



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*Síntesis, estructura y transporte eléctrico
de la perovskita deficiente de cationes
CeNb₃O₉, dopada con Mg*

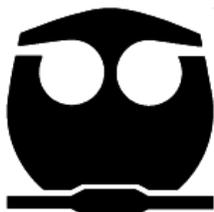
T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

PRESENTA:

JOSÉ FRANCISCO GÓMEZ GARCÍA



MÉXICO D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Jurado asignado

Presidente: Prof. Margarita Chávez Martínez

Vocal: Prof. Gustavo Tavizón Alvarado

Secretario: Prof. David Enrique Ruiz Trejo

1er. Suplente: Prof. Luis Emilio Orgaz Baqué

2do. Suplente: Prof. Carlos Cosío Castañeda

Sitio donde se realizó el tema:

Departamento de Física y Química Teórica
Laboratorio F-103
Facultad de Química UNAM.

Asesor:

Dr. David Enrique Ruiz Trejo

Sustentante:

José Francisco Gómez García

Dedicado a Juana y José

Me complace agradecer a la familia: Gabriel, Lola, Nico, Rebe, Beto, Gloria, Alma, Fátima, Gerardo (padre e hijo); a mis compañeros de prepa: Chayo, Lorena y Samperio. Ustedes motivaron el deseo de continuar estudiando.

A mis tíos Carlos y Cristina, y a sus hijos. Me permitieron vivir y convivir en su casa. Sin duda alguna su apoyo fue y es invaluable para mí.

Gracias a toda la banda de primer semestre y a los colegas de generación. A ustedes les debo la adaptación a un mundo diferente, charlas y debates que me permitieron crecer de manera personal y profesional.

Agradezco a la Facultad de química y a su personal académico de quienes obtuve mi formación profesional.

Al jurado. La atención prestada a este trabajo permitió su optimización.

A la familia del B-103, a la del F-104 y F-103. Me enseñaron Química del Estado Sólido.

Y de manera muy especial agradezco a mis padres. Este trabajo es tan mío como suyo. Su apoyo, confianza y consejo están presentes cada día... Gracias.

*José Francisco Gómez García
OBSERVA, analiza... TrAnSfOrMa*

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE CONTENIDO	I
ÍNDICE DE TABLAS	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
1. Resumen	1
2. Introducción	3
Celdas combustibles	3
Membranas de separación	5
Membranas de conducción mixta	5
Membranas de conducción iónica	6
Sensores de gas	6
Electrodos y electrolitos	7
Electrodos	7
Electrolitos	7
Los conductores iónicos	8
Los conductores protónicos	9
3. Hipótesis	11
Justificación	11
Postulados	11
4. Objetivos	12
Objetivos principales	12
Objetivos particulares	12
5. Teoría	14
Sólidos iónicos cristalinos	14
La celda unitaria	14
Índices de miller	14
El espacio interplanar	16
Sistemas cristalinos	16

Las redes de Bravais _____	17
Simetría _____	17
Perovskitas _____	19
Cristalografía y estructura de las perovskitas _____	19
Perovskitas laminares _____	21
Perovskitas con ordenamiento laminar de cationes A _____	22
Defectos cristalinos _____	23
Defectos puntuales _____	23
Defectos tipo Schottky _____	23
Defectos tipo Frenkel _____	24
Vacancias e intersticios _____	24
Notación de Kröger-Vink para defectos en sólidos cristalinos _____	25
Termodinámica de los defectos cristalinos _____	26
Conductividad en sólidos iónicos _____	29
Ley de difusión _____	29
Defectos y conductividad iónica _____	31
6. Revisión bibliográfica y sistemas isoestructurales _____	36
Síntesis reportada _____	36
Estructura del compuesto _____	37
Propiedades eléctricas _____	40
7. Experimental _____	42
Síntesis _____	42
Caracterización estructural _____	42
Difracción de rayos X _____	43
Método de polvos _____	45
Método de rietveld _____	45
Caracterización eléctrica _____	48
Pruebas de corriente directa con cuatro puntas _____	48
Atmósferas controladas _____	50
8. Resultados y discusión _____	54

Síntesis de los compuestos _____	54
Caracterización estructural _____	58
Refinamiento del compuesto $CeNb_3O_9$ _____	58
Grupo espacial P4/mmm (123) _____	58
Grupo espacial P12/m1 (10) _____	60
Grupo espacial Cmmm (65) _____	62
Refinamiento del compuesto $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ _____	64
Grupo espacial P4/mmm _____	64
Grupo espacial P12/m1 _____	67
Grupo espacial Cmmm (65) _____	69
Comparaciones _____	72
Caracterización eléctrica _____	75
La conductividad como función de la temperatura _____	75
$CeNb_3O_9$ _____	76
$CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ _____	81
Comparaciones de ambos compuestos _____	86
Conductividad como función de la presión parcial de agua _____	91
$CeNb_3O_9$ _____	91
$CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ _____	95
La conductividad dependiente de la presión parcial de oxígeno _____	97
$CeNb_3O_9$ _____	98
$CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ _____	99
Defectos cristalinos como función de la presión parcial de oxígeno _____	101
Presiones parciales bajas de oxígeno _____	102
Presiones parciales intermedias de oxígeno _____	104
Región 1 _____	104
Región 2 _____	105
Presiones parciales altas de oxígeno _____	106
9. Conclusiones _____	113
10. Bibliografía _____	115

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Sistemas cristalinos y parámetros de red.....	16
Tabla 2. Elementos de simetría y su nomenclatura en los dos sistemas.	18
Tabla 3 Metodología convencional de cómo llevar a cabo un refinamiento de patrón de difracción.....	48
Tabla 4. Presión parcial de agua en función de la temperatura.....	52
Tabla 5. Parámetros de refinamiento para el grupo espacial P4/mmm.	59
Tabla 6. Coordenadas fraccionales y posiciones atómicas para el compuesto CeNb ₃ O ₉	60
Tabla 7. Parámetros de refinamiento para el grupo espacial P12/m1.	61
Tabla 8. Coordenadas fraccionales y posiciones atómicas para el compuesto CeNb ₃ O ₉	62
Tabla 9. Parámetros de refinamiento para el compuesto CeNb ₃ O ₉ con el grupo espacial 65.....	63
Tabla 10. Posiciones atómicas para la celda ortorrómbica.	64
Tabla 11. Resultados del refinamiento de la estructura cristalina de CeNb _{2.97} Mg _{0.03} O _{8.955}	66
Tabla 12. Posiciones atómicas obtenidas por el método de Rietveld. ...	67
Tabla 13. Datos del refinamiento con el grupo espacial P12/m1.	68
Tabla 14. Parámetros atómicos del compuesto con grupo espacial P12/m1.	69
Tabla 15. Parámetros de red para el grupo espacial 65.....	70
Tabla 16. Posiciones espaciales de los átomos para el refinamiento con el grupo espacial 65.....	71
Tabla 17. Energías de activación para la perovskita pura.	79

Tabla 18. Energías de activación para $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$ en diferentes atmósferas.	84
Tabla 19. Ecuaciones que describen la concentración de defectos como función de la presión parcial de oxígeno. Parte I.....	110
Tabla 20. Ecuaciones que describen la concentración de defectos como función de la presión parcial de oxígeno. Parte II	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principios de operación de una celda de combustible que genera energía y productos químicos.	4
Figura 2. Componentes y portadores de carga de algunas celdas combustibles.	5
Figura 3. Representación de una membrana de separación de hidrógeno. Izquierda: membrana de separación mixta. Derecha: membrana de separación iónica.	6
Figura 4. Representación gráfica de la brecha por la cual tiene que pasar un átomo de oxígeno en una estructura perovskita.....	8
Figura 5. Representación gráfica del mecanismo de transporte de la conducción protónica. Un protón unido a un átomo de oxígeno puede migrar fácilmente a otro átomo de oxígeno vecino.....	10
Figura 6. Índices de Miller para una celda cúbica.	15
Figura 7. Los sistemas cristalinos y sus posibles redes de Bravais	17
Figura 8. Estructura tipo perovskita. Grupo espacial Pm-3m. Izquierda arreglo de octaedros BX_6 . Derecha planos de empaquetamiento compacto AX_3	20
Figura 9. Estructura tipo Ruddlesden-Popper ($n = 2$).	22
Figura 10. Ejemplo de un defecto tipo Schottky en una red bidimensional de NaCl.....	24
Figura 11. Representación de defectos tipo Frenkel en una red cristalina de cloruro de sodio.	24
Figura 12. Vacancias creadas por la inserción de iones aliovalentes en la red.....	25
Figura 13. Energía libre de Gibbs, entalpía y entropía para un cristal en función de la cantidad de defectos.....	28
Figura 14. Estructura tetragonal del compuesto $CeNb_3O_9$, tomada de Iyer y Smith.....	38

Figura 15. Estructura monoclinica del compuesto $CeNb_3O_9$, tomada de los datos de C. Bridges y colaboradores, se aprecia rotación de los octaedros.	38
Figura 16. Representación de las fases que adopta el compuesto $LaNb_3O_9$. La de extrema derecha corresponde con la estructura ortorrómbica que se presenta a temperatura ambiente, las otras dos son representaciones de la estructura tetragonal de alta simetría.	39
Figura 17. Distintos grupos espaciales que puede adoptar la familia de perovskitas deficientes de cationes A $LnNb_3O_9$	40
Figura 18. Gráfico de Arrhenius del compuesto $CeNb_3O_9$. Se aprecia una tendencia lineal con energía de activación de 0.38 eV.	41
Figura 19. Resistividad eléctrica de la familia de perovskitas β - $LnNb_3O_9$, con $Ln = La, Ce, Pr$ y Nd . La perovskita de cerio presenta el menor valor de resistividad.	41
Figura 20. Representación de la difracción de un haz de rayos X en una familia de planos.	44
Figura 21. Muestra para medir por técnica de cuatro puntas.	49
Figura 22. Arriba: diagrama del sistema neumático empleado. Abajo: equipo de medición de cuatro puntas en d. c.	51
Figura 23. Evolución de la reacción de síntesis de la perovskita en función de la temperatura. Las flechas en negro indican los picos correspondientes a la fase deseada.	55
Figura 24. Evolución de la reacción en función del tiempo.	56
Figura 25. Patrón de difracción de rayos X para el compuesto $CeNb_3O_9$	57
Figura 26. Patrón de difracción para el compuesto $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$	57
Figura 27. Refinamiento del compuesto $CeNb_3O_9$, con el grupo espacial $P4/mmm$	58
Figura 28. Celda unitaria para con el grupo espacial $P4/mmm$	59

Figura 29. Refinamiento del compuesto $CeNb_3O_9$, bajo las consideraciones geométricas del grupo espacial $P12/m1$	60
Figura 30. Celda unitaria del compuesto $CeNb_3O_9$, con grupo espacial $P12/m1$	61
Figura 31. Refinamiento del compuesto $CeNb_3O_9$, bajo las consideraciones geométricas del grupo espacial $Cmmm$	62
Figura 32. Celda unitaria con grupo espacial $Cmmm$. La celda es ortorrómbica.	63
Figura 33. Refinamiento de la estructura cristalina de la perovskita dopada al 1% con magnesio. Grupo espacial $P4/mmm$	65
Figura 34. Celda unitaria para la perovskita dopada al 1%. Grupo espacial 123	66
Figura 35. Patrón de refinamiento del compuesto $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$	67
Figura 36. Celda unitaria del compuesto dopado al 1%. Grupo espacial 10	68
Figura 37. Gráfico de patrón de refinamiento para el compuesto dopado. Grupo espacial 65	69
Figura 38. Celda unitaria para el compuesto dopado con Mg. Celda ortorrómbica con grupo espacial $Cmmm$	70
Figura 39. Familia de planos (004), (040) y (400) en el patrón de difracción con grupo espacial $Cmmm$ de $CeNb_3O_9$	71
Figura 40. Familia de difracciones (040), (-202) y (202) del patrón de refinamiento con grupo espacial $P12/m1$ para $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$	72
Figura 42. Orientaciones espaciales de la celda unitaria de $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{9-\delta}$	74
Figura 44. Comportamiento eléctrico de $CeNb_3O_9$ en atmósfera de nitrógeno seco.	76

Figura 45. Comportamiento eléctrico en atmósfera de nitrógeno húmedo.	77
Figura 46. Comportamiento eléctrico en atmósfera de oxígeno seco. ..	77
Figura 47. Comportamiento eléctrico en atmósfera de oxígeno húmedo.	78
Figura 48. Comportamiento eléctrico en atmósfera de aire seco.	78
Figura 49. Conductividad de $CeNb_3O_9$ en diferentes atmósferas.	80
Figura 50. Comportamiento eléctrico en atmósfera de nitrógeno seco.	81
Figura 51. Comportamiento eléctrico en atmósfera de nitrógeno húmedo.	82
Figura 52. Comportamiento eléctrico en atmósfera de oxígeno seco. ..	82
Figura 53. Comportamiento eléctrico en atmósfera de oxígeno húmedo.	83
Figura 54. Comportamiento eléctrico en atmósfera de aire seco.	83
Figura 55. Comportamiento eléctrico en atmósfera de aire húmedo. $p_{H_2O} = 35\%$ de saturación atmosférica.	84
Figura 56. Conductividad de $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ en diferentes atmósferas.	85
Figura 57. Conductividad de los compuestos en atmósfera de nitrógeno.	87
Figura 58. Conductividad de los compuestos en atmósfera de oxígeno.	87
Figura 59. Conductividad de los compuestos en corriente de aire.	88
Figura 60. Conductividad como función de presión parcial de agua. Corriente de nitrógeno.	93
Figura 61. Conductividad como función de presión parcial de agua. Corriente de oxígeno.	93

Figura 62. Evolución de la dependencia de la conductividad con la presión parcial de agua.	94
Figura 63. Isotermas en corriente de nitrógeno de la conductividad en función de la presión parcial de agua.	95
Figura 64. Isotermas en corriente de oxígeno de la conductividad en función de la presión parcial de agua.	96
Figura 65. Conductividad del sistema en función de la presión parcial de agua. Diferentes temperaturas.	97
Figura 66. Conductividad de CeNb_3O_9 como función de la presión parcial de oxígeno.	98
Figura 67. Conductividad de $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$ como función de la presión parcial de oxígeno.	100
Figura 68. Diagrama de concentración de defectos en función de la presión parcial de oxígeno para el sistema CeNb_3O_9	111
Figura 69. Concentración de defectos y su dependencia con la presión parcial de oxígeno en una perovskita típica.	112

1. RESUMEN

Se sintetizaron los compuestos con estequiometría CeNb_3O_9 y $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$. Los patrones de difracción de rayos X por método de polvos muestran reflexiones correspondientes a la fase perovskita CeNb_3O_9 . Se usó el método de Rietveld para la caracterización estructural.

Para el compuesto CeNb_3O_9 se determinó que el grupo espacial que mejor ajusta al patrón experimental es el Cmmm (G. E. 65) con parámetros de red de $a=7.7879(1)$ Å, $b=7.8275(1)$ Å y $c=7.8734(1)$ Å. Para el compuesto con estequiometría $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$, el grupo espacial determinado fue el P12/m1 (G. E. 10) con parámetros de red: $a=5.5201(3)$ Å, $b=7.8739(2)$ Å, $c=5.5224(2)$ Å y $\beta=90.29(0)$ °.

La caracterización eléctrica se logró a través de la técnica de cuatro puntas con corriente directa en atmósferas controladas de $p\text{H}_2\text{O}$ (6.8×10^{-4} a 0.023 atm) y $p\text{O}_2$ (3.5×10^{-6} a 0.77 atm) en el intervalo de 500 °C a 1000 °C.

Los valores de energía de activación obtenidos a partir de los gráficos de Arrhenius, sugieren que los compuestos poseen conductividad por vacancias de oxígeno entre 500 °C y 850 °C ($E_a \approx 0.4$ eV). En el intervalo de 850 °C a 1000 °C el transporte eléctrico es de naturaleza electrónica con una energía de activación cercana a 1 eV en la mayoría de los casos.

La conductividad protónica fue encontrada en el sistema CeNb_3O_9 en el intervalo de 500 °C a 750 °C. Se determinó también una importante contribución a la conductividad por transporte de oxígeno.

En el sistema $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$, la contribución de conductividad de oxígeno supera a la conductividad protónica e incluso el dominio iónico se aprecia a temperaturas superiores a los 950 °C.

A bajas presiones parciales de oxígeno, ambos sistemas presentan conductividad electrónica tipo n y en altas presiones parciales de oxígeno cambia a tipo p . Esta última se aprecia con mayor claridad en el compuesto puro.

El comportamiento eléctrico en función de la $p\text{O}_2$ sigue la tendencia descrita por la concentración de defectos considerando las aproximaciones de Brouwer.

2. INTRODUCCIÓN

En últimos años se ha puesto mucho interés en los materiales que tienen propiedades de transporte iónico y electrónico por sus posibles aplicaciones tecnológicas. Membranas separadoras de gases, celdas combustibles de óxidos sólidos y sensores de gases, son algunos dispositivos que emplean compuestos con las propiedades señaladas. Además pueden ser una solución alternativa para el problema de fuentes de energía renovables y limpias [1,2 y3].

De manera particular, los materiales cerámicos, en especial aquellos de considerable conductividad eléctrica ($\sim 10^{-1}$ S/cm a 700 °C), han sido ampliamente utilizados en dispositivos de celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs por sus siglas en inglés, Solid Oxide Fuel Cells), sensores de gases y membranas de separación.

Comprender los procesos físicos y químicos involucrados, desde la síntesis hasta la aplicación de estos materiales, es una tarea que se lleva a cabo día a día. El objetivo es hacer más eficientes los dispositivos que ya se tienen en la actualidad.

Celdas combustibles

Las celdas combustibles son dispositivos que producen energía eléctrica a partir de reacciones de óxido-reducción entre un combustible (hidrógeno) y un agente oxidante (aire) [4].

La energía química se transforma directamente en energía eléctrica y calor. La eficiencia de las celdas combustibles es, por lo menos, el doble que la obtenida por máquinas de combustión interna. Estos dispositivos no poseen partes móviles por tanto no producen ruido mientras generan energía.

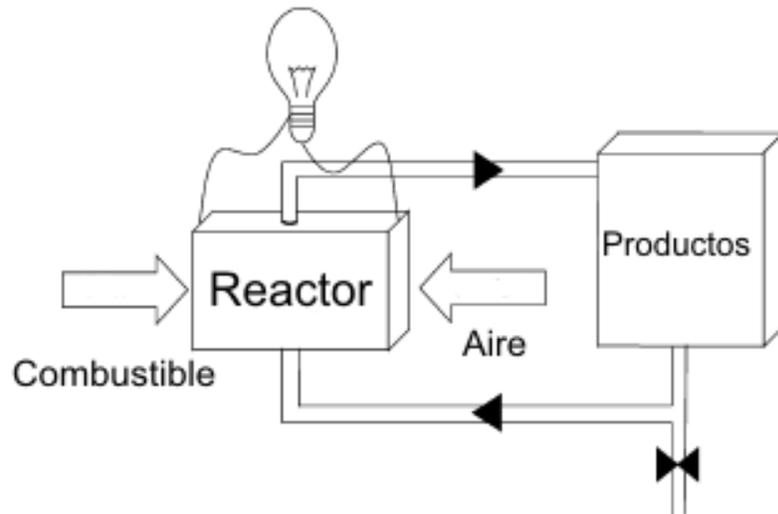


Figura 1. Principios de operación de una celda de combustible que genera energía y productos químicos.

Además de energía, se pueden producir sustancias químicas como CO y H₂. La figura 1 muestra los principios de operación de una celda combustible que genera energía y compuestos químicos.

Las celdas de combustible se clasifican de acuerdo a sus temperaturas de trabajo o a los electrolitos que usan. En el primer grupo existen las de bajas temperaturas de operación como: celdas de combustible alcalinas (AFC), de metanol (DMFC), de electrolito polimérico (PEFC) y de ácido fosfórico (PAFC). Estas son de bajas temperaturas de operación (menor a 500°C).

Las celdas de carbonatos fundidos (MCFC) y de óxidos sólidos (SOFC) operan a temperaturas superiores a los 500 °C y son llamadas celdas de altas temperaturas de operación. Los electrolitos pueden ser de solución acuosa, fundidos o sólidos [5].

La figura 2 muestra los elementos principales de las celdas combustibles y la forma de operación. Se observa que en una celda AFC el electrolito transporta iones hidroxilo (OH⁻), mientras que en celdas DMFC el electrolito transporta iones H⁺.

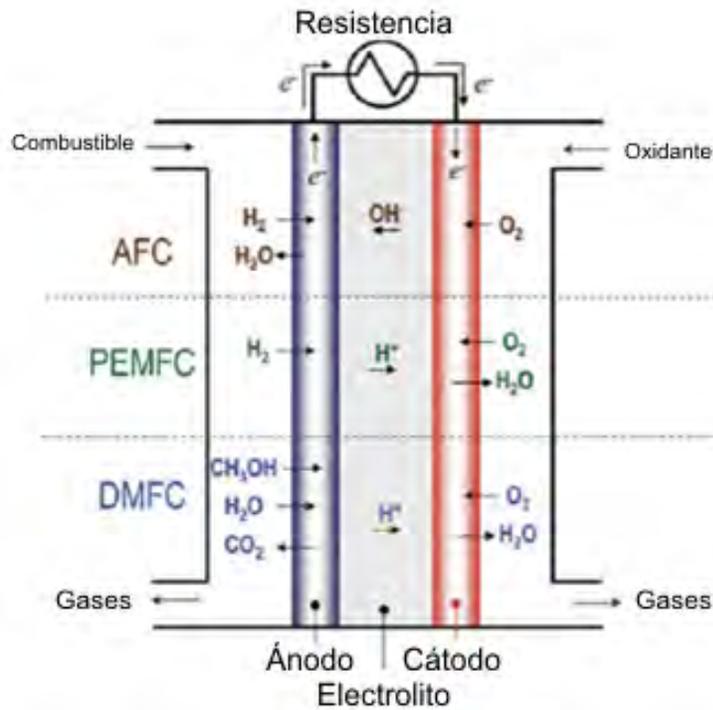


Figura 2. Componentes y portadores de carga de algunas celdas combustibles. [6]

Membranas de separación

Una membrana de separación es un dispositivo electroquímico capaz de extraer selectivamente un gas de una mezcla. Existen dos tipos: de conducción mixta y de conducción iónica.

Membranas de conducción mixta

En este tipo de dispositivos la separación se logra por el gradiente de potencial químico (debido a la diferencia de presión parcial del gas) que se establece entre las dos fases que delimita la membrana (Figura 3 izquierda). De esta manera el gas se difunde dentro de la membrana y sale al otro lado. Este proceso es continuo hasta equilibrar las presiones parciales en ambos lados de la membrana [7]. Iones y electrones se mueven dentro de estas membranas.

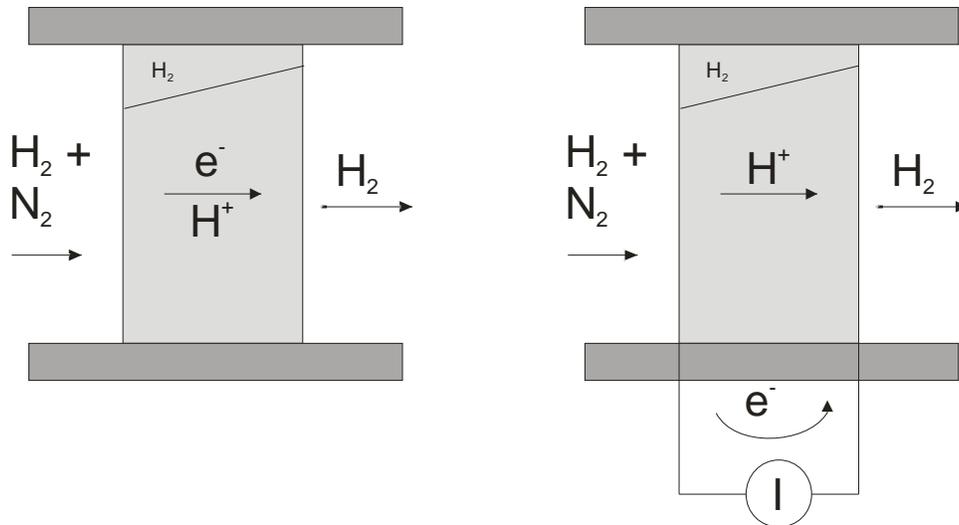


Figura 3. Representación de una membrana de separación de hidrógeno. Izquierda: membrana de separación mixta. Derecha: membrana de separación iónica.

Membranas de conducción iónica

En éstos sólo se mueven iones en su interior, por tal motivo es necesario suministrar una corriente eléctrica para que se lleve a cabo el proceso de separación (Figura 3 derecha).

Sensores de gas

Los sensores de gases son dispositivos que permiten conocer la concentración de una determinada especie gaseosa. Cuando existe un gradiente de potencial químico en ambos lados de una membrana permeable se establece una diferencia de potencial eléctrico. Por medio de la ecuación de Nerst (ecuación 2.1) sabemos que esta diferencia de potencial es proporcional al logaritmo natural del cociente de presiones parciales.

$$E \propto \ln \frac{p^*}{p} \quad (2.1)$$

Así, si se conoce la concentración de gas de un lado (p^*), es posible saber la concentración de gas del otro (p) por medio del potencial eléctrico medido (E). La membrana está constituida,

generalmente, de un electrolito sólido, como zirconia (ZrO_2) estabilizada con itria (Y_2O_3).

Electrodos y electrolitos

Los materiales usados en estos dispositivos pueden ser clasificados en dos grupos: electrodos y electrolitos. Esta clasificación está basada en sus propiedades eléctricas y su función dentro de la celda.

Electrodos

En el electrodo es donde se llevan a cabo las reacciones de óxido-reducción. Son aquellos materiales que poseen conducción mixta (MIECs, por las siglas en inglés mixed electronic ionic conductors), esto es, aquellos quienes conducen iones y electrones.

Los electrodos para SOFCs y IT-SOFCs (celdas combustibles de óxidos sólidos de temperatura intermedia de operación) deben poseer altas conductividades eléctricas, adecuada permeabilidad para transporte de gas y buena compatibilidad con el electrolito además de prolongada estabilidad térmica. Muchos óxidos con estructura perovskita muestran una amplia estequiometría de oxígeno, característica que favorece la formación de defectos iónicos y electrónicos; quienes, como se verá más adelante, son muy importantes para las propiedades eléctricas del material [8].

Electrolitos

Los electrolitos son los materiales que conducen iones de un lado a otro de la celda combustible. Deben poseer una alta conductividad eléctrica debida esencialmente al transporte iónico [3]. De acuerdo al tipo de conducción iónica que poseen estos materiales se pueden considerar dos grupos importantes: los conductores iónicos y los conductores protónicos.

Los conductores iónicos

Los conductores iónicos pueden definirse como compuestos que exhiben conductividad eléctrica en la cual el portador de carga es un ión, ya sea catión o anión.

Por el arreglo compacto de oxígeno y de cationes *A* que se encuentra en la estructura perovskita, la conductividad que se favorece en estos sistemas es la conductividad de oxígeno (los defectos son también importantes la conducción iónica, esto se abordará más adelante). Para los sólidos iónicos son dos las estructuras que favorecen este fenómeno: la estructura perovskita y la estructura fluorita [9].

Las consideraciones geométricas son de particular interés en la conducción de iones oxígeno. Se sabe que para que esta especie salte a un sitio vecino, dentro de una estructura tipo perovskita, es necesario que pase a través de un hueco formado por tres cationes, denominado radio crítico, R_{rc} [10] (figura 4).

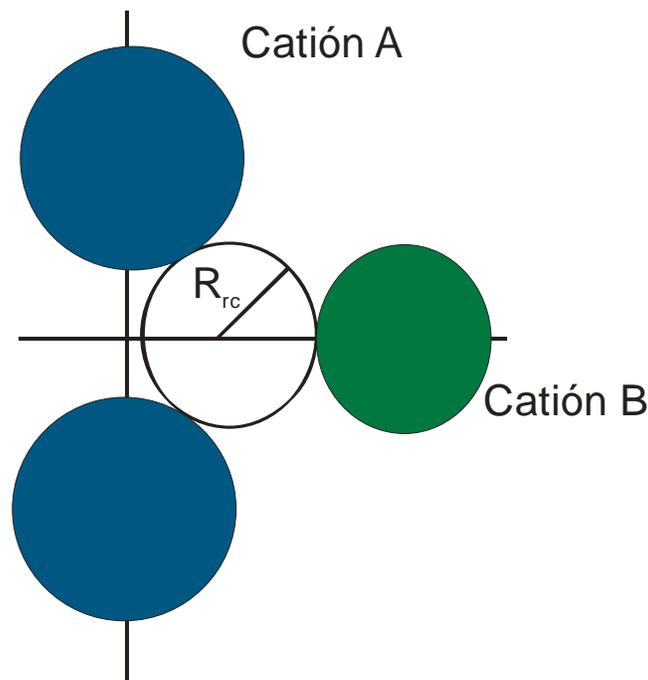


Figura 4. Representación gráfica de la brecha por la cual tiene que pasar un átomo de oxígeno en una estructura perovskita.

