el catión B presenta coordinación octaédrica. En esta estructura los cationes **B** se encuentran rodeados de seis aniones de oxígeno, formando octaedros regulares  $\text{BO}_6$  de tal forma que el ángulo de enlace **B-O-O** es de  $180^\circ$ .

El interés de la comunidad científica por las perovskitas no es nuevo. Compuestos que adoptan este tipo de estructura presentan interesantes propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y han adquirido una amplia aplicación en las actividades tecnológicas.

En particular, los óxidos mixtos de fórmula general  $ABO_3$  y estructura de tipo perovskita, se constituyen en candidatos atractivos para muchas aplicaciones importantes: superconductores de alta temperatura ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ), materiales ferro-piezoeléctricos ( $BaTiO_3$ ), minerales magneto-resistivos ((La, Sr)  $MnO_3$ ), sensores semiconductores ( $SrTiO_3$ ), conductores iónicos tanto de iones oxígeno ( $LaGaO_{3-x}$  dopado) como de protones ( $BaCeO_{3-x}$  dopado), materiales con actividad catalítica para diferentes reacciones químicas ( $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-x}$ ), materiales de intercalación ( $LiWO_{3-x}$ ), etc., por mencionar algunas. [4] En la fig. 1.1 muestra la estructura de la perovskita del  $CaTiO_3$ .

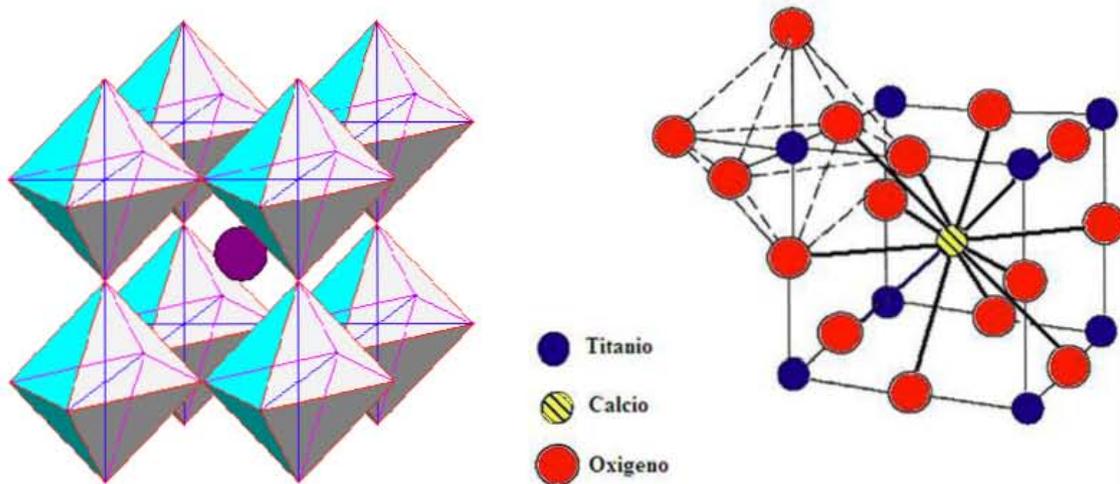


Fig. 1.1 Estructura de la perovskita del  $CaTiO_3$

### 1.3.- Óxidos laminares de Bismuto (Aurivillius).

La familia de óxidos laminares de bismuto fue descubierta por Bengt Aurivillius hace más de 40 años, desde entonces, se han reportado varios compuestos con estructura, y alguno de ellos presenta transiciones ferroeléctricas de tipo desplazativo. El gran interés por los materiales FLB se ha incrementado, debido entre otros aspectos a la gran anisotropía de sus propiedades dieléctricas y ferroeléctricas, en general poseen una temperatura de Curie relativamente alta. A diferencia de los ferroeléctricos con estructura perovskita, tales como el Titanato de Bario (BT) o el Titanato Zirconato de Plomo (PZT) que son de utilización tecnológica extensa, los FLB poseen las siguientes características.

- Valores de constante dieléctrica bajos a temperatura ambiente: 100-200

- Temperaturas de Curie altas.
- Grado menor de envejecimiento de las propiedades ferroeléctricas.
- Anisotropía mayor de factor de acoplamiento electromecánico.
- Campos coercitivos altos.

Los compuestos laminares de bismuto, o fases Aurivillius, pueden ser descritos por la composición general  $A_{m-1}B_mO_{3m+1}$  y la estructura prototipo no polar puede describirse como  $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  ya que las fases están formadas por el apilamiento regular de capas de  $(Bi_2O_2)^{2+}$  y bloques tipo perovskita  $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  donde **A** es un catión grande: mono, di, trivalente o mezcla de ellos que pueda entrar en los sitios del octaedro ( $Na^{1+}$ ,  $K^{1+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ) y **B** es un catión pequeño: tri, tetra, penta o hexavalente, disponible para la coordinación en el octaedro ( $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$  o una combinación de estos iones), y **m** es un entero denominado factor de integración y corresponde al número de capas bidimensionales de octaedros del oxígeno  $BO_6$  colocadas entre cada consecutivas de óxido de bismuto  $(Bi_2O_2)^{2+}$  dos capas. La fig. 1.2 muestran las estructuras de los compuestos mediante un software de computadora.

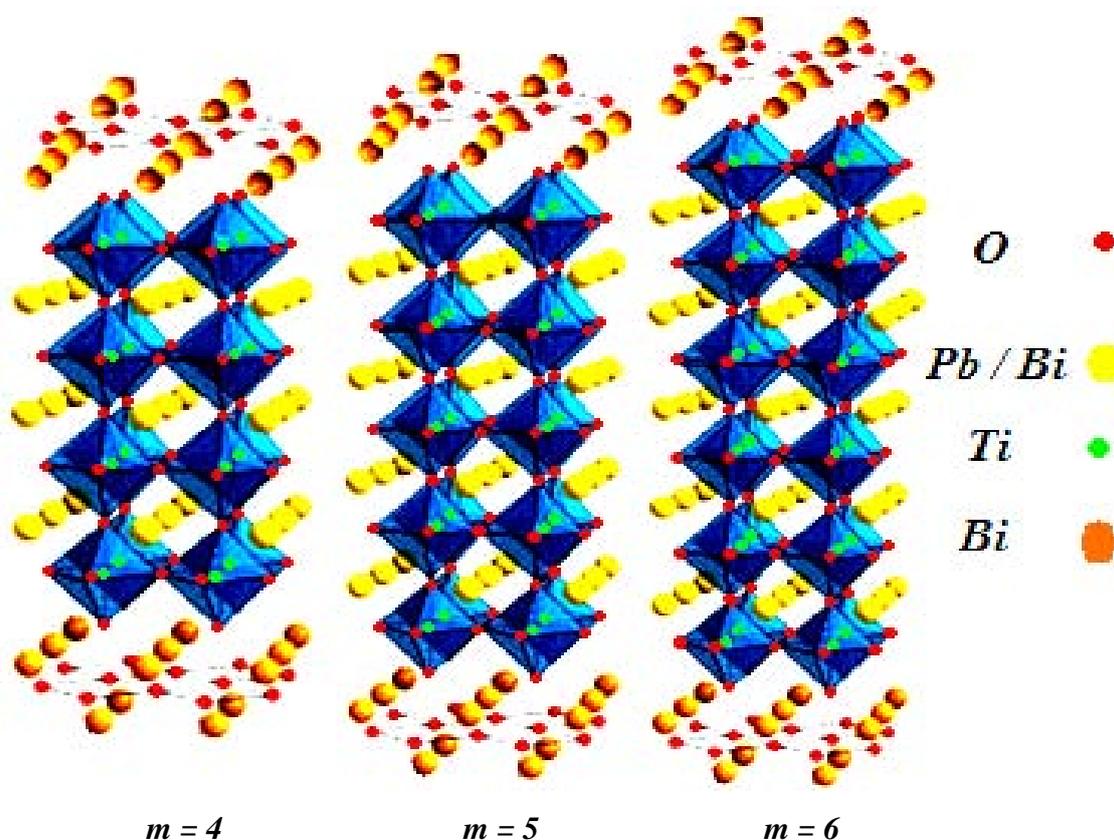


Fig. 1.2 Celdas unitarias de los compuestos sintetizados:  $PbBi_4Ti_4O_{15}$ ,  $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ,  $Pb_3Bi_4Ti_6O_{21}$  con factor de integración  $m = 4$ ,  $m = 5$  y  $m = 6$  respectivamente.

## **CAPÍTULO 2**

# **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

## 2.1. Estructura cristalina.

Mucho antes que se dispusiera de una evidencia experimental directa, la estructura interna de los sólidos fue investigada por métodos deductivos. La naturaleza de la partícula de la materia, concebida según la teoría atómica de Dalton y más tarde según el concepto cinético-molecular de los gases, ofrece una deducción inicial para el estudio de los sólidos. El hecho de que muchos sólidos cristalinos que se presentan en la naturaleza exhiban formas regulares, tales como cubos o prismas, y, por otro lado, la teoría de que la materia esta compuesta de partículas llamadas átomos y moléculas, sugieren que estas formas regulares se originan a partir del arreglo ordenado de estas partículas en el estado sólido. A una temperatura dada, un sólido tiene un volumen y una densidad fijos. Los sólidos se caracterizan por la naturaleza de sus unidades estructurales y por el esquema según el cual estan dispuestas sus unidades. Existen dos tipos de sólidos: los amorfos y los cristalinos.

a).- Amorfos. Las unidades estructurales de un sólido amorfo, bien sean átomos, moléculas o iones (especies cargadas), se encuentran ubicadas en posiciones aleatorias. Como sucede con los líquidos, no hay un esquema ordenado en la disposición de un sólido amorfo. El vidrio y la brea son dos ejemplos más comunes de sólidos amorfos.

b).- Sólidos cristalinos. Las unidades de un sólido cristalino tienen un esquema de carácter repetitivo. Hay cuatro clases de sólidos cristalinos:

i) Sólidos metálicos. Las unidades fundamentales de un sólido metálico puro son átomos idénticos de un metal. Los cristales metálicos son opacos con superficies reflectoras. Son dúctiles, es decir, se pueden moldear si se les aplica una suficiente presión. Los metales son buenos conductores de calor y de la electricidad y, generalmente, tienen punto de fusión alto. El cobre, la plata, el aluminio son ejemplos de estos metales.

ii) Sólidos moleculares. La unidad fundamental de un sólido molecular es la molécula. Tales sólidos son comunes entre los compuestos orgánicos e inorgánicos simples. Los cristales moleculares son generalmente transparentes, frágiles y se quiebran fácilmente si se comprimen. Usualmente son malos conductores de calor y electricidad, en general, tienen puntos de fusión bajos. Entre los sólidos moleculares cristalinos más comunes estan: la sacarosa, la aspirina y el hielo seco ( $\text{CO}_2$  sólido).

iii) Sólidos iónicos. Las unidades fundamentales de un sólido iónico son los, iones positivos y negativos. Los sólidos iónicos cristalinos son generalmente transparentes frágiles y malos conductores de electricidad, aunque algunos cristales fundidos pueden ser buenos conductores, generalmente tiene punto de fusión elevado. Algunos ejemplos de estos sólidos iónicos son: la sal de mesa, el salitre, y la sosa.

iv) Sólidos de red covalente. El cristal entero es una molécula gigante. Las unidades fundamentales son átomos covalentes unidos a sus vecinos. Sus cristales son generalmente frágiles, malos conductores y tienen punto de fusión altos. Ejemplos de estos sólidos de red covalente se tiene al cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) [5]. En la fig. 2.1 muestran los tipos de enlace en los sólidos cristalinos, así como su estructura.



Fig.2.1 Tipos de enlaces en sólidos cristalinos.

En una estructura cristalina, la homogeneidad de las sustancias cristalinas no es sino una consecuencia implícita a la particular ordenación, regular y precisa de sus componentes elementales.

La anisotropía de los cristales se manifiesta en las variaciones que experimentan los módulos de sus distintas propiedades físicas, según las direcciones específicas en que se realicen sus medidas. Son, por tanto, propiedades vectoriales o direccionales. La cohesión (fractura, exfoliación, tenacidad, dureza, etc.), conductividad eléctrica y calorífica, dilatación térmica, piroelectricidad y piezoelectricidad, magnetismo, refracción de la luz, difracción de rayos X, velocidad de crecimiento, etc., constituyen ejemplos de estas propiedades anisotrópicas.

Para entender mejor que es la estructura cristalina se definen algunos términos relacionados con el tema.

**Un cristal.** Es un sólido con estructura atómica que posee simetría traslacional o periodicidad en tres dimensiones, y está constituido por una red y una base.

**La red.** Es un lugar geométrico que describe las posiciones atómicas del material.

**La base.** El elemento de la estructura asociado a cada punto de red.

**Celda unidad:** cualquier paralelepípedo con puntos de red en los vértices que repetido de forma periódica en el espacio genera todo el cristal.

**Celda unidad primitiva:** Celda unidad que contiene un solo punto de red, es decir, con puntos de red sólo en los vértices de la celda unidad.

**Parámetros de red:** las longitudes de los lados de la celda unidad  $a$ ,  $b$  y  $c$ , y los ángulos entre los ejes de la celda unidad  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

**Celda unidad centrada en el cuerpo:** celda unidad no primitiva con puntos de red en los vértices y en el centro de la celda.

**Celda unidad centrada en las caras:** celda unidad no primitiva con puntos de red en los vértices y en el centro de cada una de las caras.

El científico francés A. Bravais demostró, en 1848, que solo son posibles 14 redes de traslación tridimensionales y homogéneas compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino. [6] La fig. 2.2 muestra los siete sistemas cristalinos y las 14 redes de traslación.

En donde:

P = Primitiva.

I = Centrada al cuerpo.

C = Centrada en los lados.

F = Centrada en las caras.

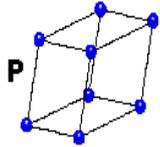
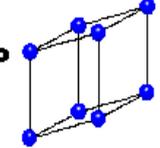
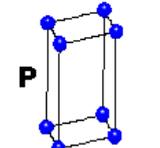
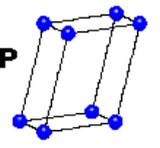
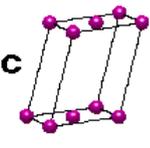
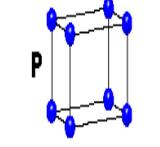
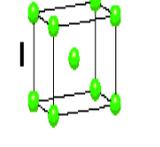
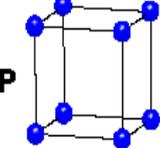
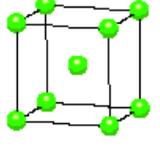
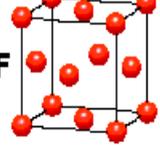
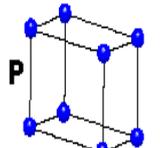
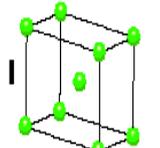
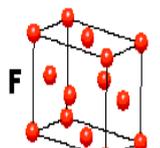
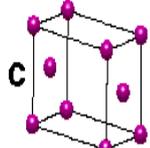
SISTEMAS CRISTALINOS	REDES DE BRAVAIS			
<b>Triclínico</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
<b>Romboédrico</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
<b>Hexagonal</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
<b>Monoclínico</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 120^\circ$				
<b>Tetragonal</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
<b>Cúbica</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
<b>Ortorrómbico</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Fig. 2.2 Los siete sistemas cristalinos y las 14 redes de Bravais.

## 2.2.- Rayos X.

El descubrimiento de los rayos X por W. C. Röntgen, en 1895, atrajo de inmediato la atención de los científicos, debido fundamentalmente al hecho de que, entre las muchas e

interesantes características de la nueva radiación, destacaba su sorprendente propiedad de atravesar los cuerpos opacos. Hasta tal punto llegó a valorarse la trascendencia que, escasamente un año después del descubrimiento, comenzaron a utilizarse los rayos X con fines médicos en la obtención de radiografías.

Antes del descubrimiento de los rayos X, no se conocía con exactitud, cómo era la estructura interna de los cristales, aunque la gran cantidad de datos morfológicos disponibles tendía a indicar que estaban constituidos por una repetición periódica de pequeños motivos elementales, regularmente separados entre sí a distancias que podían suponerse ser de  $(1 \text{ a } 3) \text{ \AA}$ . También había indicios de que la longitud de onda de los rayos X era de ese mismo orden de magnitud, aunque no existían datos experimentales que sustentaran sólidamente ese supuesto. [6]

El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se le conoce como tubo de rayos X. Consta básicamente de una fuente de electrones y dos electrodos. El alto voltaje aplicado a través de electrodos acelera los electrones hacia el ánodo, al cual también se le llama anticátodo o blanco. Los rayos X son generados en el punto de impacto de los electrones con el ánodo e irradiados en todas direcciones. Los anticátodos más utilizados están hechos de cobre, cobalto, molibdeno, plata y tungsteno.

Durante el impacto es posible producir dos tipos de espectros de rayos X: El continuo y característico.

- a) El espectro continuo, se denomina así porque su intensidad varía de manera continua con la longitud de onda y de forma análoga para cualquier metal del ánodo; posee un límite bien definido en el extremo de longitudes de onda mínimas de acuerdo al voltaje aplicado.
- b) El espectro característico esta formado esencialmente por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta. Se origina en el rearrreglo de los electrones del metal del ánodo, cuando uno de sus electrones, de las órbitas mas internas, ha sido expulsado.

La radiación electromagnética es una forma de transmisión de energía en la que los campos eléctricos y magnéticos se propagan por ondas a través del espacio. Una onda es una perturbación que transmite energía a través de un medio. La longitud de onda ( $\lambda$ ) es la distancia entre dos crestas sucesivas, así como la frecuencia ( $\nu$ ), que es el número de perturbaciones que se producen por unidad de tiempo. En una onda electromagnética la componente de la radiación asociada con el campo magnético se encuentra en un plano perpendicular al de la componente del campo eléctrico.

Los rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. También se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos. De acuerdo con la longitud de onda, los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente  $(10^{-5}$  a  $100)$  Å, aunque para fines experimentales en difracción de rayos X, se encuentra  $(0.5$  a  $2.5)$  Å es suficiente. La Fig. 2.3 Muestran las radiaciones electromagnéticas más comunes.

**Fig. 2.3 Radiaciones electromagnéticas.**

Los rayos X se pueden utilizar en análisis químicos de varias formas:

- **Directo por emisión o irradiación del material.**

Se basa en el hecho de que los rayos X emitidos por un elemento excitado, tiene 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 con longitud de onda mas corta (técnica de análisis por fluorescencia).

- **Difracción de rayos X.**

Esta técnica tuvo su comienzo en 1912 con el descubrimiento de Von Laue de la difracción que sufre un haz de rayos X cuando incide o choca con un cristal, de manera que la difracción puede revelar la estructura del cristal, es decir, se basa en la difracción que sufren los rayos X al impactarse 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 las fases cristalinas.

### **2.2.1.-Técnica difracción de rayos X. (Ley de Bragg.)**

Históricamente la difracción de rayos X por cristales se ha tratado de dos maneras diferentes. La primera se debe a Von Laue, quien diseñó el primer experimento de difracción de rayos X y desarrolló el tratamiento matemático para explicar la difracción de cristales en una forma muy compleja. La segunda, basada en la ley de Bragg, que es mucho más simple y comúnmente usada: se representa a los cristales construidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes, donde al incidir un haz monocromático de rayos X a los cristales ocurre el proceso de la difracción.

Nuestro conocimiento de la estructura cristalina se ha desarrollado como toda una ciencia en virtud de la aplicación del análisis al estado sólido por medio de la difracción de rayos X. La Fig. 2.4 muestra este principio.

Ahí el frente de una onda de una sola fase choca contra hileras de objetos que se encuentran entre sí a una distancia  $d$ . Una parte del frente de la onda pasa a través de los objetos, mientras que otras ondas son dispersadas. Se muestran dos de las ondas dispersadas; una de ellas está fuera de fase y la otra se encuentra en fase.

Las ondas fuera de fase entre sí, como aquellas en el ángulo  $a$ , se interfieren o destruyen mutuamente dando como resultado que en  $A$  los rayos no pueden ser detectados. Sin embargo, las ondas que emergen en ángulos  $b$  se refuerzan entre sí y pueden ser detectadas en  $B$ . Sucesivamente, a ángulos mayores habrá regiones similares de interferencia y superposición, que darán lugar a difracción de órdenes superiores.

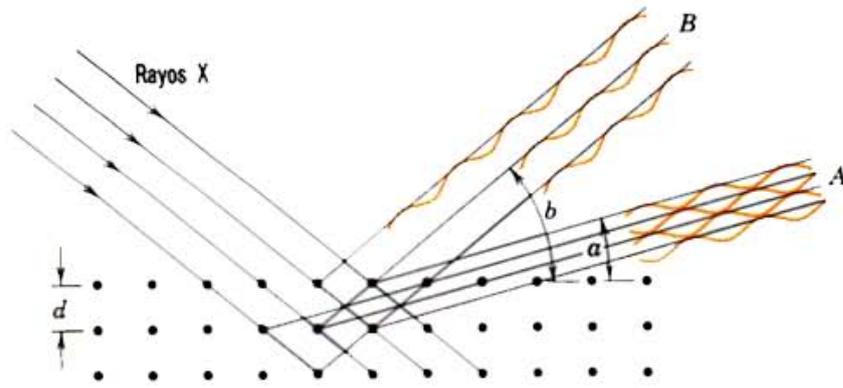


Fig. 2.4 Modelo de difracción de ondas.

La condición crítica para la difracción es la diferencia en la longitud de las trayectorias,  $\Delta$ , requerida para producir la superposición de los rayos X. La diferencia en la longitud de las trayectorias de dos rayos que entran y salen de un cristal se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.5

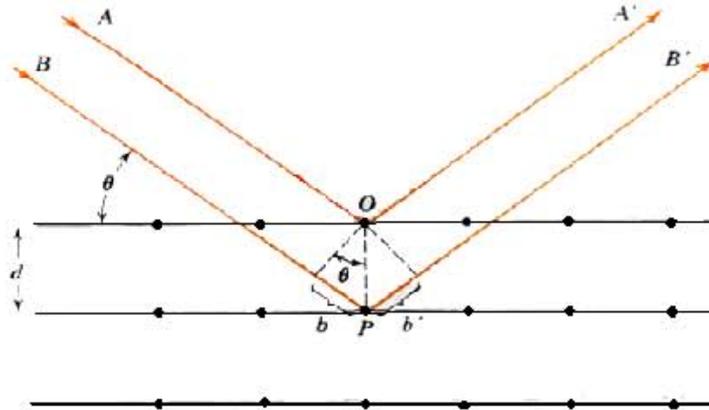


Fig. 2.5 Deducción de la Ley de Bragg.

La longitud del camino  $BPB'$  es mas larga que la longitud del camino  $AOA'$  en la distancia  $b + b'$  o sea  $2b$ . Ya que  $b = \text{sen } \theta$  la diferencia de longitud de las trayectorias,  $2d \text{ sen } \theta$  debe ser algún múltiplo entero de longitudes de onda para que los rayos X, dispersados por una red cuyos planos están a una distancia  $d$ , se esfuercen. Esto conduce directamente a la ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (2.1)$$

Donde:

$\theta$  = Es el ángulo al cual se presenta la difracción.

$\lambda$  = Es la longitud de onda de haz de rayos X.

$n$  = es un número entero 1, 2, 3, ..., que describe el orden de difracción.

$d$  = Distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina.

La difracción de rayos X constituye un método rápido y preciso para la identificación de las fases cristalinas presentes en un material. El análisis de la difracción de rayos X se puede efectuar ya sea solo o sobre una muestra en polvo [7].