Algunos compuestos representativos de esta categoría son: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$ y $\text{BaInO}_{2.50}$ [11].

La familia de perovskitas deficientes de cationes A, pueden presentar además de conductividad de oxígeno, conductividad catiónica. Como se verá más adelante, estas perovskitas poseen una considerable cantidad de vacancias de cationes. Aspecto que podría favorecer la movilidad de los cationes en la red cristalina.

Los conductores protónicos

Es un caso particular de un conductor iónico. Se define como aquel compuesto que presenta conductividad eléctrica en la cual el portador de carga es un protón (H^+) o una especie protonada, como por ejemplo iones hidroxilo (OH^-) o iones amonio (NH_4^+) [1].

En sólidos iónicos esta propiedad está íntimamente ligada a la estructura de los compuestos. Estructuras de perovskita, antifluorita, cúbica tipo C y rutilo, favorecen este tipo de conducción. En general, si existe un arreglo compacto de iones oxígeno se facilita la migración de iones hidroxilo a través de vacancias de oxígeno a lo largo de la estructura cristalina [12]. Otro factor que favorece la conductividad protónica es la tendencia que muestran algunos compuestos a hidratarse o formar especies con iones hidroxilo [13].

Los defectos son también parte fundamental en el proceso de conducción protónica (y en cualquier otro proceso de conducción iónica). Las especies portadoras de carga ocupan, ya sea, una vacancia formada de manera intrínseca o extrínseca, o algún sitio intersticial [14].

Los materiales más importantes en esta categoría de conducción son: BaCeO_3 dopado con itrio, $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_{1-\delta}$, SrZrO_3 , $\text{Ba}_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$, Ln_2O_3 , entre otros [15]

El mecanismo de conducción protónica es conocido como mecanismo de Grotthuss. Se basa en la migración de protones, por medio de saltos entre átomos de oxígenos vecinos [7]. La figura 5 representa el movimiento de protones entre átomos de oxígeno.

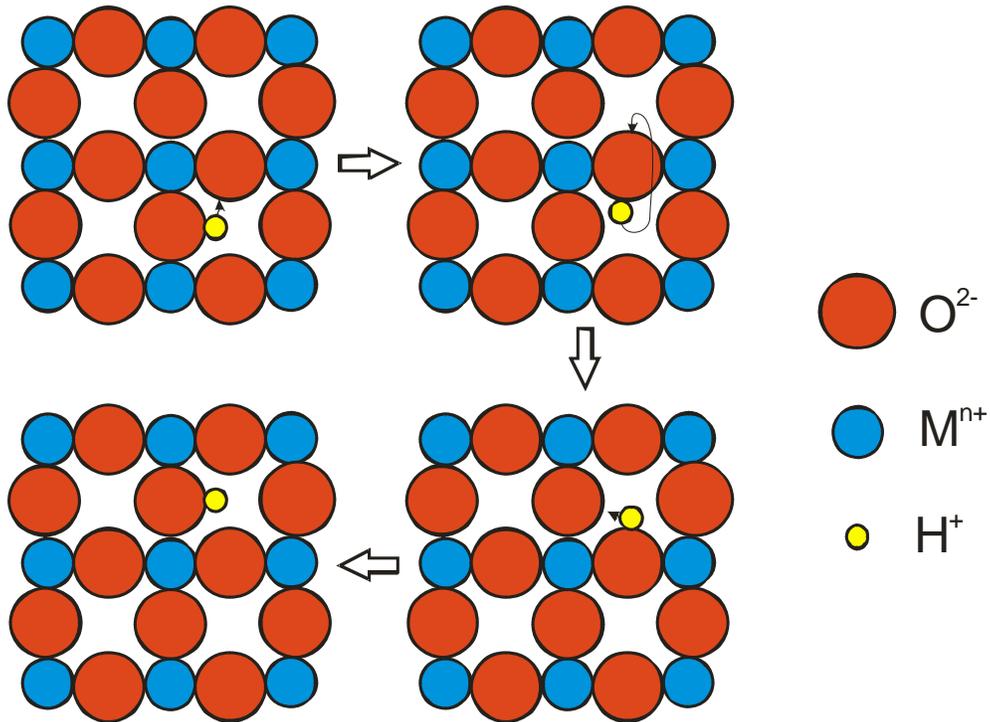


Figura 5. Representación gráfica del mecanismo de transporte de la conducción protónica. Un protón unido a un átomo de oxígeno puede migrar fácilmente a otro átomo de oxígeno vecino.

3. HIPÓTESIS

Justificación

La conductividad protónica se presenta en estructuras con arreglo compacto de iones oxígeno: perovskitas, fluoritas, espinelas, etc. Además, la capacidad de los cationes de formar una amplia gama de compuestos con el ión hidroxilo, también favorece este fenómeno.

Minerales que contienen Ce y Nb en su estructura, muchas veces están acompañados de iones hidroxilo y en ocasiones de moléculas de agua.

Estas características sugieren que el sistema a estudiar es serio candidato para presentar conductividad protónica.

Postulados

“Dado que la conductividad protónica depende de una estructura compacta de oxígeno y de la afinidad de los cationes por formar compuestos con el ión hidroxilo, entonces, la perovskita $CeNb_3O_9$ es un serio candidato a exhibir este comportamiento pues reúne los elementos mencionados.”

“El dopado con magnesio genera vacancias de oxígeno, que incrementarán la conductividad protónica en el sistema.”

4. OBJETIVOS

Objetivos principales

- Obtener los compuestos con estequiometría CeNb_3O_9 y $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$.
- Analizar detalladamente la estructura cristalina de los compuestos.
- Estudiar la conductividad eléctrica con el fin de determinar su naturaleza.

Objetivos particulares

- Determinar las condiciones óptimas para la síntesis de los compuestos con estructura perovskita.
- Identificar la fase y la estructura cristalina de los compuestos por medio de difracción de rayos X por el método de polvos.
- Usar el método de Rietveld para determinar los parámetros cristalográficos de los compuestos.
- Emplear la técnica de 4 puntas, en corriente directa (d. c.), para medir la conductividad eléctrica de cada compuesto.
- Obtener las energías de activación del proceso de transporte eléctrico a través de gráficos de Arrhenius.
- Determinar la dependencia de la conductividad como función de la presión de vapor de agua en busca de conductividad protónica.

- Determinar la dependencia de la conductividad como función de la presión parcial de oxígeno para conocer las zonas de predominio de la conducción electrónica.

- Establecer las relaciones entre las propiedades químicas de los cationes y la estructura cristalina y propiedades eléctricas de los compuestos sintetizados.

5. TEORÍA

Sólidos iónicos cristalinos

Los materiales son estudiados como iónicos y covalentes. Sin embargo, es más apropiado analizar al enlace químico como una contribución de ambos tipos de enlace.

En los sólidos iónicos predomina el carácter iónico y se puede emplear el modelo electrostático simple para explicar algunas de sus propiedades [16].

La celda unitaria

Los átomos que conforman a un sólido cristalino están dispuestos en un orden constituyendo un sistema llamado red cristalina [17]. Es posible describir su estructura por medio de una unidad mínima tridimensional denominada celda unitaria. La traslación de ésta en los ejes x , y y z , reproduce la estructura cristalina del compuesto en el espacio.

Es necesario poder definir numéricamente a la celda unitaria. Seis son los parámetros que la delimitan: a , b y c representan las longitudes de cada cara de la celda y α , β y γ representan los ángulos entre las caras de la celda. Así pues, α es el ángulo formado entre las caras b y c , β es el ángulo formado por las caras a y c , etc. [18].

Índices de Miller

La periodicidad en que se encuentran dispuestos los átomos dentro de la celda cristalina nos brinda la oportunidad de construir dicha estructura a través de la superposición de planos o capas de átomos, éstos están separados por una distancia llamada distancia interplanar (d_{hkl}).

Los planos o capas de átomos son etiquetados por la asignación de tres números conocidos como índices de Miller, algunos ejemplos de estos se muestran en la figura 6.

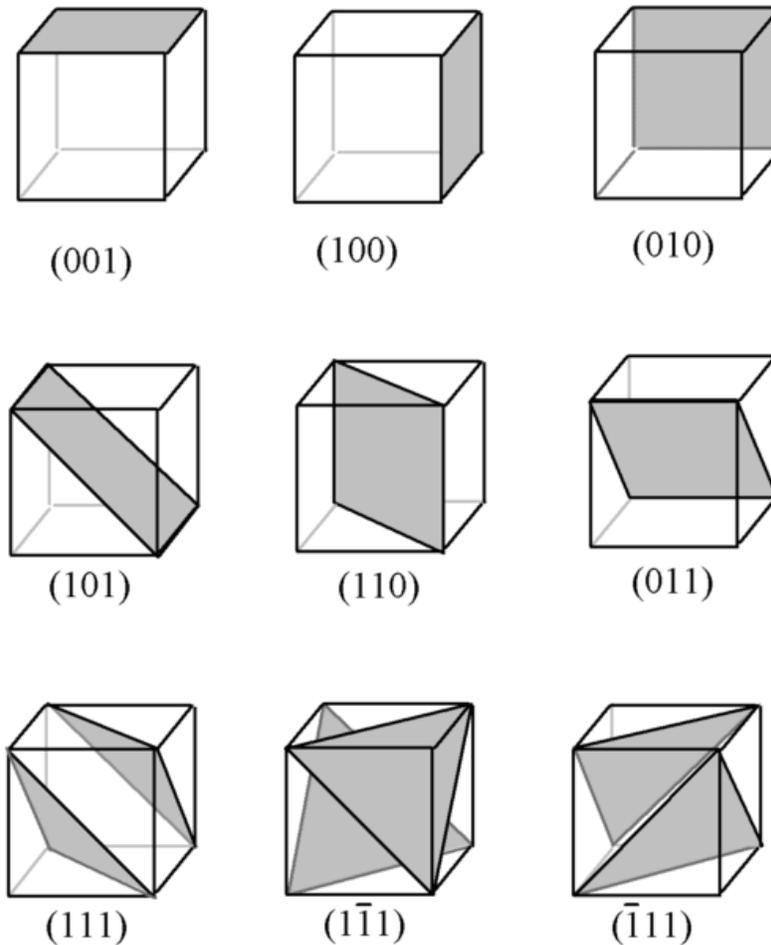


Figura 6. Índices de Miller para una celda cúbica [19].

Para asignar los índices de Miller a una determinada familia de planos se debe de tomar en cuenta los siguientes pasos:

- Identificar las intersecciones con los ejes x , y ó z . Si el plano es paralelo a alguno de los ejes se dice que la intersección ocurre en el infinito.
- Representar los puntos de intersección en coordenadas fraccionales, esto es x/a , y/b y z/c .

- Por último es necesario obtener los recíprocos de las coordenadas fraccionales del punto anterior.

Los puntos con coordenadas enteras en los índices de Miller son nodos de la red cristalina y un plano (h k l) pasa por un número infinito de nodos reticulares, a estos planos se les denomina planos reticulares.

El espacio interplanar

Así es llamada la distancia perpendicular que existe entre un par de planos de la misma familia determinados por los índices de Miller y se denota como: d_{hkl} . Existen relaciones matemáticas que involucran la distancia interplanar, los índices de Miller y los parámetros de red como principales variables. Cada relación varía conforme cambia el sistema cristalino. Por ejemplo, para el caso de un sistema ortorrómbico, la ecuación que involucra estas variables es:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.1)$$

Sistemas cristalinos

De acuerdo a los valores que adoptan los parámetros de una celda unitaria, es posible clasificarla dentro de siete sistemas cristalinos (tabla 1) [20]. Estos son las diferentes formas que puede adoptar la celda en las estructuras cristalinas de tres dimensiones (ver figura 7).

Sistemas cristalinos	Parámetros de red
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal (R)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Trigonal (P)	$a = b = c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tabla 1. Sistemas cristalinos y parámetros de red.

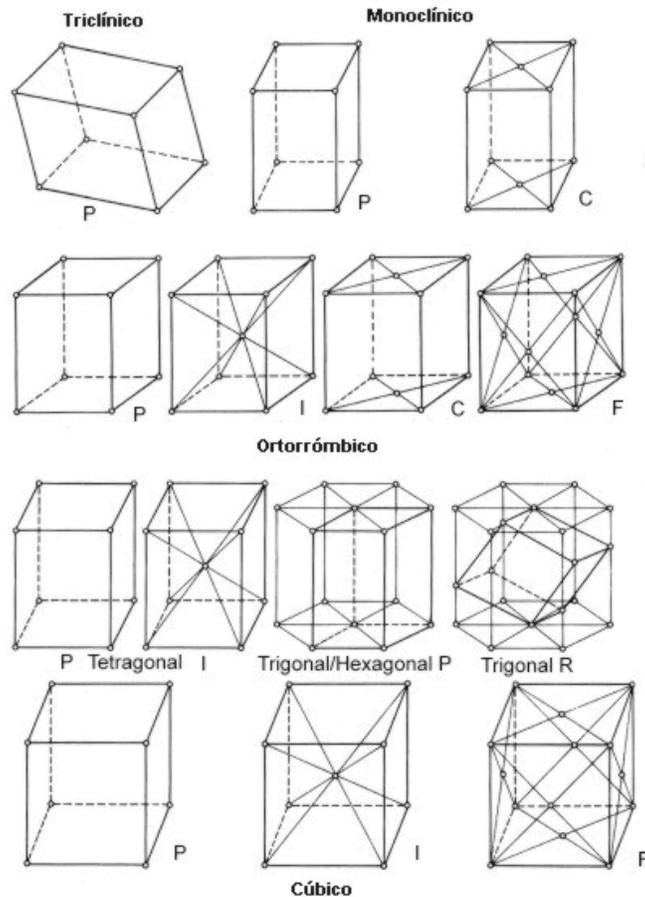


Figura 7. Los sistemas cristalinos y sus posibles redes de Bravais [21].

Las redes de Bravais

La disposición de los átomos dentro de la celda unitaria hace posible la existencia de catorce redes cristalinas espaciales llamadas redes de Bravais [16], que son ilustradas en la figura 7. Se pueden subdividir en: P (primitiva), I (centrada en el cuerpo), F (centrada en todas las caras), A, B o C (centradas en alguna de sus caras) y R (romboédrica) [22].

Simetría

Cada sistema cristalino es caracterizado por la presencia o ausencia de operaciones de simetría. Cuando algún objeto o molécula posee esta característica es por que tiene dos o más orientaciones en el espacio que no se diferencian una de la otra [16]. El criterio para

determinar dichas orientaciones se basa en los elementos de simetría y en las operaciones de simetría. La diferencia entre ambos se puede definir como sigue: una *operación de simetría* es un movimiento definido del que se obtiene un solo objeto adicional e indistinguible del original. Algunos ejemplos son rotaciones, inversiones, deslizamientos, etc.

Un *elemento de simetría* es una representación gráfica o geométrica de una o más operaciones de simetría, los cuales pueden ser planos de espejo, ejes de rotación o de inversión, entre otros [18].

Los elementos de simetría son de mucha importancia en cristalografía; para ellos existen dos sistemas de nomenclatura: el sistema Hermann-Mauguin (usado en cristalografía) y el sistema Schönflies, bastante usado en el área de espectroscopia. En la tabla 2 se presentan los símbolos usados para ambas nomenclaturas y su equivalencia con su elemento de simetría.

	Elemento de simetría	Símbolo en el sistema Hermann-Mauguin	Símbolo en el sistema Schönflies
Simetría puntual	Plano de espejo	m	σ_v, σ_h
	Eje de rotación	$n(=2, 3, 4, 6)$	$C_n(C_2, C_3, \text{etc.})$
	Eje de inversión	$\bar{n} = (\bar{1}, \bar{2}, \text{etc.})$	--
	Eje de alternación	--	$S_n(S_1, S_2, \text{etc.})$
	Centro de simetría	$\bar{1}$	i
Simetría espacial	Plano de deslizamiento	n, d, a, b, c	--
	Eje de tornillo	$2_1, 3_1, \text{etc.}$	--

Tabla 2. Elementos de simetría y su nomenclatura en los dos sistemas.

El plano de espejo (m en el sistema Hermann-Mauguin, sistema que se usará de aquí en adelante) se presenta cuando a partir de alguna mitad de un ión o molécula compleja, que se proyecta en un plano especular, se reproduce toda la molécula en sí.

Cuando la molécula puede rotarse en el valor $360^\circ/n$ y se produce una configuración espacial indistinguible de la inicial, entonces se dice que ésta posee un eje de rotación n -ésimo. En los cristales es imposible encontrar ejes de rotación cuyo valor sea 5 o 7.

El centro de simetría, $\bar{1}$, existe cuando alguna parte de la molécula o ión se puede reflejar a través de este punto, y una idéntica disposición espacial es encontrada del otro lado.

El eje de inversión es una operación de simetría combinada que envuelve la rotación de la molécula, de acuerdo con n , y la inversión a través del centro de simetría.

El plano de deslizamiento es una traslación seguida de una reflexión en un plano paralelo al eje de traslación.

El plano de tornillo combina la simetría rotacional de un eje con la traslación a lo largo de dicho eje.

Perovskitas

El mineral perovskita, CaTiO_3 , fue descubierto por Gustav Rose en 1839. Lo nombró así por el dignatario ruso Lev Alexeievich Perovsky. Desde entonces el nombre perovskita ha sido aplicado a un gran número de compuestos sintéticos y naturales de estructura y estequiometría similar [23].

Las perovskitas son compuestos cuya estequiometría sigue la relación ABX_3 , donde A y B son cationes y X es el anión (generalmente oxígeno aunque también puede ser flúor).

Cristalografía y estructura de las perovskitas

La estructura de la perovskita ideal es cúbica con grupo espacial Pm-3m (figura 8). Se describe como una celda primitiva con planos

especulares en los ejes a y c y que posee un eje ternario de inversión en el eje b . Su representación tridimensional es concebida como una red de octaedros, BX_6 , unidos por los vértices, los cationes B se encuentran en el centro de estos octaedros, y los cationes A se hayan en el centro de los espacios formados entre ocho octaedros (figura 8 izquierda) [24].

Una segunda manera de visualizar la estructura perovskita es a través de un arreglo cúbico con empaquetamiento compacto de aniones X , de estos se reemplaza uno de cada cuatro por un catión A , de tal forma que se obtiene la misma estructura con un arreglo AX_3 (figura 8 derecha). Finalmente, todos los huecos octaédricos en el arreglo AX_3 que no rodean al catión A están ocupados por cationes B , esto es, sólo un 25% de los huecos octaédricos están ocupados por cationes B [25].

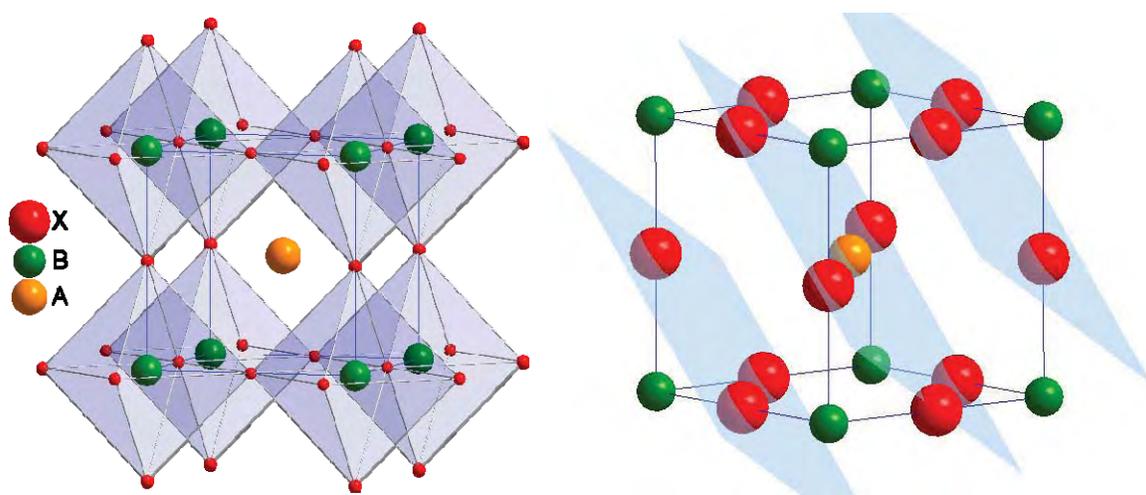


Figura 8. Estructura tipo perovskita. Grupo espacial $Pm-3m$. Izquierda arreglo de octaedros BX_6 . Derecha planos de empaquetamiento compacto AX_3 .

Sin embargo, la estructura ideal es raramente encontrada a temperatura ambiente, debido a los valores bien definidos de las longitudes de enlace entre las especies $A-X$ y $B-X$, los cuales deben de seguir la relación de $\sqrt{2}:1$. Dado que muchas perovskitas no cumplen con esta relación, es común que presenten distorsiones de la fase ideal [26]. Estas distorsiones pueden clasificarse en tres tipos: rotación del octaedro BX_6 , desplazamiento de cationes y distorsiones del octaedro

BX_6 [27]; la primera se atribuye a que el tamaño del catión A es menor al hueco formado por los octaedros BX_6 ; las últimas dos, son el resultado de inestabilidades electrónicas del catión B ; un ejemplo de ello es la distorsión de Jahn-Teller en $KCuF_3$ [25]. En general, las distorsiones que se presentan en las perovskitas pueden verse como el resultado de la optimización de la coordinación del catión A .

Si la combinación de iones es adecuada de tal forma que se favorezca un empaquetamiento compacto, como el descrito anteriormente, entonces la distancia de enlace $X-B-X$ es igual al parámetro de red de la celda y la distancia de enlace $X-A-X$ es igual a la longitud de la diagonal de la cara de la celda. El primero que reconoció estas relaciones geométricas fue Goldschmidt, quien, además, aportó un criterio para predecir la estabilidad de la estructura perovskita a partir de los radios iónicos de las especies involucradas. Este criterio se basa en la determinación del factor de tolerancia de Goldschmidt (t) ecuación 5.2.

$$t = \frac{(R_A + R_X)}{\sqrt{2}(R_B + R_X)} \quad (5.2)$$

Los compuestos con estructura de perovskita ideal (grupo espacial Pm-3m) se consideran estables cuando $1.05 > t > 0.78$ [28].

Perovskitas laminares

Dos familias destacan dentro de esta clasificación, la familia de Ruddlesden-Popper y la familia de las estructuras tipo Dion-Jacobson. La estructura Ruddlesden-Popper consiste en bloques tipo perovskita separados por cationes A . La estequiometría de este tipo de compuestos obedece a la relación $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$. La principal característica de este sistema, y que lo diferencia de las estructuras Dion-Jacobson, es que las capas tipo perovskita están desfasadas unas de otras por un medio de la

celda unitaria en las direcciones a y b . La figura 9 muestra una estructura de este tipo.

La estructura Dion-Jacobson es una estructura laminar hecha de dos bloques de perovskita separados por cationes A . La estequiometría de estos compuestos obedece a la relación: $A_nB_nX_{3n+1}$, donde n se refiere al número de capas tipo perovskita por bloque [23].

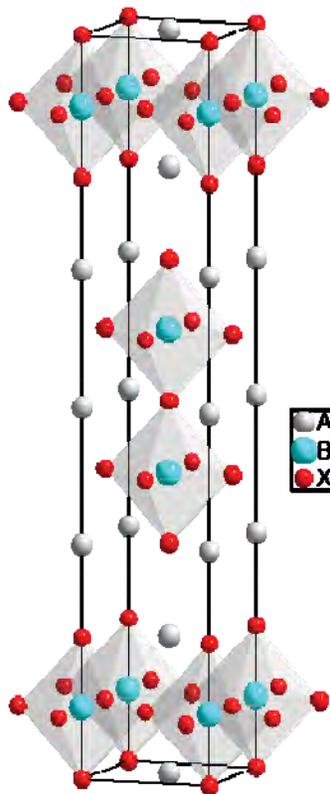


Figura 9. Estructura tipo Ruddlesden-Popper ($n = 2$).

Perovskitas con ordenamiento laminar de cationes A

El ordenamiento laminar, en éstos compuestos, es ocasionado por la existencia de más de un tipo de átomo en el sitio A o por deficiencia de estos. Para fines que convienen a este trabajo, sólo se considerarán las perovskitas deficientes de cationes.

Dado que existe un amplio número de vacancias en este tipo de compuestos, pueden ser serios candidatos para la inserción

electroquímica de otros iones, por ejemplo Li^+ [29]. Además pueden presentar propiedades de conductividad iónica y comportamientos dieléctricos. La estequiometría de estos compuestos se representa por la relación A_xBX_3 , donde X es un número menor a 1, indicando vacancias del catión A en la estructura [30], más adelante se abordará la manera formal de representar las vacancias en este tipo de compuestos.

Defectos cristalinos

En la realidad no existen cristales perfectos. Cada átomo en la estructura cristalina de un sólido posee cierta energía de vibración. Además, la formación de un defecto cristalino contribuye a aumentar la entropía del cristal, pues se incrementa el grado de desorden dentro del mismo y con ello se minimiza la energía del sistema.

Los defectos cristalinos pueden ser clasificados en dos grandes grupos: los defectos puntuales, los cuales hacen referencia a algún átomo en un sitio definido o una vacancia; y los defectos extendidos, dentro de los cuales se hallan las dislocaciones y las imperfecciones en planos. En este trabajo son de particular interés los defectos puntuales por su influencia sobre las propiedades del material.

Defectos puntuales

Defectos tipo Schottky

Los defectos Schottky son de tipo estequiométrico (es decir, la presencia del defecto no modifica la estequiometría del compuesto). Ocurre cuando se forma un par o pares de sitios vacantes, la condición es que la cantidad de vacancias de cationes sea la misma que la de vacancias de aniones (figura 10).

Es el principal defecto puntual en los halogenuros alcalinos. Las vacancias pueden estar distribuidas aleatoriamente en todo el cristal o

pueden formar asociaciones en pares o grandes conglomerados, dependiendo de la cantidad de estas.

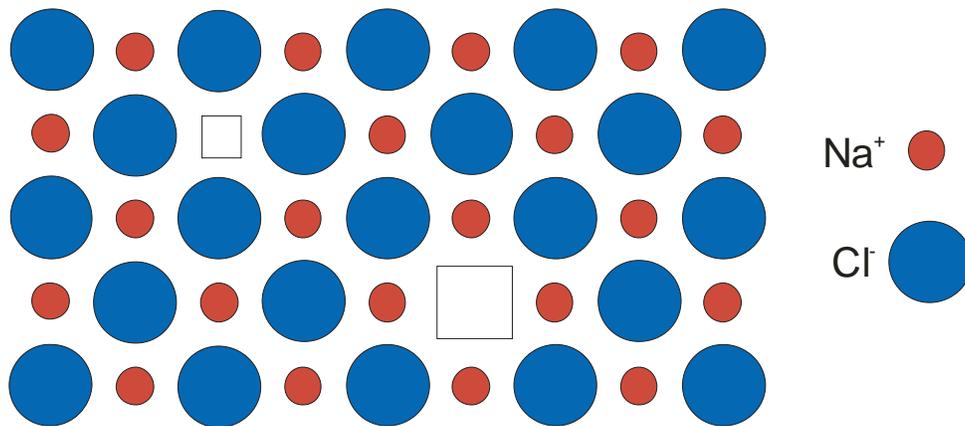


Figura 10. Ejemplo de un defecto tipo Schottky en una red bidimensional de NaCl.

Defectos tipo Frenkel

Es aquel donde algún átomo es desplazado de su sitio en la red y ocupa un sitio intersticial que normalmente se encuentra vacío. Al igual que los defectos tipo Schottky, los defectos tipo Frenkel son estequiométricos. En la figura 11 se aprecia un ejemplo de defecto tipo Frenkel en la red de cloruro de sodio.

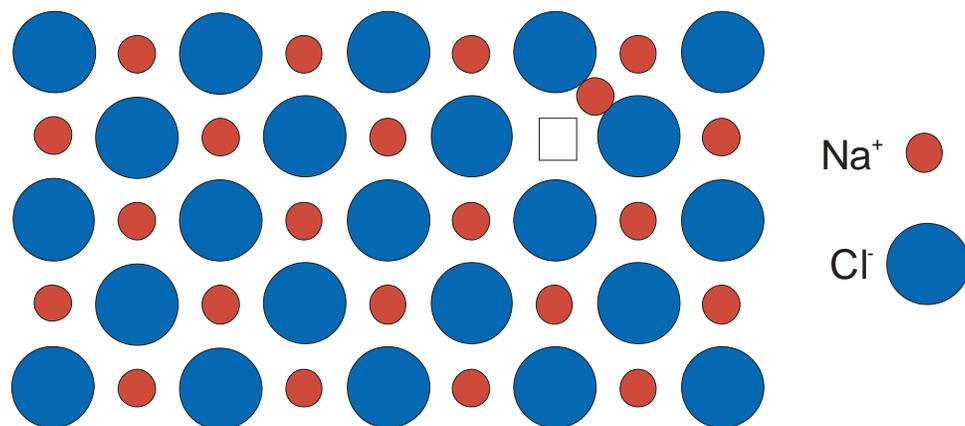


Figura 11. Representación de defectos tipo Frenkel en una red cristalina de cloruro de sodio.

Vacancias e intersticios

Estos defectos son de tipo no estequiométrico, es decir, involucran un cambio en la composición química del compuesto. Se logran a través del dopaje con impurezas aliovalentes (iones de similar radio iónico pero

diferente estado de oxidación al del ión a sustituir). En la figura 12 se observa la presencia de vacancias resultado del dopaje en una red de NaCl. De esta manera, si se considera que el cristal es dopado con CaCl₂ (cloruro de calcio) la fórmula del nuevo compuesto es Na_{1-2x}Ca_xCl; donde X denota las vacancias de sodio en el compuesto.

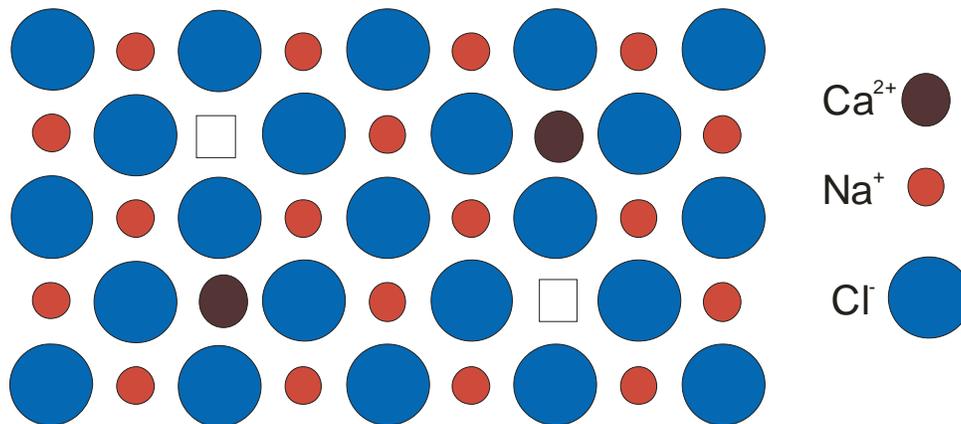


Figura 12. Vacancias creadas por la inserción de iones aliovalentes en la red.

Debido a que este tipo de vacancias son función de la cantidad de dopante, suelen llamarse de naturaleza extrínseca, a diferencia de los defectos Schottky o Frenkel, los cuales son de naturaleza intrínseca [20].

Notación de Kröger-Vink para defectos en sólidos cristalinos

Esta es una notación estándar usada para la descripción de defectos en compuestos iónicos [31]; tres son las características de un defecto que pueden ser especificadas por ésta notación:

- El símbolo principal indica el átomo que actualmente ocupa el sitio en la red cristalina; para denotar vacancias se usa la letra *V*, pero para evitar confusiones con el elemento vanadio en ocasiones se usa el símbolo {□}.
- El subíndice revela el sitio en la red cristalina que ocupa el defecto, muestra el elemento que generalmente ocupa ese sitio o en el caso de un defecto intersticial se denota con la letra *i*.

- El superíndice muestra la carga del defecto relativa a la red cristalina perfecta. La carga positiva se denota por el símbolo $\{\bullet\}$, la carga negativa una comilla $\{\prime\}$ y un sitio neutro se denota por la letra $\{x\}$ [32].

Por ejemplo, la ecuación que representa la formación de defectos tipo Frenkel en una red de AgCl es:



La cual se lee: "átomos de plata en sitios de plata están en equilibrio con átomos de plata en sitios intersticiales y vacancias de plata"

Termodinámica de los defectos cristalinos

La presencia de defectos contribuye a minimizar la energía libre del cristal, si y sólo si la contribución entrópica supera su energía de formación. Así se obtiene que la concentración de defectos sea limitada [20].

El cambio de energía libre de un cristal (ΔG) por la formación de defectos está dado por: la contribución de energía de formación del defecto (ΔH_F) y la entropía asociada a la energía vibracional de los átomos en sus sitios de red (ΔS_V). Esta relación se muestra en la ecuación 5.4.

$$\Delta G = \Delta H_F - T\Delta S_V \quad (5.4)$$

La entropía ganada por el cambio de posición de una especie atómica (formación de un defecto) es llamada entropía configuracional (S_C) y está dada por la expresión 5.5.

$$S_C = k_B \ln W \quad (5.5)$$

Donde k_B es el valor de la constante de Boltzmann y W es la cantidad de microestados que puede adoptar el cristal con defectos; puede considerarse, matemáticamente, como una probabilidad conforme a la ecuación 5.6:

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (5.6)$$

Donde existen N átomos en N sitios de red, y se separan n átomos por unidad de volumen, creando así n vacancias atómicas. Dado que N y n son números muy grandes, pero n es mucho menor que N , entonces podemos usar la fórmula de Stirling:

$$\ln x! = x \ln x - x \quad (5.7)$$

Entonces la probabilidad de que ocurra la formación de un defecto esta dada por la ecuación 5.8.

$$\ln W = \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \approx N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n) \quad (5.8)$$

Sustituyendo la ecuación 5.8 en la ecuación 5.5 y sumando el resultado a la energía libre expresada por la ecuación 5.4, se obtiene:

$$\Delta G = \Delta H_F - T\Delta S_V - k_B T(N \ln N - n \ln n - (N-n) \ln(N-n)) \quad (5.9)$$

La figura 13 muestra la variación de cada uno de los términos que se encuentran en la ecuación 5.9. El término asociado a la entropía configuracional minimiza la energía libre del cristal en una concentración n de defectos como se aprecia en la figura 13.

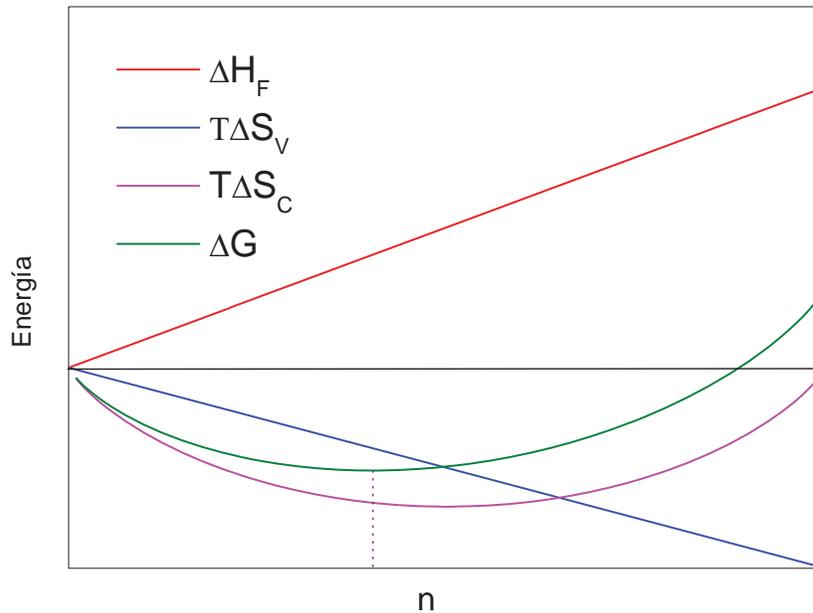


Figura 13. Energía libre de Gibbs, entalpía y entropía para un cristal en función de la cantidad de defectos.

La cantidad de vacancias en el cristal está limitada por el mínimo en la energía libre, instante en el cual se cumple la condición de:

$$\frac{d\Delta G}{dn} = 0 \quad (5.10)$$

Dado que el término asociado a la entalpía es el que contribuye de manera considerable a la expresión de energía libre, al equilibrio, la cantidad de defectos en el cristal va como:

$$n \sim N \exp\left(\frac{-\Delta H_F}{k_B T}\right) \quad (5.11)$$

De la ecuación 5.11 se puede asumir que la formación de defectos es un proceso activado térmicamente, esto es, la cantidad de defectos que se forman en un cristal aumenta conforme se aumenta la temperatura del cristal.

Conductividad en sólidos iónicos

Esta propiedad presentada por algunos materiales es explicada por la existencia de defectos Schottky, Frenkel o de ambos en la estructura cristalina del compuesto. Su conductividad es mucho menor que la de los sólidos metálicos pero es apreciable experimentalmente [17].

La existencia de vacancias dentro de la red cristalina del material, hace posible que algún ión vecino inmediato migre hacia el sitio vacante. El resultado es una movilidad de iones dentro de la red cristalina, proceso llamado difusión en estado sólido [17]. En general existen tres tipos de difusión en sólidos: difusión química, heterodifusión y autodifusión [33].

Este movimiento de iones es aleatorio, desordenado y favorecido en altas temperaturas. Si se aplica una diferencia de potencial en las caras del cristal, el movimiento de las especies se ordena: los cationes se moverán en dirección al cátodo y los aniones al ánodo. La consecuencia de este movimiento es una corriente eléctrica debido al transporte de iones dentro de la red cristalina, en otras palabras, conductividad iónica.

Ley de difusión

Es posible tratar a la difusión de iones con la primera ley de Fick:

$$J = -D \frac{d\phi}{dx} \quad (5.12)$$

La ecuación anterior representa la primera ley de Fick expresada para un flujo unidimensional, donde J es el flujo de partículas que atraviesan un área en un tiempo determinado, D es la constante de difusión que es intrínseca a cada compuesto y partícula y ϕ es la concentración de partículas [34]. Para el caso de la conductividad iónica, el frente de difusión se presenta en una trayectoria paralela al

campo eléctrico externo, por esta razón la primera ley de Fick sólo está en función de la coordenada x , pues el movimiento de portadores de carga es unidimensional.

El coeficiente de difusión es una función de la temperatura y es activado térmicamente de acuerdo a la ecuación 5.13.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q_m}{k_B T}\right) \quad (5.13)$$

Se aprecia también que el coeficiente de difusión posee dependencia con la energía de activación (Q_m) del proceso. De igual manera, la conductividad eléctrica para un portador de carga se relaciona con el coeficiente de difusión a través de la ecuación de Nerst-Einstein [7]:

$$\sigma_i = z_i \phi_i \mu_i e = \frac{(z_i e)^2 \phi_i D_i}{k_B T} \quad (5.14)$$

Donde σ_i es la conductividad de la especie i ; z_i representa la carga del portador; e es la carga del electrón; μ_i , D_i y ϕ_i , son la movilidad, el coeficiente de difusión y la concentración del portador de carga respectivamente.

A partir de las dos expresiones anteriores es posible obtener el valor de la conductividad como función de la temperatura:

$$\sigma_i = \left(\frac{(z_i e)^2 \phi_i}{k_B T}\right) D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (5.15)$$

Donde E_a es la energía de activación necesaria para la conductividad eléctrica. La diferencia entre ésta y Q_m es que en la segunda no interviene un campo eléctrico en el movimiento de las especies.

Si es un material dopado es posible conocer el valor de ϕ_i , de la misma manera, los valores de carga del portador, carga del electrón y D_0 son constantes. Por consiguiente es posible agruparlos para obtener:

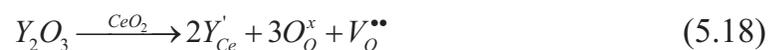
$$\sigma_i = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (5.16)$$

A partir de un gráfico tipo Arrhenius (para este caso un gráfico de $\ln \sigma T$ vs $1/T$), es posible determinar, a través de la pendiente de la recta, la energía de activación del proceso de conductividad para un material dado:

$$\ln \sigma T = -\left(\frac{E_a}{k_B}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (5.17)$$

Defectos y conductividad iónica

Por medio de la relación de Nerst-Einstein, ecuación 5.14, es posible establecer la relación entre la conductividad y la concentración de portadores de carga. En los sólidos cristalinos los portadores de carga muchas veces son apreciados como defectos que se mueven en toda la red. La concentración de defectos intrínsecos en un cristal es limitada y depende de la energía de formación del defecto y de la temperatura. Comparada con los defectos extrínsecos, la concentración de los defectos intrínsecos es despreciable. Al conocer la cantidad de dopante que se mezcla con un compuesto sabemos cuantos defectos estamos creando en una matriz determinada. Por ejemplo: la inserción de itrio en la fluorita de CeO_2 se representa, en notación de Kröger-Vink, de acuerdo a la ecuación:



La cantidad de vacancias está determinada por la cantidad de itrio que entra en la red.

Las vacancias de oxígeno son defectos cristalinos que dan lugar a conductividad de iones oxígeno. También pueden originar conductividad por agujeros electrónicos (tipo p). Al someter al material a atmósferas de carácter oxidante las vacancias reaccionan como lo establece la ecuación 5.19.



La integración de oxígeno a la matriz del compuesto (reacción de oxidación) genera la formación de huecos electrónicos; esto, para mantener la condición de electroneutralidad en el cristal. La ecuación 5.19 es un equilibrio químico que tiene asociada una constante que es función de la concentración de los productos y reactivos y de la temperatura:

$$K_{ox} = \frac{[O_o^x][h^{\bullet}]^2}{[V_o^{\bullet\bullet}]\sqrt{p_{O_2}}} \quad (5.20)$$

La ecuación de electroneutralidad establece que la concentración de vacancias de oxígeno es proporcional a la cantidad de itrio que entra en la red de la fluorita:

$$[Y_{Ce}'] = 2[V_o^{\bullet\bullet}] + [h^{\bullet}] \quad (5.21)$$

Si consideramos que solamente una pequeña fracción de vacancias reacciona para incorporar oxígeno a la red cristalina entonces la ecuación de electroneutralidad se modifica para obtener:

$$[Y_{Ce}'] \approx 2[V_o^{\bullet\bullet}] = cte. \quad Si \ y \ sólo \ si : [V_o^{\bullet\bullet}] \gg [h^{\bullet}] \quad (5.22)$$

Bajo estas consideraciones la constante de equilibrio químico (ecuación 5.20) se puede arreglar de tal forma para obtener:

$$K_{ox}^* = \frac{[h^\bullet]^2}{\sqrt{p_{O_2}}} \quad \text{Donde: } K_{ox}^* = K_{ox} \frac{[V_o^{\bullet\bullet}]}{[O_o^x]} \quad (5.23)$$

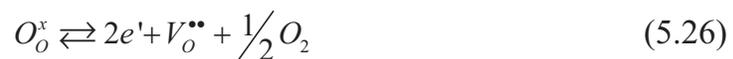
De la ecuación de Nerst-Einstein sabemos que la conductividad es proporcional a la concentración del portador de carga. De la constante en la ecuación 5.23 podemos determinar la concentración de portador de carga, por lo que la ecuación de conductividad tipo p está expresada como:

$$\sigma_p = e\mu_h \sqrt{K_{ox}^*} (p_{O_2})^{1/4} \quad (5.24)$$

Donde μ_h es la movilidad del agujero electrónico en la red cristalina, cantidad que es constante para cada compuesto, por lo que un gráfico del tipo \log vs. \log de conductividad y presión parcial de oxígeno mostraría una línea recta cuya pendiente tendría el valor de $1/4$ y cuya ordenada al origen sería proporcional al logaritmo del producto de todas las constantes, ecuación 5.25.

$$\log \sigma_p = \frac{1}{4} \log p_{O_2} + C \quad (5.25)$$

En atmósferas reductoras los sistemas pueden perder oxígeno de la red al tiempo que se crean electrones. El equilibrio químico que describe este proceso es:



El par de electrones ganado por la pérdida de un átomo de oxígeno en la red cristalina reducen al Ce^{4+} a Ce^{3+} , para el caso de la matriz de CeO_2 . De manera análoga con el proceso de oxidación, esta reducción puede expresarse con una constante de equilibrio químico:

$$K_{RED} = \frac{n^2 [V_O^{\bullet\bullet}] \sqrt{p_{O_2}}}{[O_O^x]} \quad (5.27)$$

Donde n representa a la concentración de electrones. Tomando en cuenta la ecuación de electroneutralidad (ecuación 5.22), la constante de equilibrio puede representarse conforme a:

$$K_{RED}^* = n^2 \sqrt{p_{O_2}} \quad \text{Donde } K_{RED}^* = K_{RED} \frac{[O_O^x]}{[V_O^{\bullet\bullet}]} \quad (5.28)$$

Haciendo uso de la relación de Nerst-Einstein, obtenemos que la conductividad de electrones (tipo n) dentro de un compuesto está dada por:

$$\sigma_n = e\mu_e \sqrt{K_{RED}^*} (p_{O_2})^{-1/4} \quad (5.29)$$

Un gráfico \log vs. \log de ésta ecuación muestra una recta de pendiente negativa de $1/4$ y cuya ordenada al origen refiere al valor de las constantes:

$$\log \sigma_n = -\frac{1}{4} \log p_{O_2} + C \quad (5.30)$$

De manera comparativa podemos decir que la conductividad tipo p se ve favorecida con la presencia de oxígeno en el ambiente donde está sometida la muestra. De manera contraria, la conductividad tipo n se favorece en atmósferas cuya presión parcial de oxígeno sea baja.

Las vacancias de oxígeno también pueden reaccionar con vapor de agua para originar iones hidroxilo según 5.31.



Estos portadores de carga son responsables de la conductividad protónica cuya constante de equilibrio está dada por:

$$K_{OH} = \frac{[OH_o^\bullet]^2}{[O_o^x][V_o^{\bullet\bullet}]p_{H_2O}} \quad (5.32)$$

Aplicando la condición de electroneutralidad, la constante de equilibrio químico puede expresarse como:

$$K_{OH}^* = \frac{[OH_o^\bullet]^2}{p_{H_2O}} \quad \text{Donde } K_{OH}^* = K_{OH}[V_o^{\bullet\bullet}][O_o^x] \quad (5.33)$$

Con el uso de la ecuación 5.22 la conductividad protónica es expresada como:

$$\sigma_{OH_o^\bullet} = e\mu_{OH_o^\bullet} \sqrt{K_{OH}^* (p_{H_2O})}^{1/2} \quad (5.34)$$

Un gráfico *log vs. log* de la conductividad del material frente a la presión parcial de agua mostraría que la conductividad, debida a las especies protonadas, incrementa proporcionalmente a la presión parcial de agua [31].

$$\log \sigma_{OH_o^\bullet} = \frac{1}{2} \log p_{H_2O} + C \quad (5.35)$$

6. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y SISTEMAS ISOESTRUCTURALES

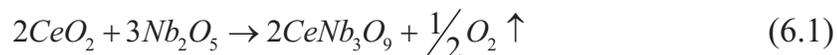
El sistema a estudiar pertenece a la familia de perovskitas β - $LnNb_3O_9$ donde $Ln = La, Ce, Nd$ y Pr . Su característica principal es que poseen una extensa cantidad de vacancias de cationes A en su estructura. A esta propiedad se les atribuye la conductividad catiónica que presentan. También es posible apreciar conductividad electrónica por medio de la creación de defectos extrínsecos como en el caso del dopado [35].

La inserción de otros iones en dicha estructura es también un tema de gran interés para el desarrollo y mejoramiento de baterías. Dentro este campo es trascendental el proceso que involucra la inserción de litio en la estructura cristalina [36 y 37].

Síntesis reportada

Las condiciones reportadas de síntesis son variadas. Se mencionan temperaturas de síntesis de 1100 °C con tratamientos térmicos posteriores a 1200 °C cuyo resultado fueron muestras de color azul oscuro [38]. C. Bridges y colaboradores reportan la síntesis del compuesto a 1200 °C por dos días cuyo resultado fueron polvos de color café oscuro [40]. Orgaz y Huanosta realizaron la síntesis del compuesto con un sinterizado a 1300 °C por un par de días en atmósfera de aire, seguido de un tratamiento térmico de tres días a 300 °C en aire; no reportan el color de la muestras obtenidas [46].

Todos los autores citados parten de la mezcla de los sesquióxidos correspondientes de los metales siguiendo las proporciones estequiométricas descritas en la ecuación 6.1.



Estructura del compuesto

Los primeros que reportaron datos acerca de la estructura de este tipo de compuestos fueron Iyer y Smith en 1966. Ellos reportaron una estructura tetragonal con grupo espacial P4/mmm; cuyos parámetros de red son: $a = 3.901(5) \text{ \AA}$ y $c = 7.88(1) \text{ \AA}$ [39]. En el año 2000 C. Bridges y colaboradores reportaron que el grupo espacial que mejor se ajusta para la perovskita es el P2/m. Este sistema es monoclinico con parámetros de red $a = 5.5267(3) \text{ \AA}$, $b = 7.8824(2) \text{ \AA}$, $c = 5.5245(3)$ y $\beta = 90.294^\circ$ [40].

En la estructura propuesta por Iyer y Smith es posible apreciar una distorsión del octaedro NbO_6 (figura 14), pero en la estructura de Bridges y colaboradores (figura 15), aunado a la distorsión del octaedro, es evidente una rotación del mismo sobre el eje y .

Lo más representativo de las estructuras es la vacancia total de cationes A en el plano (002) y la ocupación parcial de 2/3 en el plano (001).

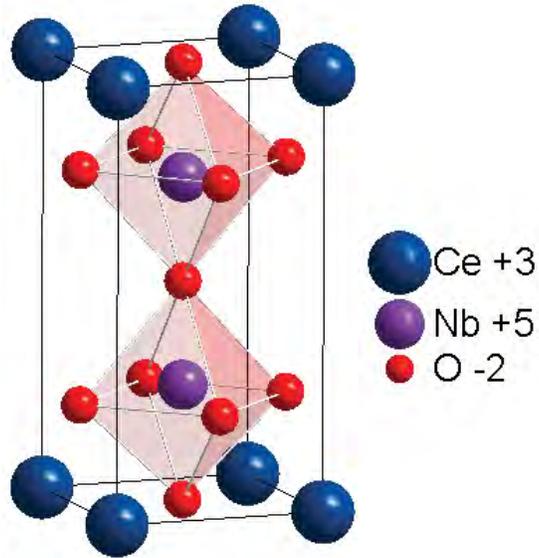


Figura 14. Estructura tetragonal del compuesto CeNb_3O_9 , tomada de Iyer y Smith [39].

En esta familia de compuestos, en especial en el compuesto NdNb_3O_9 , se sabe de cambios estructurales de baja a alta simetría: a temperaturas inferiores a los $650\text{ }^\circ\text{C}$, el sistema adopta una estructura ortorrómbica con grupo espacial Cmmm y superando esta temperatura, la estructura cristalina adopta la forma tetragonal con grupo espacial P4/mmm [41].

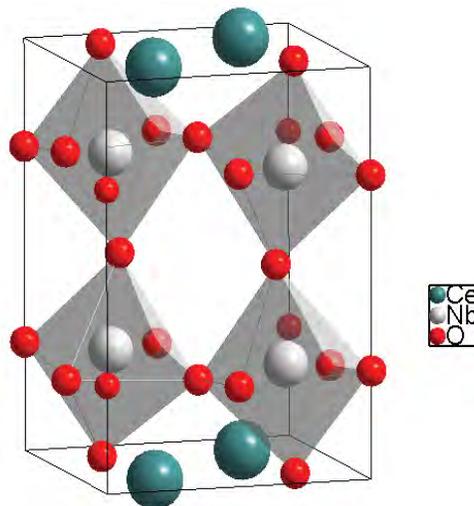


Figura 15. Estructura monoclinica del compuesto CeNb_3O_9 , tomada de los datos de C. Bridges y colaboradores [40], se aprecia rotación de los octaedros.

La fase ortorrómbica también ha sido reportada para el compuesto LaNb_3O_9 por L. Carrillo y colaboradores, quienes sintetizaron sus muestras a una temperatura de 1200 a 1350 °C por periodos de tres a cinco días [42]. Ésta transición también fue reportada por Brendan J. Kennedy y colaboradores, quienes encontraron que la temperatura a la que ocurre este fenómeno es a los 200°C [43].

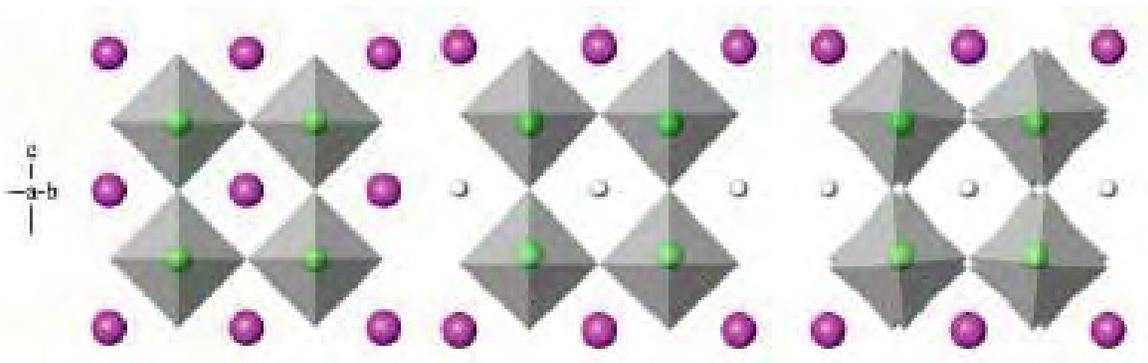


Figura 16. Representación de las fases que adopta el compuesto LaNb_3O_9 . La de extrema derecha corresponde con la estructura ortorrómbica que se presenta a temperatura ambiente, las otras dos son representaciones de la estructura tetragonal de alta simetría.

Un análisis más detallado de la estructura que pueden adoptar esta familia de perovskitas lo realizaron Christopher J. Howard y Zhaoming Zhang en el año 2004 [29].

Posteriormente, en el mismo año, se presentó la versión corregida y que se muestra en la figura 17 en la cual se representan los diferentes grupos espaciales que pudiese adoptar dicha familia de compuestos [44].

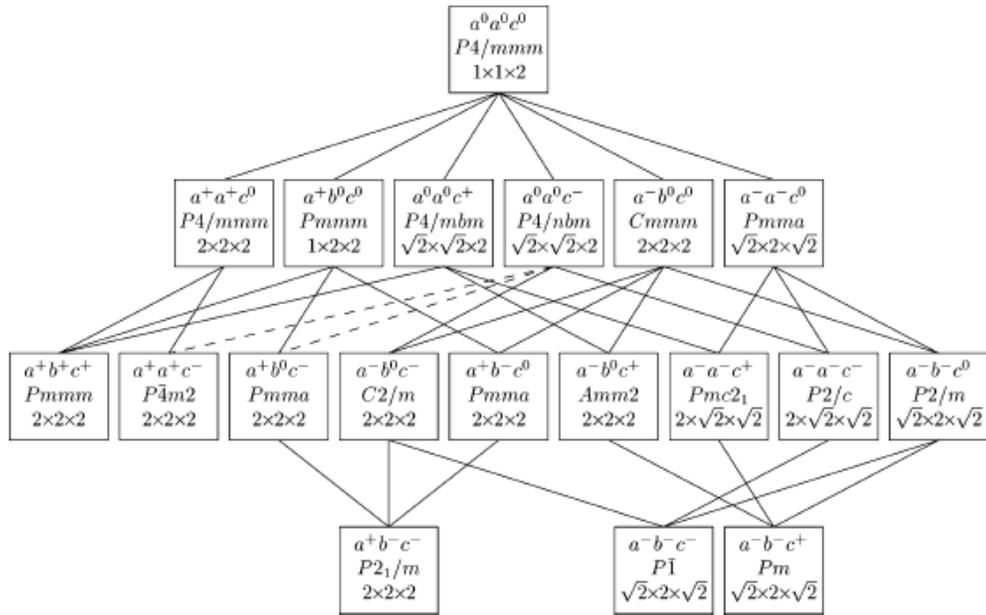


Figura 17. Distintos grupos espaciales que puede adoptar la familia de perovskitas deficientes de cationes $A \text{LnNb}_3\text{O}_9$.

Bajo estas consideraciones no se descarta que el sistema de estudio adopte otros grupos espaciales. La difracción de rayos X será una herramienta muy útil para determinar la estructura cristalina y el grupo espacial al que pertenece de acuerdo datos reportados en la literatura.