### **2.2.2.- Método de polvos.**

El método de polvos es el método más sencillo para obtener diferentes aplicaciones. Se analiza un cristal perfectamente molido a manera de crear un gran número de cristales muy pequeños de orientación desordenada (policristal), para que se produzca un cono continuo de rayos difractados, estos rayos se pueden detectar:

- Rodeando la muestra con una película fotográfica (Método Deybe-Scherrer y Método Guinier).
- Con un detector, por ejemplo, un contador Geiger.

El difractómetro utilizado para la difracción de rayos X por el método de polvos, es un D8 ADVANCE BRUKER AXS (ver fig.1 Anexo 3). Con radiación  $\text{Cu-}\alpha$  y con filtro de Níquel. La muestra se coloca en una base giratoria sobre su propio eje a una velocidad angular  $\theta$ , el detector gira en conjunto con la muestra a una velocidad de  $2\theta$ , algunos cristales cumplirán la ley de Bragg y la muestra difractada parte de la radiación y el detector la registra, este a su vez transforma los rayos X difractados en pulsos eléctricos los cuales se contabilizan generando un patrón de difracción.

Este patrón se obtiene en forma gráfica, formado por el eje  $x$  (ángulo de difracción  $2\theta$ ) y el eje  $y$  (intensidad relativa de la señal producida por la muestra).

El uso más importante del método de polvos es la identificación cualitativa de los compuestos o fases cristalinas. Si solo 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 comparan con las tarjetas JCPDS con las que cuenta el software de el equipo. Este archivo es una colección de patrones de difracción de rayos X producido por polvos de fases puras. Estos patrones se presentan en forma de tablas de listados de distancias interplanares ( $d$ ) y la intensidades relativas ( $I/I_0$ ), característica del compuesto, índices de Miller, radiación empleada, propiedades físicas, bibliografía, etc.

Las principales aplicaciones del método de difracción de rayos X por polvos son: identificación de sustancias cristalinas puras o mezclas, determinación cuantitativa de fases cristalinas en mezcla, determinación de parámetros de celda unitaria, estudio de soluciones sólidas, determinación de diagramas de fases, estudio de transformaciones de fases a altas

temperaturas, estudio de fases a baja temperatura, determinación de estructura cristalina, etc.

### 2.3.- Densidad de sólidos cristalinos.

Por definición, la propiedad física de densidad es la cantidad de una cualidad intrínseca de una sustancia por unidad de volumen.

Por definición la densidad es la relación entre la masa y el volumen.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (2.2)$$

Donde:

$\rho$  = Densidad de la muestra (g / cm<sup>3</sup>)

m = Masa de la muestra (g)

v = volumen (cm<sup>3</sup>)

#### 2.3.1.- Densidad teórica.

La densidad teórica puede calcularse a partir de:

$$D = \frac{FW \times Z}{V \times N} \quad (2.3)$$

Donde:

D = Densidad teórica de la muestra (g / cm<sup>3</sup>).

FW = Masa molecular de la muestra (g / mol).

Z = Números de fórmulas unitarias

V = Volumen de una celda unitaria (Å)

N = Número de Avogadro (6.023 x 10<sup>23</sup> moléculas / mol)

Como el volumen esta expresado en Å, si multiplicamos a la relación anterior por 10<sup>-24</sup> y sustituimos el número de Avogadro, tenemos la relación, en donde el volumen estará dado por las unidades de (g / cm<sup>3</sup>)

$$D = \frac{FW \times Z \times 1.66}{V} \quad (2.4)$$

Las relaciones para los cálculos de los volúmenes de las celdas unitarias de acuerdo al tipo de estructuras son las siguientes. [8]

$$\text{Cúbica.} \quad V = a^3 \quad (2.5)$$

$$\text{Tetragonal.} \quad V = a^2 c \quad (2.6)$$

$$\text{Ortorrónica.} \quad V = abc \quad (2.7)$$

$$\text{Hexagonal.} \quad V = (\sqrt{3}a^2 c)/2 = 0.866 a^2 c \quad (2.8)$$

$$\text{Monocíclica.} \quad V = abc \sin \beta \quad (2.9)$$

$$\text{Tricíclica.} \quad V = abc (1 - \cos^2 \chi - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \chi \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} \quad (2.10)$$

### 2.3.2.- Densidad experimental en sólidos (polvos)

Los valores de las densidades experimentales se determinaron con un picnómetro *Ultrapycnometer 1000*, (Ver fig 2. Anexo 3) 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 y la presión final, a partir de la relación.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_1}{V_2} \quad (2.11)$$

Podemos obtener el volumen de la solución sólida. Esta relación presión-volumen para el picnómetro esta dada por la siguiente ecuación.

$$V_m = ((V_c - V_r) \times (\frac{P_1}{P_2} - 1)) \quad (2.12)$$

Donde:

$V_m$  = Volumen de la muestra (cm<sup>3</sup>)

$V_c$  = Volumen de la celda (cm<sup>3</sup>)

$V_r$  = Volumen de referencia de la celda (cm<sup>3</sup>)

$P_1$  = Presión inicial (kg/cm<sup>2</sup>)

$P_2$  = Presión final (kg/cm<sup>2</sup>)

Si conocemos la masa de la muestra sólida contenida en la celda, a partir de la relación (2.2); se determina la densidad para cada compuesto sintetizado.

### 2.3.3 Determinación de la densidad en sólidos. (Pastilla)

Las determinaciones de las densidades para los compuestos sintetizados en pastilla, se realizan con una balanza tipo *Mettler Toledo*. (Ver fig 3. Anexo 3). Este equipo utiliza el principio de Arquímedes para la determinación de la densidad.

Según este principio *“cualquier cuerpo sumergido en un líquido pierde tanto peso como pesa el volumen del líquido por el desplazado”*

La densidad de un sólido se determina con ayuda de un líquido, cuya densidad  $\rho_l$  es conocida a la temperatura a la cual se está llevando a cabo la determinación (como líquidos auxiliares se utilizan generalmente agua destilada o etanol). El sólido se pesa una vez en aire y luego en el líquido auxiliar. A partir de estas dos pesadas se puede determinar la densidad de la muestra de acuerdo a la relación.

$$\rho = \left[ \left( \frac{A}{A-B} \right) \times (\rho_l - \rho_a) \right] + \rho_a \quad (2.13)$$

Donde:

$\rho$  = Densidad de la muestra (g / cm<sup>3</sup>)

$\rho_l$  = Densidad del líquido auxiliar (g / cm<sup>3</sup>)

$\rho_a$  = Densidad del aire (0.0012 g / cm<sup>3</sup>)

A = Peso de la muestra en aire (g)

B = Peso de la muestra en el líquido auxiliar (g)

#### 2.4.- Métodos de síntesis.

Existen en la actualidad varios métodos para llevar a cabo la síntesis de compuestos cerámicos; la preparación de cerámicos por un procesamiento convencional (estado sólido), y por el procesamiento químico; entre estos hay varias técnicas: sol-gel, coprecipitación, química suave. El procesamiento químico ofrece varias ventajas muy importantes sobre el método convencional, como son: Pureza, homogeneidad química, control de tamaño de partícula, y además dado que la mezcla se realiza a nivel atómico, la temperatura de síntesis se reduce significativamente. De esta forma, estos métodos combinan de forma única una serie de características que hace que sean utilizados ampliamente en la preparación de materiales cerámicos con características y requisitos específicos. A continuación se describirán brevemente los métodos de síntesis que son más usados en la elaboración de compuestos cerámicos: estado sólido, coprecipitación y sol-gel.

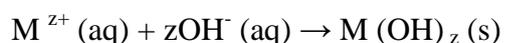
1.- Estado sólido: Tradicionalmente los compuestos cerámicos son sintetizados por reacciones en estado sólido a altas temperaturas. En este método los óxidos y/o carbonatos se mezclan mecánicamente, seguidos de calcinación y molienda (molino de bolas). Los problemas asociados a este procesamiento son: mala sinterización (a menudo como resultado de grandes aglomerados fuertemente ligados), baja homogeneidad (fases indeseables, crecimiento anormal del grano, poca reproducibilidad), áreas superficiales muy pequeñas y, además, introducción durante la molienda de cierto grado de

contaminación, además de requerir de altas temperaturas y tiempos prolongados de calentamiento.

2.- El método sol-gel: aplicado tanto a materiales cerámicos como vítreos, ha experimentado un notable avance en los últimos años y es objeto de estudio para resolver muchas de las cuestiones que todavía permanecen sin aclarar, especialmente relativas al gran número de variables que afectan al proceso, así como los mecanismos utilizados. En este método consiste una solución de alcóxidos metálicos es transformada en una masa semirígida (gel), a través de reacciones de hidrólisis y condensación (geles poliméricos). Otra alternativa consiste en separar suspensiones estables de partículas muy finas procedentes de la hidrólisis del precursor.

El gel, denominado coloidal, se obtiene por evaporación del disolvente. Las principales ventajas y aplicaciones de este método son: la pureza del producto final, permite la preparación de cerámicos de nuevas composiciones, facilita la obtención de fibras u películas. Sin embargo como desventajas se tiene: el elevado costo de materiales de partida, la enorme contracción durante el proceso de secado del gel y su limitación a la fabricación de piezas pequeñas.

3.- El método de coprecipitación: Se trata de un método de síntesis de polvos cerámicos a partir de una solución. El proceso de precipitación de los correspondientes precursores en la solución líquida se realiza mediante la adición de un compuesto químico (agente precipitante) que reacciona con la solución o también por la evaporación del disolvente. La otra alternativa es que la solución precursora sea añadida sobre la solución que tiene el agente precipitante, en exceso. En ambos casos produce una disminución de la solubilidad que conduce a la precipitación del metal, generalmente en forma de hidróxido u óxido.



El método permite preparar una amplia variedad de composiciones químicas: óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, fosfatos y sulfuros. Sin embargo, como los anteriores métodos presentan algunas desventajas: los materiales obtenidos mediante rutas de coprecipitación pueden presentar impurezas debidas a los agentes precipitantes, por una incompleta o no uniforme precipitación, o por una incorrecta operación de lavado que puede provocar además, si no se realiza de forma adecuada, pérdidas del material, con las consecuentes desviaciones estequiométricas. [9]

## **2.5.- Propiedades dieléctricas.**

Una clasificación, a grandes rasgos de los materiales que manejamos comúnmente, los agruparía en orgánicos, metálicos y cerámicos. Todo objeto o instrumento que manipulemos en nuestra vida diaria está hecho de uno de estos materiales o de combinaciones de ellos. Un campo eléctrico aplicado a un material puede proporcionar información de propiedades de conducción, un esfuerzo aplicado revelaría qué propiedades mecánicas que posee un material, etc.

### **2.5.1.- Procesos de Conducción.**

Por lo general los materiales se clasifican en: conductores, semiconductores y aislantes.

Conductor. *"Son aquellos materiales que permiten el flujo generoso de electrones cuando se aplica muy poca fuerza externa (voltaje). Por lo general los buenos conductores solo tienen un electrón en la órbita de valencia (la más distante del núcleo)"*.

Semiconductor. *"Son un grupo específico de elementos cuyas características esta entre las de los aisladores y los conductores. Por lo general, los materiales semiconductores tienen cuatro electrones en la órbita de valencia más externa."*

Aislante. *"Son aquellos materiales que tienen muy pocos electrones libres y requieren que se aplique un potencial (voltaje) grande para establecer un nivel de corriente que se pueda medir"*.

La principal diferencia entre conductores, semiconductores y aislantes, radica en sus distintas capacidades para conducir corriente eléctrica bajo la aplicación de un campo eléctrico, es decir sus conductividades son diferentes. Así, los metales conducen fácilmente la electricidad teniendo valores típicos de conductividad de alrededor de  $10^5$  a  $10^6$   $(\Omega\text{-cm})^{-1}$ , los aislantes conducen muy poco o nada  $\sigma \leq 10^{-15}$   $(\Omega\text{-cm})^{-1}$  y los semiconductores se encuentran con  $\sigma$   $10^{-5}$  a  $10^3$   $(\Omega\text{-cm})^{-1}$ . Los límites entre estos tres conjuntos de valores son arbitrarios y existe entre ellos cierta intersección. Otra diferencia fundamental es la conductividad de los aislantes y semiconductores se incrementa rápidamente cuando se incrementa la temperatura mientras que la conductividad en los metales muestra un ligero pero gradual descenso con el aumento de la temperatura.

Las propiedades de conducción eléctrica en materiales cristalinos pueden describirse en base a modelos matemáticos que han probado ser consistentes con los resultados experimentales. En el caso de los materiales amorfos no se puede decir que existe un modelo completo aceptado en la descripción de procesos de conducción.

La conductividad eléctrica en los materiales se debe principalmente a la migración de largo alcance, ya sea de electrones o de iones. Puesto que en la mayoría de los casos sólo un tipo de portadores de carga predomina, los materiales pueden ser considerados como conductores iónicos o electrónicos; sin embargo, hay que tener presente que en algunos materiales inorgánicos ambos tipos de conducción son apreciables en el mecanismo de conducción.

Muchas propiedades importantes de los sólidos, por ejemplo, su resistencia eléctrica y mecánica, se ven gobernadas por la presencia de ciertos tipos de defectos en la red, los cuales se pueden deber a impurezas sustitucionales o intersticiales.

Existen tres mecanismos por los que se pueden conducir electricidad en un sólido los cuales son: el movimiento de los iones, el movimiento de los electrones y el movimiento de los huecos. A la ausencia del electrón se le llama hueco, que desde un punto de vista práctico puede considerarse como una carga positiva aunque, en realidad, representa la carencia de una carga negativa. Se puede producir un hueco en la estructura del cristal de una sustancia de enlace covalente, cuando un electrón se desprende del enlace (cuando se aplica una fuerza externa, por ejemplo un campo eléctrico) se produce un estado vacante en la estructura cristalina. Los huecos se producen también en sustancias de enlaces iónicos cuando uno de estos enlaces se rompe se produce un electrón libre y por tanto un hueco.

Los conductores iónicos permiten el movimiento de iones principalmente, aunque a veces se producen también movimientos de electrones o de huecos. La conductividad iónica tiende a presentarse más fácilmente a temperaturas elevadas.

En sí la conductividad  $\sigma$  está definida, tanto para conductores iónicos como electrónicos, como:

$$\sigma = \sum_i (n_i e_i \mu_i) \quad (2.14)$$

Donde:  $n_i$  es el número de portadores de carga,  $e_i$  su carga y  $\mu_i$  su movilidad, la conductividad depende tanto de la temperatura como de las variables antes mencionadas. Para la mayoría de los materiales, la conductividad aumenta conforme se incrementa la temperatura, excepto en los metales.

La principal diferencia entre los metales, semiconductores y aislantes, radica en el número de portadores de cargas  $n$  y de su dependencia con la temperatura. En los metales, la movilidad está dada por.

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (2.15)$$

Donde:  $\tau$  es el tiempo de relajación y  $m$  la masa efectiva del electrón y  $e$  la carga del electrón, sustituyendo  $\mu$  en la ecuación (2.14) se tiene:

$$\sigma = \Sigma \left( \frac{e^2 n \tau}{m} \right) \quad (2.16)$$

En un semiconductor, si  $n$  es la concentración de electrones en la banda de conducción;  $p$  la concentración de los huecos en la banda de valencia;  $\mu_e$  la movilidad de los electrones;  $\mu_h$  la movilidad de los huecos, la conductividad esta dada por:

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (2.17)$$

Para un conductor intrínseco, es decir cuando  $n = p$ , se tiene.

$$\sigma = en(\mu_e + \mu_h) \quad (2.18)$$

En conductores iónicos, donde los átomos se mueven a través de los defectos del cristal, la movilidad, en función de la temperatura, esta dada por:

$$\mu = \mu_o \exp\left\{-\left[\frac{Em}{RT}\right]\right\} \quad (2.19)$$

Donde  $Em$  es la energía de activación para la migración de vacancias catiónicas. La conductividad esta dada por la ecuación de Arrhenius: [10]

$$\sigma = A \exp\left\{-\left[\frac{Ea}{RT}\right]\right\} \quad (2.20)$$

Donde:

$Ea$  = es la energía de activación (eV).

$R$  = la constante universal de los gases.

$T$  = la temperatura absoluta (K).

$A$  = Es el factor pre-exponencial.

### 2.5.2.- Procesos de polarización.

Cuando se somete un sistema a la acción de un campo eléctrico,  $E$ , existe la tendencia para las cargas positivas y negativas del interior del material (es decir, los núcleos, los electrones o los iones) desplazarse relativamente entre si, de forma que el sistema adquiera un momento dipolar eléctrico El momento dipolar por unidad de volumen,  $P$ , es casi proporcional al campo eléctrico. Si despreciamos a la no linealidad podemos definir una susceptividad eléctrica  $\chi_e$  mediante la relación:

$$P = \epsilon_o \chi_e E \quad (2.21)$$

Describiremos tres mecanismos que pueden ocasionar la polarización en un medio.

- Polarización electrónica. El efecto más sencillo tiene lugar cuando actúa un campo eléctrico sobre un átomo individual. En ausencia del campo, el núcleo positivamente cargado y la nube negativa de electrones están dispuestos de manera simétrica entre sí y el átomo no tiene momento dipolar. Cuando se aplica un campo  $E$  el núcleo y los electrones se desplazan entre sí. Y el átomo adquiere un momento dipolar  $P$ , que supondremos proporcional a  $E$ , de manera que podemos escribir:

$$P = \infty E \quad (2.22)$$

Donde  $\infty$  es la polarizabilidad del átomo. A esto se le llama polarización eléctrica o inducida y es operativa en todos los materiales dieléctricos.

- Polarización de orientación. Si el sistema está compuesto de moléculas heteronucleares entonces la disposición de los átomos individuales dentro de una molécula puede ser tal que la propia molécula tenga un momento dipolar permanente. A estas se les denomina polares. Por ejemplo una molécula compuesta por átomos diferentes no es necesariamente polar, el  $\text{CO}_2$  no es polar porque los átomos de carbono y oxígeno se colocan alineados con el carbono en el centro, en cambio el  $\text{H}_2\text{O}$  es polar porque los iones se colocan formando un triángulo.

En ausencia de campos los dipolos permanentes estarán orientados al azar y el sistema no tendrá polarización neta, pero un campo eléctrico tenderá a alinear los dipolos y el material adquirirá un momento neto. A esto se le denomina polarización de orientación. Debido al efecto aleatorio de las vibraciones térmicas este tipo de polarización es más efectivo cuando la temperatura disminuye, y da lugar a una constante dieléctrica que depende de la temperatura. Sin embargo, normalmente en los sólidos las moléculas están tan fuertemente ligadas que la polarización de orientación no parece tener lugar a temperatura ambiente, esta se da más en líquidos y gases.

- Polarización Iónica. Con los dipolos permanentes puede surgir un segundo fenómeno. En materiales dieléctricos con enlace químico de tipo iónico, los iones tienden a separarse bajo la acción de un campo eléctrico, estableciéndose la polarización iónica. El campo tenderá a alargar los enlaces entre los iones lo que hará cambiar el momento de la molécula, esto se le denomina molecular o iónica.

Todos estos mecanismos dan lugar a una polarización proporcional al campo que actúa sobre los iones. Los principales problemas en la teoría de dieléctricos son:

1.- Obtener la relación entre la constante dieléctrica (que es una cantidad macroscópica) y el momento dipolar microscópico.

2.- Tener la capacidad de realizar un cálculo teórico de la polarización  $\infty$  para determinados átomos. [10]

### **2.6.- Espectroscopía de impedancias (EI).**

La espectroscopía de impedancias es una herramienta poderosa comúnmente empleada en la caracterización de propiedades eléctricas de materiales monocristalinos, policristalinos, y amorfos. Utilizar campos eléctricos para investigar propiedades físicas de materiales tiene dos vertientes: aplicar campos eléctricos dependientes del tiempo (alternos), o aplicar campos a frecuencia fija. El sistema utilizado para efectuar las mediciones (CA) a temperatura fija, comprende de un analizador de impedancias HP4192A (Ver fig 4. Anexo 3)

La espectroscopía de corriente alterna (CA) se ha convertido en un método importante para caracterizar propiedades dieléctricas de los materiales. La razón principal es que con esta técnica se puede determinar tanto propiedades globales, como contribuciones separadas que provengan de diferentes regiones del material. La técnica involucra, principalmente, el análisis de la respuesta eléctrica del material: del interior o frontera de grano o de la interfaz electrodo/muestra [12]. Bajo estudio sujeto a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. Es decir, esta técnica proporciona la oportunidad de estudiar procesos de polarización microscópicos, su respuesta global, en un material expuesto a un campo eléctrico dependiente del tiempo,  $\epsilon(\omega)$ . Aunque esta técnica de análisis puede aplicarse en amplios intervalos de frecuencias aquí nos limitaremos a mencionar las características de la espectroscopía que se puede realizar con puentes comerciales, que operen en el intervalo  $(100-10^7)$  Hz.

La caracterización eléctrica de materiales cerámicos puede ser realizada mediante diferentes técnicas. La técnica de corriente alterna “CA”, es conocida también como espectroscopía de impedancias (EI) es muy útil para caracterizar las propiedades eléctricas de materiales heterogéneos, como los son los electrocerámicos. En los sólidos policristalinos, las propiedades de transporte se ven fuertemente afectadas por la microestructura y el espectro de impedancia generalmente incluye características que pueden relacionarse con esta. Además, uno de los aspectos más interesantes de la técnica es la conexión directa que a menudo existe entre el comportamiento de un sistema real (muestra) y el de un modelo idealizado construido con componentes eléctricos discretos. Una vez obtenidos los datos experimentales, solo se tiene que comparar o ajustar estos a un circuito equivalente que represente los procesos físicos que ocurre en el sistema bajo

investigación y, a partir de ahí, relacionar la respuesta obtenida experimentalmente con el elemento microestructural que la produce.

Los valores de conductividad de materiales cerámicos policristalinos se pueden medir analizando la respuesta eléctrica producida por la muestra al aplicarle un voltaje. Existen dos métodos experimentales para determinar la conductividad que dependen del tipo de corriente utilizada. [13]

### **2.6.1 Método de corriente directa (CD).**

Esta técnica involucra la aplicación de un voltaje constante a través de la muestra. Sin embargo para que la corriente fluya a través del circuito, los portadores de carga deben descargarse en los electrodos, pues de otra manera se acumularían en los mismos causando el fenómeno de polarización y provocando que la corriente disminuya exponencialmente con el tiempo. Por esta razón, se hace necesaria usar electrodos fabricados con un material que sea reversible a los portadores de carga, los cuales permiten la descarga de estos, y por ende, previene la polarización de electrodos.

### **2.6.2 Método de corriente alterna (CA).**

Esta técnica involucra la aplicación a la muestra de un voltaje sinusoidal de frecuencia variable. Las mediciones se realizan registrando su respuesta eléctrica como función de la frecuencia aplicada. Generalmente, se utilizan electrodos de bloqueo para evitar efectos de polarización en los electrodos. Con las características antes mencionadas se prefiere utilizar el método (CA) sobre el método (CD) debido a: (1) las mediciones experimentales de la conductividad son más sencillas, (2) los datos contienen toda la información sobre lo que sucede en el sistema en estudio y (3) adicionalmente es más fácil encontrar materiales adecuados para los electrodos de bloqueo que para los electrodos reversibles.

Para poder entender la técnica de espectroscopía de impedancias, se debe tener ciertos conocimientos de formalismos o conceptos que son base para aplicar y entender el método.

### **2.7.- Formulismos de la teoría “CA”.**

Los elementos resistivos (R) y capacitivos (C) pueden combinarse en una gran variedad de formas para construir un circuito eléctrico. El orden en la secuencia de los procesos físicos en el material deberá reflejarse por el circuito equivalente, basado en una combinación de elementos resistivo-capacitivo (RC) en serie o en paralelo. Estos componentes RC

representan el proceso microscópico involucrado en el transporte de cargas. Algunas veces el circuito equivalente puede incluir elementos inductivos.