Propiedades eléctricas

En 1987, George y Virkar realizaron estudios en LaNb_3O_9 . Establecen conductividad catiónica por debajo de $850\text{ }^\circ\text{C}$, debida al movimiento de iones La^{3+} . Además reportan conductividad electrónica (arriba de $850\text{ }^\circ\text{C}$) debida a la ionización de vacancias de oxígeno [45].

En 1992, Emilio Orgaz y Alfonso Huanosta realizaron estudios de propiedades de transporte eléctrico para este material, el cual presenta una energía de activación de 0.38 eV [46] y sugieren que la conductividad es de naturaleza catiónica y electrónica.

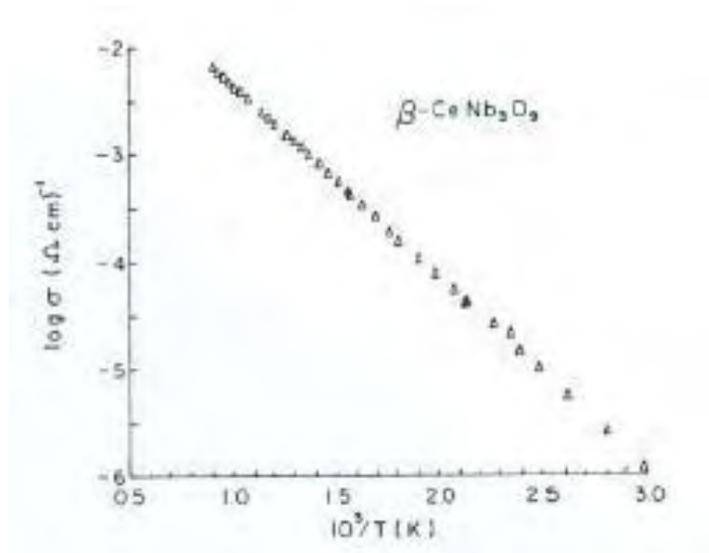


Figura 18. Gráfico de Arrhenius del compuesto CeNb_3O_9 . Se aprecia una tendencia lineal con energía de activación de 0.38 eV [46].

S. Ebisu y colaboradores, reportaron que la resistividad de la perovskita de niobato de cerio es menor, en comparación con aquellas de lantano, neodimio y praseodimio [35] debido a la presencia de conductividad electrónica.

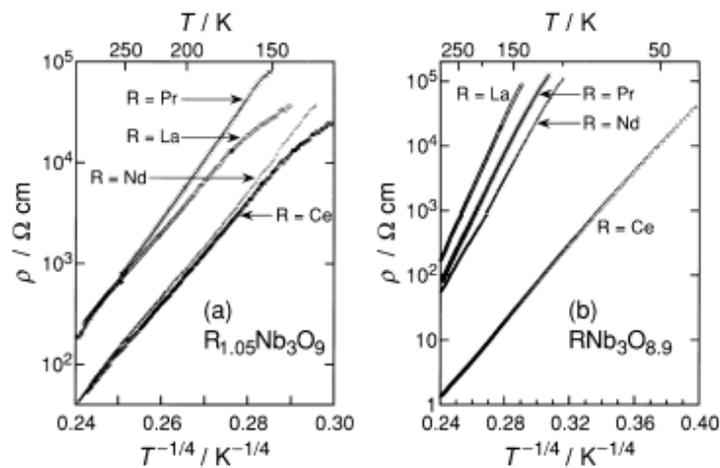


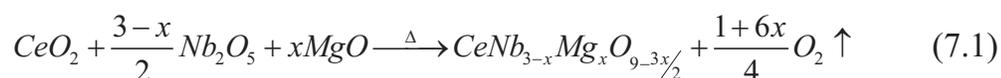
Figura 19. Resistividad eléctrica de la familia de perovskitas $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$, con $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ y Nd . La perovskita de cerio presenta el menor valor de resistividad [35].

No se han hecho estudios más formales en el compuesto CeNb_3O_9 . Este trabajo presenta un análisis detallado de la naturaleza del transporte eléctrico en el material.

7. EXPERIMENTAL

Síntesis

Los compuestos fueron sintetizados por el método convencional de estado sólido [39 y 46]; cantidades estequiométricas de CeO_2 , Nb_2O_5 y MgO (todos de la marca Strem Chemicals Inc. Pureza de 99.99%), fueron pesadas para satisfacer las fórmulas $CeNb_3O_9$ y $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ de acuerdo con la reacción 7.1.



Se usa óxido de magnesio como dopante pues su radio iónico es muy similar al de niobio. 0.72 \AA para Mg^{2+} y 0.64 \AA para Nb^{5+} , ambos con número de coordinación 5 [47]

Los óxidos se mezclaron en mortero de ágata, empleando acetona como medio de dispersión, hasta obtener una mezcla homogénea. Ésta se prensó uniaxialmente a 155 MPa, y las pastillas obtenidas se trataron a diferentes temperaturas (1000 °C a 1300 °C) y periodos de tiempo (hasta 5 días) manteniendo $pO_2 = 0.16 \text{ atm}$. El resultado de dicho tratamiento fueron muestras de coloración café con alta dureza.

Caracterización estructural

El estudio de difracción de rayos X se hizo mediante un difractómetro D-5000 Siemens con tubo de radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un monocromador de níquel; la adquisición de reflexiones fue de 5° a 110° en 2θ con un paso de $0.0018^\circ/s$. El análisis de los datos se realizó usando el método de Rietveld con la interfase gráfica (WinPLOTR) acoplado a la paquetería FullProf de Rodríguez-Carvajal

[48]. Las estructuras cristalinas se visualizaron con el software Diamond 3.0 de Klaus Brandenburg [49].

Difracción de rayos X

La denominación rayos X designa a una radiación descubierta por Wilhelm Röntgen a finales del s. XIX. Su energía se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gama. Esta radiación ha proporcionado más información sobre la estructura de los compuestos iónicos comparada con cualquier otra técnica. Permite la determinación precisa de los ángulos y de las longitudes de enlace entre otras aplicaciones. El principio de la técnica se basa en la interacción del haz de rayos X y las nubes electrónicas de los átomos en el sólido cristalino [16].

Los rayos X se generan cada vez que se acelera o desacelera una carga eléctrica. Las longitudes de onda de los rayos X están dentro del intervalo: $\sim 0.1 < \lambda < \sim 100 \text{ \AA}$. En cristalografía las longitudes de onda que se usan son de entre 0.5 y 2.5 \AA [18].

La existencia de una periodicidad en la red cristalina permite llevar a cabo la difracción de rayos X. El resultado es un patrón de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación electromagnética. Así cada familia de planos difractará la radiación hacia una dirección del espacio, a este haz difractado se le asignaran los índices $(h k l)$ del plano que lo produce.

La interferencia es la combinación de dos o más frentes de onda que se encuentran en un punto en el espacio. Cuando se combinan dos ondas armónicas de la misma frecuencia y longitud, pero diferente fase, la onda resultante tiene una amplitud que depende de la diferencia de fase.

Si la diferencia de fases es cero o un múltiplo de 2π , las ondas están en fase y se produce una interferencia constructiva, la amplitud resultante es la suma de las amplitudes individuales. Si la diferencia de fase es 180° o un número entero impar de 180° veces las ondas están desfasadas y la interferencia es destructiva, la amplitud resultante es la diferencia de las amplitudes individuales.

El fenómeno de difracción puede explicarse como la desviación que sufren las ondas cuando un frente de onda es obstruido por algún obstáculo, ver figura 20. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación; por esta razón la longitud de onda usada en cristalografía es comparable con las distancias interatómicas.

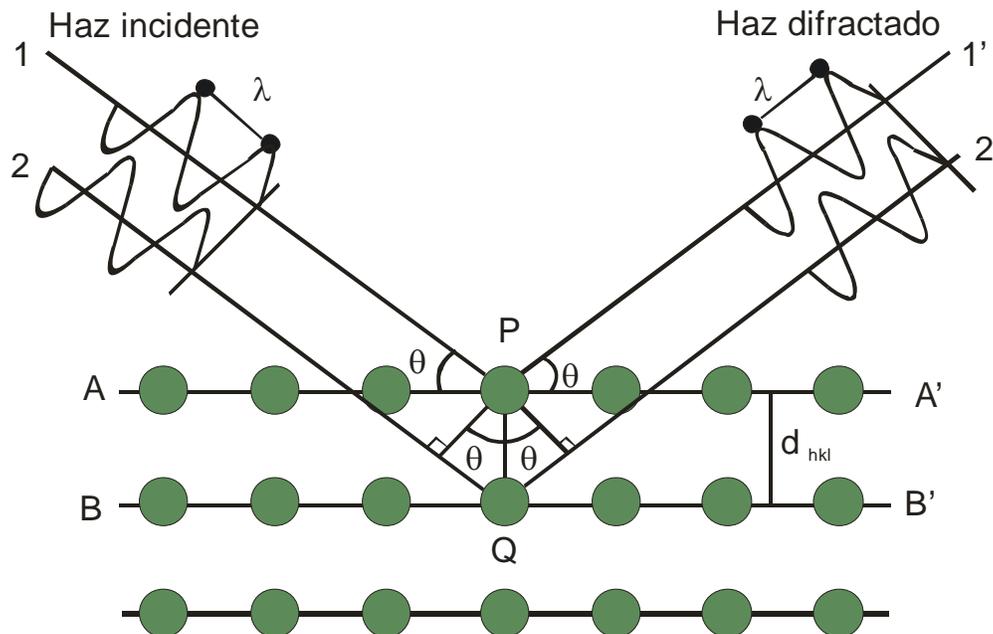


Figura 20. Representación de la difracción de un haz de rayos X en una familia de planos.

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal que posee una familia de planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller ($h k l$) y separados una distancia d_{hkl} cada plano refleja una

porción de la radiación. El haz incidente forma un ángulo θ sobre la familia de planos, entonces, únicamente se obtienen haces difractados cuando las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieran de manera constructiva. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes sea un múltiplo entero de su longitud de onda λ , es decir:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (7.2)$$

Método de polvos

Es un método sencillo para determinar distancias interplanares y estructuras cristalinas. Consiste en reducir un cristal a polvo, luego se coloca en una platina giratoria mientras un haz de rayos X incide en la muestra.

En estas condiciones la muestra es policristalina y cada cristal está orientado hacia diferentes direcciones. Cuando la orientación del cristal y del haz coinciden y satisfacen la ley de Bragg (ecuación 7.2) entonces se produce una señal. Como la muestra está girando, en lugar de producirse un punto se genera un cono localizado a un ángulo 2θ . Al patrón resultante se le conoce como difractograma de rayos X.

Método de Rietveld

El método de Rietveld es un ajuste por cuadrados mínimos entre el patrón de difracción observado y un patrón calculado [50]. El patrón calculado se obtiene a partir de modelos de estructuras cristalinas, efectos ópticos de difracción, factores instrumentales y otras características especiales como las orientaciones preferenciales. La ventaja de este método de refinamiento de estructura cristalina es que a cada intensidad observada asigna una reflexión de Bragg.

Es necesario aclarar que el método de Rietveld es un método para refinar estructuras cristalinas mas no es un método, *per se*, para resolver dichas estructuras, sin embargo puede ser parte importante en la solución de ellas.

A grandes rasgos el mejor ajuste por este método busca minimizar una cantidad residual llamada S_y , la cual está dada por la ecuación 7.3.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (7.3)$$

Donde w_i es igual a $1/y_i$; y_i es la intensidad observada en el paso i y y_{ci} es la intensidad calculada para el paso i .

La intensidad calculada, y_{ci} , se determina a partir del valor del factor de estructura ($|F_K|^2$), el cual es proporcional a la intensidad de Bragg, (I_K), donde K representa los índices de Miller; así pues la intensidad calculada está dada por la ecuación 7.4.

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (7.4)$$

Donde s representa un factor de escala; K indica los índices de Miller, $h k l$, para una reflexión de Bragg; L_K contiene los factores Lorentzianos, de polarización y multiplicidad; ϕ es la reflexión de la función; P_K es la función de orientación preferencial; A es el factor de absorción; F_K es el factor de estructura; y y_{bi} es la intensidad del fondo en el paso i [51].

El criterio de un buen ajuste por este método se basa en los valores de varios residuos desarrollados por los usuarios del método. El más usado para determinar que tan bueno es el ajuste es el R_{wp} , de sus siglas en inglés R-weighted pattern (ecuación 7.5). El numerador de este residuo es el valor que se está minimizando, por esta razón este valor

refleja si el proceso de refinamiento se está llevando a cabo de manera satisfactoria.

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{1/2} \quad (7.5)$$

Otro criterio numérico, también bastante usado durante el proceso de refinamiento, es el parámetro llamado X (ecuación 7.6); cuando éste alcanza un valor de 1.3 o menor el refinamiento es considerado como satisfactorio.

$$X = \left[S_y / (N - P) \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (7.6)$$

Donde R_e (residuo esperado) se define como:

$$R_e = \left[(N - P) / \sum w_i y_i(obs) \right]^{1/2} \quad (7.7)$$

Sin duda alguna, los criterios numéricos brindan un excelente juicio de cómo se está llevando a cabo el ajuste del patrón de difracción; mas es importante decir que una herramienta gráfica es muy necesaria durante el ejercicio. Los gráficos que muestran el patrón observado y el calculado además del residuo R_{wp} , son convencionalmente usados para determinar si el ajuste se está llevando a cabo de una manera satisfactoria [18].

La técnica del cómo refinar algún patrón de difracción a través del método de Rietveld es variada y, en general, depende mucho del sistema a refinar y los criterios que use el ejecutor; pero en general, durante el proceso de refinamiento los parámetros que se refinan son mostrados en la tabla 3.

Parámetros o grupo de parámetros	Secuencia de refinamiento
Factor de escala	1
Desplazamiento del patrón	1, 5 o no se refina
Fondo del patrón	2
Parámetros de red	2
W	3 o 5
Posiciones atómicas	3
Orientación preferencial	4 o no se refina
Desplazamientos isotrópicos	5
U y V	Último o no se refina
Desplazamientos anisotrópicos	Último

Tabla 3 Metodología convencional de cómo llevar a cabo un refinamiento de patrón de difracción [18].

Caracterización eléctrica

Las mediciones eléctricas se realizaron en diferentes valores de presión parcial de oxígeno (10^{-29} a 0.77 atm) y vapor de agua ($10^{-3.2}$ a $10^{-1.6}$ atm) en el intervalo de temperatura de 500 °C a 1000 °C. Para esto se empleó la técnica de cuatro puntas en d. c. Los datos se obtuvieron con el multímetro Agilent 34401A y una fuente de corriente Lake Shore 120 current source. La temperatura de la muestra se determinó por medio de un termopar tipo K. Las bajas presiones parciales de oxígeno se obtuvieron usando una mezcla de H₂/Ar (3 cmol/mol) humificada en baño de agua de temperatura controlada (2 °C a 24 °C).

Pruebas de corriente directa con cuatro puntas

La prueba eléctrica de cuatro puntas usando corriente directa se basa en la ley de Ohm.

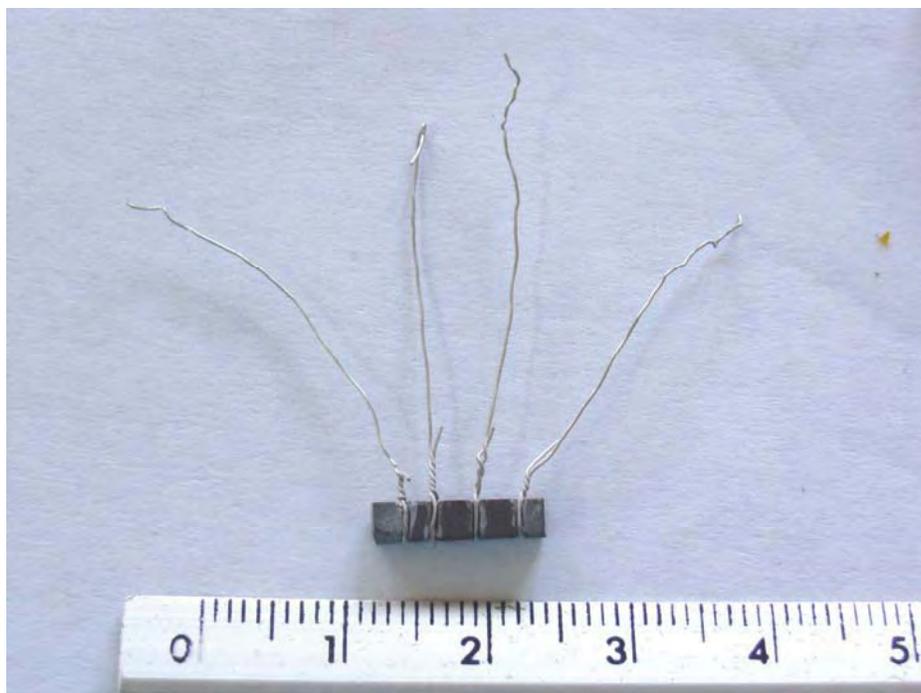


Figura 21. Muestra para medir por técnica de cuatro puntas.

La figura 21 muestra una barra de $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$ con cuatro electrodos de Pt. Se usa este elemento como electrodo por su buena conductividad a altas temperaturas (900 a 1000 °C) y sus propiedades catalíticas.

La función de los electrodos externos es introducir una corriente conocida y en los internos se mide la diferencia de potencial generada. La resistencia de la muestra se obtiene directamente de la ley de Ohm (ecuación 7.8).

$$V = IR \quad (7.8)$$

Para asociar la resistencia del material con la resistividad (ecuación 7.9) es necesario considerar factores geométricos como el área transversal y la longitud donde se genera la diferencia de potencial.

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (7.9)$$

A su vez la conductividad está definida como el inverso de la resistividad (ecuación 7.10) y tomando mediciones a diferentes temperaturas es posible determinar el comportamiento eléctrico de las muestras.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RA} \quad (7.10)$$

Para determinar la conductividad a temperatura constante se realizaron lecturas de corrientes entre -3 mA y 3 mA con sus respectivas diferencias de potencial. Si el material es óhmico las gráficas de V vs. I son líneas rectas cuya pendiente es la resistencia del material (R).

Atmósferas controladas

Para determinar el tipo de portador de carga y su dominio, se llevaron a cabo mediciones eléctricas bajo atmósferas controladas. La ventaja de esta técnica es que podemos conocer las presiones parciales de agua y de oxígeno en el sistema.

Los gases usados en este proyecto fueron aire, oxígeno (Praxair grado 2.6), nitrógeno (Praxair grado 5.0) y mezcla H_2/Ar (Praxair 3cmol/mol). Éste último se usó para obtener bajas presiones parciales de oxígeno.

Para secar los gases se usó $CaSO_4$ (W. A. Hammond Drierite Co. LTD.). La presión parcial de agua obtenida es de 6.8×10^{-4} atm de acuerdo con los datos del fabricante.

En la figura 22 se esquematiza el sistema que se usó para realizar las pruebas de corriente eléctrica. Una corriente de gas se mezcla con una porción de agua (con temperatura constante y conocida). La mezcla gas-agua viaja hasta la celda de medición para después salir.

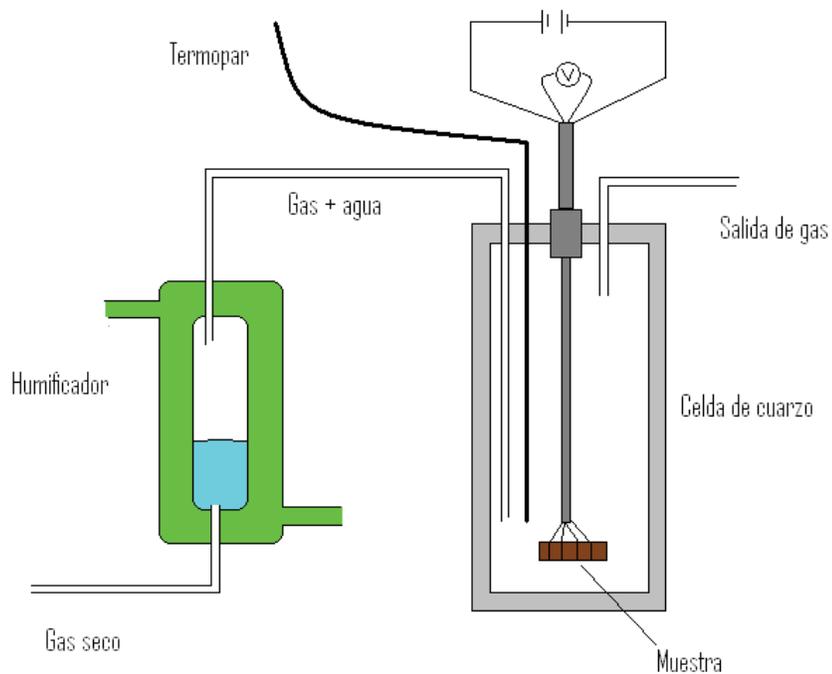


Figura 22. Arriba: diagrama del sistema neumático empleado. Abajo: equipo de medición de cuatro puntas en d. c.

Para determinar la presión parcial de agua en la corriente de gas se usaron los valores reportados en Handbook of Chemistry and Physics

[52]. En la tabla 4 se presentan algunos valores de la presión parcial de agua a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Presión parcial de agua (atm)
0	0.00603296
5	0.00861189
10	0.0121204
15	0.01683296
20	0.02308216
25	0.0312756
30	0.04189983

Tabla 4. Presión parcial de agua en función de la temperatura.

Si la corriente de gas suministrada es hidrógeno, entonces se establece un equilibrio con el vapor de agua para formar oxígeno según la ecuación 7.11.



La constante de esta ecuación está dada por la expresión 7.12. Si conocemos la cantidad de vapor de agua en el sistema y la cantidad de hidrógeno, es posible determinar la cantidad de oxígeno que se genera en el interior de la celda de medición (ecuación 7.13).

$$K = \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2 (p_{O_2})} \quad (7.12)$$

$$p_{O_2} = \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2 K} \quad (7.13)$$

La constante de la ecuación 7.12 es función de la temperatura; de la literatura se sabe cómo cambia ΔG° de la reacción (ecuación 7.14) [53].

$$\Delta G = RT \ln K = -246400 + 54.8T \quad (7.14)$$

Donde R es la constante de los gases (8.314 J/Kmol) y T es la temperatura del sistema en kelvin. Despejando a K de la ecuación 7.14 y sustituyéndola en 7.13 obtenemos la presión parcial de oxígeno como función de la temperatura del sistema, ecuación 7.15.

$$p_{O_2} = \frac{(p_{H_2O})^2}{(p_{H_2})^2 \left(\exp\left(\frac{-246400 + 54.8T}{RT}\right) \right)} \quad (7.15)$$

De esta manera se logran obtener valores de presión parcial de oxígeno que pueden llegar hasta 10^{-30} atm.

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo está dividido en tres secciones: síntesis, caracterización estructural y caracterización eléctrica. En cada una de las secciones se presentan resultados y una discusión acerca de éstos.

Síntesis de los compuestos

El método convencional de estado sólido fue la técnica empleada para obtener los compuestos de fórmula: $\text{CeNb}_{3-x}\text{Mg}_x\text{O}_{9-3x/2}$ con $x = 0$ y 0.03 (1% respecto a Nb).

Se realizaron pruebas de síntesis variando el tiempo y la temperatura de reacción durante el proceso. El seguimiento de la reacción se realizó por medio de difracción de rayos X.

La figura 23 muestra la evolución de la reacción conforme a la temperatura para el compuesto $\text{CeNb}_{2.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{8.775}$ [A]. En la figura 23 se aprecia que la fase perovskita (flechas negras) se empieza a formar a partir de los $1100\text{ }^\circ\text{C}$ y se define claramente a los $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

^A Nota del autor: Durante las pruebas preliminares, para establecer las condiciones ideales de síntesis, se postuló dopar el sistema con Mg al 5% respecto de Nb, pero el resultado fue que el compuesto no acepta más del 2% de Mg en su estructura.

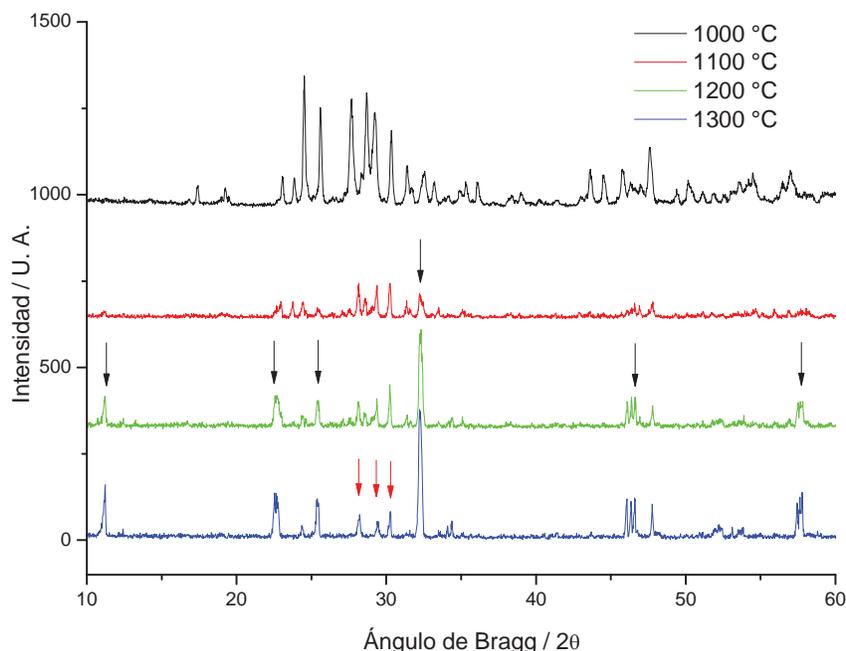


Figura 23. Evolución de la reacción de síntesis de la perovskita en función de la temperatura. Las flechas en negro indican los picos correspondientes a la fase deseada.

Cuando la temperatura de reacción es de 1000 °C, las fases predominantes en el sistema son los óxidos de los reactivos (Nb_2O_5 y CeO_2). Dichos óxidos aun permanecen en el sistema cuando la temperatura de síntesis es de 1100 °C, pero además de ellos, la fase de la perovskita empieza a presentarse.

De esta figura es posible observar la existencia de la fase CeNbO_4 , indicada por las flechas en color rojo. Esta fase desaparece cuando el nivel de dopado se reduce a 1%.

A los 1300 °C de temperatura de síntesis no existe una diferencia sustancial con respecto a la temperatura de 1200 °C, de hecho la fase no deseada parece mantenerse constante a partir de los 1200 °C.

Fijando la temperatura de síntesis a 1200 °C, pues a esta condición la fase de la perovskita de CeNb_3O_9 es la mayoritaria en el sistema, se varían a continuación los tiempos de síntesis. La figura 24 muestra la evolución de la reacción con el tiempo.

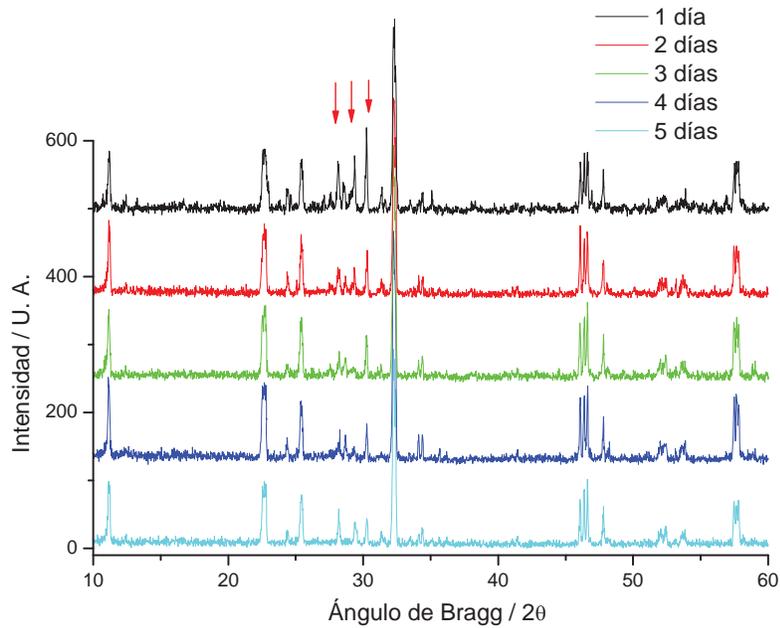


Figura 24. Evolución de la reacción en función del tiempo.

En este gráfico se aprecia que, a una temperatura de 1200°C , la fase no deseada de CeNbO_4 disminuye los tres primeros días, para luego mantenerse a una cantidad constante.

Dados los resultados de pruebas preliminares, se establece que las condiciones mínimas para la síntesis de los compuestos deben ser de 1200°C por tres días. En la figura 25 se muestra el patrón de difracción de la muestra de CeNb_3O_9 y en la figura 26 la del compuesto de $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$, ambos sintetizados con las condiciones de reacción establecidas previamente.

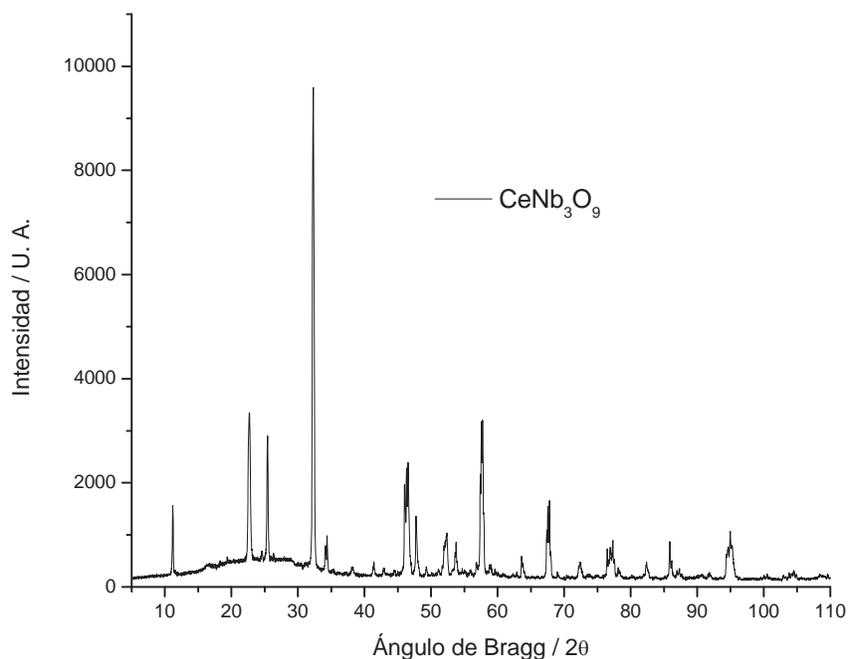


Figura 25. Patrón de difracción de rayos X para el compuesto CeNb_3O_9 .

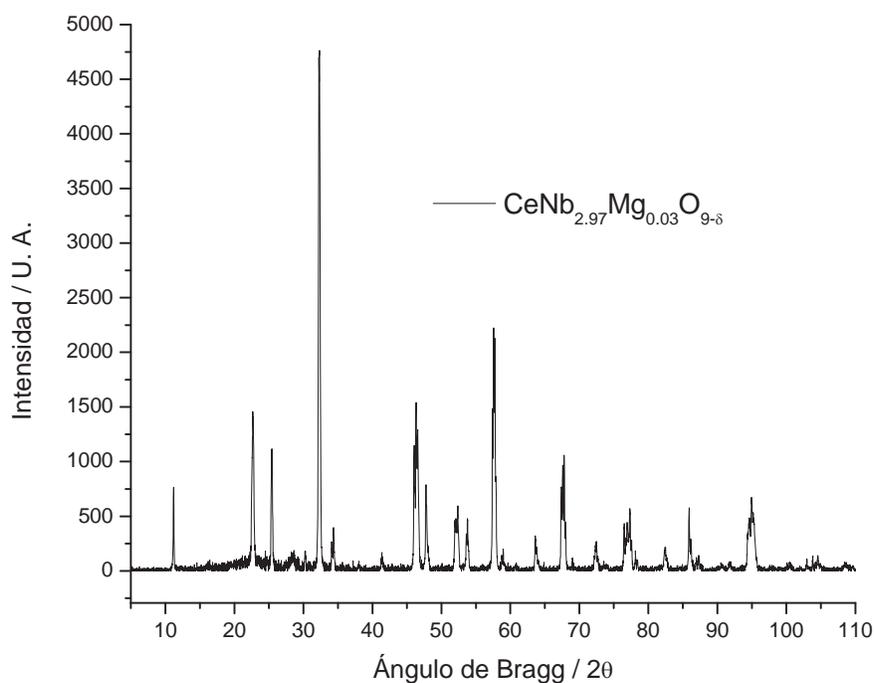


Figura 26. Patrón de difracción para el compuesto $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{9.8}$.

En ambos patrones de difracción la fase mayoritaria es la perovskita de cerio y niobio; la fase de niobato de cerio (CeNbO_4) no está presente (figura 25) o sólo existe en trazas (figura 26).

Caracterización estructural

La caracterización estructural se realizó por el refinamiento del patrón de difracción de rayos X con el método de Rietveld. Son pocos los datos cristalográficos que se encuentran en la literatura sobre el compuesto CeNb_3O_9 ; por ello sólo se hizo el ajuste para los sistemas reportados, además se presenta un ajuste con el grupo espacial Cmmm (65), característico para el compuesto LaNb_3O_9 , que es isoestructural al sistema de estudio.

Refinamiento del compuesto CeNb_3O_9

Grupo espacial P4/mmm (123)

Éste fue el primer grupo espacial reportado para este compuesto [39]. La figura 27 presenta el gráfico del refinamiento del niobato de cerio sin dopar bajo las consideraciones geométricas del grupo espacial P4/mmm (123).

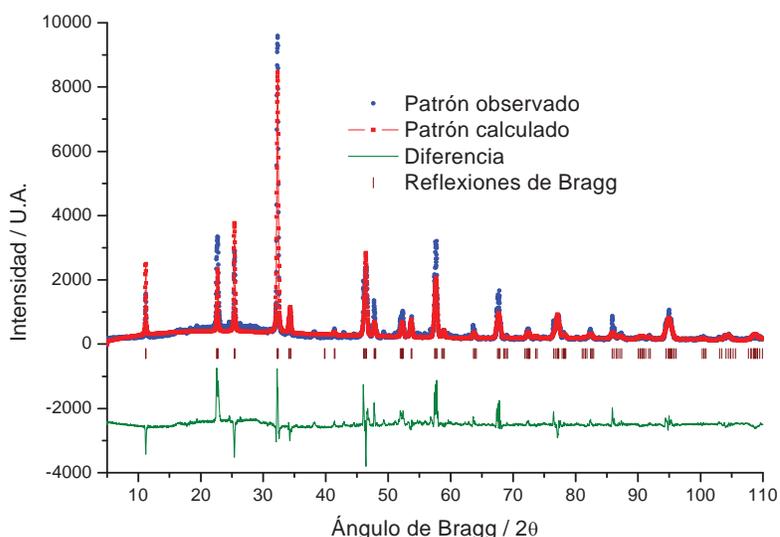


Figura 27. Refinamiento del compuesto CeNb_3O_9 , con el grupo espacial P4/mmm .

Los criterios de ajuste se resumen en la tabla 5. Es de resaltar los altos valores que poseen los criterios de ajuste: $R_{wp} = 44.8\%$ y $\chi^2 =$

23.3, esto parece indicar que el grupo espacial 123 no es el que mejor representa al sistema de estudio.

CeNb ₃ O ₉	
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	P4/mmm (123)
Parámetros de red (Å)	a = 3.9059(1) c = 7.8673(7)
Volumen de celda (Å ³)	120.025
Z	2/3
Densidad calculada (g/cm ³)	5.19
Intervalo de patrón refinado (2θ)	5.00 a 110.00
<i>R_p</i>	48.3%
<i>R_{wp}</i>	44.8%
<i>χ</i> ²	23.3
<i>R_f</i>	16.6%

Tabla 5. Parámetros de refinamiento para el grupo espacial P4/mmm.

El grupo espacial 123 es una celda primitiva con los átomos de Ce en los vértices de la celda (ver figura 28). La literatura reporta que los sitios ocupados por átomos de Ce están parcialmente llenos (con un factor de 2/3), y en el plano (002) no existe presencia de éste átomo.

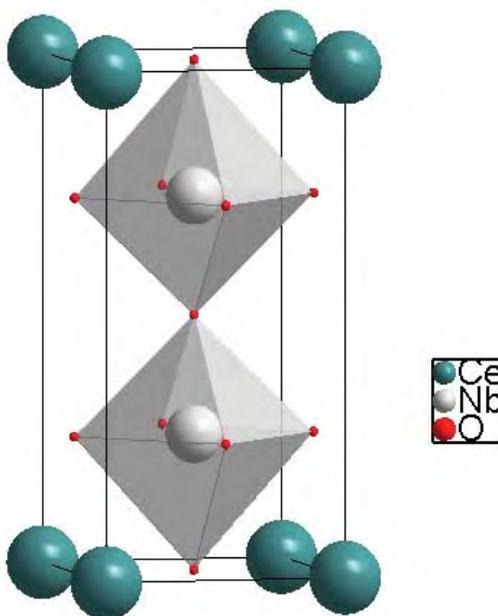


Figura 28. Celda unitaria para con el grupo espacial P4/mmm.

Las coordenadas atómicas se hallan en la tabla 6.

Parámetros atómicos							
Átomo	Sitio de Wyckoff	Sitio	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ce	1a	4/mmm	0.6667	0	0	0	0.0210(17)
Nb	2h	4mm	0.9984	1/2	1/2	0.2664(8)	0.0186(9)
O1	4i	2mm.	0.9984	0	1/2	0.266(4)	0.028(10)
O2	1c	4/mmm	0.9984	1/2	1/2	0	0.12(5)
O3	1d	4/mmm	0.9984	1/2	1/2	1/2	0.06(4)

Tabla 6. Coordenadas fraccionales y posiciones atómicas para el compuesto CeNb₃O₉.

Este grupo espacial es el de mayor simetría. Muchas de las posiciones atómicas son fijas por lo que no es posible refinarlas. A continuación son presentados los refinamientos con grupos espaciales de menor simetría.

Grupo espacial P12/m1 (10)

Ahora se presenta el refinamiento del mismo compuesto pero el grupo espacial usado es el P12/m1. La figura 29 muestra el gráfico de refinamiento por el método de Rietveld.

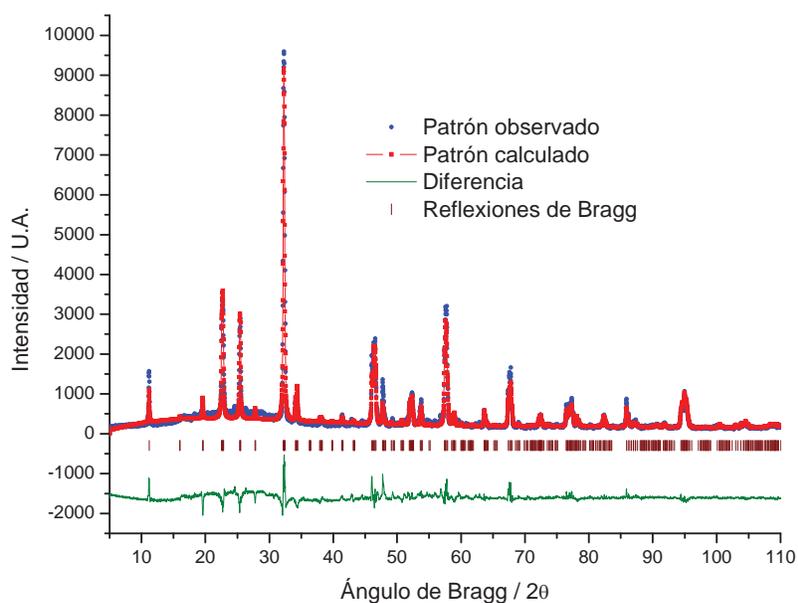


Figura 29. Refinamiento del compuesto CeNb₃O₉, bajo las consideraciones geométricas del grupo espacial P12/m1.

Los datos obtenidos por refinamiento se encuentran en la tabla 7. Es evidente la gran diferencia entre el valor de los residuos R_{wp} y χ^2 presentados en la tabla 5 y 7.

CeNb ₃ O ₉	
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P12/m1 (10)
Parámetros de red (Å)	a = 5.5204 (7)
	b = 7.8738 (2)
	c = 5.5209(6)
	$\beta = 90.29(2)^\circ$
Volumen de celda (Å ³)	239.976
Z	4/3
Densidad calculada (g/cm ³)	5.19
Intervalo de patrón refinado (2 θ)	5.00 a 110.00
R_p	34.2%
R_{wp}	31.2%
χ^2	10.6
R_f	18.4%

Tabla 7. Parámetros de refinamiento para el grupo espacial P12/m1.

La celda unitaria se presenta en la figura 30. De esta figura sobresale la gran distorsión que presentan los octaedros en el sistema. También es difícil hacer una relación entre esta figura y la 28.

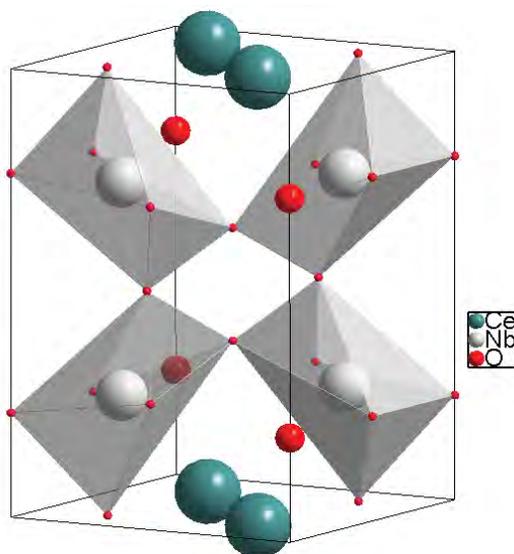


Figura 30. Celda unitaria del compuesto CeNb₃O₉, con grupo espacial P12/m1.

Las coordenadas atómicas se encuentran escritas en la tabla 8.

Parámetros atómicos							
Átomo	Sitio de Wyckoff	Sitio	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ce	2m	m	0.666	0.259(2)	0	0.755(2)	0.0031(15)
Nb	4o	1	0.998	0.2477(15)	0.2624(4)	0.2506(15)	0.0021(9)
O1	2n	m	0.998	0.342(6)	1/2	0.247(8)	0.026(14)
O2	2m	m	1	0.238(10)	0	0.183(8)	0.056(17)
O3	2l	2	0.998	1/2	0.374(5)	1/2	0.0000
O4	2k	2	1	0	0.233(7)	1/2	0.029(13)
O5	2j	2	1	1/2	0.28(1)	0	0.03(3)
O6	2i	2	1	0	0.233(4)	0	-0.006(14)

Tabla 8. Coordenadas fraccionales y posiciones atómicas para el compuesto CeNb_3O_9 .

En este sistema existen seis oxígenos cristalográficamente diferenciables y cada uno de ellos tiene, al menos, una coordenada que puede ser refinada por el método de Rietveld. Esto explica, en parte, la gran distorsión que presentan los octaedros en la figura 30.

Grupo espacial Cmmm (65)

Cómo último, se presenta el refinamiento de la estructura a través del grupo espacial Cmmm (65). Los datos cristalográficos se obtuvieron del compuesto LaNb_3O_9 [42]. La figura 31 muestra el gráfico de refinamiento.

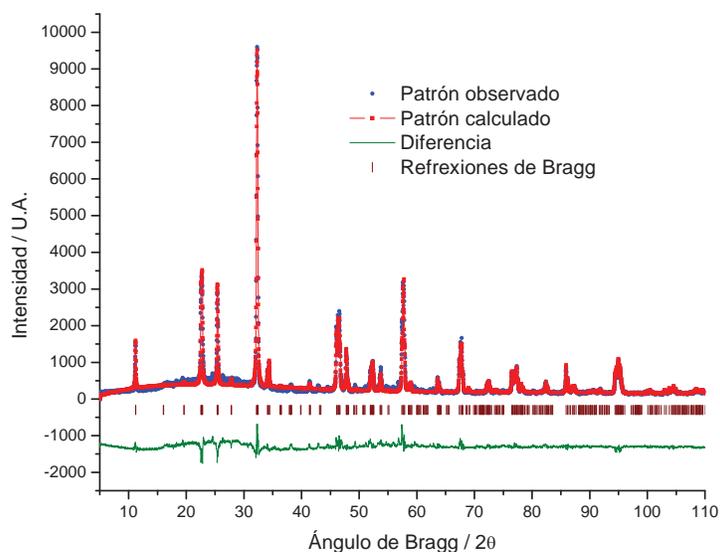


Figura 31. Refinamiento del compuesto CeNb_3O_9 , bajo las consideraciones geométricas del grupo espacial Cmmm.

Los parámetros obtenidos del análisis por el método de Rietveld para este grupo espacial, son resumidos en la tabla 9.

CeNb ₃ O ₉	
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	Cmmm (65)
Parámetros de red (Å)	a = 7.7879 (1)
	b = 7.8275 (1)
	c = 7.8734 (1)
Volumen de celda (Å ³)	479.972
Z	8/3
Densidad calculada (g/cm ³)	5.19
Intervalo de patrón refinado (2θ)	5.00 a 110.00
<i>R_p</i>	29.5%
<i>R_{wp}</i>	27.6 %
χ^2	8.45
<i>R_f</i>	14.4%

Tabla 9. Parámetros de refinamiento para el compuesto CeNb₃O₉ con el grupo espacial 65.

Los valores de los residuos son menores aún que los obtenidos usando el grupo espacial P12/m1. Lo que implica que éste grupo espacial es el que mejor representa al patrón experimental de rayos X.

La figura 32 da una imagen de la celda unitaria del compuesto sin dopar con grupo espacial Cmmm.

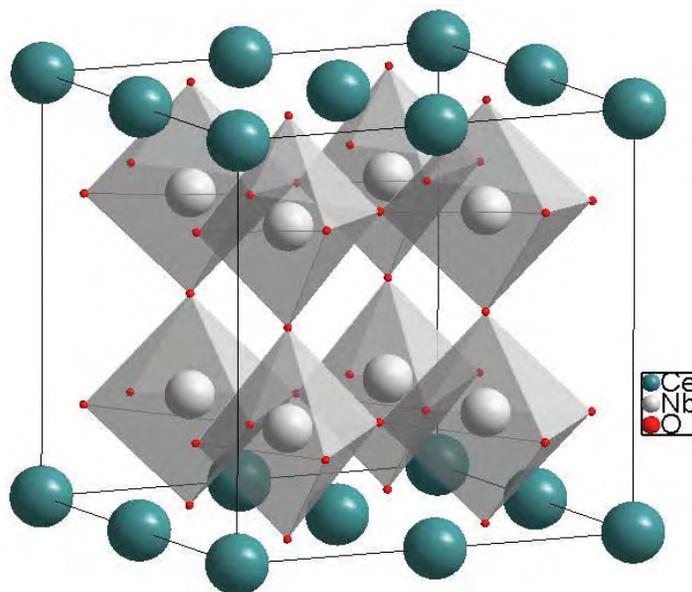


Figura 32. Celda unitaria con grupo espacial Cmmm. La celda es ortorrómica.

En la tabla 10 se presentan las coordenadas y posiciones atómicas que representan a la celda unitaria.

Parámetros atómicos							
Átomo	Sitio de Wyckoff	Sitio	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ce1	2a	mmm	0.666	0	0	0	0.019(4)
Ce2	2b	mmm	0.666	0	1/2	0	0.015(5)
Nb	8m	..2	1	1/4	1/4	0.2616(4)	0.0000
O1	8n	m..	1	0	0.213(3)	0.251(3)	0.008(9)
O2	8o	.m.	1	0.223(3)	0	0.229(3)	0.013(7)
O3	4e	..2/m	1	1/4	1/4	0	0.014(17)
O4	4f	..2/m	1	1/4	1/4	1/2	0.57(4)

Tabla 10. Posiciones atómicas para la celda ortorrómbica.

Para el compuesto con estructura perovskita CeNb₃O₉, el mejor ajuste por método de Rietveld se presenta con el grupo espacial Cmmm.

La celda unitaria (figura 32) es muy similar a la hecha a base del grupo P4/mmm. La figura 32 puede representarse como cuatro unidades de la figura 28; en ambas el plano 002 esta totalmente deficiente de cationes Ce³⁺ y el plano 001 está ocupado por un factor de 2/3. La diferencia más significativa entre ambas figuras, además del volumen, es la distorsión que presentan los octaedros. Mientras que en la figura 28 la distorsión es poco apreciable, la figura 30 muestra una mayor distorsión de los octaedros en la celda unitaria.

Refinamiento del compuesto CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}

Grupo espacial P4/mmm

Ahora se da paso al refinamiento del compuesto dopado con Mg al 1%. Al igual que en el caso anterior, se hace una comparación entre los tres sistemas cristalinos que se proponen para el compuesto.

La figura 33 muestra el gráfico del refinamiento de la perovskita dopada al 1 % con Mg, hecho bajo las consideraciones geométricas del grupo espacial 123.

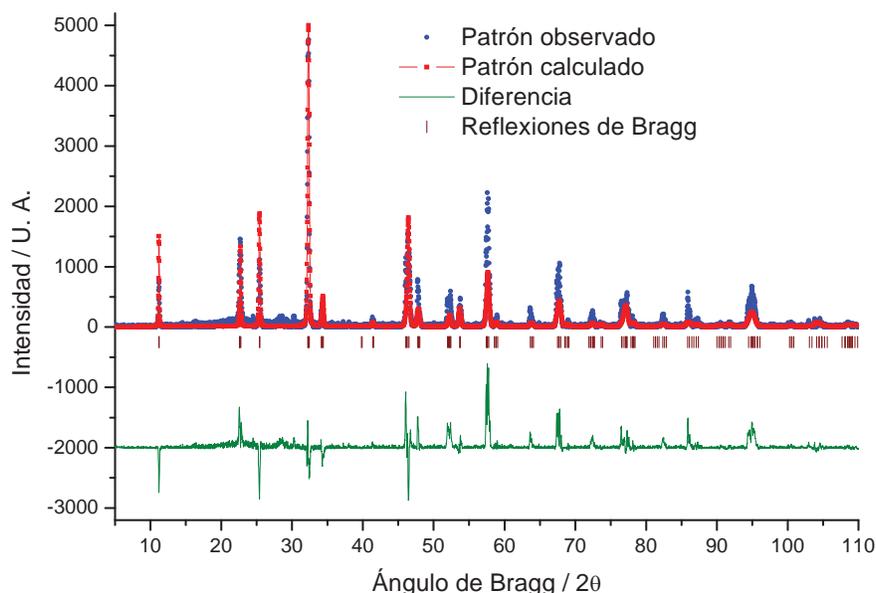


Figura 33. Refinamiento de la estructura cristalina de la perovskita dopada al 1% con magnesio. Grupo espacial P4/mmm.

Los resultados del refinamiento por el método de Rietveld son presentados en la tabla 11. Son mayores los residuos de ésta comparados con los de la tabla 5. Además es posible observar un ligero aumento en el volumen de la celda con respecto al compuesto sin dopar.

CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}	
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	P4/mmm (123)
Parámetros de red (Å)	a = 3.9065 (2) c = 7.867 (1)
Volumen de celda (Å³)	120.072
Z	2/3
Densidad calculada (g/cm³)	5.16
Intervalo de patrón refinado (2θ)	5.00 a 110.00
R_p	51.0%

R_{wp}	60.9%
χ^2	33.8
R_f	24.3 %

Tabla 11. Resultados del refinamiento de la estructura cristalina de $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$.

Son muy evidentes los grandes valores de los residuos de refinamiento. Se descartan las orientaciones preferenciales como las causantes de estos datos, pues en cada análisis se los parámetros se refinaron cuidadosamente. Los resultados que se presentan son los mínimos obtenidos para cada sistema. Lo más probable es que el grupo espacial no sea el adecuado. Indexando el patrón se obtendrá un grupo espacial para la perovskita dopada, en este trabajo no se hace dicho proceso, pues no es el objetivo principal.

La celda unitaria se presenta en la figura 34. La celda es tetragonal.

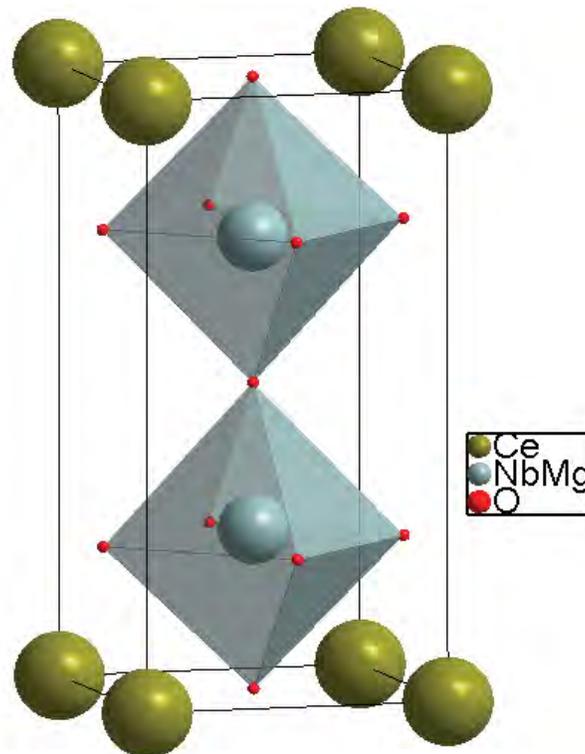


Figura 34. Celda unitaria para la perovskita dopada al 1%. Grupo espacial 123.

Las posiciones atómicas y coordenadas fraccionales se resumen en la tabla 12.

Parámetros atómicos							
Átomo	Sitio de Wyckoff	Sitio	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ce	1a	4/mmm		0	0	0	0.0189(19)
Nb	2h	4mm	0.98842	1/2	1/2	0.2609(12)	0.0003
O1	4i	2mm.	0.9984	0	1/2	0.241(4)	0.01(1)
O2	1c	4/mmm	0.9984	1/2	1/2	0	0.36(8)
O3	1d	4/mmm	0.9984	1/2	1/2	1/2	0.28(8)
Mg	2h	4mm	0.00998	1/2	1/2	0.2609(12)	0.0003

Tabla 12. Posiciones atómicas obtenidas por el método de Rietveld.

Grupo espacial P12/m1

La figura 35 presenta el gráfico del refinamiento con las consideraciones geométricas del grupo espacial P12/m1.

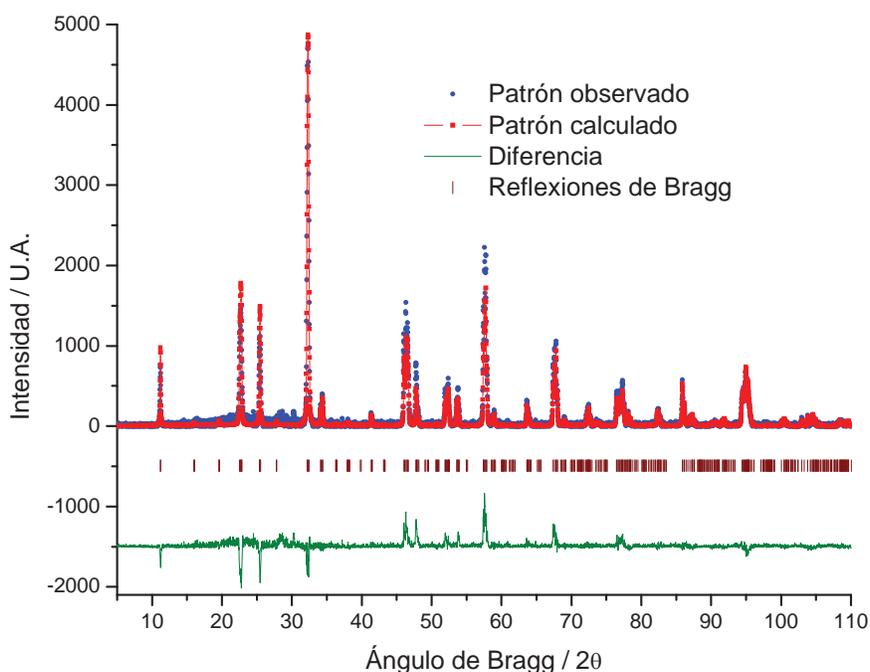


Figura 35. Patrón de refinamiento del compuesto $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$.

La tabla 13 resume los parámetros obtenidos por el refinamiento de la estructura cristalina. Siguiendo la tendencia de la perovskita sin dopar, el grupo espacial 10 se ajusta mejor respecto del 123.

CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}	
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 1 2/m 1 (10)
Parámetros de red (Å)	a = 5.5201(3) Å b = 7.8739(2) Å c = 5.5224(2) Å β = 90.29(0)°
Volumen de celda (Å³)	240.03
Z	4/3
Densidad calculada (g/cm³)	5.16
Intervalo de patrón refinado (2θ)	5.00 a 110.00
<i>R_p</i>	30.4%
<i>R_{wp}</i>	41.5%
<i>χ²</i>	15.7
<i>R_f</i>	14.3%

Tabla 13. Datos del refinamiento con el grupo espacial P12/m1.