### 2.7.1.- Elemento Resistivo.

En los elementos resistivos, la corriente y el voltaje están en fase. Si se aplica una diferencia de potencial que dependa del tiempo,  $V = V_m e^{j\omega t}$  a un resistor  $R$  ( $\Omega$ ), la corriente  $I$ (A), a través del elemento  $R$ , esta dada por la ley de Ohm;

$$I = \frac{V}{Z_R} \quad (2.23)$$

Donde;

$Z_R$  = es la impedancia resistiva ( $Z = R = Z_R$ ) ( $\Omega$ )

$V$  = diferencia de potencial ( $V = v_m e^{j\omega t}$ ) (V)

Sustituyendo en la Ley de Ohm, se tiene;

$$I = \frac{V_m e^{j\omega t}}{R} \quad (2.24)$$

Si se compara esta expresión con;

$$I = I_m e^{j(\omega t + \theta)} \quad (2.25)$$

Resulta que para este caso,  $\theta = 0$ , por lo tanto la corriente esta en fase con el voltaje aplicado. La impedancia  $Z_r$  del sistema con magnitud  $R$ , es un número real, el cual puede ser representado en un gráfico de impedancias como un punto en el eje real  $Z'$  a una distancia  $R$  del origen.

### 2.7.2.- Elemento Capacitivo.

En los elementos capacitivos, la corriente se adelanta  $90^\circ$  al voltaje. Si se aplica una diferencia de potencial,  $V = V_o e^{j\omega t}$  a un capacitor, se almacenará una carga  $Q$ , con  $Q = CV$  de tal forma que la corriente a través del capacitor estaría dada por:

$$I = \frac{Dq}{dt} = j\omega CV \quad (2.26)$$

Un capacitor, una vez cargado, bloquea el paso de la corriente directa; pero permite el flujo de una corriente alterna, proporcional en magnitud a la frecuencia del voltaje aplicado, la cual no esta en fase con el potencial ( $\theta = \pi/2$ ). La impedancia del capacitor, ( $Z_C$ ) es:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -j \left( \frac{1}{\omega C} \right) \quad (2.27)$$

La cual es un número complejo; que en algunas ocasiones recibe el nombre de reactancia capacitiva ( $X_C$ ). Esta es inversamente proporcional a la frecuencia y corresponde a la parte imaginaria de la impedancia. La representación de la capacitancia en un plano de impedancias es una línea vertical sobre el eje  $-Z''$  [14]

**2.7.3.- Circuito en serie Resistor-Capacitor (RC).**

Este tipo de circuito, consiste en una resistencia (R) conectada en serie a un capacitor (C) Fig.2.6 (a), cuya impedancia total estará dada por;

$$Z^*_{tot} = Z_R + Z_C \tag{2.28}$$

Si se sustituye las expresiones  $Z_R$  y  $Z_C$  en la ecuación anterior se tiene;

$$Z^*_{tot} = R_S + \left[ \frac{1}{j\omega C_S} \right] = R_S - j \left[ \frac{1}{\omega C_S} \right] \tag{2.29}$$

La representación gráfica para la impedancia de un circuito en serie RC, resulta una línea vertical que intersecta al eje real  $Z'$  a una distancia R del origen, como muestra la Fig. 2.7 (b)

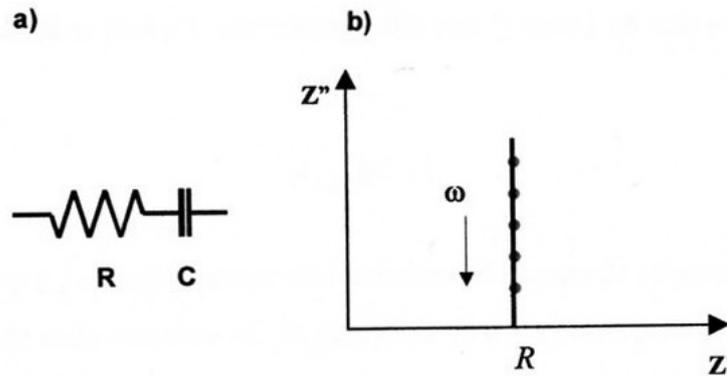


Fig. 2.6 a) Circuito RC en serie. b) Curva de dispersión RC en serie.

**2.7.4.- Circuito en paralelo Resistor-Capacitor (RC).**

En estos circuitos, se conectan un resistor y un capacitor y tienen una admitancia de la forma:

$$Y^*_{tot} = \left( \frac{1}{R_p} \right) + j\omega C_p \tag{2.30}$$

Y como la admitancia es el inverso de la capacitancia, esta se puede expresar por:

$$Z_{tot}^* = \frac{1}{Y_{Tot}^*} = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (2.31)$$

En donde la parte real e imaginaria son respectivamente;

$$Z' = R \left[ \frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (2.32)$$

$$Z'' = R \left[ \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (2.33)$$

Una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas, que intersecta al eje  $Z'$  en  $R$  (a bajas frecuencias), y en el origen (a altas frecuencias), tal como muestra la Fig. 2.7

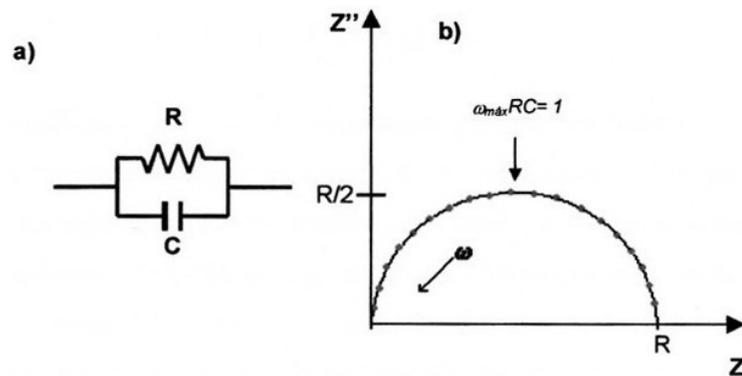


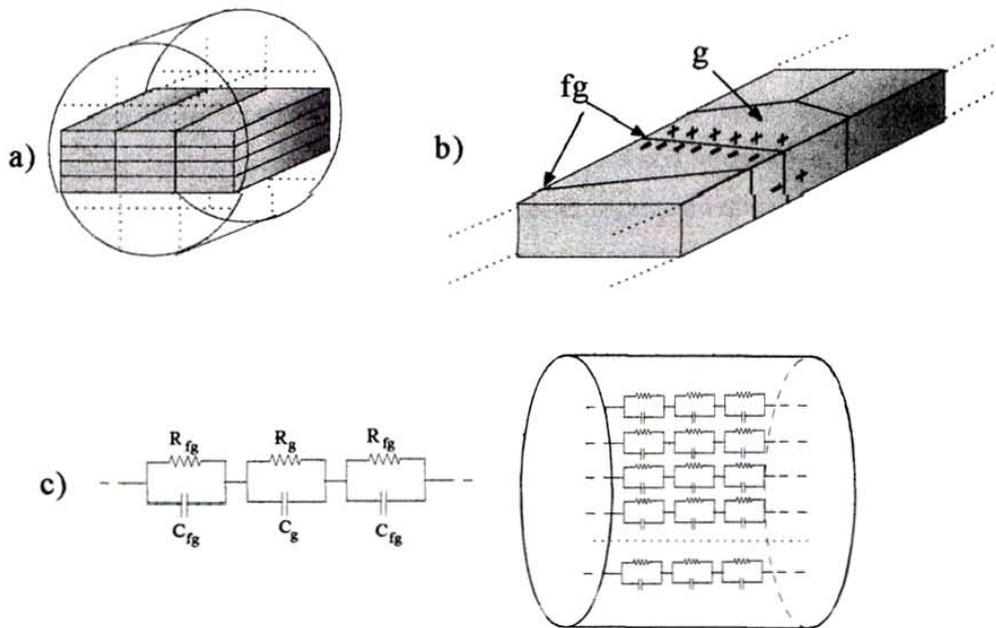
Fig. 2.76 a) Circuito RC en paralelo. b) Curva de dispersión RC en paralelo.

En una gráfica espectroscópica de impedancias, la componente real  $Z'$  tiene valores límite de  $R$  a bajas frecuencias ( $\omega \approx 0$ ) y valores de cero a altas frecuencias ( $\omega \rightarrow \infty$ ). La componente  $Z''$  define un pico de Debye con el máximo en  $R/2$ , donde  $\omega RC = 1$ .

## 2.8.- Modelo de Capas.

Supongamos que la muestra esta formada por un gran número de barras delgadas, acomodadas en forma compacta, como muestra la Fig. 2.8 a). Las barras, a su vez, estarán formadas por los granos microcristalinos que constituyen la muestra. En la Fig.2.8 b). Si las fronteras de grano (fg) representan una barrera para los portadores de carga, entonces  $R_{fg}$  puede representar la correspondiente trayectoria de conducción y  $C_{fg}$ , en paralelo con  $R_{fg}$ , describiría la polarización de esa región. Debido a que granos y fronteras de grano se

pueden describir de manera independiente, significa que los elementos  $R_g$ ,  $C_g$  y  $R_{fg}$ ,  $C_{fg}$  pueden conectarse en serie como se muestra en la Fig. 2.8 c). Al sumar todos los elementos RC de granos y fronteras de granos que forman una barra producen el circuito equivalente de esa porción de la muestra. [15]



**Fig. 2.8** a) Modelo de la muestra policristalina formada por  $n$  barras arregladas compactamente, b) barra formada por granos cristalinos, c) circuito equivalente para el modelo de capas y representación completa de la muestra.

### 2.9.- Construcción de circuitos equivalentes.

En el proceso de caracterización dieléctrica, lo cual necesariamente involucra movimientos de portadores de carga, de materiales no metálicos ha cobrado gran importancia la técnica de espectroscopía de impedancias. En especial en sistemas cerámicos policristalinos ésta técnica resulta ventajosa debido a que; la respuesta eléctrica de granos, fronteras de grano e interfases electrodo/material, exhibe diferente dependiente de la frecuencia en cada caso.

Así, la posibilidad de separar el comportamiento eléctrico de los diferentes componentes de un sistema policristalino, a través del análisis de mediciones dependientes de la frecuencia, permite determinar características dieléctricas propias de cada uno de ellos. En conclusión, la idea básica es analizar la respuesta de un sistema policristalino sujeto a un campo eléctrico alterno,  $V(\omega) = V_0 \sin \omega t$ .

Actualmente es posible hacer este tipo de estudios en un intervalo de frecuencias muy amplio, desde mili-Hertz hasta frecuencias arriba de Giga-Hertz. El comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase puede describirse matemáticamente por una función compleja tal como la impedancia  $Z$ . Esta circunstancia ofrece la posibilidad de pensar en proponer un modelo a base de circuitos eléctricos, elaborados con elementos RC, ordinarios, que simule adecuadamente el comportamiento eléctrico de un sistema tan complejo como lo sería un sistema policristalino.

Como se ha mencionado antes, en la síntesis de nuevos materiales cerámicos es normal obtener el producto en forma de polvos microcristalinos. De manera que para hacer la caracterización eléctrica de un compuesto nuevo es necesario conformar un sistema rígido, con geometría bien definida, a través de un proceso de sinterizado. Es común hacer este tipo de trabajo con muestras sinterizadas en forma de pastilla o paralelepípedo. Una vez que la muestra tiene la forma definida es necesario colocarle, en caras opuestas, algún material que funcione como electrodo. Esto puede ser oro, plata, platino, o algún otro metal, dependiendo de las características del material en particular. Así, la configuración final sería electrodo/muestra/electrodo.

Si los portadores de carga son de tamaño atómico, es decir iones, las cargas no podrán salvar la barrera que representa la frontera de grano. En el caso que los portadores de carga sean electrones entonces las fronteras de grano podrían ser permeables al paso de cargas y no habrá acumulación de portadores en las fronteras de grano.

En este proceso una resistencia ( $R$ ) representará una trayectoria de conducción, bien a través de los granos o a través de las fronteras de granos. Entonces, una resistencia en particular podría explicar la conductividad del cristal, o alguna transición química o cristalográfica. Elementos capacitivos ( $C$ ) se asociarán a regiones de polarización de carga espacial y en ocasiones con absorción específica y procesos de electrocristalización en los electrodos.

Por una parte si el circuito equivalente de una barra se expresa en términos de impedancia, entonces cada barra tendrá una impedancia.

$$Z_b = Z_g + Z_{fg} \quad (2.34)$$

Donde,

$Z_g$  es la impedancia en los granos.

$Z_{fg}$  es la impedancia en las fronteras de grano.

En la región de los electrodos podrían ocurrir también procesos eléctricos o electroquímicos, interesantes, éstos pueden describirse por otra combinación  $R_{el} C_{el}$ , en

paralelo, se agregaría en serie a los dos elementos anteriores y el circuito equivalente se puede considerar completo. Así, la impedancia total es:

$$Z_t = Z_g + Z_{fg} + Z_{el} \quad (2.35)$$

Si cada uno de los términos que forman  $Z_t$  se puede poner en función de elementos R y C, entonces cada uno de ellos tendrá la forma:

$$Z = \left( \frac{1}{R} + j\omega C \right)^{-1} \quad (2.36)$$

Donde:  $j = \sqrt{-1}$  y  $\omega = 2\pi f$ , es la frecuencia de la señal, esta función describe un semicírculo en el plano  $Z''$  vs.  $Z'$ , donde  $Z''$  y  $Z'$  son las partes imaginaria y real de la impedancia. Entonces  $Z_t$  describiría, en el plano  $Z''$  vs.  $Z'$  tres semicírculos generados por las tres mallas RC en paralelo combinadas en serie. La resolución de los semicírculos depende, naturalmente, de los valores R y C involucrados. Como muestra la Fig. 2.9

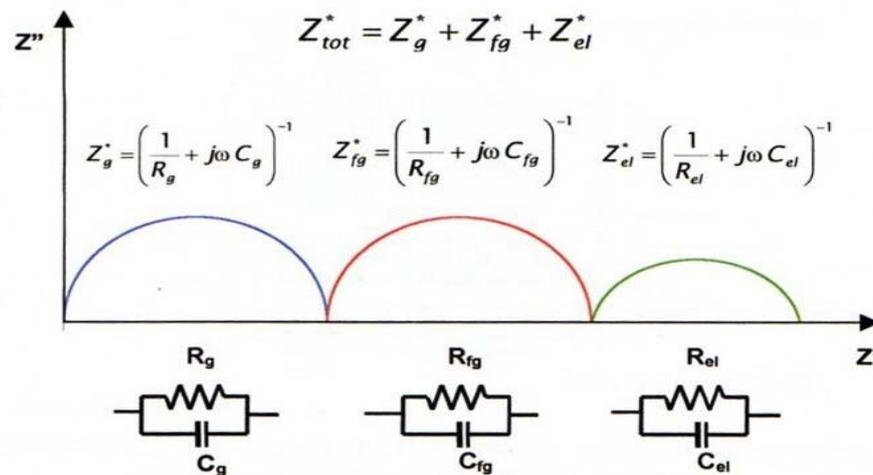


Fig. 2.9 Representación esquemática de un circuito equivalente de un material policristalino en forma de pastilla.

## 2.10.- Caracterización Microestructural.

En un primer intento por tener información de, las cosas u objetos que estan a nuestro alrededor, utilizamos nuestros sentidos. En este proceso cognoscitivo nuestros ojos juegan un papel estelar, sin embargo la utilización directa de nuestros ojos en el intento de conocer las características de las cosas, impone limitaciones. El ojo humano esta limitado en cuanto a su poder de resolución esto es, en su capacidad de distinguir puntos o detalles estructurales a distancias pequeñas. La resolución del ojo humano es de 0.1 a 0.2 mm, observando a una distancia de 30 cm, aproximadamente.

Sin embargo, el ingenio humano, ha podido crear instrumentos capaces de superar ciertas limitaciones para mejorar la capacidad de resolución de los ojos. Para mejorar esta capacidad utilizamos lentes, una lente no es otra cosa que un medio refractor; es decir, un medio capaz de desviar la trayectoria de un haz luminoso. En la óptica clásica los sistemas de lentes, o sistemas ópticos han sido y siguen siendo utilizados para colectar y cambiar de forma de un frente de onda, generalmente con la intención de analizar la información difundida a través de una región del espacio. Sabemos que la forma mas común de percibir la acción de una lente es formando imágenes, bien sobre una pantalla o bien directamente en la retina del ojo humano.

A menudo con frecuencia utilizamos la palabra *ver*. Conviene ser concientes del proceso que implica el percibirse, a través de la vista, de la presencia de los objetos. Si nosotros observamos un objeto con nuestros ojos, en forma directa o ayudados con algún instrumento, lo que realmente vemos no es el objeto en sí mismo, sino lo que percibimos es una imagen de ese objeto. [16]

La investigación científica actual hace uso de una gran diversidad de técnicas. La investigación básica en el área de la ciencia de materiales, en principio, esta interesada en caracterizar microestructuralmente materiales de nuevas síntesis. De las que se destacan las técnicas de difracción (de fotones, de electrones, de rayos X, de neutrones), por el extraordinario beneficio que estas han proporcionado en el conocimiento de la estructura atómica de la materia.

Con la tecnología generada en torno a la óptica de la luz visible, fue posible hacer una gran contribución al conocimiento estructural de la materia. Pero este logro estuvo basado, fundamentalmente en observaciones de la topografía de los materiales y en notables razonamientos deductivos. Utilizando haces de fotones no es posible escudriñar la constitución estructural interna de la materia. Para el estudio visual de características estructurales a nivel atómico se requeriría que la luz penetrara dentro de la materia. La utilización de haces de partículas, tales como electrones o protones, previamente aceleradas por una diferencia de potencial elevada ha venido a resolver el problema. La tecnología actual ofrece dos grandes vertientes en cuanto a microscopios electrónicos:

a).- El microscopio electrónico de transmisión (MET). El poder usar un microscopio electrónico de transmisión nos pone frente a la posibilidad de “retratar” el interior de la materia. La diferencia de potencial que utilizan los microscopios electrónicos modernos para acelerar electrones y convertirlos en haces de partículas moviéndose a velocidades del orden de la mitad de la velocidad de la luz, siempre está en el orden de kilo electrón volt

(keV). Una clasificación grosso modo, sería la siguiente: hasta 1000 electrón volts (eV) para electrones de baja energía, de 1 A 20 keV para electrones de media energía y de 20 keV a 2 MeV (o más) para electrones de alta energía. En un MET los elementos importantes son: la fuente de iluminación y las lentes, en particular la lente objetiva, la cual, junto con  $\lambda$ , determina el poder de resolución (PR) del MET. El poder de resolución del MET no solo depende de la calidad y buen estado del instrumento sino también, y fuertemente, de la preparación de las muestras, en especial, limpieza y espesor.

b).- El microscopio electrónico de barrido (MEB). Este se diferencia del MET, primero, en que los electrones que se dirigen a la muestra no la atraviesan. Para los microscopios electrónicos de barrido se ha desarrollado una amplia variedad de microscopía; por ejemplo electrones secundarios, retrodispersados, Auger, etc. En estos equipos puede hacerse análisis químicos y actualmente cuentan con dispositivos para realizar difracción de electrones. En el MEB queda claro que no existe una relación directa entre la trayectoria de los electrones y la imagen, como en el caso del MET. Por esta razón no se puede decir que se tenga una *verdadera imagen* en este caso la imagen es, más bien, un mapa topográfico de la superficie. En el MEB es posible tener ampliificaciones en el intervalo  $10X \rightarrow 10^5$ , posee gran resolución (3-6) nm y la preparación de las muestras es relativamente fácil. [17].

Para analizar la microestructura de los compuestos se utilizó el microscopio electrónico de barrido. Cambridge Leica modelo Stereoscan 440 (Ver fig 5. Anexo 3). Los principales componentes del microscopio lo describe la fig. 2.10 El cañón genera electrones que se aceleran con una energía de (2-40) keV. Los lentes condensadores cierran el haz de electrones hasta un diámetro de (2-10) nm. El haz barre la superficie de la muestra por medio de las bobinas de barrido, mientras que un detector colecta los electrones que han interactuado con la muestra.

El generador de barrido que controla las bobinas de barrido controla al mismo tiempo el barrido en el tubo de rayos catódicos, mientras que el brillo de dicho rastro es controlado por la corriente amplificada del detector, así cada señal es el resultado de alguna interacción particular entre los electrones incidentes sobre la muestra.

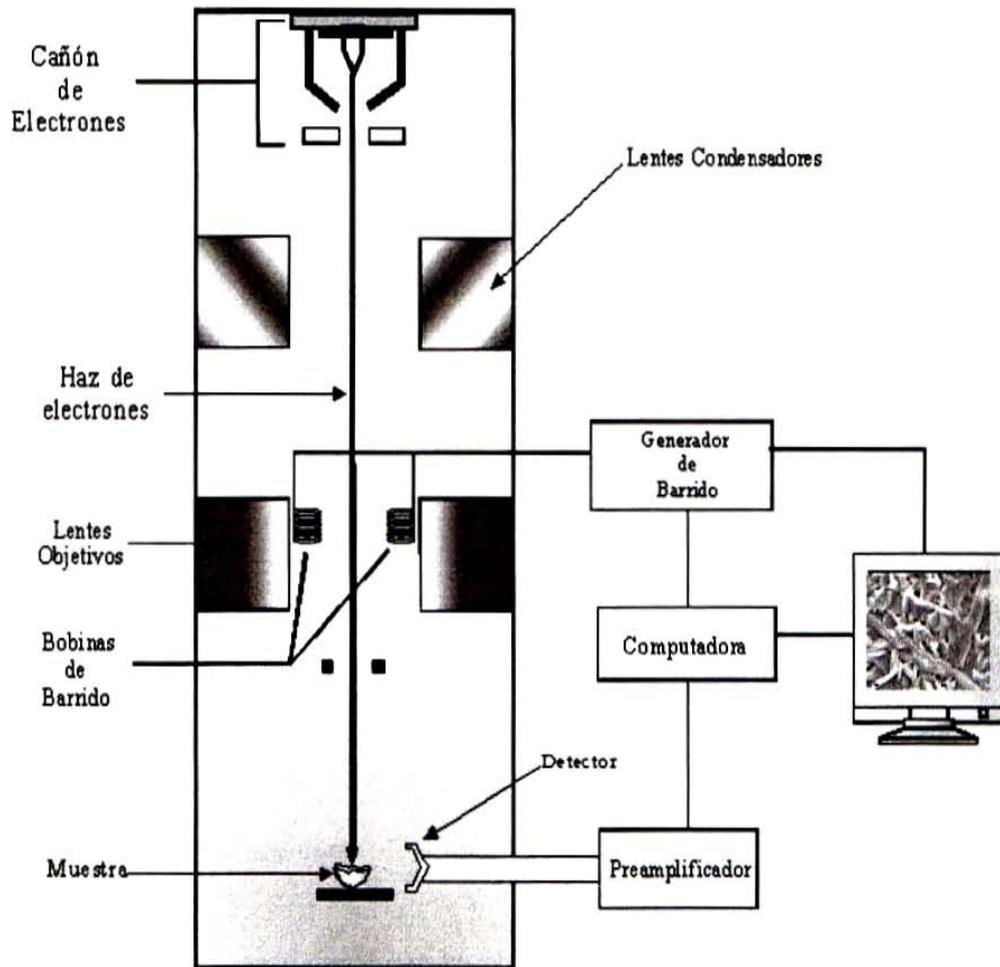


Fig. 2.10 Diagrama esquemático del microscopio electrónico de barrido.

# **CAPÍTULO 3**

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

### 3.1. Síntesis.

Para realizar la síntesis por el método de coprecipitación de los compuestos:  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (P1BIT),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (P2BIT) y el  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  (P3BIT), los reactivos utilizados son:  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (BAKER ACS),  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich 98 %) y  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$  (Aldrich 98 %). En la tabla 3.1 muestran las cantidades estequiométricas de cada uno de los reactivos empleados para la síntesis.

Compuestos	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ (ml)
$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (P1BIT)	6.58	1.29	4.7
$\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ (P2BIT)	5.45	2.13	4.9
$\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ (P3BIT)	4.83	2.83	5.2

Tabla 3.1. Cantidades estequiométricas de los reactivos.

El  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se disuelve en agua destilada, el  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en una solución al 20 % v/v de  $\text{HNO}_3$ , para el  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$  se disuelve en una mezcla de  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  y  $\text{HNO}_3$  (95% y 5 % respectivamente). Ya disueltos, los reactivos se mezclan con agitación continua durante 15 minutos. A esta solución se le agrega gota a gota una solución al 50% (V/V)  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta un pH alcalino (aprox.11), la solución se filtra y el precipitado se lava con  $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$  hasta un pH neutro, posteriormente el precipitado es secado (temperatura ambiente). El precipitado obtenido es molido en un mortero agata y calcinado a  $650^\circ\text{C}$  en una mufla Thermolyne durante 2 horas para eliminar  $\text{CO}_2$  y materia orgánica presente.

El producto obtenido finalmente es  $\text{Pb}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_{3+x}\text{O}_{12+3x}$ , en donde  $x = 1, 2, 3$ , que corresponde a  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (P1BIT),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (P2BIT) y  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  (P3BIT), respectivamente. En la Fig. 3.1 muestra en forma general el diagrama de flujo de la síntesis y caracterización de los compuestos obtenidos.

## DIAGRAMA DE FLUJO GENERAL DE SÍNTESIS.

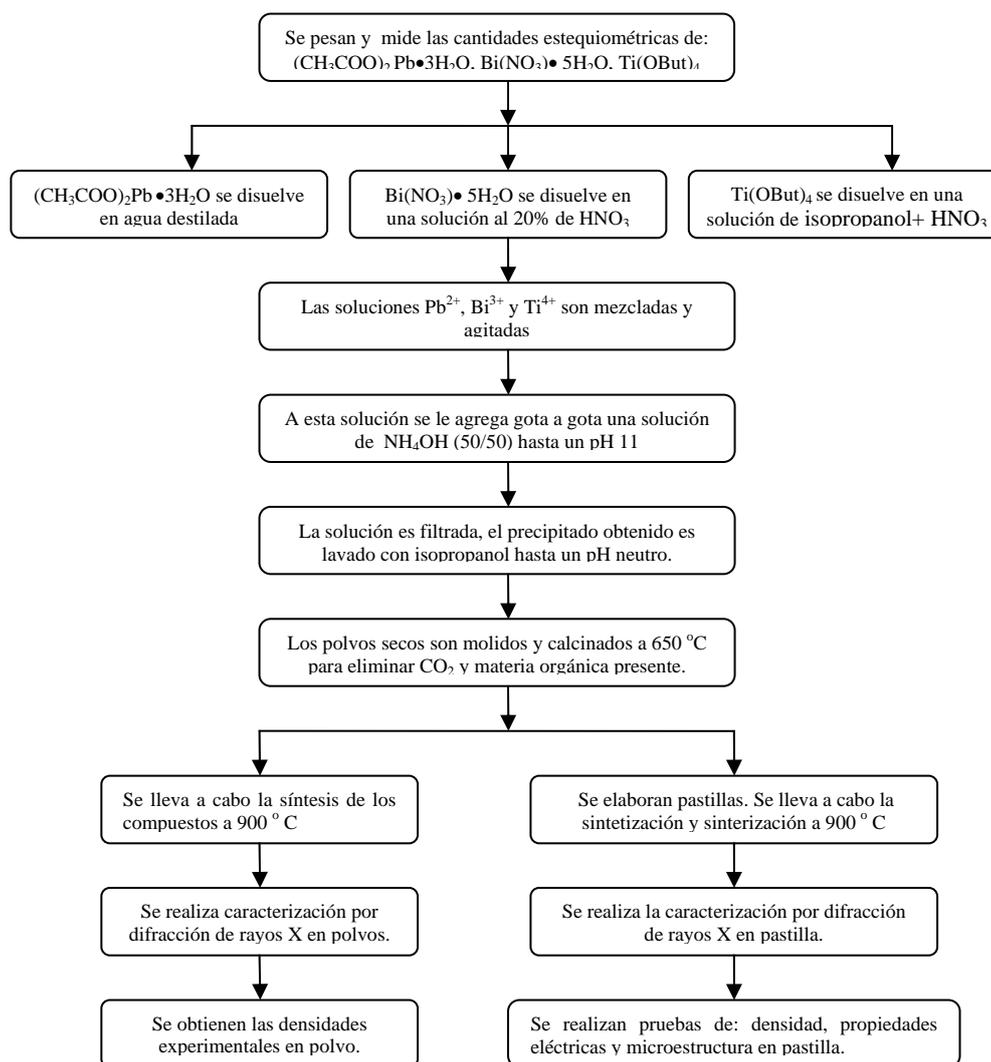


Fig. 3.1 Diagrama de flujo de la síntesis de los compuestos.

### 3.2.-Prensado de polvos.

A partir de los compuestos obtenidos anteriormente, se elaboran pastillas de aprox. 12 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Para realizarlo, se deposita aproximadamente 1 gramo de muestra sin sintetizar y sinterizar (en verde) dentro de un troquel y se aplica una presión (prensado axial a temperatura ambiente) de 7 toneladas / cm<sup>2</sup> durante 10 minutos. Teniendo la pastilla se observan con mucho cuidado para cerciorarse de que no tengan grietas, ya que estas afectan los resultados en las mediciones eléctricas. Posteriormente se construyen los electrodos de oro en las caras planas de las pastillas. Esto se logra aplicando

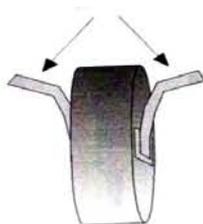
una pasta gelatinosa formada a base de polvo de oro en una base de solvente orgánica, y pegando láminas pequeñas, también de oro, sobre la pasta aun fresca. La estructura resultante electrodo-muestra-electrodo, es sometida a una temperatura de 600 °C por un tiempo de 4 horas con el fin de eliminar el solvente orgánico y que la pasta y la lámina de oro formen una estructura homogénea en cada una de las caras.

### **3.3.- Preparación de muestras.**

Las pastillas obtenidas son sintetizadas y sinterizadas simultáneamente, para ello, se colocan sobre láminas de platino en una mufla eléctrica Thermolyne a una temperatura de 900 °C, primeramente se lleva a 300°C y se deja estabilizar 30 minutos, después se lleva a 600 °C y se deja estabilizar 30 minutos, por último se lleva hasta los 900 °C por un espacio de 3 horas, para cada muestra.

### **3.4.- Mediciones eléctricas.**

Para evaluar las mediciones del comportamiento de un material al aplicar un estímulo eléctrico se elaboran celdas que tienen dos electrodos idénticos colocados en caras opuestas de la muestra en forma de paralelepípedo o cilindro circular. Entonces, las pastillas sintetizadas su configuración final son electrodo/muestra/electrodo. Como muestra la Fig. 3.2



**Fig. 3.2 Pastilla con los electrodos.**

Enseguida, las muestras se colocan en un horno vertical conectado a un controlador de temperatura. Para fijar las muestras dentro del horno se utiliza un alambre de platino, a fin de evitar problemas de degradación a temperaturas elevadas. Muy cerca de la muestra se coloca un termopar para medir la temperatura de la muestra con errores no mayores de  $\pm 3^\circ \text{C}$ . La estabilidad térmica de la muestra es asegurada manteniendo el horno a temperatura fija durante no menos de 60 minutos antes de cada medición. El intervalo de temperaturas es de 200 a 800 °C.

El intervalo de frecuencias utilizado es de 5 Hz a 13 MHz. El voltaje aplicado, en todos los casos es de 1 volt, el dispositivo realiza un total de 94 lecturas (cada una de las lecturas es el promedio de 10 mediciones) en frecuencias predeterminadas y distribuidas regularmente dentro de este intervalo. El sistema utilizado para efectuar las mediciones CA a temperatura fija, comprende de un analizador de impedancias HP4192A de Hewlett Packard, controlado por una computadora HP85, para su control y un horno eléctrico vertical.

La Fig. 3.3 muestra el arreglo experimental.

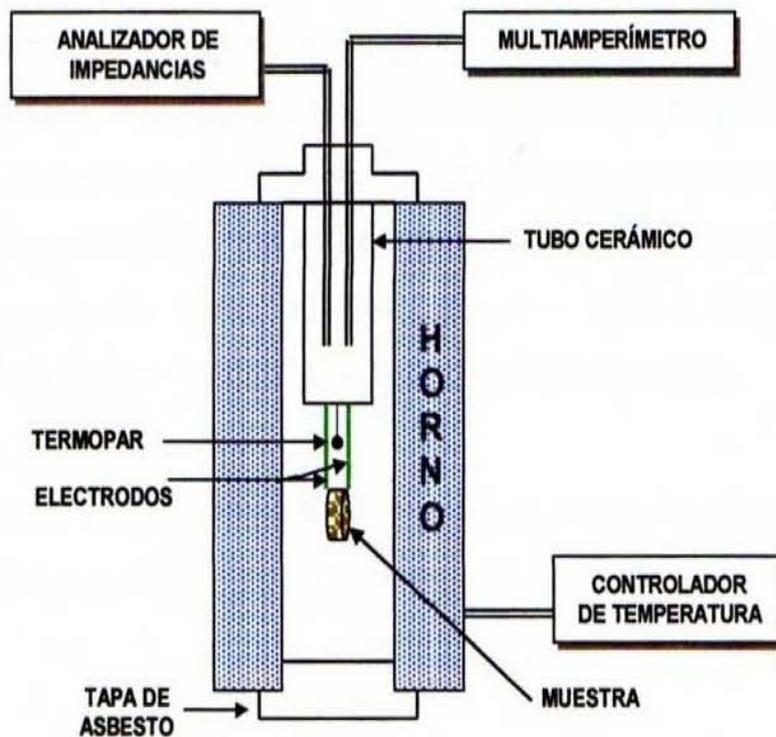


Fig. 3.3 Dispositivo utilizado para las caracterizaciones dieléctricas.

# **CAPÍTULO 4**

## **RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

#### 4.1.- Análisis por difracción de rayos X.

Para la identificación de los compuestos sintetizados  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (P1BIT),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (P2BIT),  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  (P3BIT), se emplea la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos. Utilizando un Difractómetro **D8 ADVANCE BRUKER AXS**.

En la Fig. 4.1 muestran los patrones de difracción de los compuestos sintetizados. De acuerdo a las tarjetas **JCPDS** (Joint Comité on Powder Diffraction Standards Swarthmore). Los patrones obtenidos de los compuestos sintetizados coinciden con los de las tarjetas, es decir, se obtuvieron los compuestos sintetizados por el método alterno de síntesis (coprecipitación). El anexo 2 muestran los difractogramas, tanto en polvo como en pastilla de los compuestos sintetizados.

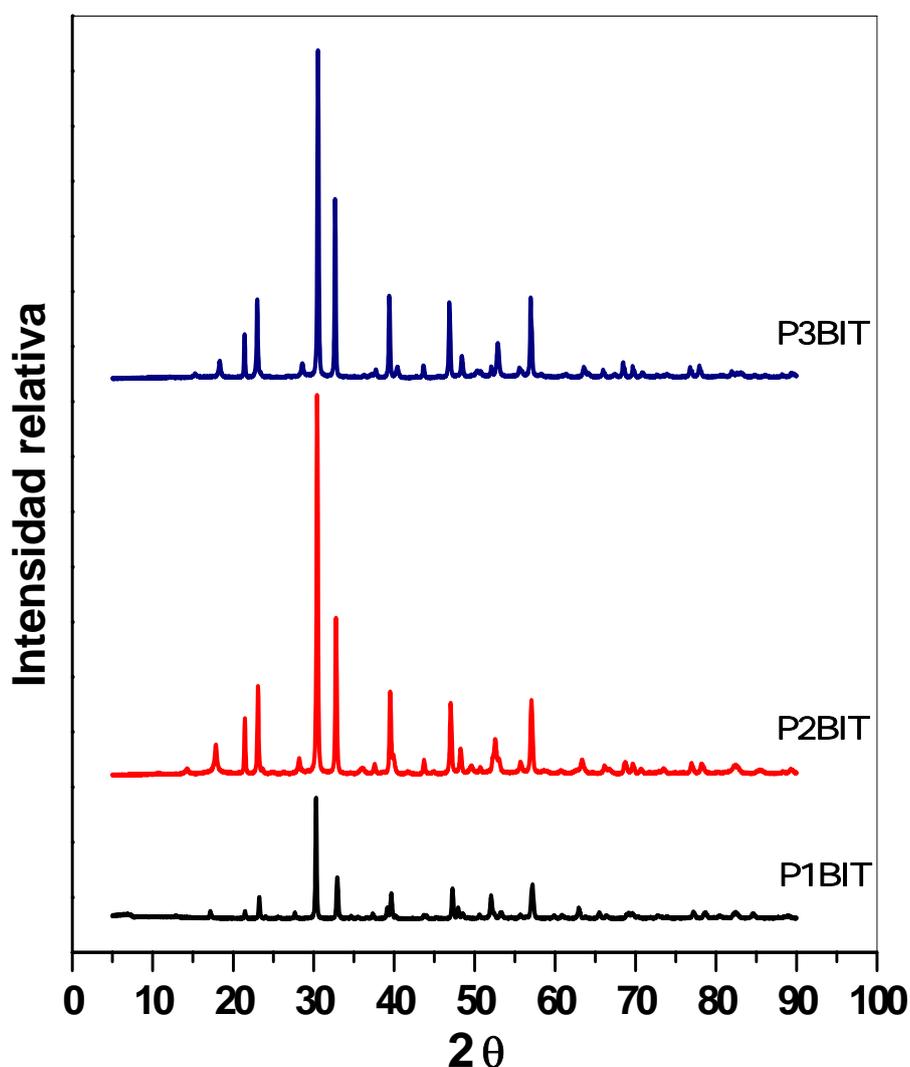


Fig. 4.1. Difractogramas de los compuestos sintetizados.

## 4.2.- Cálculo de densidades.

Para el cálculo de las densidades teóricas de los compuestos, con los resultados obtenidos de difracción de rayos X y por un método de ajustes, utilizando el software Fullproof. [18] se determinan los parámetros de red (*a*, *b* y *c*) y valores de “*Z*” de los compuestos sintetizados. En la tabla 4.1 muestran los resultados obtenidos de los ajustes considerando las dos posibilidades ya sea estructura tetragonal u ortorrómbica, en el cual muestran valores de: parámetros de red (*a*, *b* y *c*) y valores de “*Z*”, se observa que no existe una diferencia considerable, si se consideran las estructuras de los compuestos como tetragonal u ortorrómbica.

Compuestos	PbBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (P1BIT)	Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (P2BIT)	Pb <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>21</sub> (P3BIT)
	(Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>+2</sup> (Bi <sub>2</sub> PbTi <sub>4</sub> O <sub>13</sub> ) <sup>-2</sup>	(Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>+2</sup> (Bi <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>16</sub> ) <sup>-2</sup>	(Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>+2</sup> (Bi <sub>2</sub> Pb <sub>3</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ) <sup>-2</sup>
<i>m</i>	4	5	6
Tetragonal 14/ <i>mmm</i>	<i>a</i> = 3.8485 Å	<i>a</i> = 3.8619 Å	<i>a</i> = 3.8730 Å
	<i>c</i> = 41.436 Å	<i>c</i> = 49.662 Å	<i>c</i> = 58.001 Å
	<i>V</i> = 613.71 Å <sup>3</sup>	<i>V</i> = 740.66 Å <sup>3</sup>	<i>V</i> = 870.00 Å <sup>3</sup>
	<i>Z</i> = 2	<i>Z</i> = 2	<i>Z</i> = 2
	<i>R</i> <sub>Bragg</sub> = 1.36%	<i>R</i> <sub>Bragg</sub> = 1.2%	<i>R</i> <sub>Bragg</sub> = 1.77%
Ortorrómbico Bb2 <sub>1</sub> <i>m</i>	<i>a</i> = 5.4343 Å	<i>a</i> = 5.4599 Å	<i>a</i> = 5.4782 Å
	<i>b</i> = 5.4545 Å	<i>b</i> = 5.4636 Å	<i>b</i> = 5.4836 Å
	<i>c</i> = 41.442 Å	<i>c</i> = 49.662 Å	<i>c</i> = 58.061 Å
	<i>V</i> = 1227.94 Å <sup>3</sup>	<i>V</i> = 1481.5 Å <sup>3</sup>	<i>V</i> = 1741.3 Å <sup>3</sup>
	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 4	<i>Z</i> = 4
	<i>R</i> <sub>Bragg</sub> = 1.04%	<i>R</i> <sub>Bragg</sub> = 1.03%	<i>R</i> <sub>Bragg</sub> = 1.56%
P.M.	1474.69 g / mol	1777.78 g / mol	2080.87 g / mol

Tabla 4.1. Resultados obtenidos del refinamiento de los compuestos P1BIT, P2BIT y P3BIT

En las tablas 4.2 y 4.3 muestran los resultados de las densidades de los tres compuestos estudiados: las densidades calculadas o teóricas, la experimental de los polvos y las densidades de las pastillas sinterizadas, así como el % de densificación obtenido por la sinterización.

La tabla 4.2 muestra los resultados para una estructura tetragonal y la tabla 4.3 los resultados para una estructura ortorrómbica.

Compuesto	Densidad Teórica	Densidad (Polvos)		Densidad (Pastilla)	
	(g / cm <sup>3</sup> )	(g / cm <sup>3</sup> )	(% Densificado)	(g / cm <sup>3</sup> )	(% Densificado)
PbBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	7.9778	7.6627	96.05	7.3551	92.19
Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	7.9687	7.4937	94.04	6.4527	80.97
Pb <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>21</sub>	7.9405	7.1525	90.08	6.3674	80.18

Tabla 4.2 Considerando que los compuestos presentan estructuras Tetragonales.

Compuesto	Densidad Teórica	Densidad (Polvos)		Densidad (Pastilla)	
	(g / cm <sup>3</sup> )	(g / cm <sup>3</sup> )	(% Densificado)	(g / cm <sup>3</sup> )	(% Densificado)
PbBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	7.9742	7.6627	96.09	7.3551	92.24
Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	7.9681	7.4937	94.04	6.4527	80.98
Pb <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>21</sub>	7.9218	7.1525	90.29	6.3674	80.37

Tabla 4.3 Considerando que los compuestos presentan estructuras Ortorrómbicas.

#### 4.3.- Análisis microestructural de las muestras sinterizadas.

Tanto los microscopios ópticos como los electrónicos se usan en la investigación de características microestructurales de los materiales estudiados. Para analizar la microestructura de los compuestos sintetizados: PbBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (P1BIT), Pb<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (P2BIT), Pb<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>21</sub> (P3BIT), con el microscopio electrónico de barrido (MEB) se tiene la información topográfica de cada muestra, es decir, la distribución de los granos, así como su homogeneidad. Para tener un conocimiento pleno de la estructura del sistema estudiado es necesario analizar varias regiones de la muestra a diferentes resoluciones, para tomar en cuenta la mayor cantidad de puntos significativos los cuales nos ayuden a interpretar mejor las propiedades del sistema, en este caso, las propiedades dieléctricas. Se utilizaron electrones retrodispersados (más energéticos).

En las figuras 4.2, 4.4 y 4.6 muestran las micrografía de los compuestos sintetizados se puede observar las morfologías de los granos, en todos los casos la temperatura de sinterizado es de 900 °C. Se incluyen también una gráfica correspondiente para cada compuesto, de la cual, las figuras 4.3, 4.5 y 4.7 se muestra una distribución promedio de tamaño de los granos de los compuestos. Se observa que el P1BIT presenta el menor tamaño de grano, con respecto al P2BIT y P3BIT.

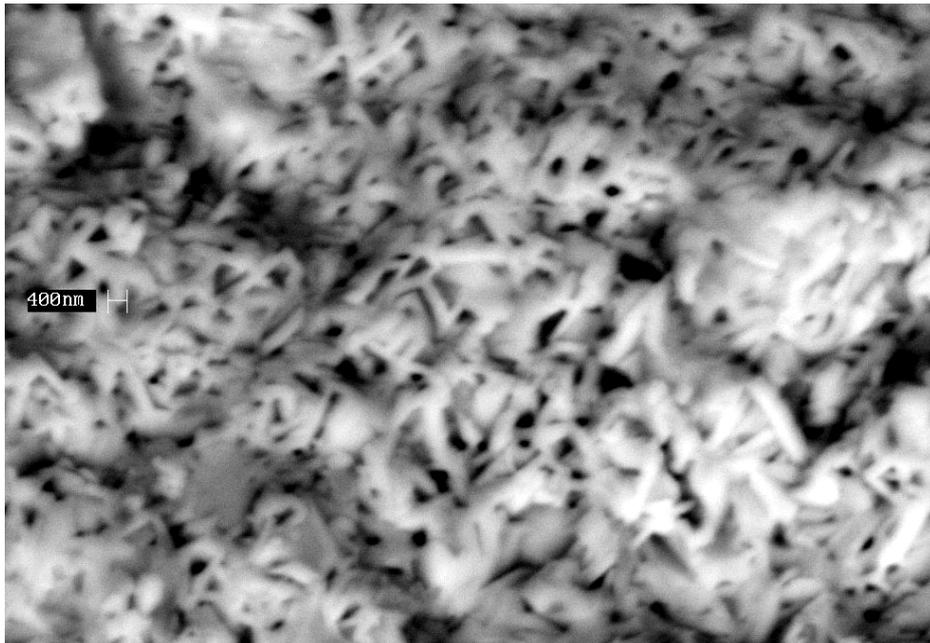


Fig. 4.2 Micrografía por electrones retrodispersados del P1BIT

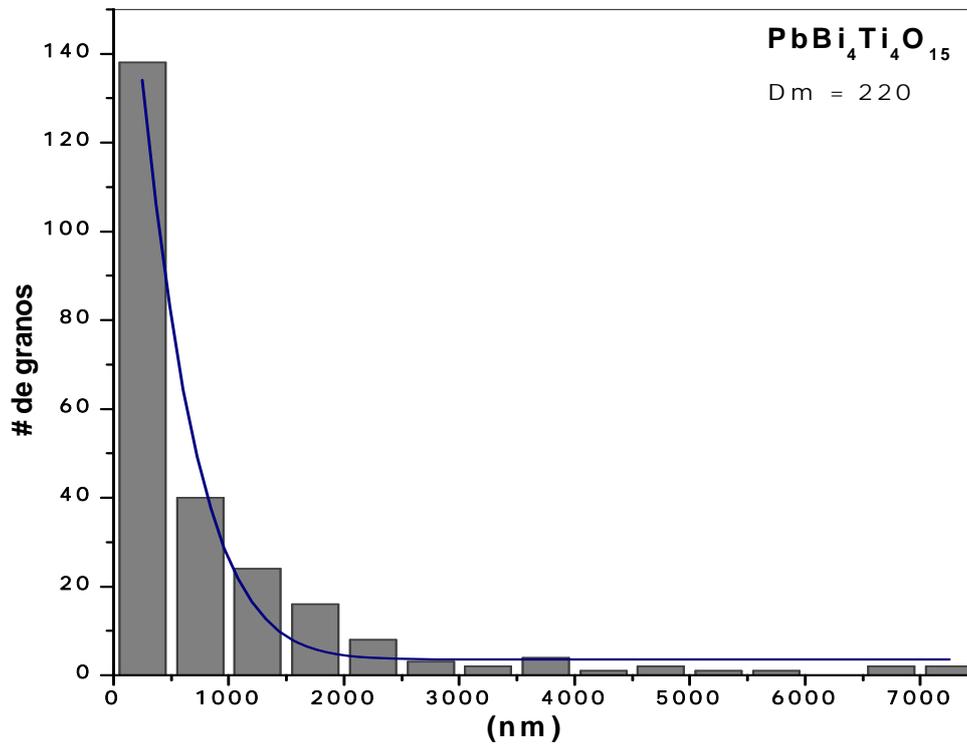


Fig. 4.3 Distribución promedio de granos del P1BIT.