La figura 36 muestra la celda unitaria bajo las condiciones del grupo espacial monoclínico. Al igual que la del compuesto sin dopar, ésta presenta una gran distorsión de los octaedros.

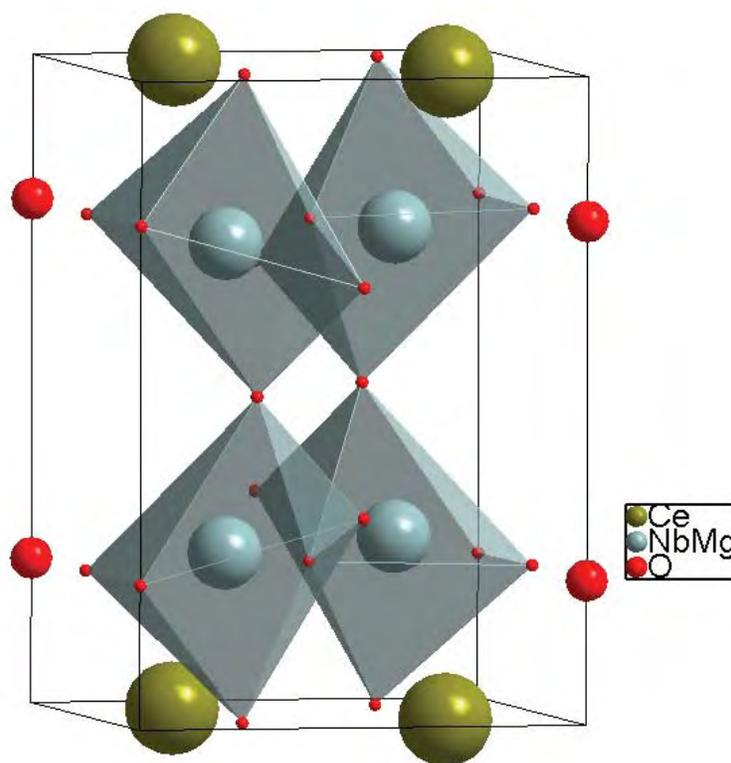


Figura 36. Celda unitaria del compuesto dopado al 1%. Grupo espacial 10.

En la tabla 14 se presentan los datos cristalográficos de las especies atómicas.

Parámetros atómicos							
Átomo	Sitio de Wyckoff	Sitio	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ce	2m	m	2/3	0.25500	0	0.750(3)	-0.0104(11)
Nb	4o	1	0.99	0.2501(9)	0.2614(4)	0.2515(14)	0.0003
O1	2n	m	1	0.327(6)	1/2	0.272(7)	0.0003
O2	2m	m	1	0.282(15)	0	0.215(14)	0.0003
O3	2l	2	1	1/2	0.235(10)	1/2	0.0003
O4	2k	2	1	0	0.225(4)	1/2	-0.033(10)
O5	2j	2	1	1/2	0.322(6)	0	0.0003
O6	2i	2	1	0	0.223(9)	0	0.002(15)
Mg	4o	1	0.01	0.2501(9)	0.2614(4)	0.2515(14)	0.0003

Tabla 14. Parámetros atómicos del compuesto con grupo espacial P12/m1.

Grupo espacial Cmmm (65)

La figura 37 muestra el refinamiento de la estructura usando el grupo espacial Cmmm.

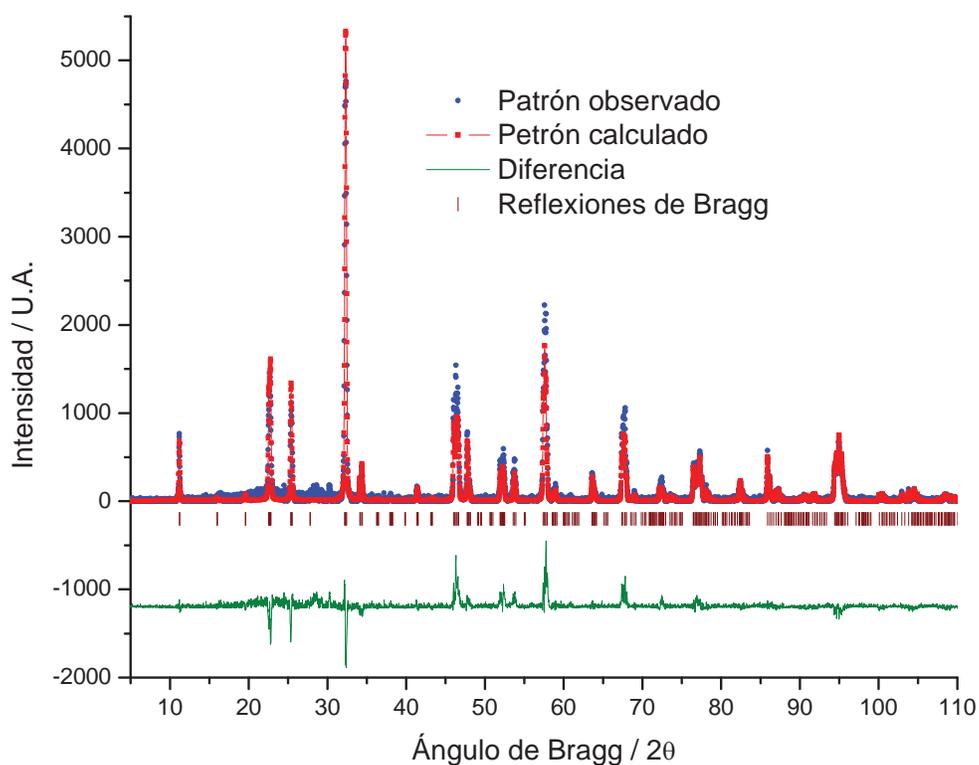


Figura 37. Gráfico de patrón de refinamiento para el compuesto dopado. Grupo espacial 65.

La tabla 15 presenta los parámetros de red obtenidos mediante el análisis de Rietveld del patrón de difracción de rayos X.

CeNb _{2.97} Mg _{0.03} O _{8.955}	
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	Cmmm (65)
Parámetros de red (Å)	a = 7.7891(2) Å b = 7.8277(2) Å c = 7.8740(2) Å
Volumen de celda (Å ³)	480.08
Z	8/3
Densidad calculada (g/cm ³)	5.16
Intervalo de patrón refinado (2θ)	5.00 a 110.00
<i>R_p</i>	31.4%
<i>R_{wp}</i>	42.5%
<i>χ</i> ²	16.1
<i>R_f</i>	13.7%

Tabla 15. Parámetros de red para el grupo espacial 65.

La figura 38 muestra la celda unitaria construida a partir de los datos cristalográficos obtenidos del análisis de Rietveld (tabla 16).

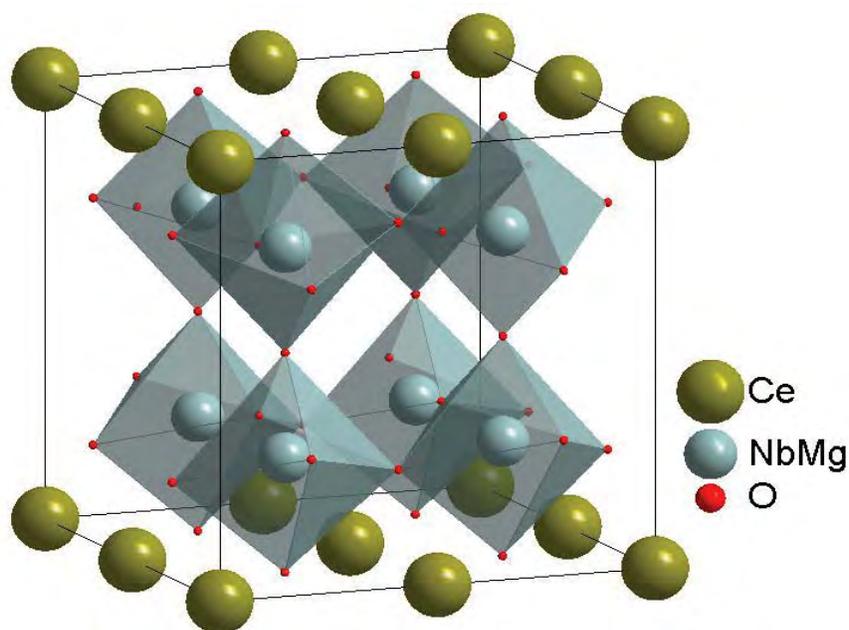


Figura 38. Celda unitaria para el compuesto dopado con Mg. Celda ortorrómica con grupo espacial Cmmm.

Parámetros atómicos							
Átomo	Sitio de Wyckoff	Sitio	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Ce1	2a	mmm		0	0	0	0.007(3)
Ce2	2b	mmm	1.14	0	1/2	0	0.009(3)
Nb	8m	..2	1.52967	1/4	1/4	0.2608(4)	0.0003

O1	8n	m..	8.5	0	0.210(5)	0.307(9)	1.13(18)
O2	8o	.m.	2.33	0.273(3)	0	0.219(2)	0.003(8)
O3	4e	..2/m	2.47	1/4	1/4	0	0.059(15)
O4	4f	..2/m	1.74	1/4	1/4	1/2	0.006(11)
Mg	8m	..2	0.01545	1/4	1/4	0.2608(4)	0.0003

Tabla 16. Posiciones espaciales de los átomos para el refinamiento con el grupo espacial 65.

Los valores de los residuos de la tabla 13 y 15 son muy similares y es muy difícil decidir cuál es el que ajusta mejor al sistema, por esta razón recurrimos a un método gráfico para discernir entre estos dos grupos espaciales.

La figura 39 muestra las difracciones correspondientes a la familia de planos 004, 040 y 400 de la celda ortorrómbica (Cmmm) de la perovskita sin dopar. La triada de reflexiones indica que la celda posee los parámetros de red a , b y c diferentes entre sí; pero el grupo espacial Cmmm no justifica el doblete de estas señales que se aprecia en la figura 40.

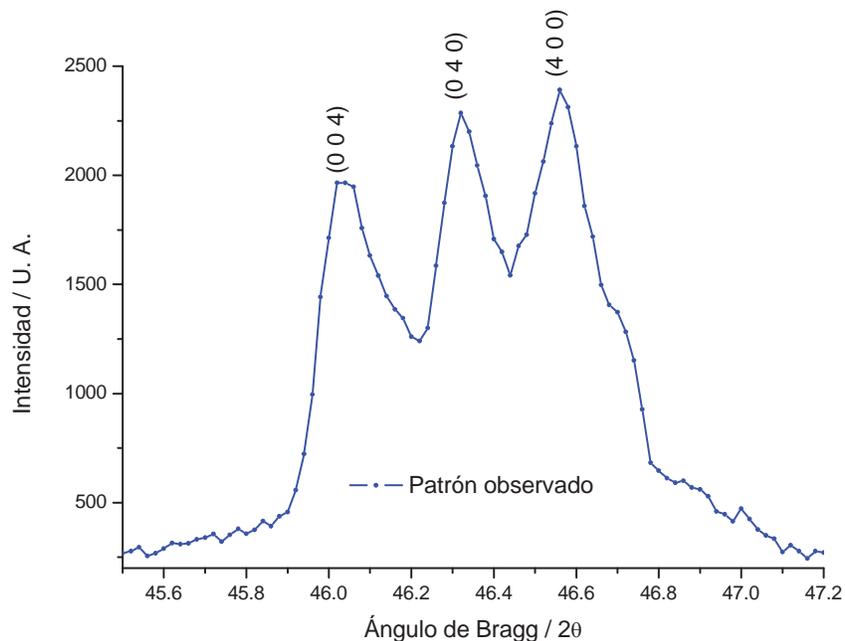


Figura 39. Familia de planos (004), (040) y (400) en el patrón de difracción con grupo espacial Cmmm de CeNb_3O_9 .

La figura 40 muestra el mismo segmento de patrón de difracción pero ahora del compuesto dopado con 1% de Mg. El sistema ortorrómbico no ajusta para el doblete de reflexiones de planos; de manera más adecuada, el sistema monoclinico si puede ajustar a este patrón observado. Este sistema, además de poseer los parámetros a , b y c diferentes entre sí, tiene un ángulo diferente de 90° , lo que justifica el doblete de las señales.

Por la razón expuesta, aunada al resultado de los parámetros de refinamiento R_{wp} y χ^2 (que son mínimos para el grupo espacial monoclinico) se puede afirmar que el grupo espacial que mejor ajusta al compuesto $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ es el $P12/m1$.

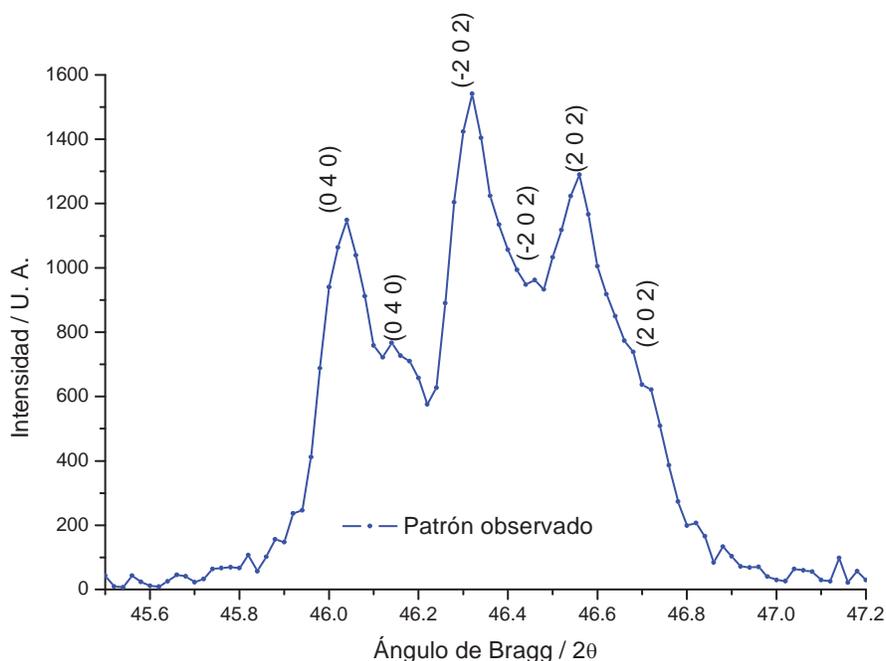


Figura 40. Familia de difracciones (040), (-202) y (202) del patrón de refinamiento con grupo espacial $P12/m1$ para $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$.

Comparaciones

Se ha obtenido que, para el compuesto $CeNb_3O_9$, el mejor grupo espacial que ajusta a los resultados obtenidos es el $Cmmm$. Si consideramos la celda reportada por Iyer y Smith como la unidad de

referencia entonces las dimensiones de la celda ortorrómbica son: $a = 2a^*$, $b = 2b^*$ y $c = c^*$; donde a^* , b^* y c^* son los parámetros de red de la celda con grupo espacial $P4/mmm$. La figura 41 muestra las diferentes caras de la celda unitaria. En recuadros negros se indica la equivalencia con la celda reportada por Iyer y Smith.

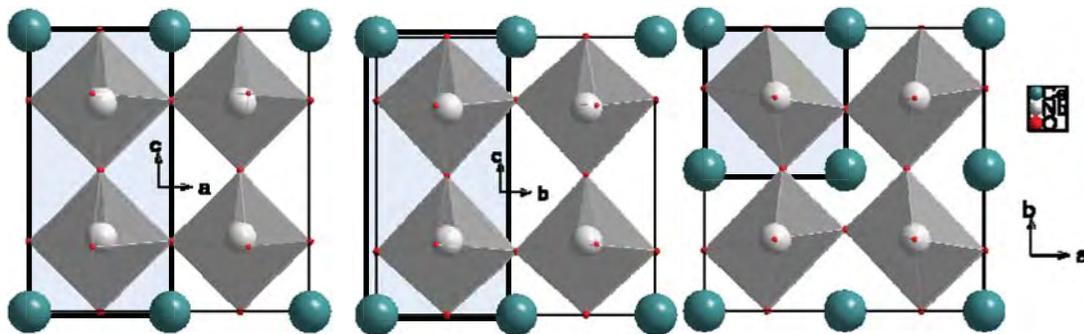


Figura 41. Celda unitaria de la perovskita pura y sus diferentes orientaciones en el espacio.

Para el caso del compuesto dopado con magnesio ($\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$), el grupo espacial que mejor ajusta al patrón observado es el $P12/m1$ reportado por C. Bridges y colaboradores [40]. Los parámetros de red de esta celda en términos de la de Iyer y Smith son: $a = \sqrt{2}a^*$, $b = \sqrt{2}b^*$ y $c = c^*$. La figura 42 muestra las diferentes caras de la celda unitaria para el compuesto dopado con magnesio al 1 %.

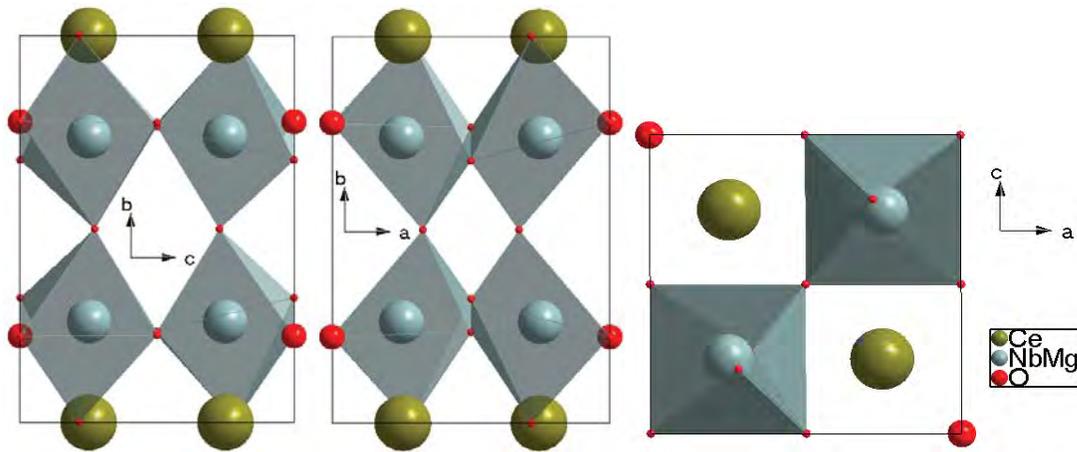


Figura 42. Orientaciones espaciales de la celda unitaria de $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{9.6}$.

La celda con grupo espacial $P12/m1$ no tiene átomos en los vértices. Su representación dentro de la celda ortorrómbica se muestra en la figura 43. El rombo con sombra café representa la celda monoclinica, mientras que el cuadrado sombreado de color azul representa la celda tetragonal.

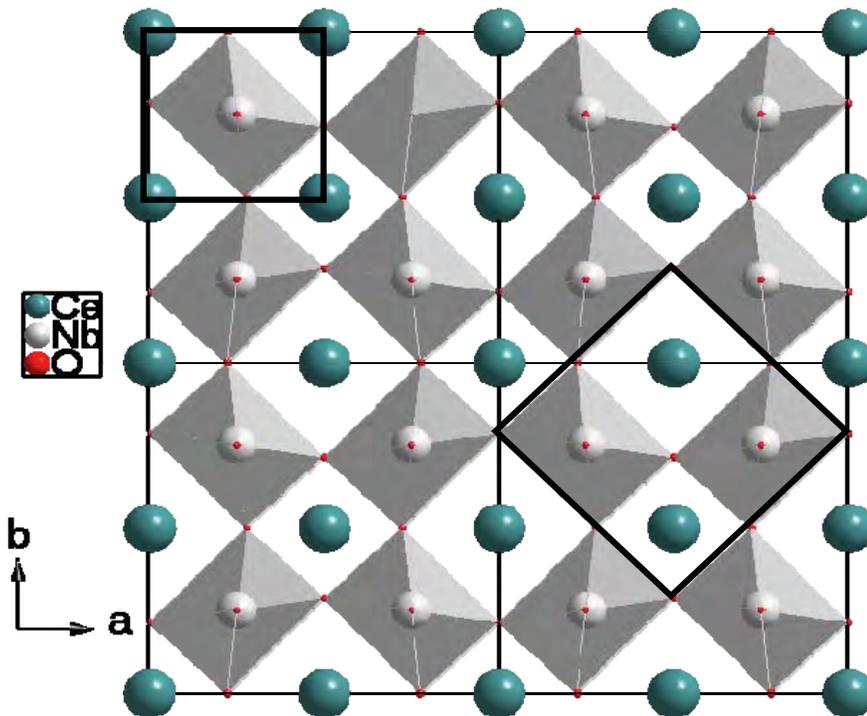


Figura 43. Representación de la celda monoclinica dentro de la celda ortorrómbica.

Resulta un poco complicado hacer comparaciones directas acerca de las dimensiones de las celdas pues ambas poseen diferentes grupos espaciales. Pero es posible obtener un factor de volumen de celda por unidad de fórmula, esto mediante el cociente del volumen de celda y Z. Para el compuesto de CeNb_3O_9 éste valor es de 179.9895, mientras que para el compuesto dopado con magnesio es de 180.0225. El ligero aumento observado en la muestra dopada puede deberse a que el Mg^{2+} posee un radio iónico mayor comparado con el de Nb^{5+} ambos en coordinación octaédrica [47]. Por la inserción de un ión de mayor tamaño, es posible explicar las grandes distorsiones que se aprecien en la celda monoclinica. Ya se había mencionado que esto pasa para minimizar las interacciones electrostáticas entre los iones.

Caracterización eléctrica

Parte importante de este trabajo es la caracterización eléctrica de los compuestos. En esta sección se analizan, describen y en ocasiones se proponen modelos que justifiquen el comportamiento observado en las medidas eléctricas. También se abordará una breve discusión en cuanto a la conductividad catiónica que pudiese o no presentar el sistema. Para un análisis detallado se divide en tres partes: la conductividad como función de la temperatura, en función de la presión parcial de agua y por último en función de la presión parcial de oxígeno. En la primera determinaremos las energías de activación del proceso de conducción; en la segunda comprobaremos la existencia de conductividad protónica y en la última corroboraremos los dominios de conductividad electrónica y su naturaleza.

La conductividad como función de la temperatura

De la parte introductoria se sabe que el proceso de conducción es térmicamente activado. Cuando graficamos el $\text{Ln}(\sigma T)$ contra $1/T$, generalmente se obtienen líneas rectas cuya pendiente es asociada a la

cantidad de energía necesaria para el proceso. Para el caso en que se presente una línea con más de una pendiente se presume, entonces, la posibilidad de un cambio en el mecanismo de conducción o en el portador de carga.

CeNb₃O₉

En esta sección se presentan las gráficas de Arrhenius para los compuestos sintetizados. Los experimentos se realizaron en diferentes atmósferas con el fin de determinar la especie portadora de carga en el sistema.

En la parte superior derecha de cada gráfica se presentan las rectas de V vs. I . En el intervalo de temperatura de trabajo y de corriente aplicada el material respondió conforme a la ley de Ohm.

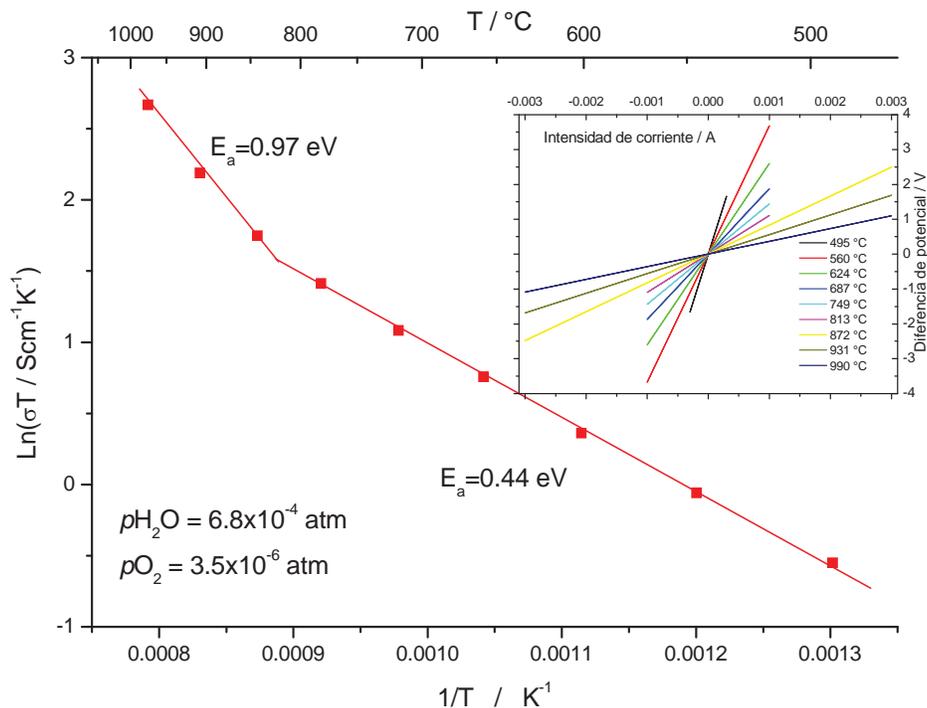


Figura 44. Comportamiento eléctrico de CeNb₃O₉ en atmósfera de nitrógeno seco.

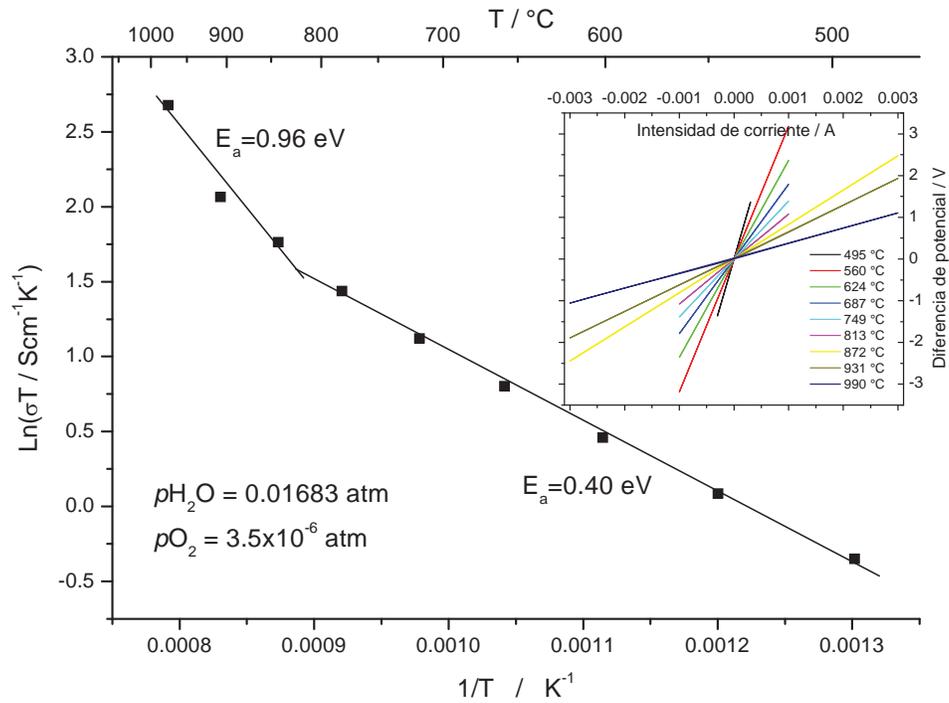


Figura 45. Comportamiento eléctrico en atmósfera de nitrógeno húmedo.

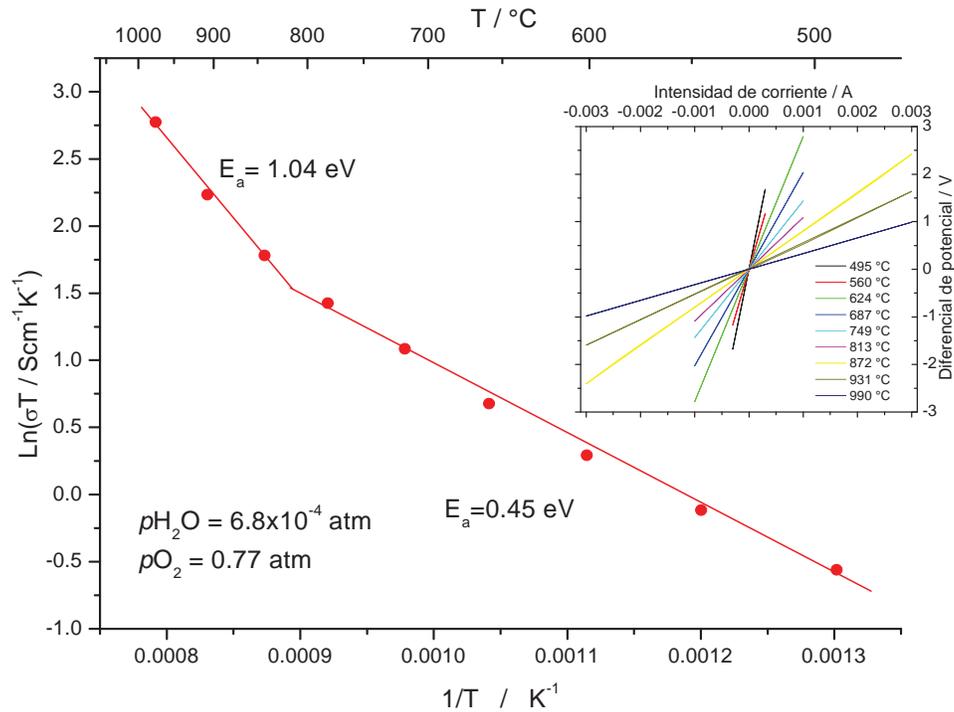


Figura 46. Comportamiento eléctrico en atmósfera de oxígeno seco.