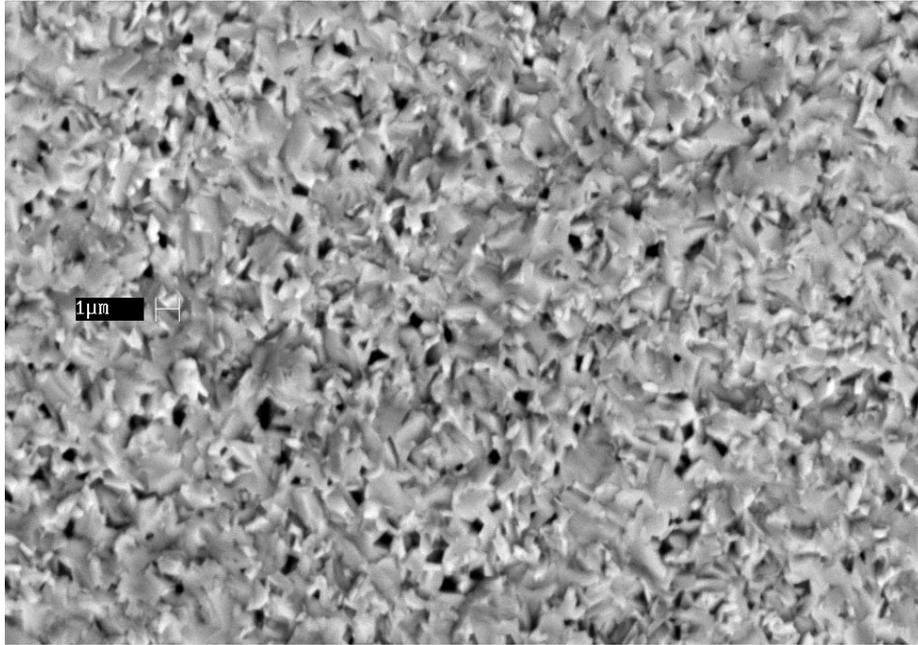


Fig. 4.4 Micrografía por electrones retrodispersados del P2BIT

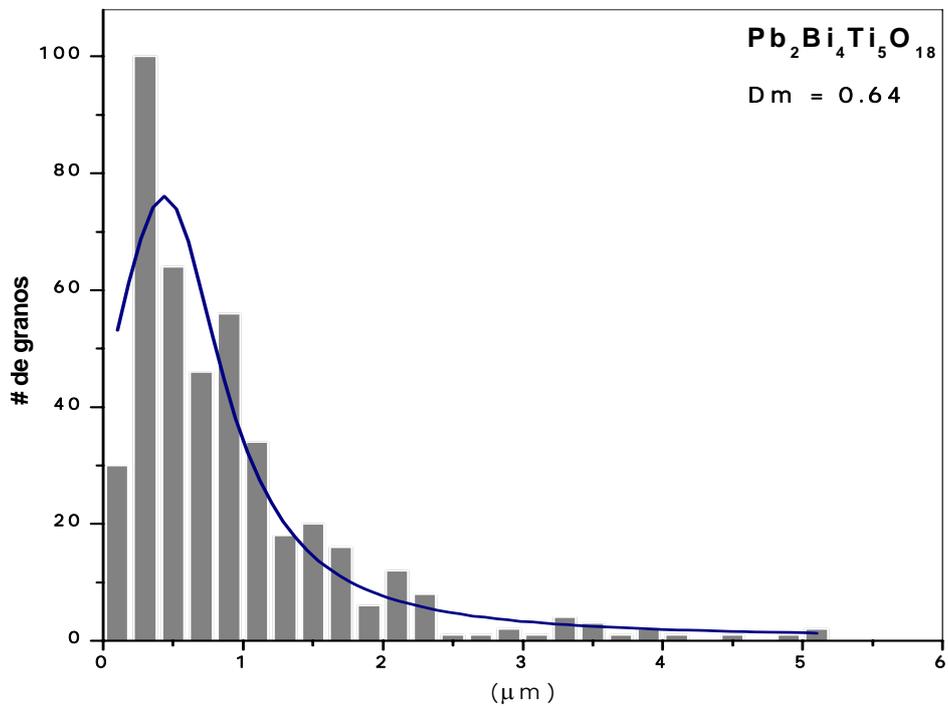


Fig. 4.5 Distribución promedio de granos del P2BIT.

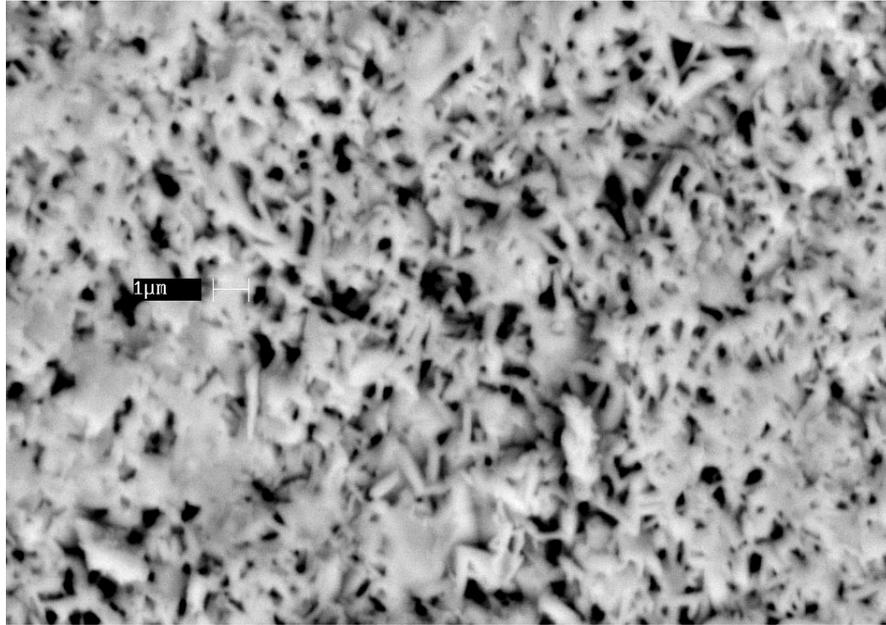


Fig. 4.6 Micrografía por electrones retrodispersados del P3BIT

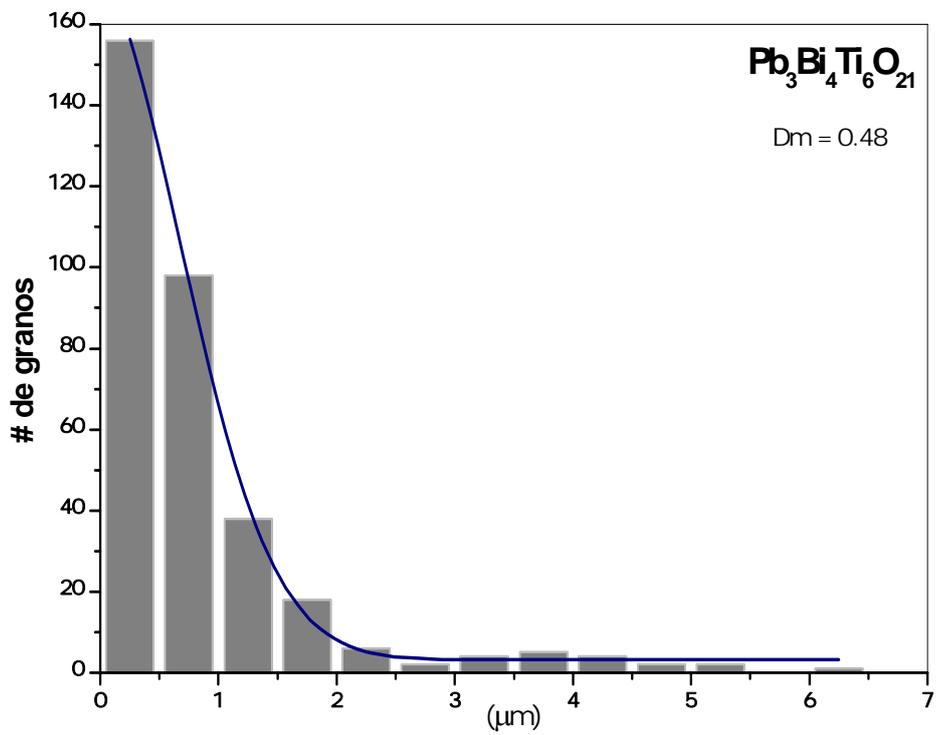


Fig. 4.7 Distribución promedio de granos del P3BIT.

#### 4.4.- Propiedades dieléctricas.

El estudio de las propiedades dieléctricas de un material implica investigar la manera en la cual el material responde a la aplicación de este campo eléctrico, el cual, puede ser un campo estático o un campo que varía con el tiempo. Si el campo exterior es un campo estático, basta conocer la constante eléctrica relativa, o si se trata de un campo que varía con el tiempo, tal como un campo alterno, es necesario contar con funciones dieléctricas complejas que tomen en cuenta una diferencia de fase entre el campo aplicado y la polarización inducida, así como las pérdidas de energía en el dieléctrico.

#### 4.5.- Curvas en el plano de impedancias.

Dado que la dispersión de frecuencias determina el comportamiento de la respuesta eléctrica del sistema a continuación se discutirán las curvas en el plano de impedancias, obtenidas experimentalmente para cada una de las muestras sintetizadas

Para el análisis de los resultados de las propiedades eléctricas de cada muestra, se siguió la misma metodología, es decir, se realizaron en un intervalo de calentamiento de 200 ° C a 800 ° C aproximadamente. El analizador de impedancias utilizado para medir las propiedades dieléctricas proporciona directamente las componentes real ( $Z'$ ) e imaginaria ( $Z''$ ), de la impedancia, entonces, podemos describir el comportamiento  $Z'$  vs.  $Z''$  (representación de Nyquist) en función de la temperatura. Se emplea un circuito equivalente compuesto por elementos RC, para modelar la respuesta dieléctrica de los sistemas estudiados. En el caso de que las curvas de impedancia que solo contenga un arco semicircular, se propone una combinación en paralelo de elementos RC para describir la respuesta. Para este caso la impedancia se describe como:

$$Z^* = \left[ \left( \frac{1}{R} \right) + j\omega C \right]^{-1} \quad (4.1)$$

Para los caso donde la curva, este compuesta por dos arcos semicirculares, se proponen dos arreglos en paralelo de elementos RC conectados en serie entre sí, entonces la impedancia se describe como:

$$Z^* = \left[ \left( \frac{1}{R_1} \right) + j\omega C_1 \right]^{-1} + \left[ \left( \frac{1}{R_2} \right) + j\omega C_2 \right]^{-1} \quad (4.2)$$

De las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10. Los compuestos sintetizados (PBIT), (P2BIT) y (P3BIT), se observa se tiene un solo semicírculo para los tres casos y que a medida que aumenta la temperatura disminuye la resistencia, que es característica principal de un material cerámico. Estos diagramas son útiles para calcular los elementos directos R y C.

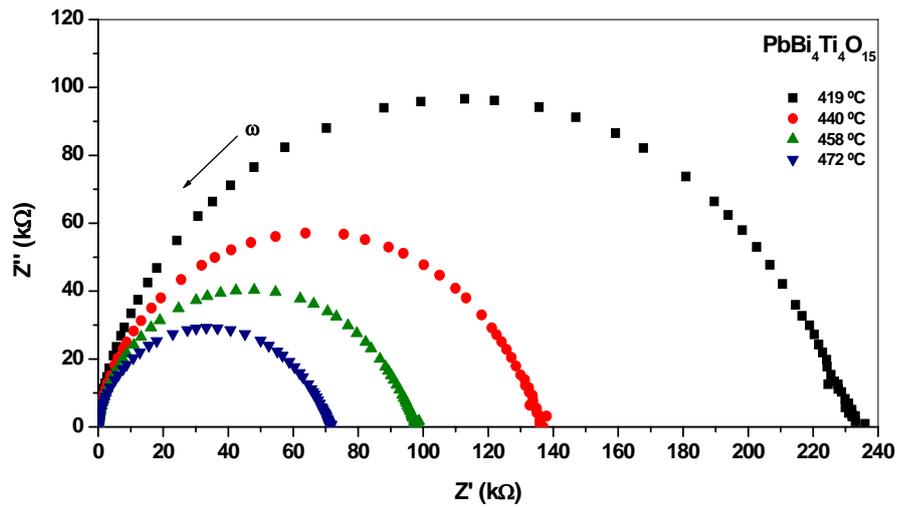


Fig. 4.8 Respuesta eléctrica en el plano  $Z'$ - $Z''$  en función de la temperatura del P1BIT

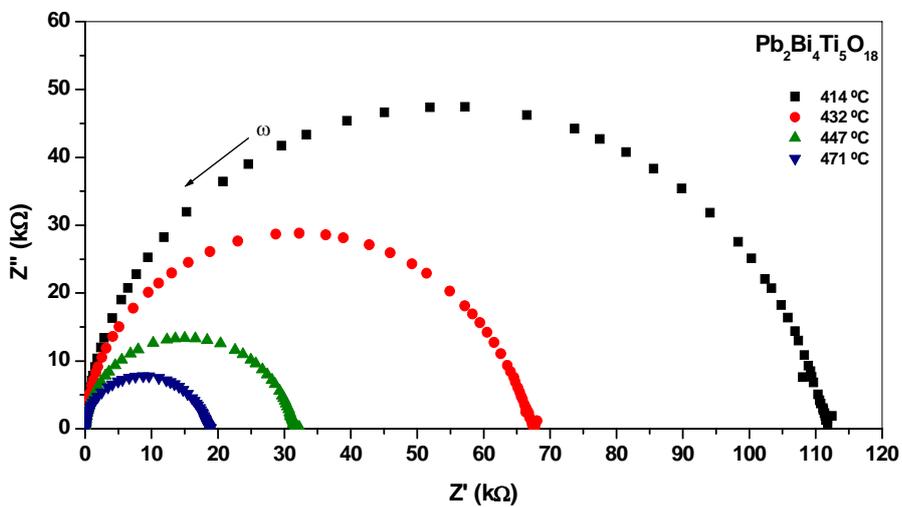


Fig. 4.9 Respuesta eléctrica en el plano  $Z'$ - $Z''$  en función de la temperatura del P2BIT

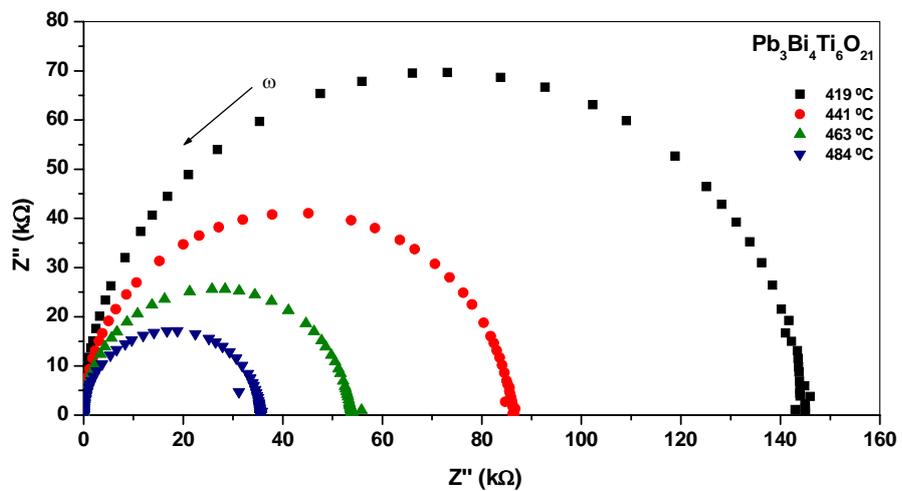


Fig. 4.10 Respuesta eléctrica en el plano  $Z'$ - $Z''$  en función de la temperatura del P3BIT

Para determinar si el circuito equivalente seleccionado se ajusta a la curva experimental, se genera una curva teórica en el plano de impedancias, se utiliza el programa Equivalent Circuit (equivcrt. PAS) [19] Este programa proporciona una idea de la desviación de las curvas experimentales con las teóricas, es decir, entre más próximas estén las curvas mejor será mejor la simulación de la teórica con la experimental. En las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13 muestran la comparación entre la experimental y la simulada de los compuestos sintetizados a una temperatura fija, en el cual el error no excede el 10 % , por lo tanto es muy aceptable las curvas experimentales.

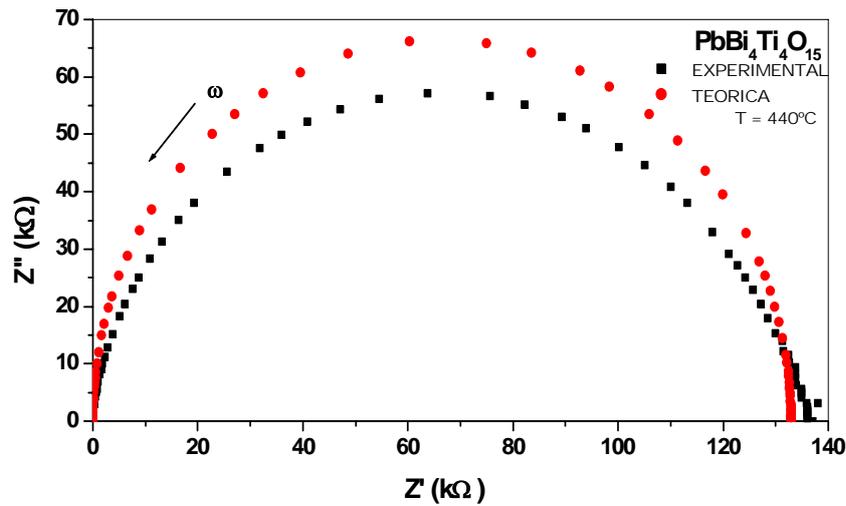


Fig. 4.11 Simulación del circuito equivalente del P1BIT

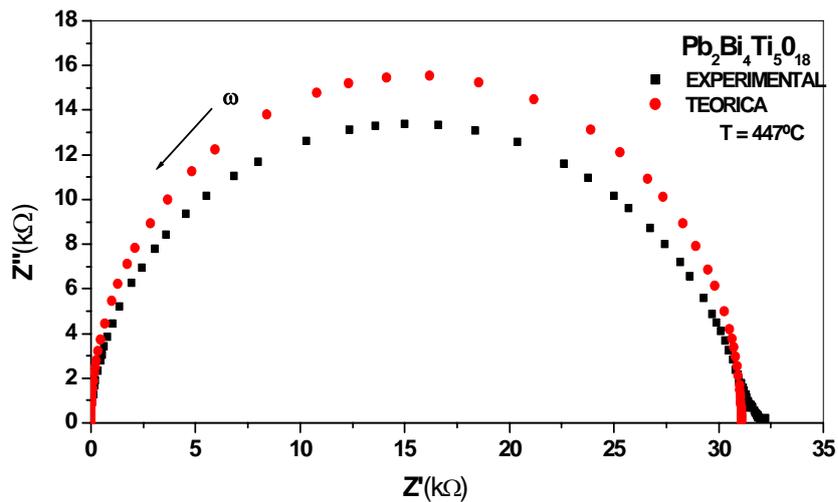


Fig. 4.12 Simulación del circuito equivalente del P2BIT

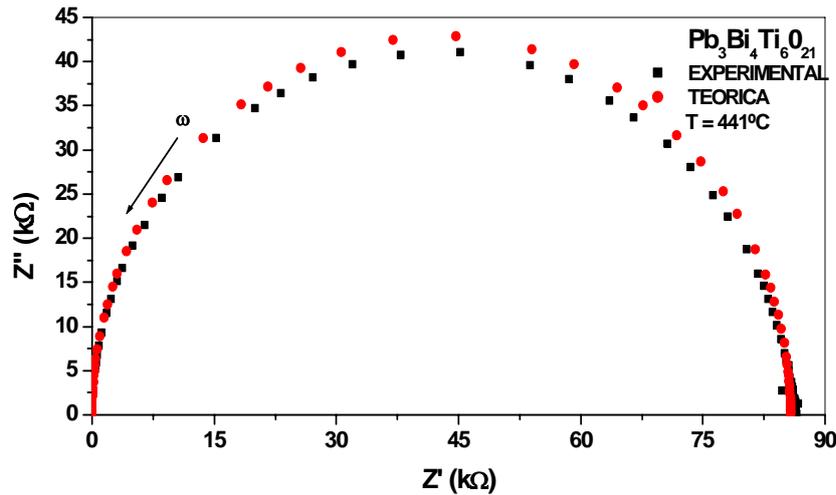


Fig. 4.13 Simulación del circuito equivalente del P3BIT

#### 4.6.- Conductividad eléctrica.

Hablando en términos muy generales, se puede decir que, prácticamente, todos los materiales pueden experimentar el fenómeno de conducción eléctrica, aún cuando en muchos casos se tenga que inducir la activación de algún mecanismo de conducción. En el trabajo de investigación de materiales cerámicos, las propiedades eléctricas muy a menudo, su comportamiento los ubica entre los materiales semiconductores. Como se recordará, en un semiconductor existe un intervalo no permitido del espectro de energías entre los niveles de la banda de valencia normalmente llenos y los niveles más altos, normalmente ocupados, de la banda de conducción. La corriente puede formarse por electrones en la banda de conducción o por hoyos en la banda de valencia, cuya concentración depende fuertemente de la temperatura y las impurezas presentes en el sistema. A temperaturas elevadas los electrones pueden ser excitados, térmicamente por ejemplo, de la banda de valencia a la de conducción, produciéndose conductividad intrínseca por una cantidad igual de electrones y de hoyos.

Aunque es más común que los portadores se introduzcan por impurezas cargadas, originando la conductividad extrínseca, conocida como de tipo n si es por electrones o llamada de tipo p si es principalmente por hoyos. Las impurezas que son importantes y determinan la conductividad se conocen como donadores y aceptores. Los primeros son impurezas que podrían ionizarse positivamente cuando se introducen en la red, en tanto los segundos se ionizan negativamente.

Un criterio establecido para asignar la procedencia de la respuesta eléctrica es en base a los valores calculados en el máximo de cada uno de los arcos de los compuestos sintetizados del sistema policristalino. Los valores de “R” calculados de las curvas de impedancia, se utilizan para obtener el valor de la capacitancia “C” correspondientes para cada valor de temperatura y se calculan usando la relación  $\omega_{\text{máx}} RC = 1$ , donde;  $\omega_{\text{máx}} = 2\pi f_{\text{máx}}$  y  $f_{\text{máx}}$  es la frecuencia instantánea en el máximo de la curva. En los anexos 4, 5 y 6 muestran los resultados de Resistencia, Capacitancia y Frecuencia de cada uno de los compuestos sintetizados. De acuerdo a la tabla 4.4, si los valores de C son del orden  $pF$  (pico faradios) indican que la respuesta experimental corresponde a los granos del material policristalino o comúnmente llamado bulto, si C esta en el orden de  $nF$  (nano faradios) indica que el comportamiento es de las fronteras de grano y valores de  $\mu F$  (micro faradios) caracterizan la interfase electrodo/muestra. [20]

CAPACITANCIA	FENÓMENO RESPONSABLE
$10^{-12}$	Grano
$10^{-11}$	Fase minoritaria
$10^{-11}$ $10^{-8}$	Frontera de granos
$10^{-10}$ $10^{-9}$	Ferroelectricidad de grano (bulto)
$10^{-9}$ $10^{-7}$	Capa superficial
$10^{-7}$ $10^{-5}$	Interfase electrodo-muestra
$10^{-4}$	Reacciones electroquímica.

**Tabla 4.4 Interpretación de los valores de capacitancia.**

Los compuestos sintetizados de acuerdo a las curvas de impedancia y del valor de C obtenido, nos indican que los procesos de conducción de los portadores de carga son de granos (bulto).

#### **4.7.- Construcción de gráficas tipo Arrhenius.**

Para un material sinterizado, policristalino,  $R_g$  y  $R_{fg}$  pueden graficarse en función de la temperatura, o bien convertirse a conductividades ( $\sigma = \Phi/R$ , donde  $\Phi = d/A$ ) y presentarse en forma de curvas de Arrhenius  $\log \sigma$  (o  $\log \sigma T$ ) vs.  $1000/T$ . Si el comportamiento es lineal, la pendiente de esta curva es la energía de activación para conducción. Un cambio de pendiente en esta curva puede estar asociado con un cambio en el mecanismo de conducción (intrínseca-extrínseca) por ejemplo.

Los valores de R y C calculados a partir de las curvas, son útiles para poder construir las gráficas tipo Arrhenius “ $\log \sigma$  vs.  $1000/T$ ” Puesto que la conductividad  $\sigma$  es inversamente

proporcional a la resistencia, es decir,  $\sigma \propto R^{-1}$ . Para convertir la proporcionalidad en igualdad se introduce una constante, la cual es el factor geométrico ( $\Phi$ ) de la muestra, el cual se define como:  $\Phi = d / A$ , donde,  $d$  es el espesor de la pastilla, es decir, la distancia entre los electrodos y  $A$  es el área de contacto de los electrodos, por lo tanto la conductividad se define como:

$$\sigma = \frac{\Phi}{R} \quad (4.3)$$

Donde:

$\Phi$  = Factor geométrico.

$R$  = Resistencia.

De las gráficas tipo Arrhenius podemos observar que tienden a comportarse casi linealmente, y lo cual podemos calcular la pendiente de la recta. De la relación (2.20) que nos permite obtener la energía de activación “ $E_a$ ” y la cual podemos calcular con la siguiente relación:

$$E_a = (2.3) \times 1000 \times m \times k \quad (4.4)$$

Donde:

$m$  es la pendiente de la recta.

$k$  es la constante de Boltzmann (0.8625E-4 eV / K).

Con las gráficas de Arrhenius podemos calcular las pendientes y así podemos calcular la energía de activación para cada uno de los compuestos como se muestran a continuación.

Compuestos	Ea <sub>1</sub> de baja temperatura		Ea <sub>2</sub> de alta temperatura	
	$m_{a_1}$	E <sub>a_1</sub> (eV)	$m_{a_2}$	E <sub>a_2</sub> (eV)
PbBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (P1BIT)	-4.7128	0.93	-5.4631	1.08
Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (P2BIT)	-6.7803	1.35	-7.5467	1.50
Pb <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>21</sub> (P3BIT)	-5.0705	1.01	-8.6059	1.71

Tabla 4.5 Energías de activación (Ea) en función de la temperatura del P1BIT, P2BIT, P3BIT

Para calcular la conductividad de los compuestos sintetizados, se puede realizar por 2 métodos:

- Calculando  $R$  para cada valor de temperatura y enseguida calculando  $\sigma$ . Esta conductividad es la que se conoce como conductividad de bulto,  $\sigma(\text{bulto})$ .
- Calculando valores de  $\sigma$  para cada valor de frecuencia utilizado. A esta conductividad se le conoce como conductividad dinámica,  $\sigma(\omega)$ .

#### 4.8.- Conductividad en función de la temperatura $\sigma$ (bulto).

La Fig. 4.14 muestra el diagrama de los compuestos P1BIT, P2BIT y P3BIT. Se observa que tienen dos pendientes para cada compuesto, que comprenden, para bajas temperaturas  $E_{a1}$  (350°C-500°C) y para temperaturas altas  $E_{a2}$  (600°C-800°C). Estas curvas realizan con la ecuación (4.3) tipo Arrhenius, estos cambios de pendiente pueden involucrar una transición entre dos diferentes mecanismos de conducción y sugiere que a bajas temperaturas la conductividad presenta un carácter extrínseco. Al aumentar la temperatura se ve favorecida los defectos intrínsecos en el material. En la figura se observa que la diferencia en las conductividades de los compuestos estudiados no es muy grande. La diferencia en la magnitud de la conductividad podría influir el factor geométrico involucrado en cada caso.

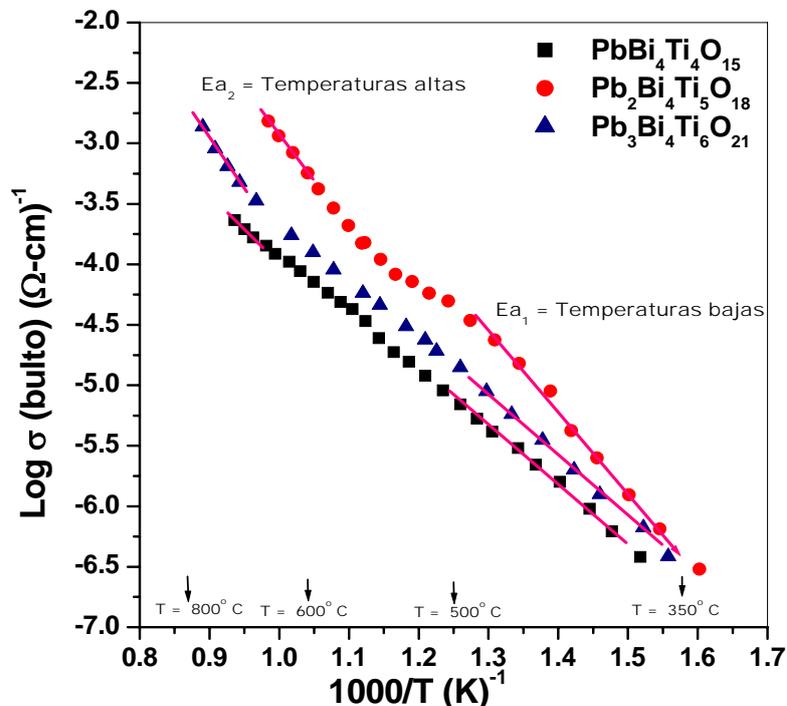


Fig. 4.14 Comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para el P1BIT, P2BIT, P3BIT

Para comprobar si esto es cierto se calculó la ordenada al origen,  $\sigma_0$ , para cada caso, y se graficó el logaritmo del cociente  $\sigma/\sigma_0$ . El resultado se muestra en la Fig. 4.15, en esta gráfica se pone en claro que la influencia de la presencia del Pb con cada uno de los compuestos no afecta sustancialmente la conductividad de ellos.

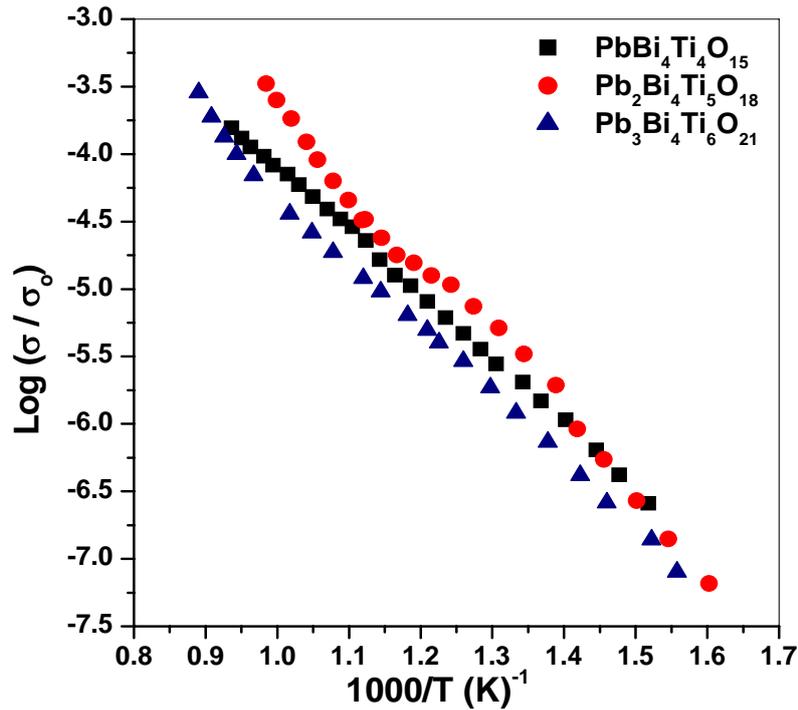


Fig. 4.15 Comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para el P1BIT, P2BIT, P3BIT

#### 4.9.- Conductividad en función de la frecuencia $\sigma(\omega)$ .

Las gráficas de conductividad dinámica se realizaron para cada uno de los compuestos a diferentes intervalos de frecuencia que son: 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz y 1 MHz.

$$\sigma(\omega) = (\Phi Z') / [(Z')^2 + (Z'')^2] \quad (4.5)$$

Donde  $\Phi$  es el factor geométrico,  $Z'$  y  $Z''$  es la parte real e imaginaria de las curvas de impedancia.

De los diagramas 4.16, 4.17 y 4.18 del P1BIT, P2BIT y P3BIT respectivamente, se observa que para cada compuesto a temperaturas altas, los datos de conductividad tienden a caer dentro de la misma línea recta, es decir, para las frecuencias seleccionadas para temperaturas altas la conductividad son muy semejantes para la misma temperatura, este proceso, es casi independiente de la frecuencia, este comportamiento se define como  $\sigma_{DC}$  (Lee, B.S., Solid State Ionics, 1992). Es decir, el comportamiento de  $\sigma(\omega)$  a temperaturas elevadas define el comportamiento "CD" de la conductividad.

De estos diagramas, la pendiente a altas temperaturas describe el proceso cuando el movimiento difusivo de los electrones es el proceso conductivo dominante. Por lo tanto, este proceso casi controla la conductividad del grano para temperaturas altas. Al disminuir la temperatura, cada una de las curvas se observa que se separan para describir diferentes

comportamientos a diferentes frecuencias, se observa también una dispersión en la conductividad debido a efectos de relajación, a esta conductividad se le denomina conductividad "CA" ( $\sigma_{CA}$ ). Independientemente de la temperatura a la cual comienza la dispersión en la conductividad, esta dispersión es diferente para cada compuesto.

En estas gráficas es interesante notar que el efecto de la cantidad del *Pb* que existe en cada compuesto es que, en el caso del P1BIT, el componente "CA" coexiste con el componente "CD" aun a temperaturas elevadas. Mientras que en el P2BIT y P3BIT, el componente "CD" queda mejor definido, pero el componente "CA" es mucho más dispersivo que en el primer caso.

El significado podría ser que al aumentar el contenido de *Pb* el número de portadores electrónicos tiene una participación preponderante en estos compuestos a temperatura elevada.

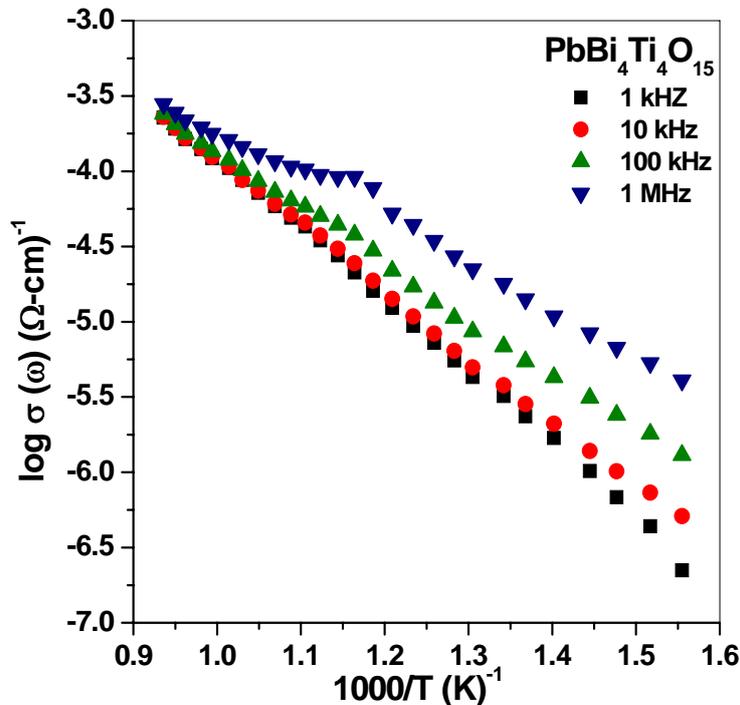


Fig. 4.16 Comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia para el PBIT

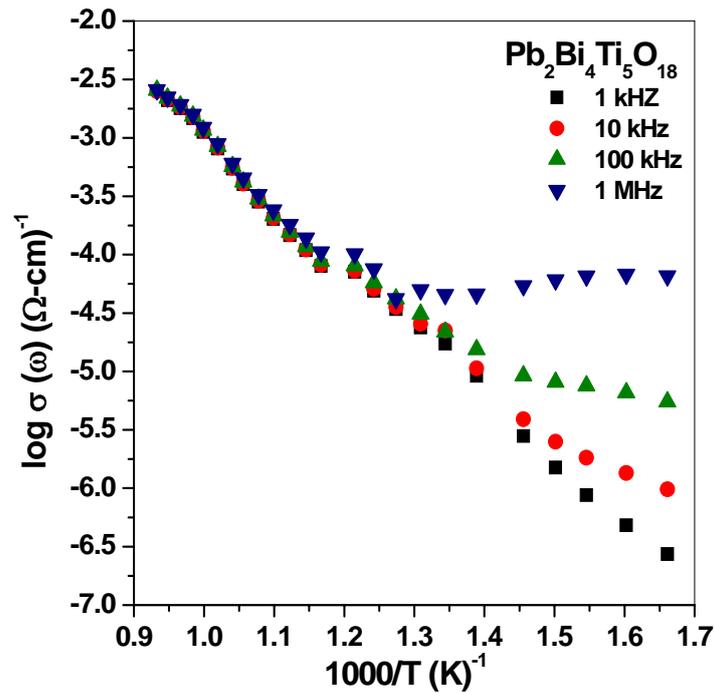


Fig. 4.17 Comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia para el P2BIT

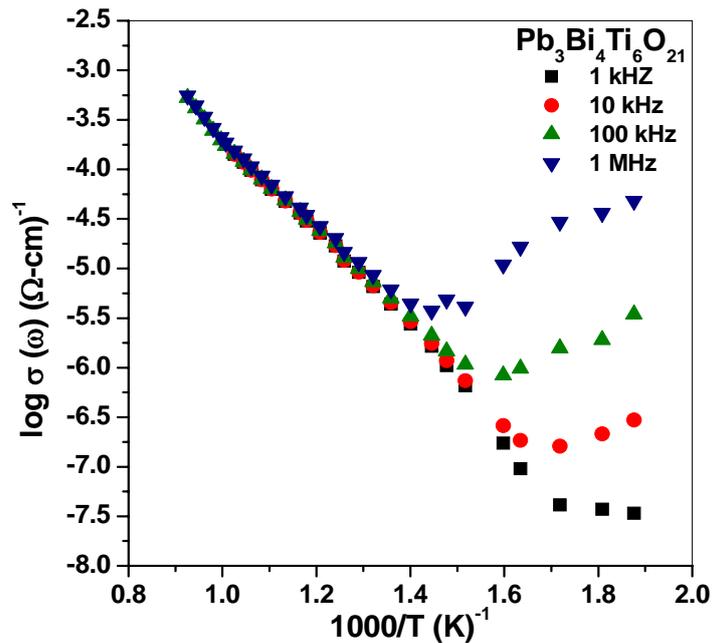


Fig. 4.17 Comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la frecuencia para el P3BIT

#### 4.10.- Constante dieléctrica.

El espectro dieléctrico total de un material se obtiene si se grafica la permitividad o la constante dieléctrica compleja en función de la temperatura. Este parámetro puede manejarse como función de la frecuencia o a frecuencia fija, si se realiza el experimento por caracterización eléctrica en materiales cerámicos, se presentarán, necesariamente, alguna o varias de las posibilidades de polarización. Como estos experimentos se realizan

normalmente en función de la temperatura podemos esperar que los materiales sufran cambios estructurales que influyan en el comportamiento eléctrico. La aparición de defectos estructurales y su comportamiento como dipolos, con momentos dipolares asociados, son de particular importancia. Entonces la interacción de un campo eléctrico con un material cerámico real puede describirse en dos sentidos: creación de estructuras de dipolos y/o reorientación de dipolos ya existentes en las estructuras y, además, movimientos de portadores de carga a distancias relativamente grandes.

La descripción de la respuesta de un material a un campo eléctrico se hace, formalmente, a través de una función dieléctrica definida apropiadamente, la cual debe tomar en consideración si el campo aplicado es alterno o directo. En el primer caso las funciones dieléctricas apropiadas toman en cuenta la diferencia fase que surge entre el campo aplicado y la respuesta del sistema, con la consecuente pérdida de energía. Como se ha hecho notar en esta tesis se utiliza un campo eléctrico alterno.

#### **4.11.- Constante dieléctrica en función de la temperatura. $\epsilon'$ (bulto)**

La constante dieléctrica  $\epsilon'$  (bulto) es muy importante para poder determinar la ferroelectricidad de los materiales, Si se trabajan propiedades de bulto (masivas), es decir, en una curva  $\epsilon'$  (bulto) vs. T, se puede “monitorear” la formación de dipolos (o su actividad), la curva alcanzaría valores elevados en los intervalos de temperatura en que eso ocurra. Con este tipo de gráfica es clásico determinar la temperatura de transición,  $T_c$ , ferro-paraeléctrica y otras características de los materiales ferroeléctricos. El calculo del parámetro  $\epsilon'$  (bulto) es de particular importancia en los materiales que se estudian aquí, debido a que son ferroeléctricos. Uno de los aspectos importantes es determinar la temperatura de transición de fase de ferroeléctrica a paraeléctrica graficando  $\epsilon'$  (bulto) contra T.

La actividad de los dipolos en estos materiales y cerca de la  $T_c$ , explica porque a bajas temperaturas la conductividad en las curvas  $\log \sigma (\omega)$  vs.  $1/T$  exhiben un comportamiento marcadamente del tipo "CA". Esto quiere decir, que el equipo de medición registra un movimiento de cargas en regiones localizadas de la muestra.

En la fig. 4.19 se observa la  $\epsilon'$  (bulto) vs T de los compuestos sintetizados, donde la capacitancia (C) se obtiene del máximo de las curvas  $Z'$  vs.  $Z''$ .

$$\epsilon' (\text{bulto}) = \frac{\Phi C}{\epsilon_0} \quad (4.6)$$

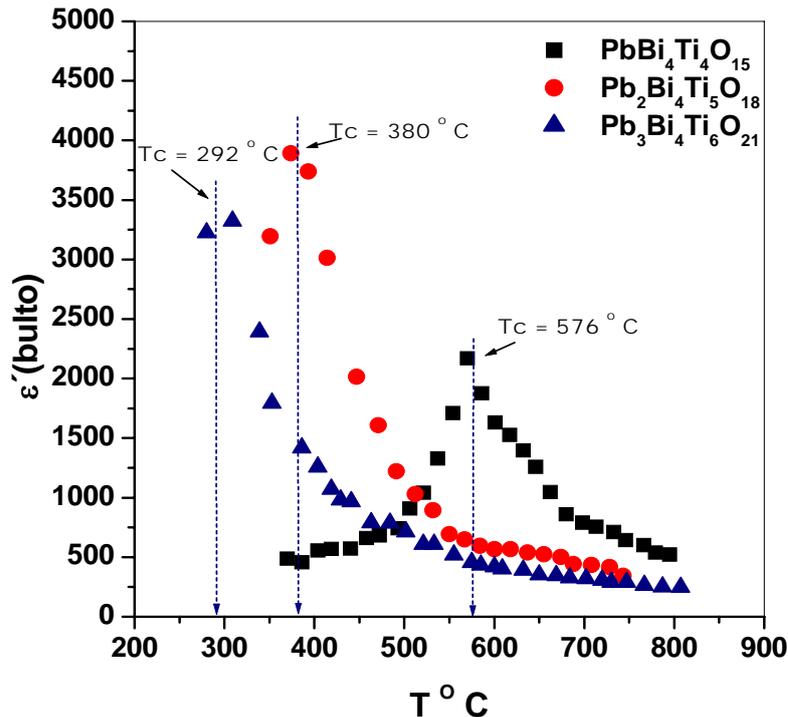


Fig. 4.19 Comportamiento de la constante dieléctrica en función de la temperatura del P1BIT, P2BIT y P3BIT

Se observa que a medida que aumentan los  $\text{Pb}^{+2}$  disminuye su temperatura de Curie ( $T_c$ ). Un comportamiento ferroeléctrico clásico produce un pico bien definido, sin embargo si su base es muy ancha puede significar que el material que está siendo estudiado no se comporta como ferroeléctrico típico. En este caso es conveniente ver como se comporta la constante dieléctrica dependiente de la frecuencia  $\epsilon'(\omega)$  vs  $1/T$ . También es necesario analizar el comportamiento de Curie-Weiss.

#### 4.12.- Constante dieléctrica en función de la frecuencia. $\epsilon'(\omega)$

Aunque en este caso es más frecuente estudiar la desviación de ferroeléctricos típicos graficando  $\epsilon'(\omega)$  vs  $T$ , para distintas frecuencias fijas. En este caso, si el comportamiento del material no se ajusta al de un ferroeléctrico clásico, este se manifiesta en un corrimiento de la temperatura de transición en función de la frecuencia. Así, solamente son ferroeléctricos bien comportados aquellos cuyas gráficas, a diferentes frecuencias, exhiban una temperatura de transición común.

En las Figuras 4.20, 4.21 y 4.22 el comportamiento de la constante dieléctrica se realizaron para cada uno de los compuestos a diferentes intervalos de frecuencia: 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz y 1 MHz, en donde los valores de la capacitancia ( $C$ ) son dependientes de la frecuencia y la temperatura. Por lo tanto, tenemos:

$$\epsilon'(\omega) = (\Phi/\epsilon_0) * \{1/ [\omega Z'' (1 + (Z'/Z'')^2)]\} \quad (4.7)$$

Donde  $\Phi$  es el factor geométrico,  $\epsilon_0$  es la permitividad dieléctrica al vacío ( $8.854 \text{ E}^{-14} \text{ F/cm}$ ),  $Z'$  y  $Z''$  es la parte real e imaginaria de las curvas de impedancia.