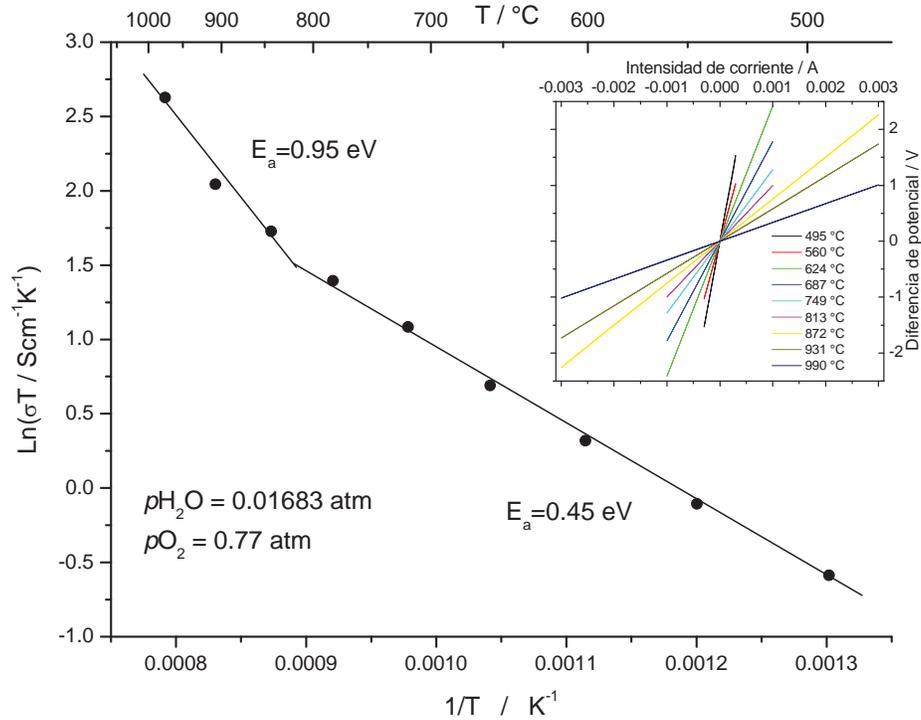


Figura 47. Comportamiento eléctrico en atmósfera de oxígeno húmedo.

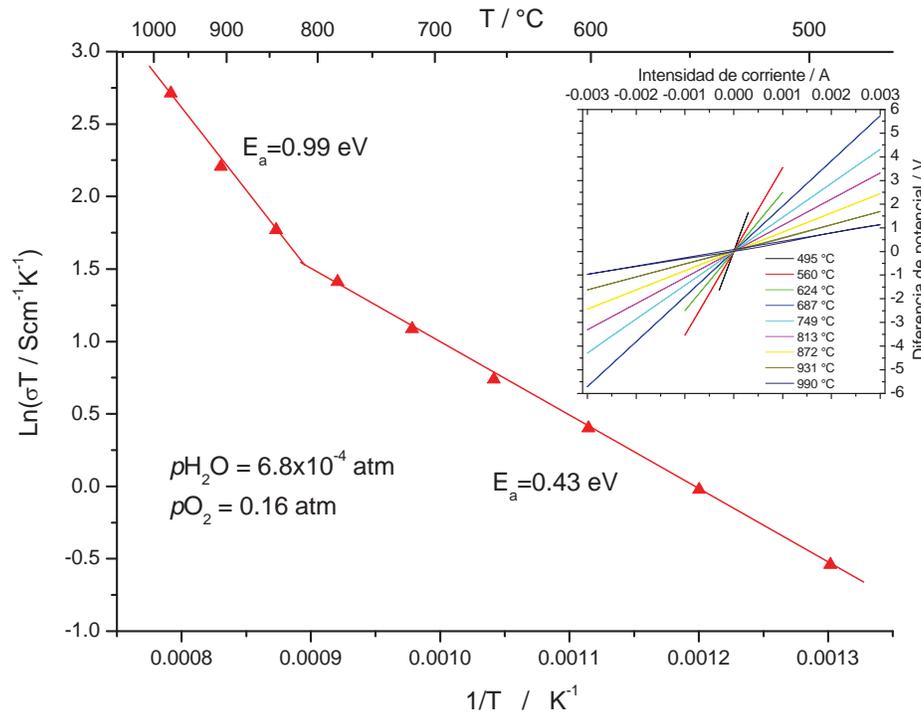


Figura 48. Comportamiento eléctrico en atmósfera de aire seco.

En las figura 44 a 48 se observan dos regiones con diferentes energías de activación (E_a). En la tabla 17 se resumen estos valores junto con las condiciones del experimento.

Atmósferas	p_{O_2} (atm)	p_{H_2O} (atm)	Intervalo de temperatura (°C)	E_a (eV)
Nitrógeno	3.5×10^{-6}	6.8×10^{-4}	500 - 850	0.44
			850-1000	0.97
		0.01683	500 - 850	0.40
			850-1000	0.96
Oxígeno	0.77	6.8×10^{-4}	500 - 850	0.45
			850-1000	1.04
		0.01683	500 - 850	0.45
			850-1000	0.95
Aire	0.16	6.8×10^{-4}	500 - 850	0.43
			850-1000	0.99

Tabla 17. Energías de activación para la perovskita pura.

Las energías de activación no cambian considerablemente al cambiar el ambiente químico del sistema. En el intervalo de 500 °C a 850 °C (al que denominaré intervalo de baja temperatura). Las E_a son cercanas a 0.44 eV. En el sistema isoestructural $LaNb_3O_9$, Pivovarova y colaboradores detectaron conductividad por vacancias de oxígeno en temperaturas menores a 850 °C. La energía de activación asociada a este proceso la estimaron en 0.65 eV [54]. Por los datos expuestos, se puede asociar la energía de activación de 0.4 a 0.45 eV con una conductividad de vacancias de oxígeno.

De manera similar, en el trabajo citado, se presenta una contribución electrónica con 1.4 eV de energía de activación. Además, en estructuras tipo perovskita (sistemas Aurivillius) basados en niobio, muestran $E_a=1.18$ eV y superiores [55]. Por los datos encontrados en la

literatura, se propone que en el intervalo de 850°C a 1000°C (intervalo de altas temperaturas), la conductividad apreciada es de naturaleza electrónica.

En la figura 49 se ve que la conductividad de la muestra es ligeramente menor en atmósfera de oxígeno, en el intervalo de bajas temperaturas. Las vacancias de oxígeno reaccionan con O₂ para incorporarlo a la red, esto disminuye la cantidad de vacancias de oxígeno en el sistema y por consiguiente disminuye la conductividad.

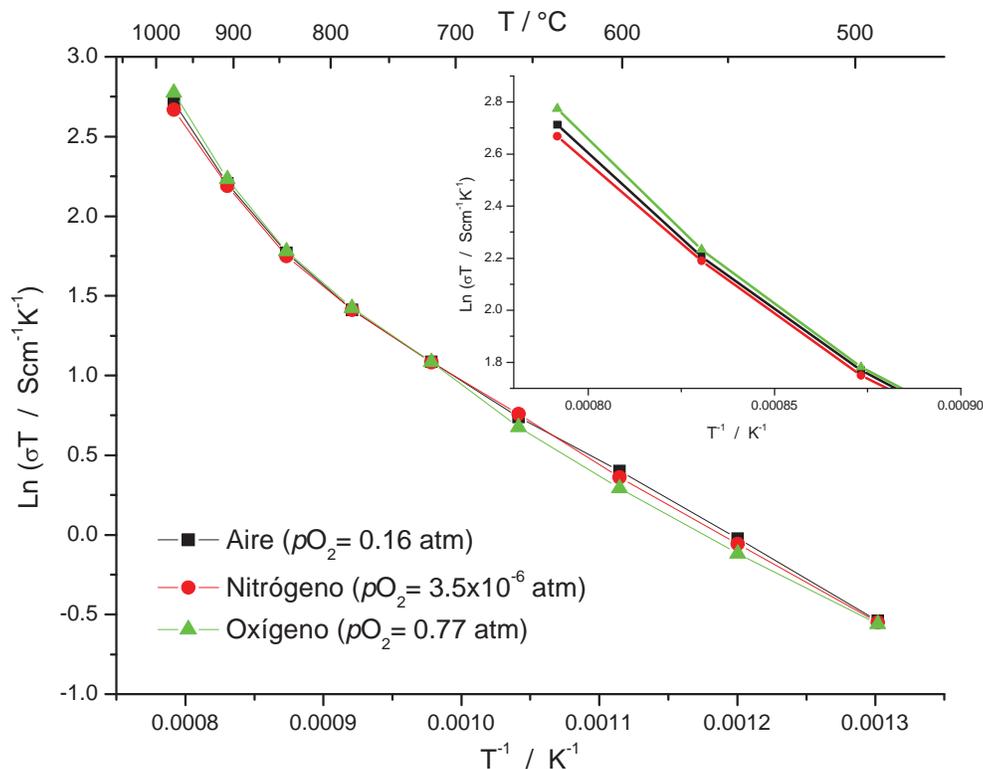


Figura 49. Conductividad de CeNb₃O₉ en diferentes atmósferas.

En el intervalo de altas temperaturas, ahora es en atmósfera oxidante donde la conductividad es mayor. Esta propiedad es característica de una conducción electrónico tipo *p*, pues al incorporar oxígeno en la red, también se forman huecos electrónicos que son mucho más móviles. Estas tendencias serán abordadas más adelante.



En esta parte se analizan la gráficas de Arrhenius para el compuesto dopado al 1% con magnesio.

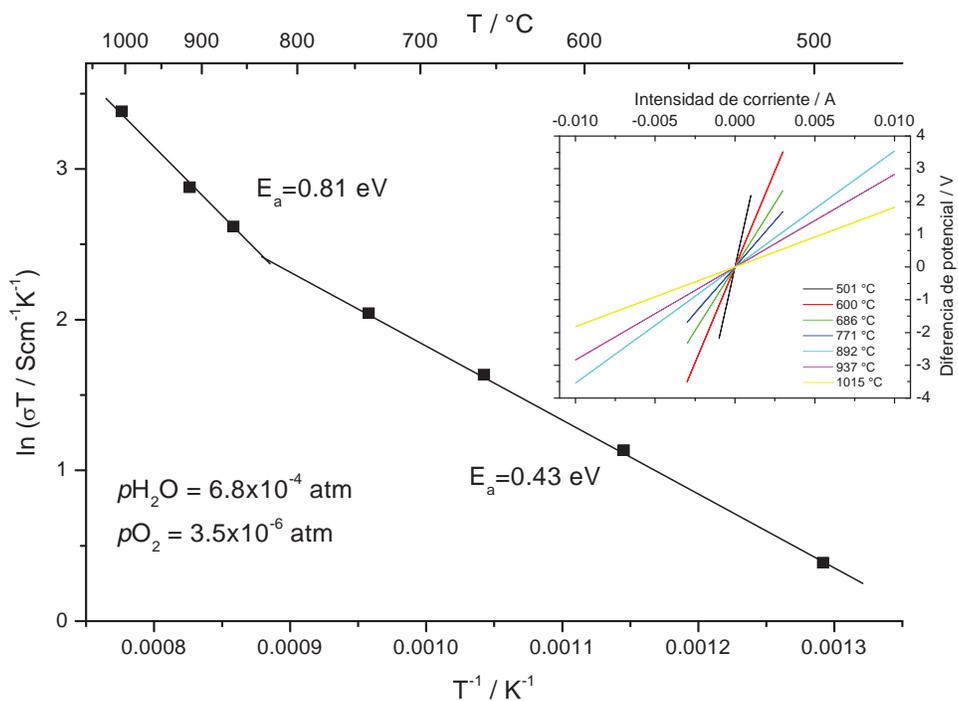


Figura 50. Comportamiento eléctrico en atmósfera de nitrógeno seco.

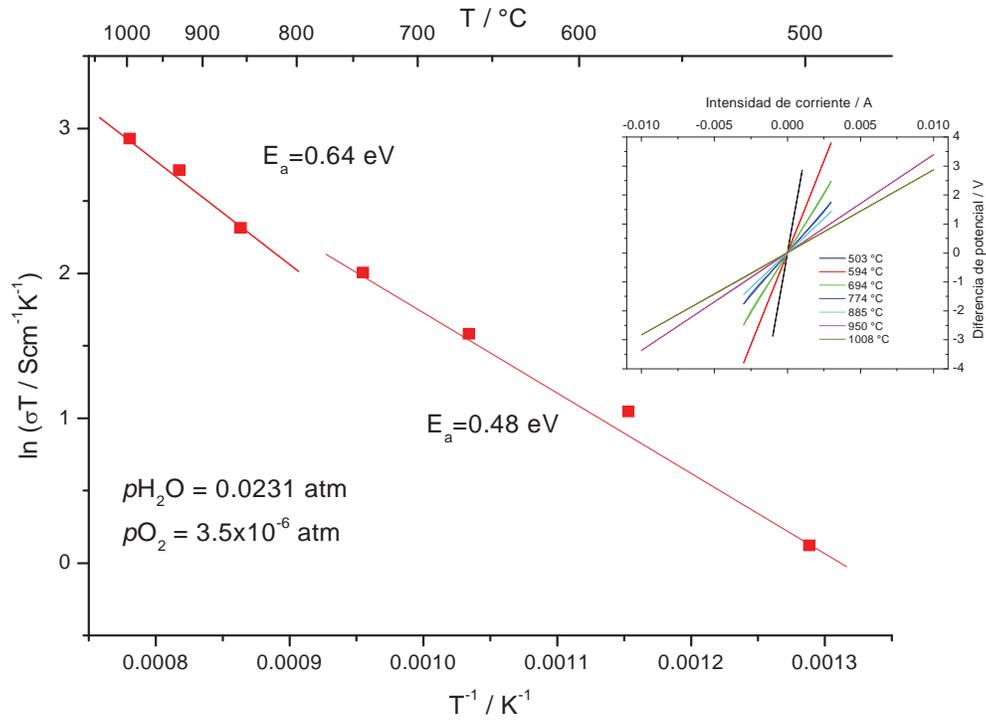


Figura 51. Comportamiento eléctrico en atmósfera de nitrógeno húmedo.

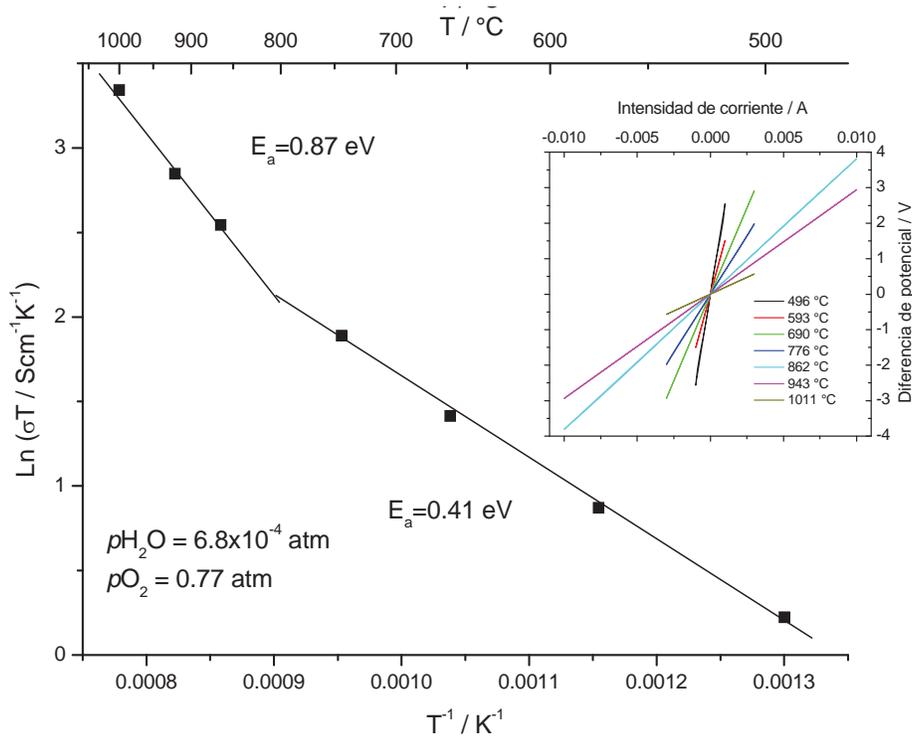


Figura 52. Comportamiento eléctrico en atmósfera de oxígeno seco.

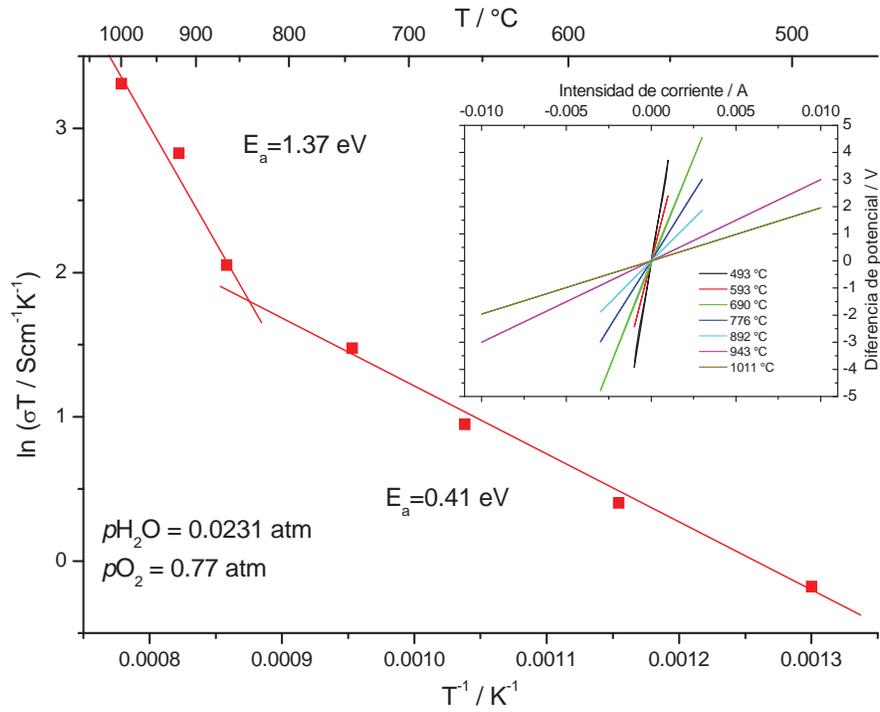


Figura 53. Comportamiento eléctrico en atmósfera de oxígeno húmedo.

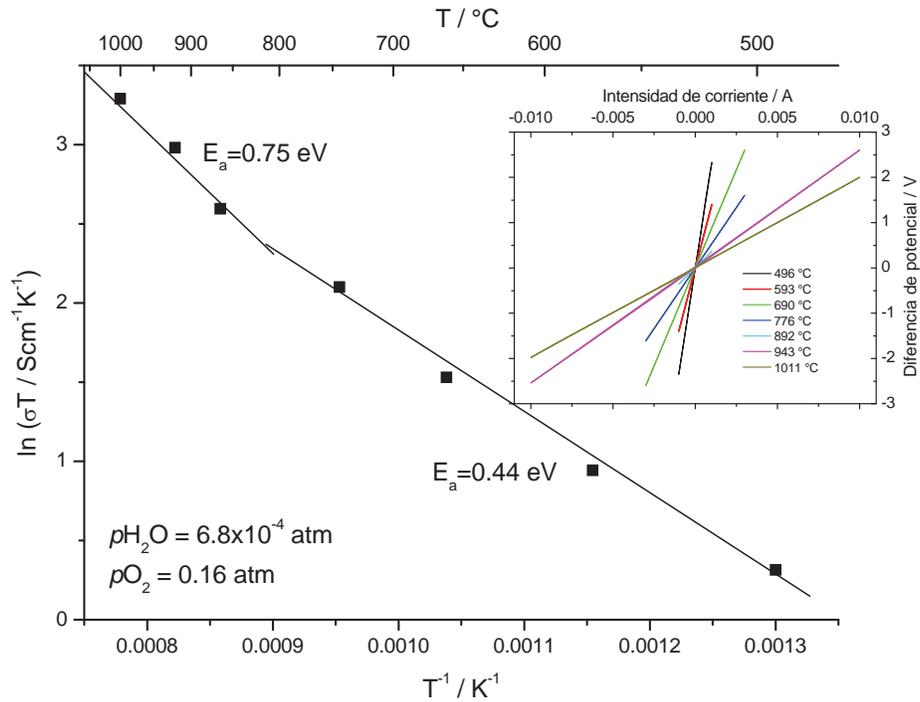


Figura 54. Comportamiento eléctrico en atmósfera de aire seco.

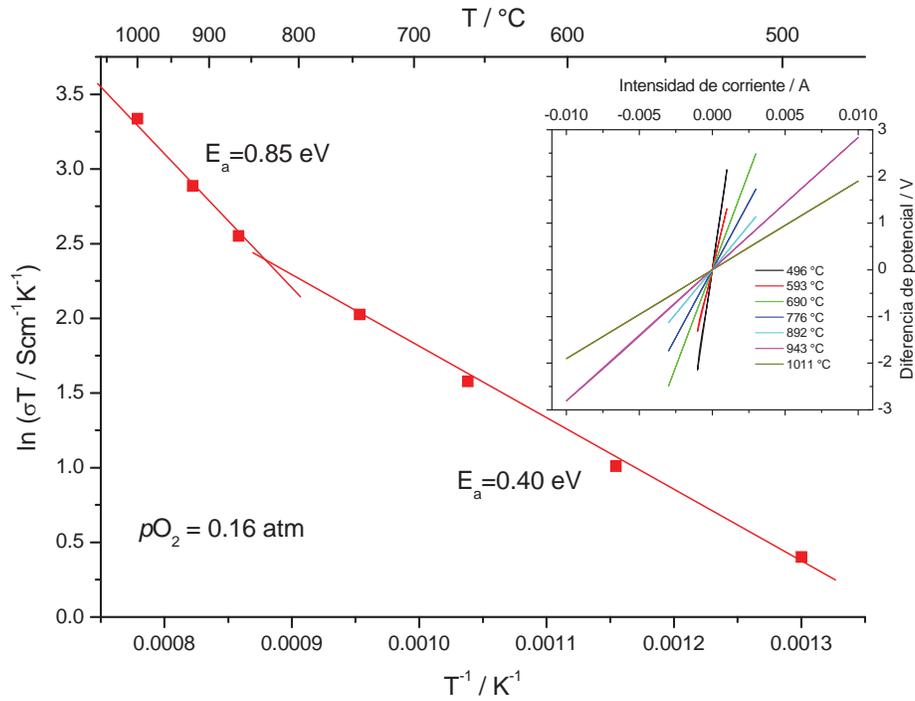


Figura 55. Comportamiento eléctrico en atmósfera de aire húmedo. $p_{H_2O} = 35\%$ de saturación atmosférica.

Se aprecia que las tendencias son muy similares a las que presenta la perovskita pura. En la tabla 18 se resumen los valores de energías de activación estimados.

Atmósfera	p_{O_2} (atm)	p_{H_2O} (atm)	Intervalo de temperatura (°C)	E_a (eV)
Nitrógeno	3.5×10^{-6}	6.8×10^{-4}	500 - 850	0.43
			850-1000	0.81
		0.0231	500 - 850	0.48
			850-1000	0.64
Oxígeno	0.77	6.8×10^{-4}	500 - 850	0.41
			850-1000	0.87
		0.0231	500 - 850	0.41
			850-1000	1.37
Aire	0.16	6.8×10^{-4}	500 - 850	0.44
			850-1000	0.75

Tabla 18. Energías de activación para $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ en diferentes atmósferas.

De manera similar que en el compuesto puro, existen dos regiones con energía de activación diferente. A bajas temperaturas, la energía de activación es cercana a 0.41 eV, y los probables portadores son vacancias de oxígeno. En altas temperaturas la E_a oscila entre 0.64 y 1.36 eV, y los portadores propuestos son huecos electrónicos, pues la conductividad se incrementa con atmósferas oxidantes.

En la figura 56 se muestran las gráficas de Arrhenius en diferentes atmósferas. La diferencia de conductividad en nitrógeno y oxígeno es más evidente respecto a la perovskita pura. Además en esta muestra no se aprecia que la gráfica en corriente de nitrógeno intersecte a la de oxígeno, mas pareciere indicar que sí sucederá a mayores temperaturas. Posiblemente al ser mayor el número de vacancias de oxígeno en esta muestra, la conductividad tipo p no se aprecia a esta temperatura, pero es muy posible que a mayores temperaturas se pueda observar.

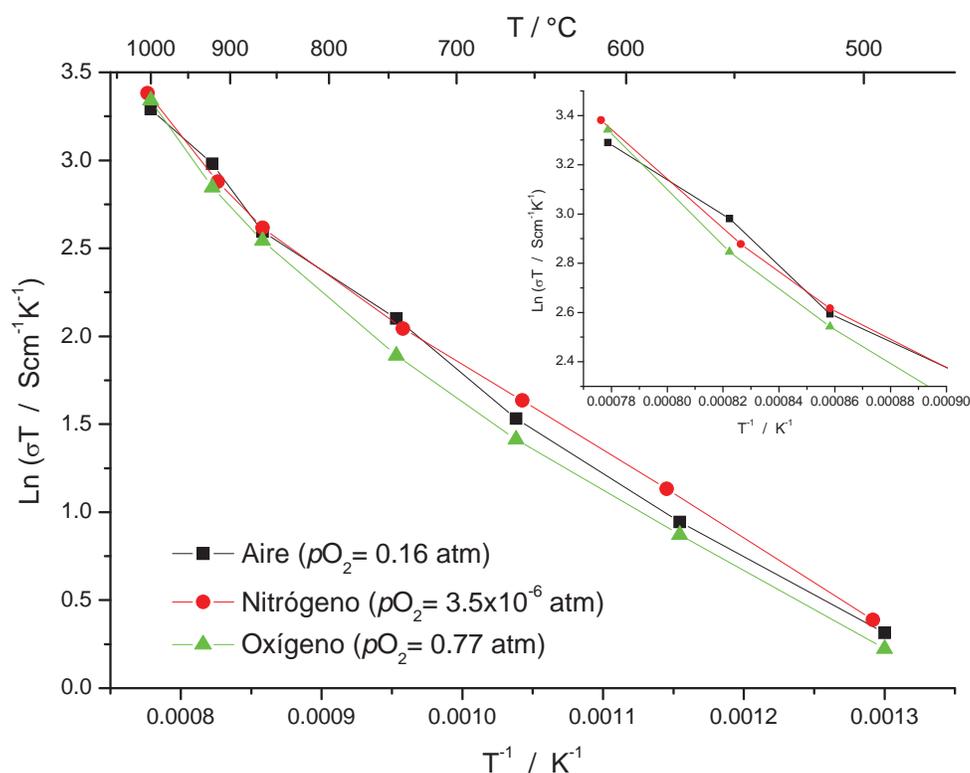
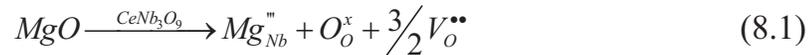


Figura 56. Conductividad de $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ en diferentes atmósferas.

Comparaciones de ambos compuestos

En la figura 57 se muestra la conductividad de las muestras en corriente de nitrógeno. De manera análoga se presenta el comportamiento eléctrico de ambos compuestos en atmósferas de oxígeno y aire (figuras 58 y 59 respectivamente).

En general, la conductividad de $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$ es mayor que la de CeNb_3O_9 . La cantidad de vacancias de oxígeno es mayor en la perovskita dopada al 1% de acuerdo a la ecuación 8.1.



El incremento en la conductividad de la muestra dopada con Mg en la región de bajas temperaturas se da por el aumento de vacancias de oxígeno.

En la región de altas temperaturas, las energías de activación son mayores en la perovskita pura respecto de la dopada. Parece que a mayores temperaturas se intersectan.