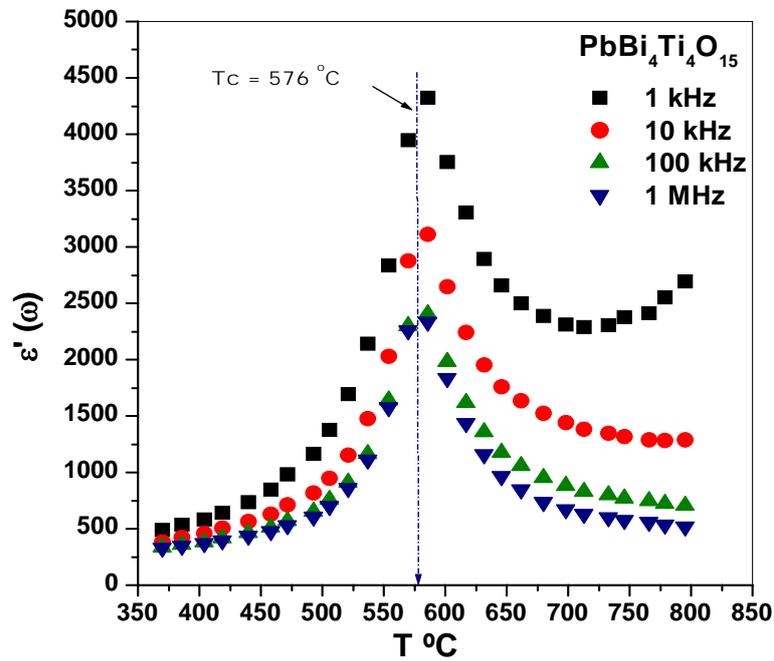


Fig. 4.20 Comportamiento de la constante dielectrica en función de la frecuencia para el P1BIT

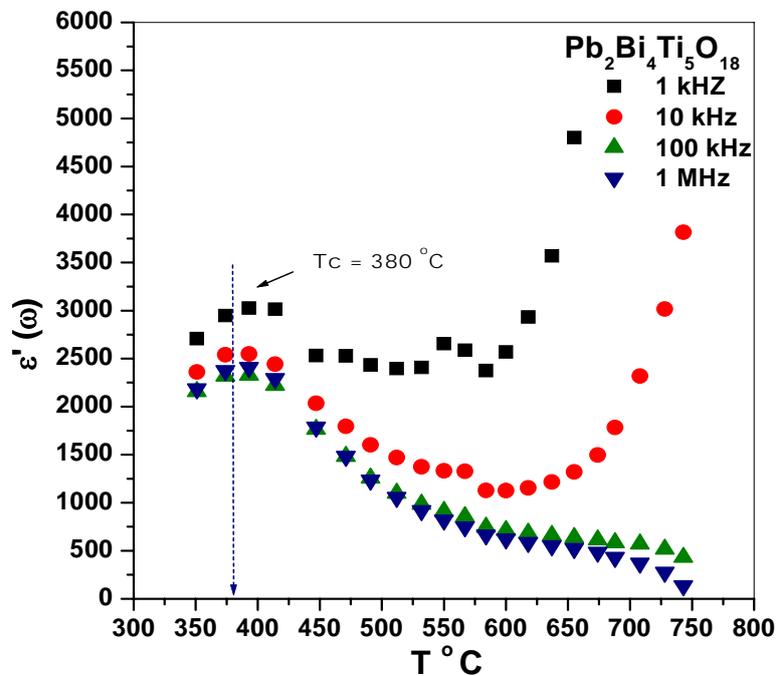


Fig. 4.21 Comportamiento de la constante dielectrica en función de la frecuencia para el P2BIT

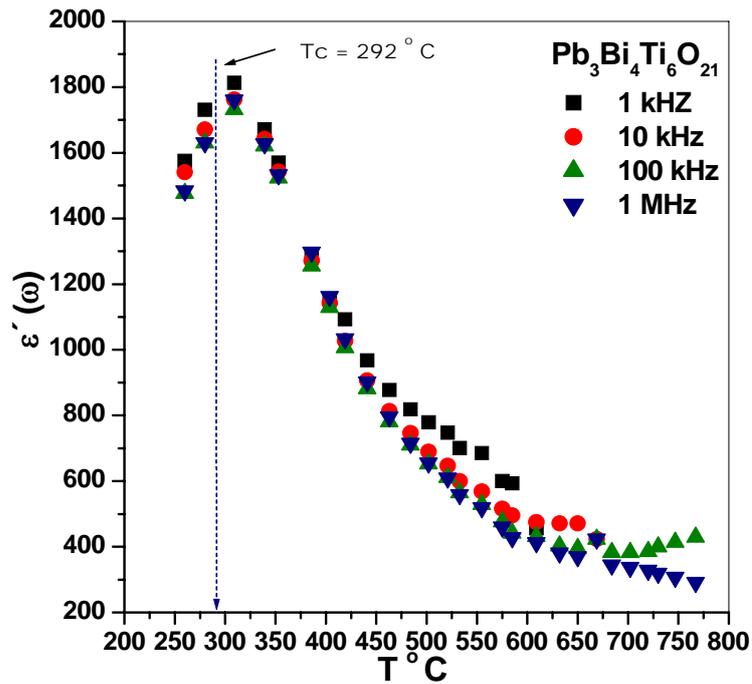


Fig. 4.22 Comportamiento de la constante dielectrica en función de la frecuencia para el P3BIT

Como se en las figuras, no existe un corrimiento de la temperatura de transición, aunque si existe un ligero ensanchamiento en las curvas  $\epsilon'(\omega)$  vs T. Hay que apuntar, sin embargo, que la desviación de un material ferroeléctrico típico se manifiesta cuando no se cumple la ley de Curie- Weiss por arriba de la temperatura de transición.

#### 4.13.- Comportamiento Curie-Weiss.

En un material ferroeléctrico típico normal la dependencia de  $\epsilon'$  (bulto) con respecto a la temperatura, obedece la Ley de Curie-Weiss.

$$\epsilon' \text{ (bulto)} = \frac{K}{T - T_0} \quad (4.8)$$

En la expresión K es la constante de Curie-Weiss y  $T_0$  es una temperatura a ser determinada. Para corroborar esta relación, se realizaron las curvas  $1000/\epsilon'$ (bulto) vs. T de de los compuestos como muestra la fig. 4.23. Para temperaturas superiores a la temperatura de transición ( $T_c$ ).

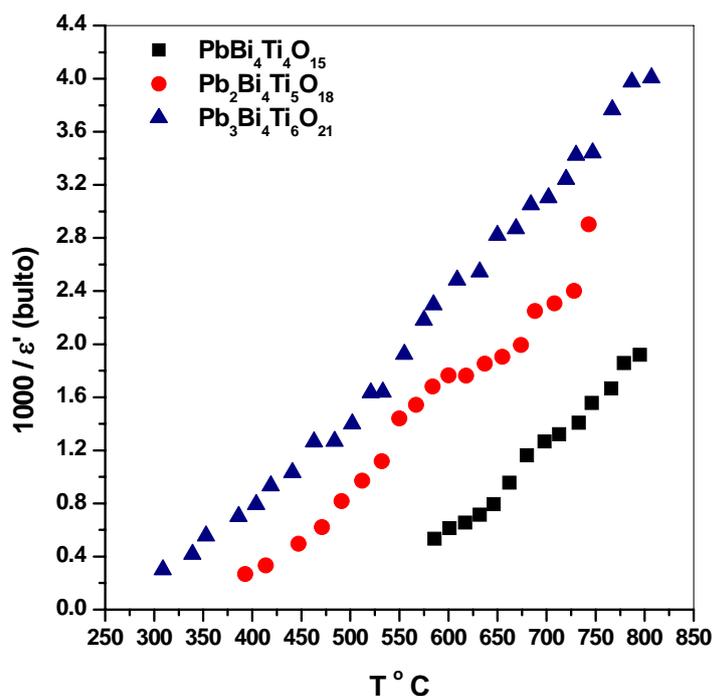


Fig. 4.23 Inverso de la constante dielectrica para temperaturas superiores a Tc

Para  $T_c > T_0$  para transiciones de primer orden y el valor de K puede ser calculado de la pendiente de la curva. De las curvas se determina el valor de  $T_0$  que es el valor de la intersección entre la extrapolación de la recta y el eje horizontal.

Se observa que el P1BIT y P3BIT tiene un comportamiento casi lineal, mientras que el P2BIT tiene un ligero cambio de pendiente. Sin embargo esta pequeña desviación lineal no es motivo suficiente para considerar que los compuestos P2BIT y P3BIT se comporten como ferroeléctricos no clásicos. [21]

En la siguiente tabla 4.6 presenta los resultados obtenidos de la constante dieléctrica en función de la temperatura y de la frecuencia, así como la Temperatura de transición ( $T_c$ ) y la “r” correlación lineal de las curvas de Curie-Weiss.

Compuestos	Correlación lineal “r”	Factor. Geométrico $\Phi$	Temperatura de Curie (° C)	
			$\epsilon'(\text{bulto})$	$\epsilon'(\omega)$
PbBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub> (P1BIT)	0.99418	0.2167	576	576
Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>18</sub> (P2BIT)	0.98776	0.2800	380	380
Pb <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>21</sub> (P3BIT)	0.99888	0.2333	292	292

Tabla. 4.6 Temperatura de Curie en función de la temperatura y frecuencia del P1BIT, P2BIT, P3BIT

# **CAPÍTULO 5**

## **CONCLUSIONES**

## Conclusiones.

- Se obtienen los compuestos:  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (PBIT),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (P2BIT),  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  (P3BIT) por el método de síntesis de coprecipitación, en donde la temperatura de síntesis es de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Mediante la técnica difracción de rayos X, por el método de polvos, se obtienen los difractogramas de los compuestos en los cuales se observa la formación de las fases de los compuestos:  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (P1BIT),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  (P2BIT),  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  (P3BIT)
- El análisis microestructural de las muestras sinterizadas, las micrografías revelan que el tamaño de grano aumentan a medida que se incrementa el (Pb).
- En los diagramas de Arrhenius de conductividad  $\log \sigma(\text{bulto})$  vs  $1/T$ , se observan cambios de pendiente para los tres compuestos, esto sugiere que existen dos mecanismos de conducción, a bajas temperaturas ( $350 - 500$ )  $^\circ\text{C}$  y presenta una conductividad de carácter extrínseco. Y que a medida que la temperatura aumenta ( $600 - 800$ )  $^\circ\text{C}$  presenta una conductividad de carácter intrínseco.
- En los diagramas de Arrhenius de conductividad  $\log \sigma(\omega)$  a diferentes frecuencias 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz y 1 MHz. A bajas temperaturas se nota una dispersión en la conductividad a medida que aumenta la frecuencia y esta define el comportamiento "CA", para altas temperaturas no se observa esta dispersión, esta parte define el comportamiento "CD".
- El comportamiento de la constante dieléctrica en los diagramas de  $\epsilon'$  (bulto) vs T, se observa que las temperaturas de transición ( $T_c$ ) disminuye a medida que el (Pb) aumenta, estas temperaturas son:  $576\text{ }^\circ\text{C}$  (P1BIT),  $380\text{ }^\circ\text{C}$  (P2BIT), y  $292\text{ }^\circ\text{C}$  (P3BIT).
- En los diagramas de  $\epsilon'(\omega)$  vs T, no existe corrimiento de la temperatura de transición.
- En los diagramas de Curie- Weiss, existe un ligero cambio de pendientes, que sin embargo, este cambio, no es motivo suficiente para que los compuestos se comporten como ferroeléctricos no clásicos.

## REFERENCIAS.

- 1.- L. Lascano, A. C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández.  
“Materiales cerámicos texturados  $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) Parte I: “Sinterización y estructura” Bol. Soc. Cerám. Vidrio. 38 (6), (1999) 568-572
- 2.- M. Villegas, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández.  
“Nuevas perspectivas en piezoeléctricos de alta temperatura basados en compuestos laminares de bismuto” Bol. Soc. Cerám. Vidrio. 36 (2-3), (1997) 179-184
3. - Francis S. Galasso. “Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds”. Editorial Pergamon Press, 1969
4. - Helmut Ullmann, Nikolai T. “Solid State Ionics”. 119 (1999) 1-8
5. - Harold Goldwhite y John R. Spielman. “Química Universitaria” SITESA, México, 1990
- 6.- Bermúdez Joaquín – Polonio. “Método de difracción de rayos X” Ediciones Pirámide S.A. Madrid, 1981
- 7.- Slabaugh y Parsons. “Química General” Ed. Limusa, México 1969 139-151
8. - Anthony R. West, “Solid State Chemistry and its applications”, John Wiley&Sons, Printed by Page Bros. (Norwich) Ltd., 1984.
- 9.- J. F. Fernández – Lozano “Introducción a la electrocerámica” Ed. Fundación Rogelio Segovia para el desarrollo de telecomunicaciones. C. U. s/n 28040 Madrid
10. - John P. McKelvey, “Solid-State and Semiconductor Physics”, Harper’s Physics Series, 1966. Frederich Seitz, Editor, Printed in Singapore by Times Printers Sdn. Bhd.
11. - Von Hiffel, A. “Dielectric Materials and Applications”, Jhon Wiley and Sons (1977)
- 12.- A. Huanosta, Rev. “Mex. de Física”, 34(1988)279.
13. J.R. Macdonald, “Impedance Spectroscopy”, John Wiley & Sons, printed in USA, 1987.
- 14.- Robert L. Boylested, “Análisis Introductorio de Circuitos” Ed. Prentice Hall, México 1998
- 15.- Hsiu-Fung Cheng J. Appl. Phys., 9(1984)1831.

- 16.- A. Huanosta, "Para entender cómo se forma una imagen de electrones", *Ciencia Nicolaita*, 27 (2001) 107-119
- 17.- A. Huanosta, "El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico", *Rev. Mex. de Física*, 46 (1)(2000) 91-102.
18. - Rodríguez-Carbajal, J.: Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching análisis. Abstracts of the Satellite Meeting of the 15<sup>th</sup> Congress of the IUCr. Toulouse, France. (1990) 127
- 19.-. B.A. Boukamp, Equivalent Circuit (equivcrt. PAS), University of Twente, Dept. Chemical Technology, Netherlands, 1989.
- 20.- John T.S. Irvine, Derek C. Sinclair, and Anthony R. West, *Advanced Materials* 2(1990)132.
- 21.- L. Lascano, A. C. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Durán, J. F. Fernández.  
"Materiales cerámicos texturados  $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) Parte II:  
"Propiedades dieléctricas" *Bol. Soc. Cerám. Vidrio*. 38 (6), (1999) 573-576

## ANEXO 1.- Difractogramas en polvo y pastilla del P1BIT, P2BIT y P3BIT

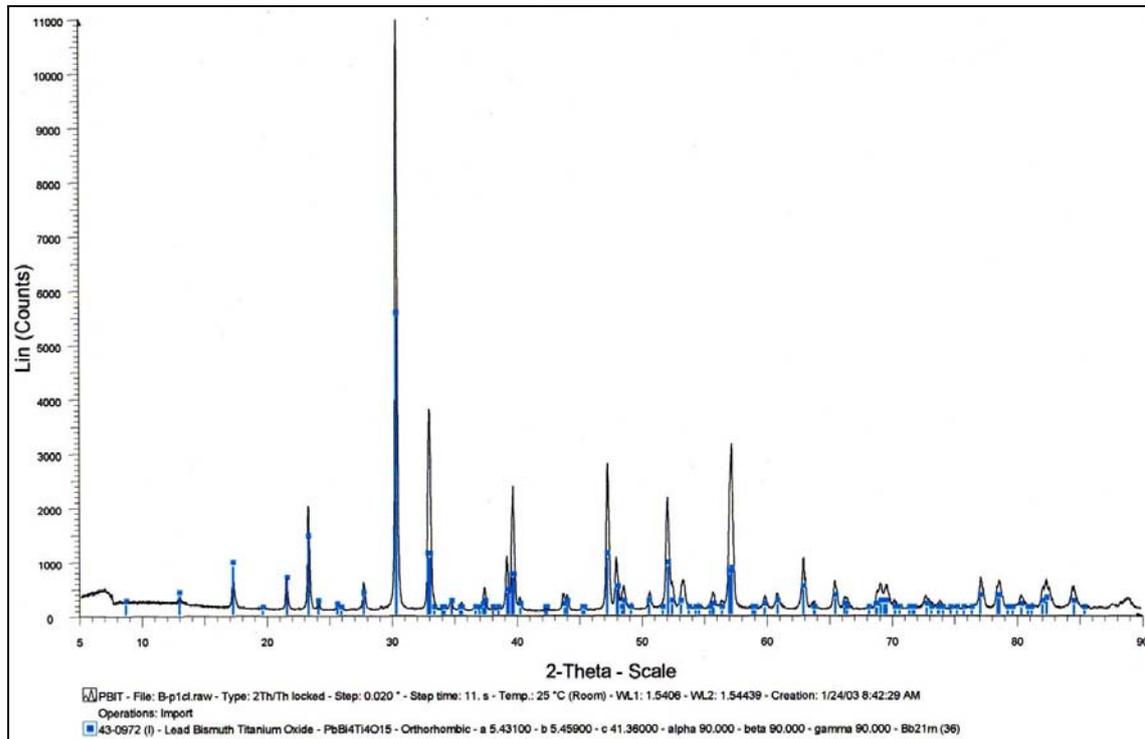


Diagrama de DRX en polvo del P1BIT sintetizado a 900 °C

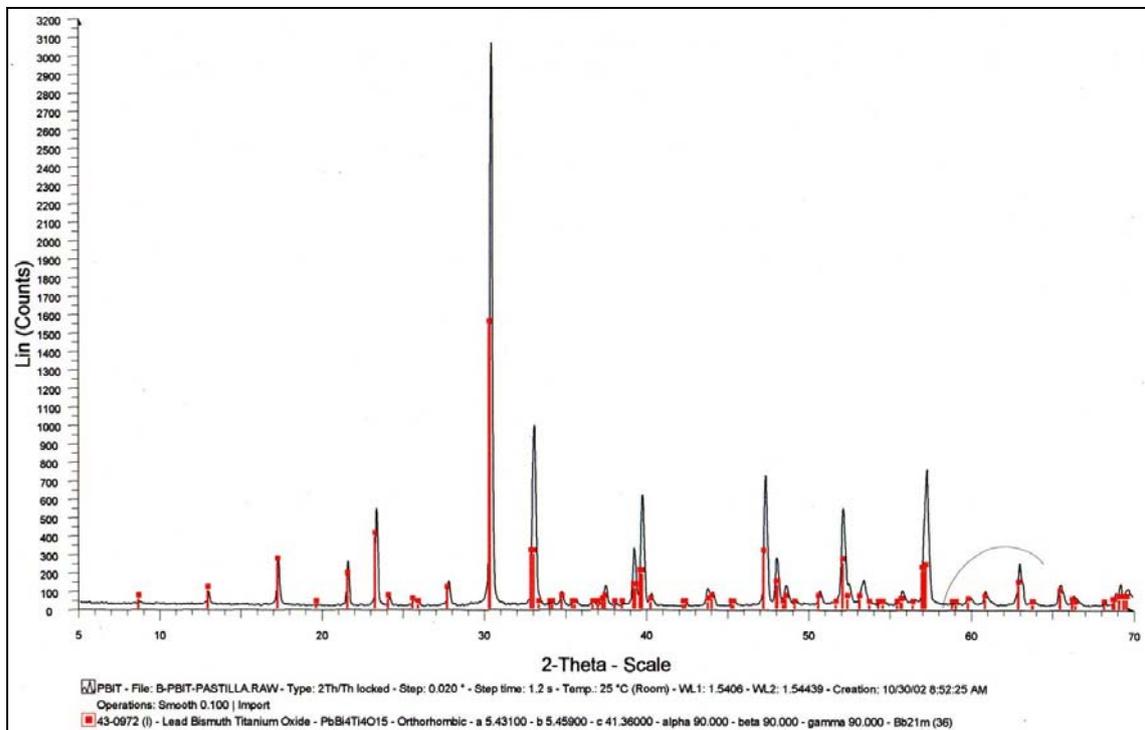


Diagrama de DRX en pastilla del P1BIT sintetizado y sinterizado a 900 °C

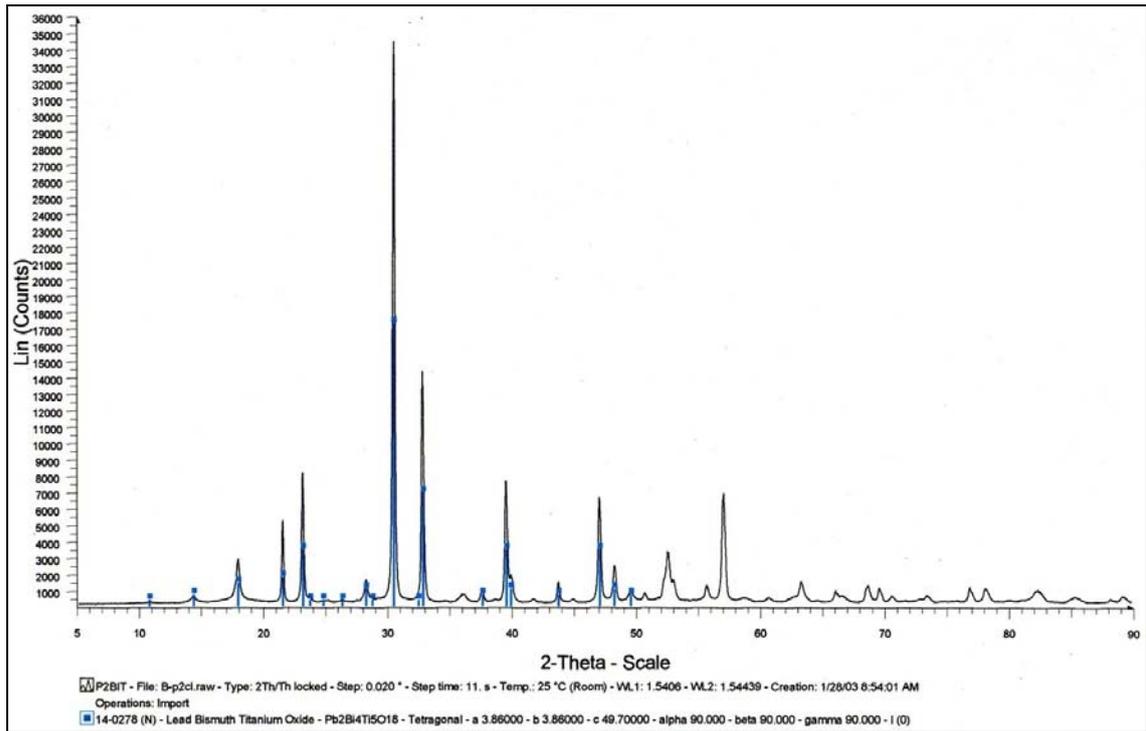


Diagrama de DRX en polvo del P2BIT sintetizado a 900 °C

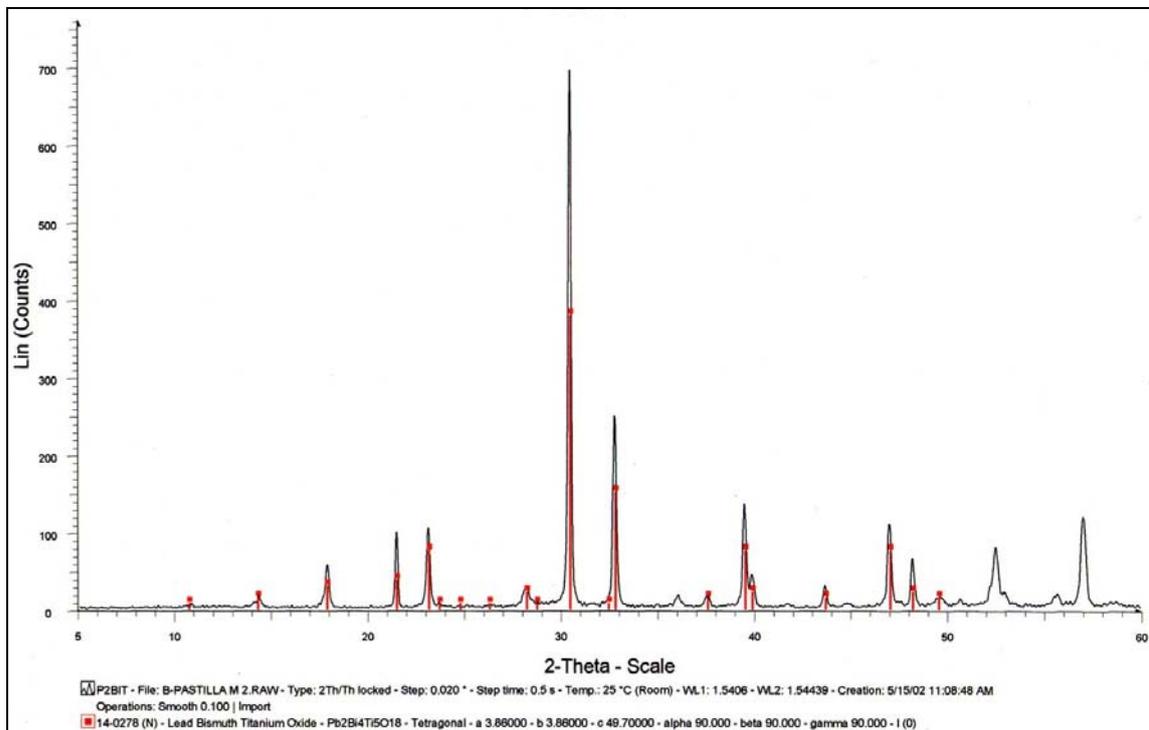


Diagrama de DRX en pastilla del P2BIT sintetizado y sinterizado a 900 °C

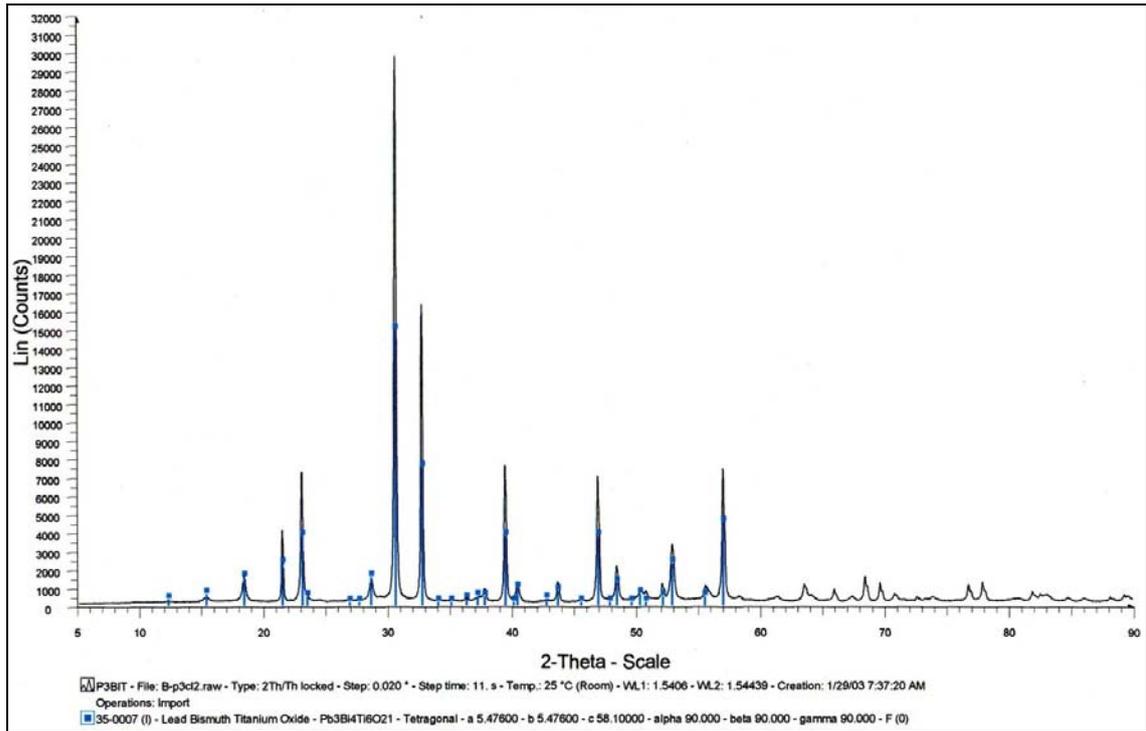


Diagrama de DRX en polvo del P3BIT sintetizado a 900 °C

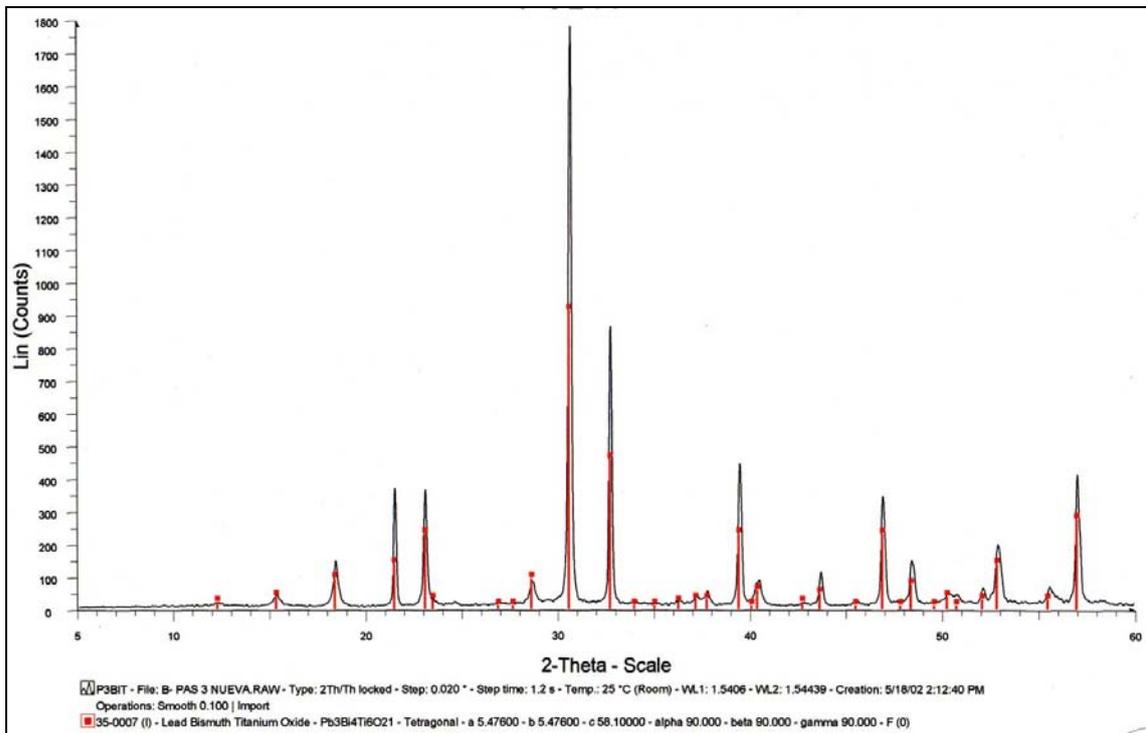


Diagrama de DRX en pastilla del P3BIT sintetizado y sinterizado a 900 °C

## ANEXO 2.- TABLA DE RESULTADOS DEL: P1BIT, P2BIT Y P3BIT

**RESULTADOS DE: RESISTENCIA, FRECUENCIA, CAPACITANCIA,  $\sigma$ ,  $\epsilon'$  : (EN FUNCIÓN DE TEMPERATURA Y FRECUENCIA) DEL P1BIT**

T (°C)	T (K)	Resistencia ( $\Omega$ )	Frecuencia (Hz)	$\epsilon$ en fun. Temperatura		$\epsilon'$ en función de frecuencia				Log $\sigma$ en fun. Temperatura			Log $\sigma$ en función de frecuencia			
				Capacitancia (F)	$\epsilon$ bulto	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	1000/T	$\sigma$ bulto	Log $\sigma$	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
370	643	999529.41	800	1.990 E-10	487.12	488.85	384.71	336.74	229.47	1.56	2.17 E-07	-6.66	-6.65	-6.29	-5.89	-5.39
386	659	566403.16	1500	1.873 E-10	458.47	536.29	422.39	360.23	349.54	1.52	3.83 E-07	-6.42	-6.36	-6.14	-5.75	-5.27
404	677	349858.84	2000	2.274 E-10	556.68	583.21	460.71	384.79	369.44	1.48	6.19 E-07	-6.21	-6.17	-5.99	-5.62	-5.17
419	692	227555.05	3000	2.331 E-10	570.58	641.48	503.91	414.84	393.97	1.45	9.52 E-07	-6.02	-5.99	-5.86	-5.51	-5.08
440	713	135705.88	5000	2.346 E-10	574.06	732.78	565.42	462.09	434.59	1.40	1.60 E-06	-5.80	-5.77	-5.68	-5.37	-4.96
458	731	98482.35	6000	2.693 E-10	659.20	847.23	631.28	512.60	477.86	1.37	2.20 E-06	-5.66	-5.63	-5.55	-5.26	-4.85
472	745	71341.18	8000	2.789 E-10	682.49	984.35	709.40	572.34	530.59	1.34	3.04 E-06	-5.52	-5.49	-5.42	-5.16	-4.75
493	766	52517.65	10000	3.030 E-10	741.69	1166.31	816.61	654.74	605.31	1.31	4.13 E-06	-5.38	-5.37	-5.30	-5.07	-4.65
506	779	40870.59	10500	3.709 E-10	907.67	1378.13	946.97	755.92	701.41	1.28	5.30 E-06	-5.28	-5.26	-5.19	-4.98	-4.56
521	794	31211.76	12000	4.249 E-10	1039.98	1692.56	1152.99	913.99	855.93	1.26	6.94 E-06	-5.16	-5.14	-5.08	-4.87	-4.46
537	810	23823.52	12300	5.431 E-10	1329.27	2143.40	1475.35	1164.97	1114.59	1.23	9.10 E-06	-5.04	-5.03	-4.96	-4.77	-4.36
554	827	18094.12	12600	6.981 E-10	1708.51	2833.84	2032.28	1640.08	1576.77	1.21	1.20 E-05	-4.92	-4.91	-4.85	-4.66	-4.28
570	843	13817.65	13000	8.860 E-10	2168.44	3947.26	2875.15	2298.28	2256.47	1.19	1.57 E-05	-4.80	-4.79	-4.73	-4.53	-4.11
586	859	11540.38	18000	7.661 E-10	1875.14	4322.39	3110.65	2408.72	2336.49	1.16	1.88 E-05	-4.73	-4.67	-4.61	-4.42	-4.04
601	874	7962.35	30000	6.663 E-10	1630.66	3750.98	2646.15	1980.82	1836.10	1.14	2.72 E-05	-4.57	-4.56	-4.52	-4.36	-4.04
617	890	6380.24	40000	6.236 E-10	1526.26	3304.82	2242.14	1616.63	1438.06	1.12	3.40 E-05	-4.47	-4.46	-4.43	-4.30	-4.02
632	905	5066.47	55000	5.711 E-10	1397.84	2894.15	1956.63	1357.63	1157.54	1.10	4.28 E-05	-4.37	-4.37	-4.34	-4.24	-3.99
646	919	4423.53	70000	5.140 E-10	1257.94	2660.70	1760.15	1176.20	965.51	1.09	4.90 E-05	-4.31	-4.31	-4.29	-4.19	-3.97
662	935	3722.35	100000	4.276 E-10	1046.43	2501.99	1635.26	1058.67	844.31	1.07	5.82 E-05	-4.23	-4.23	-4.22	-4.14	-3.93
680	953	3018.24	150000	3.515 E-10	860.36	2390.80	1522.07	951.51	737.25	1.05	7.18 E-05	-4.14	-4.14	-4.13	-4.07	-3.89
698	971	2468.53	200000	3.224 E-10	788.96	2313.48	1441.21	880.80	670.92	1.03	8.78 E-05	-4.06	-4.06	-4.06	-3.99	-3.84
713	986	2056.76	250000	3.095 E-10	757.53	2289.06	1381.15	831.64	627.41	1.01	1.05 E-04	-3.98	-3.98	-3.97	-3.92	-3.79
733	1006	1769.41	310000	2.901 E-10	710.13	2305.51	1345.40	799.89	599.93	0.99	1.22 E-04	-3.91	-3.91	-3.91	-3.87	-3.75
746	1019	1516.00	400000	2.625 E-10	642.34	2376.06	1315.85	771.49	577.24	0.98	1.43 E-04	-3.84	-3.85	-3.85	-3.81	-3.71
766	1039	1297.88	500000	2.452 E-10	600.23	2414.28	1291.05	746.26	557.10	0.96	1.67 E-04	-3.78	-3.79	-3.78	-3.75	-3.66
779	1052	1112.47	650000	2.201 E-10	538.67	2550.87	1282.99	724.40	537.21	0.95	1.95 E-04	-3.71	-3.72	-3.71	-3.69	-3.61
795	1068	934.00	800000	2.130 E-10	521.30	2693.42	1285.95	706.77	519.82	0.94	2.32 E-04	-3.63	-3.64	-3.64	-3.62	-3.55

**RESULTADOS DE: RESISTENCIA, FRECUENCIA, CAPACITANCIA,  $\sigma$ ,  $\epsilon'$ : EN FUNCIÓN DE TEMPERATURA Y FRECUENCIA DEL P2BIT**

T (°C)	T (K)	Resistencia ( $\Omega$ )	Frecuencia (Hz)	$\epsilon$ en fun. Temperatura		$\epsilon'$ en función de frecuencia				Log $\sigma$ en fun. Temperatura		Log $\sigma$ en función de frecuencia				
				Capacitancia (F)	$\epsilon$ bulto	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	1000/T	$\sigma$ bulto	Log $\sigma$	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
351	624	9.3 E+05	1.7 E+02	1.010 E-09	3193.51	2707.11	2360.57	2157.81	2183.97	1.603	3.02 E-07	-6.52	-6.32	-5.87	-5.18	-4.17
374	647	4.3 E+05	3.0 E+02	1.230 E-09	3890.89	2948.57	2540.27	2318.68	2373.42	1.546	6.49 E-07	-6.19	-6.06	-5.74	-5.12	-4.18
393	666	2.2 E+05	6.0 E+02	1.182 E-09	3737.90	3025.46	2548.25	2327.73	2408.03	1.502	1.25 E-06	-5.90	-5.82	-5.60	-5.09	-4.22
414	687	1.1 E+05	1.5 E+03	9.529 E-10	3013.53	3013.58	2442.32	2221.90	2291.97	1.456	2.51 E-06	-5.60	-5.55	-5.41	-5.04	-4.27
447	720	3.1 E+04	8.0 E+03	6.374 E-10	2015.66	2531.54	2035.65	1765.11	1786.70	1.389	8.97 E-06	-5.05	-5.04	-4.97	-4.81	-4.34
471	744	1.8 E+04	1.7 E+04	5.089 E-10	1609.27	2528.40	1795.33	1483.96	1482.00	1.344	1.52 E-05	-4.82	-4.76	-4.65	-4.66	-4.34
491	764	1.2 E+04	3.5 E+04	3.867 E-10	1222.78	2433.38	1602.78	1256.24	1233.99	1.309	2.38 E-05	-4.62	-4.62	-4.59	-4.51	-4.30
512	785	8.1 E+03	6.0 E+04	3.258 E-10	1030.35	2396.70	1470.76	1099.81	1055.83	1.274	3.44 E-05	-4.46	-4.47	-4.45	-4.38	-4.26
532	805	5.6 E+03	1.0 E+05	2.828 E-10	894.24	2408.61	1373.53	983.36	917.12	1.242	4.97 E-05	-4.30	-4.31	-4.29	-4.24	-4.12
550	823	4.8 E+03	1.5 E+05	2.196 E-10	694.35	2655.58	1332.94	908.78	819.62	1.215	5.79 E-05	-4.24	-4.15	-4.14	-4.09	-3.99
567	840	3.9 E+03	2.0 E+05	2.051 E-10	648.48	2587.45	1328.16	855.31	748.86	1.190	7.22 E-05	-4.14	-4.10	-4.09	-4.06	-3.98
584	857	3.4 E+03	2.5 E+05	1.881 E-10	595.00	2375.37	1127.52	744.38	663.98	1.167	8.28 E-05	-4.08	-3.96	-3.95	-3.93	-3.86
600	873	2.5 E+03	3.5 E+05	1.792 E-10	566.66	2568.45	1126.76	711.86	622.57	1.145	1.10 E-04	-3.96	-3.83	-3.82	-3.81	-3.74
618	891	1.9 E+03	4.8 E+05	1.793 E-10	567.01	2932.63	1155.54	682.70	585.57	1.122	1.50 E-04	-3.82	-3.69	-3.68	-3.67	-3.62
637	910	1.3 E+03	7.0 E+05	1.706 E-10	539.50	3569.02	1216.21	658.53	552.38	1.099	2.10 E-04	-3.68	-3.55	-3.54	-3.52	-3.49
655	928	9.6 E+02	1.0 E+06	1.660 E-10	524.85	4800.68	1321.07	637.14	522.65	1.078	2.92 E-04	-3.53	-3.40	-3.39	-3.38	-3.35
674	947	6.7 E+02	1.5 E+06	1.586 E-10	501.41		1496.98	612.50	484.48	1.056	4.18 E-04	-3.38	-3.26	-3.26	-3.24	-3.22
688	961	4.9 E+02	2.3 E+06	1.405 E-10	444.39		1782.51	584.10	430.22	1.041	5.69 E-04	-3.25	-3.09	-3.08	-3.07	-3.05
708	981	3.3 E+02	3.5 E+06	1.371 E-10	433.44		2318.77	569.91	371.68	1.019	8.44 E-04	-3.07	-2.95	-2.94	-2.93	-2.91
728	1001	2.4 E+02	5.0 E+06	1.317 E-10	416.51		3016.46	516.92	275.82	0.999	1.16 E-03	-2.94	-2.83	-2.82	-2.81	-2.80
743	1016	1.8 E+02	8.0 E+06	1.090 E-10	344.58		3815.31	431.39	136.02	0.984	1.53 E-03	-2.81	-2.75	-2.74	-2.73	-2.72

**RESULTADOS DE: RESISTENCIA, FRECUENCIA, CAPACITANCIA,  $\sigma$ ,  $\epsilon'$ : (EN FUNCIÓN DE TEMPERATURA Y FRECUENCIA) DEL P3BIT**

T (°C)	T (K)	Resistencia ( $\Omega$ )	Frecuencia (Hz)	$\epsilon$ en fun. Temperatura		$\epsilon'$ en función de frecuencia				$\text{Log } \sigma$ en fun. Temperatura			$\text{Log } \sigma$ en función de frecuencia			
				Capacitancia (F)	$\epsilon$ bulto	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	1000/T	$\sigma$ bulto	Log $\sigma$	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
260	533			#DIV/0!	#DIV/0!	1575.56	1540.89	1477.19	1484.28	1.88	#DIV/0!	#DIV/0!	-7.47	-6.53	-5.46	-4.32
280	553	2.00 E+06	65	1.22 E -09	3.22 E+03	1730.32	1670.87	1630.21	1630.67	1.81	#DIV/0!	#DIV/0!	-7.43	-6.67	-5.72	-4.44
309	582	1.80 E+06	70	1.26 E-09	3.33 E+03	1813.15	1762.55	1731.98	1760.72	1.72	1.30 E-07	-6.89	-7.39	-6.79	-5.80	-4.53
339	612	1.75 E+06	100	9.09 E-10	2.40 E+03	1672.06	1642.31	1621.29	1626.76	1.63	1.33 E-07	-6.88	-7.02	-6.73	-6.01	-4.78
353	626	1.37 E+06	170	6.81 E-10	1.80 E+03	1570.05	1542.78	1523.79	1532.99	1.60	1.70 E-07	-6.77	-6.76	-6.58	-6.08	-4.96
386	659	3.69 E+05	800	5.39 E-10	1.42 E+03	1289.43	1271.68	1255.44	1297.53	1.52	6.33 E-07	-6.20	-6.18	-6.13	-5.97	-5.39
404	677	2.22 E+05	1500	4.78 E-10	1.26 E+03	1153.67	1142.33	1129.76	1161.97	1.48	1.05 E-06	-5.98	-5.98	-5.93	-5.83	-5.31
419	692	1.45 E+05	2700	4.07 E-10	1.07 E+03	1093.37	1026.47	1006.17	1032.9	1.45	1.61 E-06	-5.79	-5.79	-5.76	-5.68	-5.43
441	714	8.66 E+04	5000	3.68 E-10	9.69 E+02	967.86	906.53	881.65	901.64	1.40	2.69 E-06	-5.57	-5.56	-5.54	-5.48	-5.36
463	736	5.30 E+04	10000	3.00 E-10	7.91 E+02	877.74	813.4	781.49	795.23	1.36	4.40 E-06	-5.36	-5.36	-5.34	-5.30	-5.21
484	757	3.55 E+04	15000	2.99 E-10	7.88 E+02	819.08	746.72	710.27	715.11	1.32	6.58 E-06	-5.18	-5.18	-5.17	-5.14	-5.07
502	775	2.55 E+04	23000	2.71 E-10	7.14 E+02	779.35	689.35	652.59	654.62	1.29	9.13 E-06	-5.04	-5.04	-5.03	-5.00	-4.94
521	794	1.96 E+04	35000	2.32 E-10	6.12 E+02	747.19	646.73	611.19	609.86	1.26	1.19 E-05	-4.92	-4.92	-4.92	-4.89	-4.83
533	806	1.37 E+04	50000	2.32 E-10	6.10 E+02	700.41	599.82	564.76	558.42	1.24	1.70 E-05	-4.77	-4.77	-4.77	-4.74	-4.69
555	828	1.01 E+04	80000	1.97 E-10	5.20 E+02	685.09	568.43	529.15	519.13	1.21	2.31 E-05	-4.64	-4.64	-4.64	-4.62	-4.57
575	848	7.62 E+03	120000	1.74 E-10	4.59 E+02	600.49	515.44	475.97	459.96	1.18	3.06 E-05	-4.51	-4.52	-4.52	-4.50	-4.46
585	858	6.42 E+03	150000	1.65 E-10	4.35 E+02	592.71	495.64	441.3	427.86	1.17	3.63 E-05	-4.44	-4.44	-4.44	-4.43	-4.39
609	882	4.53 E+03	230000	1.53 E-10	4.03 E+02	456.37	474.89	431.59	412.38	1.13	5.15 E-05	-4.29	-4.32	-4.32	-4.31	-4.27
632	905	3.68 E+03	290000	1.49 E-10	3.93 E+02		471.01	403.05	380.61	1.10	6.34 E-05	-4.20	-4.20	-4.20	-4.19	-4.16
650	923	2.96 E+03	400000	1.35 E-10	3.55 E+02		470.9	395.25	369.34	1.08	7.89 E-05	-4.10	-4.10	-4.10	-4.10	-4.06
669	942	2.41 E+03	500000	1.32 E-10	3.48 E+02		423.2	423.2	423.12	1.06	9.69 E-05	-4.01	-4.01	-4.01	-4.00	-3.97
684	957	1.97 E+03	650000	1.24 E-10	3.28 E+02			382.87	344.56	1.04	1.19E-04	-3.93	-3.93	-3.93	-3.92	-3.89
702	975	1.63 E+03	800000	1.22 E-10	3.22 E+02			382.53	336.69	1.03	1.43 E-04	-3.84	-3.85	-3.85	-3.84	-3.81
720	993	1.36 E+03	1000000	1.17 E-10	3.08 E+02			386.17	327.71	1.01	1.72 E-04	-3.77			-3.76	-3.73
730	1003	1.20 E+03	1.20 E+06	1.11 E-10	2.92 E+02			399.63	319.33	1.00	1.95 E-04	-3.71			-3.70	-3.68
747	1020	9.62 E+02	1.50 E+06	1.10 E-10	2.91 E+02			414.43	306.57	0.98	2.42 E-04	-3.62			-3.61	-3.58
767	1040	7.18 E+02	2.20 E+06	1.01 E-10	2.66 E+02			429.29	291.47	0.96	3.25 E-04	-3.49			-3.49	-3.47
787	1060	5.56 E+02	3.00 E+06	9.55 E-11	2.52 E+02					0.94	4.20 E-04	-3.38			-3.38	-3.36
807	1080	4.42 E+02	3.80 E+06	9.47 E-11	2.50 E+02					0.93	5.28 E-04	-3.28			-3.28	-3.26

**ANEXO 3.- EQUIPO UTILIZADO PARA CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS.**



**Fig. 1 Diffractómetro D8 Advance Bruker**



**Fig. 2 Ultracycrometer 1000**



**Fig. 3 Balanza tipo Mettler Toledo**



**Fig 4. Analizador de impedancias HP 4192A**



**Fig 5. MEB Cambridge Leica modelo Stereoscan 440**