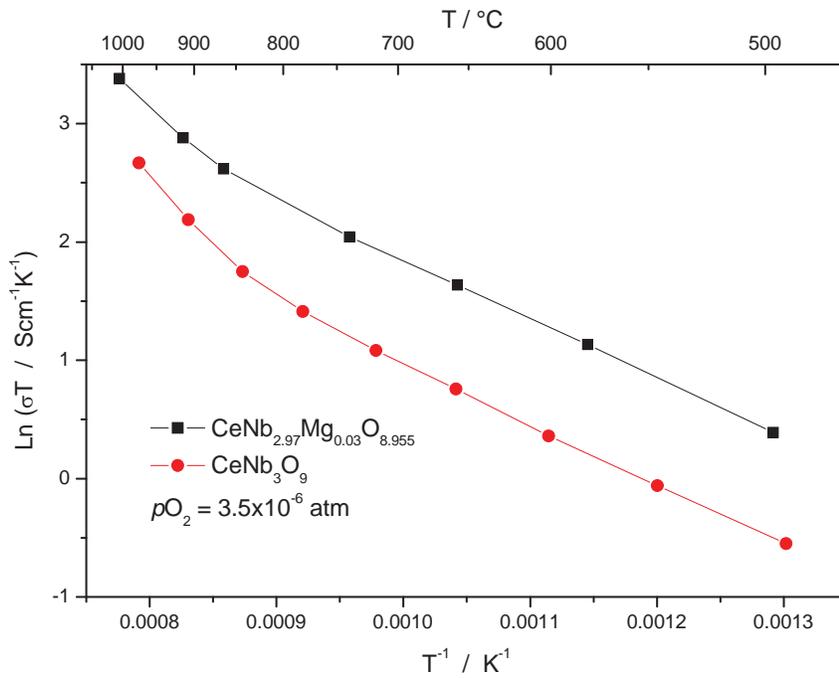


Figura 57. Conductividad de los compuestos en atmósfera de nitrógeno.

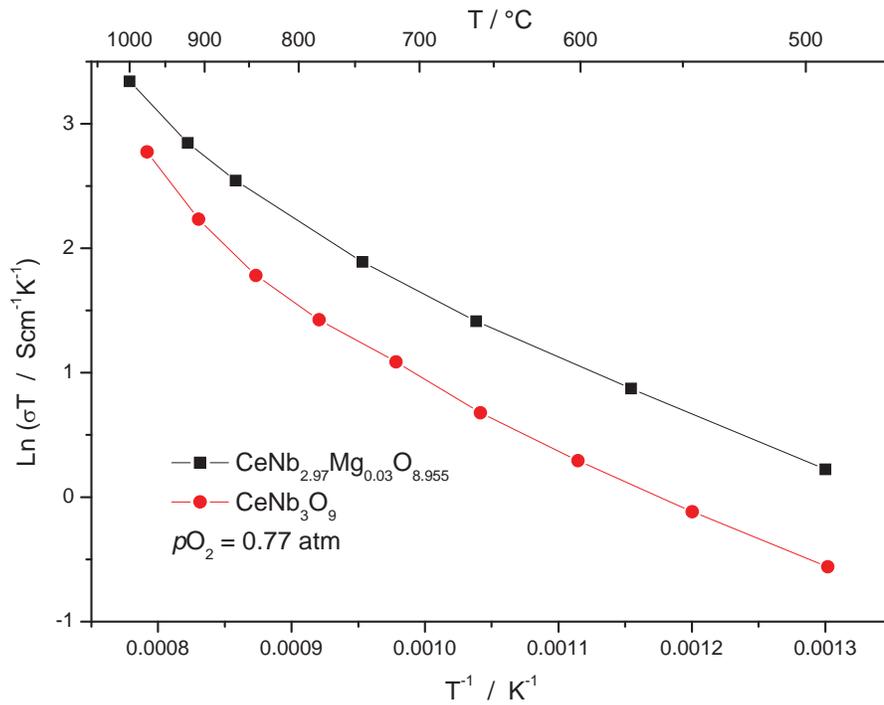


Figura 58. Conductividad de los compuestos en atmósfera de oxígeno.

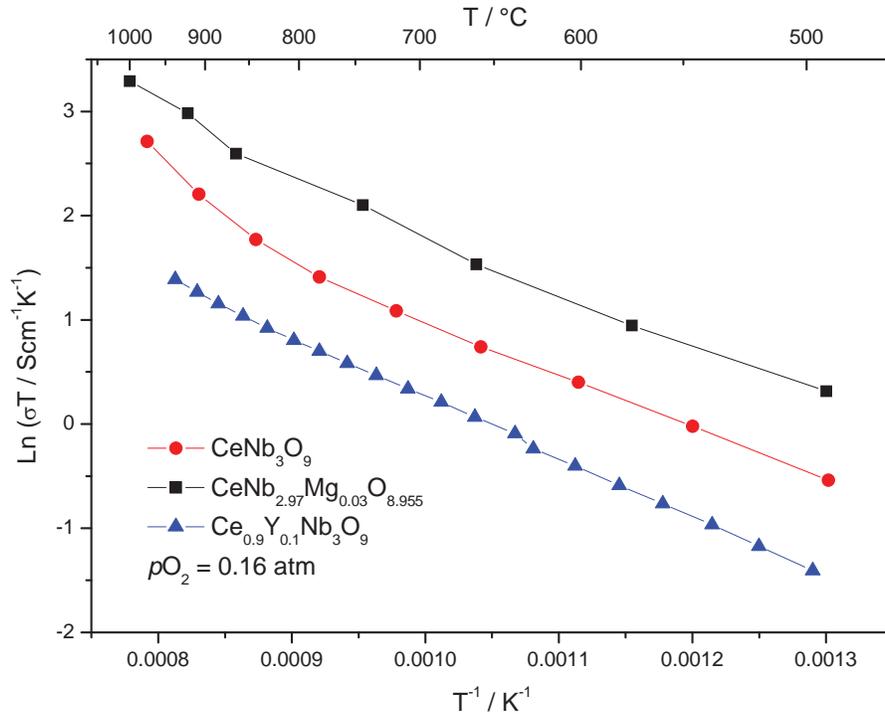


Figura 59. Conductividad de los compuestos en corriente de aire.

En los compuestos sintetizados no se considera la contribución de la conductividad catiónica mencionada en trabajos anteriores. Esto es por que el dopado con Mg sólo produce vacancias de oxígeno. La cantidad de cationes A no se altera, entonces su contribución a la conductividad es constante. Al modificar la cantidad de cationes A también se modifica la conductividad debida a éstos.

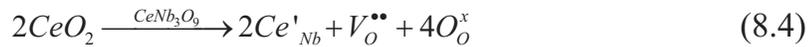
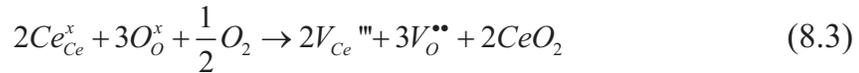
Un compuesto con estequiometría $Ce_{0.9}Y_{0.1}Nb_3O_9$ presenta conductividad menor que la perovskita pura (ver figura 59) [56]. Considerando la reacción de formación de defectos, descrita en la ecuación 8.2, sólo se disminuye la cantidad de Ce^{3+} en el sistema. Un número menor de portadores de carga se traduce en una menor conductividad del sistema.



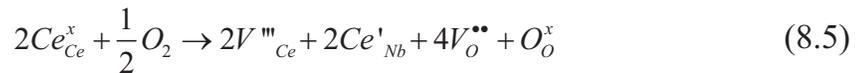
Sin embargo la migración de cationes es poco favorecida en perovskitas, tal como lo establecen Roger De Souza y Joachim Maier, a partir de simulaciones atómicas determinan que la E_a necesaria para la movilidad de un catión A es superior a los 2 eV [57].

Por estos datos es poco probable la migración de Ce^{3+} , en el sistema. Si esto es cierto, entonces la inserción de itrio dentro de la perovskita desfavorece la formación de vacancias de oxígeno disminuyendo la conductividad del compuesto.

Por este postulado podemos considerar la reacción de autodopado en el compuesto que se lleva a cabo por medio de dos reacciones. Primero un átomo de cerio (Ce^{3+}) se oxida a Ce^{4+} y luego migra a un sitio de niobio. Las reacciones se describen en las ecuaciones 8.3 y 8.4.



Sumando las ecuaciones mencionadas obtenemos la ecuación 8.5 que describe al proceso general de autodopado en la muestra.



Esta ecuación establece que la cantidad de cerio es proporcional a la cantidad de vacancias de oxígeno que se forman en la reacción, si disminuimos la cantidad de cerio es natural que disminuyan las vacancias de oxígeno. Este proceso describe cualitativamente la diferencia de conductividad entre las muestras de $CeNb_3O_9$ y $Ce_{0.9}Y_{0.1}Nb_3O_9$ que se aprecia en la figura 59.

Una manera de determinar la existencia de conductividad catiónica en el sistema sería por medio de la caracterización eléctrica de un monocristal. Se parte del postulado que el movimiento de los cationes es bidimensional por su distribución en capas (plano 001 parcialmente ocupado y plano 002 totalmente desocupado).

Entonces, se espera que la conductividad sea mayor en dos ejes por la contribución del movimiento de cationes y vacancias de oxígeno. En el tercer eje la conductividad debe ser menor, pues sólo se aprecia el movimiento de las vacancias de oxígeno.

Las energías de activación que presentan ambos compuestos (CeNb_3O_9 y $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$) a bajas temperaturas son muy similares (alrededor de 0.4 eV). Se considera que en este intervalo las vacancias de oxígeno son los principales portadores de carga.

Mismas especies con similar energía de activación implican una misma estructura cristalina del compuesto. Es posible una transición de fase del compuesto dopado de monoclinica ($P12/m1$) a ortorrómbica ($Cmmm$) entre 24 °C a 500 °C.

De esta manera ambos compuestos poseen una estructura cristalina similar, lo que justifica sus energías de activación tan parecidas. De igual manera el cambio en el comportamiento eléctrico de bajas a altas temperaturas, podría deberse a una transición de fase al grupo espacial $P4/mmm$.

En compuestos isoestructurales, como LaNb_3O_9 y NdNb_3O_9 , estos cambios de estructura están reportados y ocurren a 200 °C y 640 °C respectivamente [41, 43 y 58]. Dichos cambios son comunes en sistemas que no tienen la geometría cúbica, de hecho las distorsiones son necesarias para minimizar las interacciones coulómbicas entre

aniones [58]. Al aumentar la temperatura, estas interacciones dejan de predominar y los sistemas adquieren configuraciones de mayor simetría [59], así para el compuesto estudiado las transiciones propuestos son: monoclinica → ortorrómbica → tetragonal.

Conductividad como función de la presión parcial de agua

Entramos a los terrenos de la química de defectos. Se sabe que las vacancias de oxígeno reaccionan con agua para incorporar iones hidroxilo en la red cristalina. Esta incorporación resulta en un incremento de la conductividad, cuyos portadores de carga son protones (OH_0^\bullet).

Sin embargo, mientras que la disociación de la molécula de agua para su incorporación en el sistema es favorecida con la temperatura, la pérdida de agua también es favorecida a altas temperaturas. Por tanto puede existir o no una brecha térmica donde se encuentren iones hidroxilo en sitios de oxígeno, los cuales originarán conductividad protónica.

Si la saturación de iones hidroxilo en sitios de oxígeno ocurre a una concentración mucho menor que la concentración de vacancias de oxígeno, entonces la conductividad del sistema será independiente de la presión parcial de agua. Al no encontrar una relación entre σ y $p\text{H}_2\text{O}$ se presume que las vacancias determinan las propiedades eléctricas del material.

CeNb₃O₉

La figura 60 y 61 muestran la conductividad del compuesto puro como función de la presión parcial de agua a diversas temperaturas. Por debajo de 775 °C, se ve que el logaritmo de la conductividad aumenta de forma no proporcional con el logaritmo de la presión parcial de agua. A temperaturas superiores la dependencia no es tan marcada, por lo

que se asocia a un mecanismo de conducción que no depende de las vacancias de oxígeno.

Los puntos con baja p_{H_2O} se lograron con drierita. El valor de presión parcial se tomó de los datos del fabricante, pero es posible que ya no posea la misma capacidad de secado. Por esta razón los datos obtenidos en estos puntos son poco confiables.

Minimizando la relevancia de estos puntos, la tendencia apunta a que la conductividad llega a un límite. Seguramente en este punto se llega a la saturación con iones hidroxilo, y la conductividad permanece constante.

En el intervalo de altas temperaturas no se observa un incremento de la conductividad como función de la presión parcial de agua. En estas condiciones la conductividad predominante es debida a los agujeros electrónicos. La concentración de estas especies no está en función de la cantidad de agua en el sistema sino sólo de la cantidad de oxígeno.

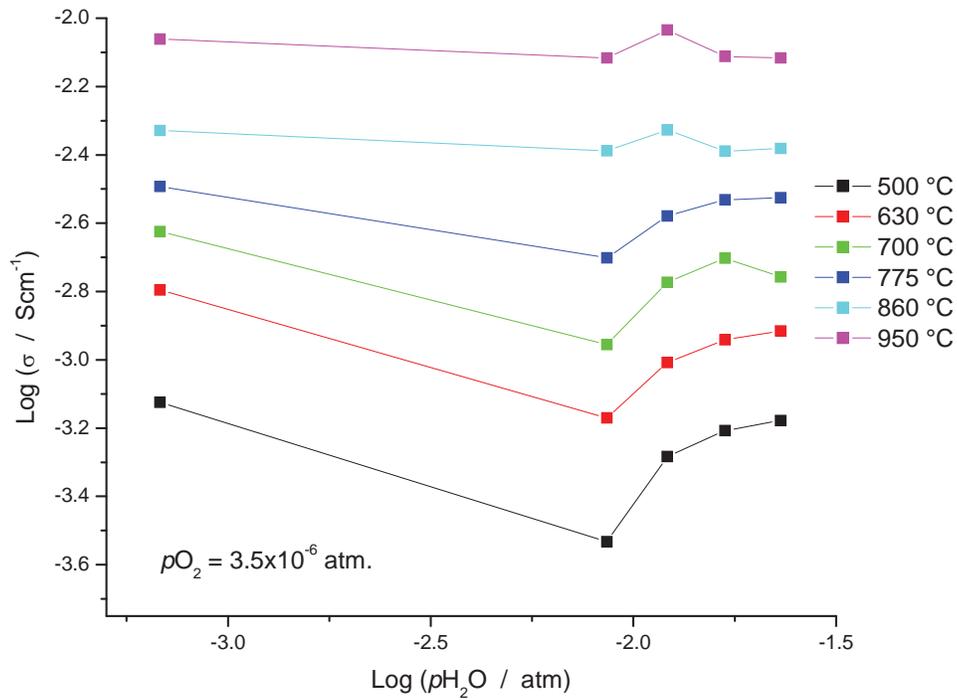


Figura 60. Conductividad como función de presión parcial de agua. Corriente de nitrógeno.

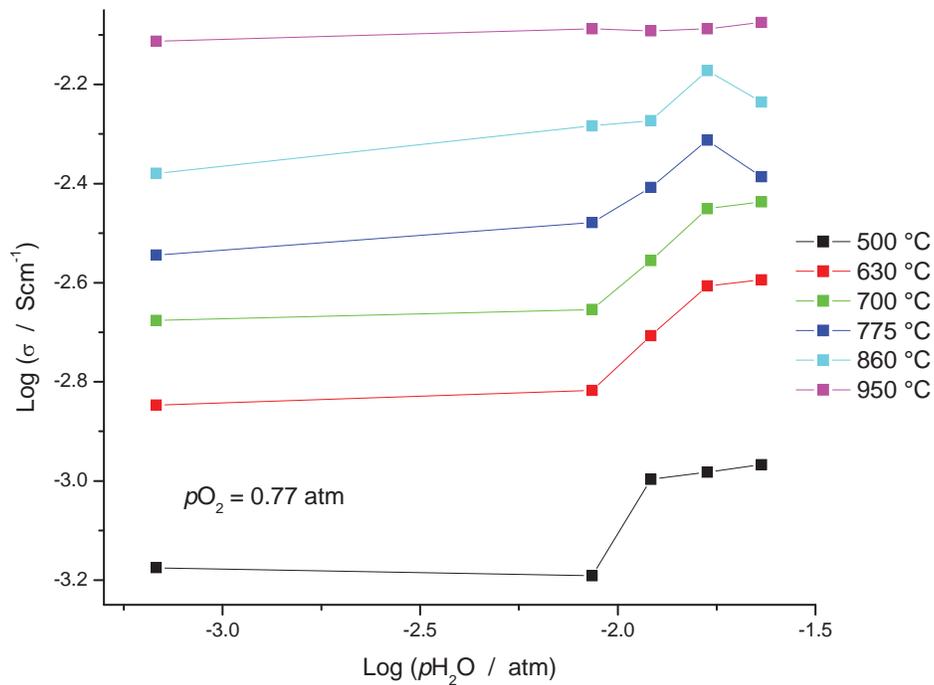


Figura 61. Conductividad como función de presión parcial de agua. Corriente de oxígeno.

A bajas temperaturas las pendientes de las isotermas evolucionan con la temperatura, lo que indica que la cantidad de portadores de carga

es función de la temperatura. Podemos asociar esto con la cantidad de agua incorporada en la red cristalina. En la figura 62, se muestra parte de esta evolución de pendientes.

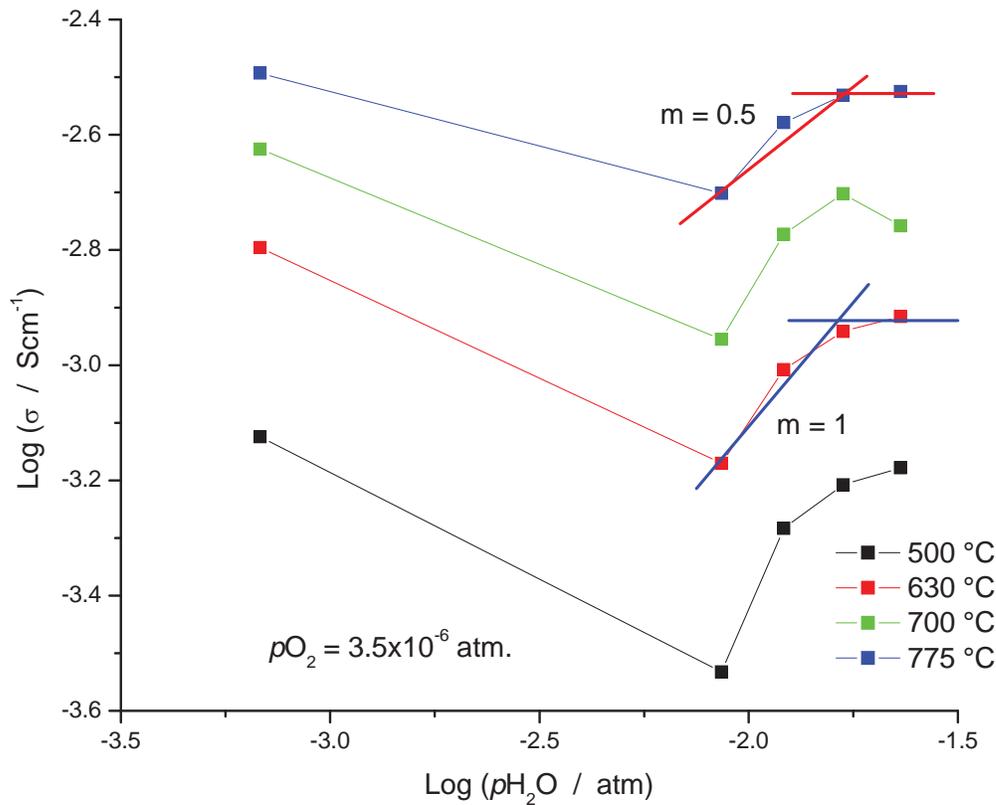


Figura 62. Evolución de la dependencia de la conductividad con la presión parcial de agua.

Se aprecian valores de pendiente que van desde 1 hasta 1/2. La pendiente de 1/2 es la predicha en la teoría y considera que las vacancias de oxígeno están parcialmente ocupadas (ecuación 8.6).

$$[OH_o^x] = \sqrt{K[V_o^{**}]}(pH_2O)^{1/2} \quad (8.6)$$

Por otra parte, a bajas temperaturas podemos suponer la integración de vapor de agua en la red cristalina es mucho mayor; a tal punto que todas las vacancias están ocupadas por vapor de agua. Entonces $2[V_o^{**}] = [OH_o^*]$, de lo cual se obtiene la ecuación 8.7.

$$[OH_o^x] = \sqrt{K} (pH_2O) \quad (8.7)$$

Las ecuaciones anteriores sólo son un modelo teórico muy simple del cómo se comporta el sistema de aquí que existan desviaciones en las tendencias propuestas. Es conveniente pensar que existe un mayor número de vacancias ocupadas a menores temperaturas y que a elevadas temperaturas se favorece la pérdida de agua de la red.

CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}

En las figuras 63 y 64 se muestra la tendencia de la conductividad como función de la presión parcial de agua.

A diferencia de la muestra pura, en la muestra dopada con Mg no se aprecia una clara relación de la conductividad con la cantidad de agua en el sistema. De manera general, la conductividad permanece constante ante la variación de la presión parcial de agua.

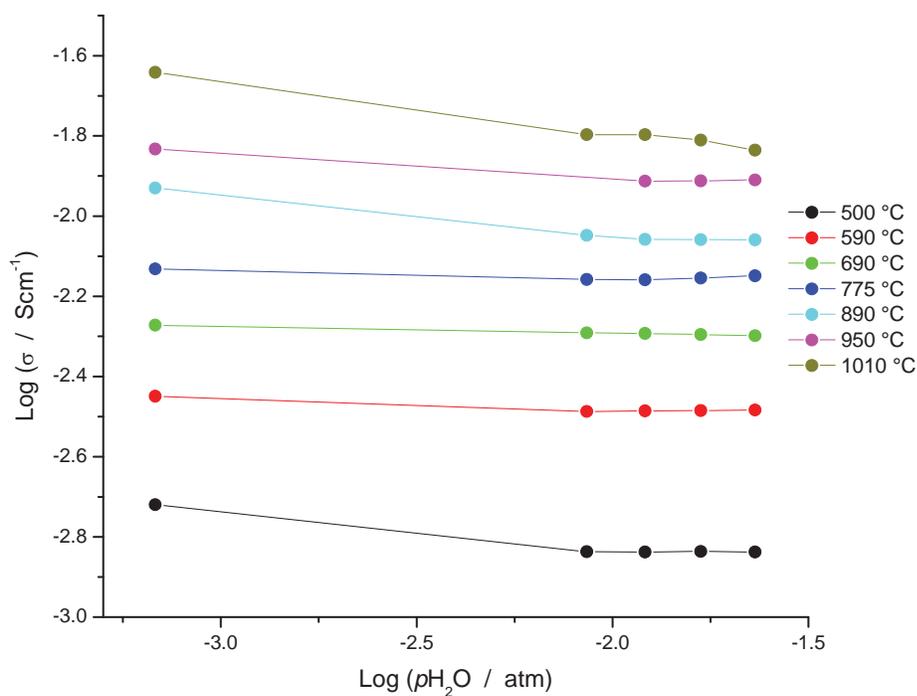


Figura 63. Isotermas en corriente de nitrógeno de la conductividad en función de la presión parcial de agua.

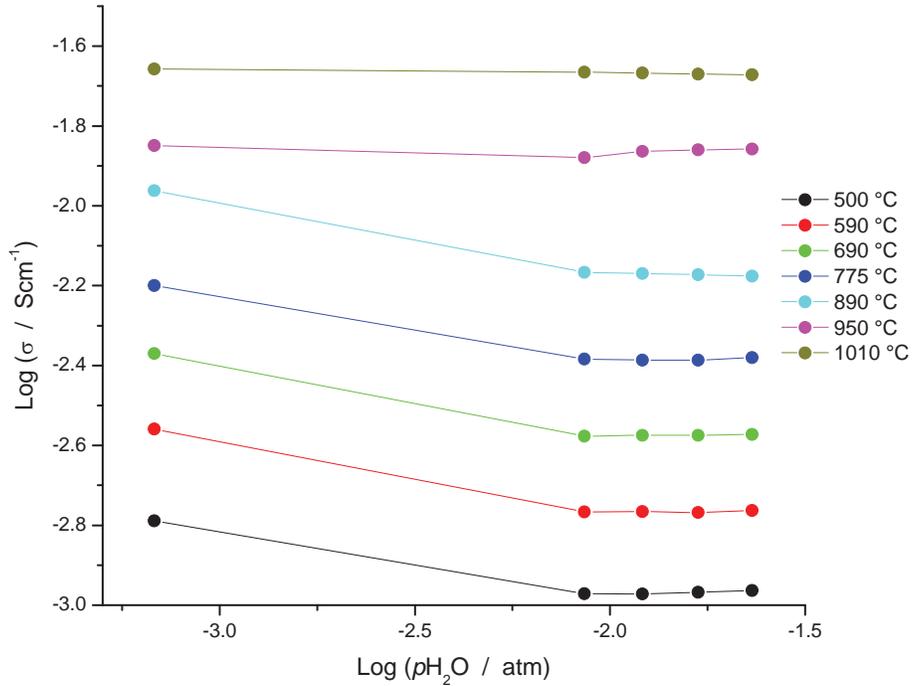


Figura 64. Isotermas en corriente de oxígeno de la conductividad en función de la presión parcial de agua.

Podemos suponer que la cantidad de vapor de agua que se asocia en la red cristalina es mucho menor que la cantidad de vacancias de oxígeno, por lo que la conductividad del material estará dada sólo por la movilidad de estas últimas.

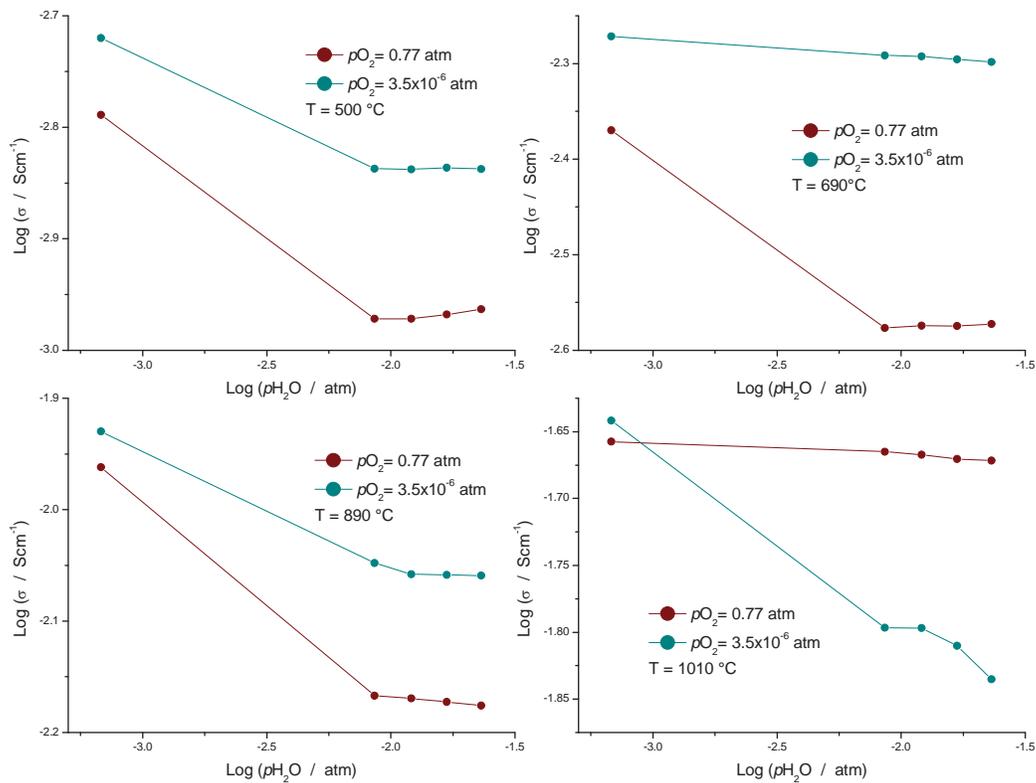


Figura 65. Conductividad del sistema en función de la presión parcial de agua. Diferentes temperaturas.

La figura 65 muestra que la conductividad en agua es mayor cuando la atmósfera es de carácter reductor (corriente de nitrógeno). Cuando se somete la muestra a atmósferas oxidantes, la cantidad de vacancias disminuye y por ende también lo hace la conductividad del compuesto. A altas temperaturas (1010 °C) la conductividad en oxígeno es mayor que en nitrógeno, por esto creo que el material posee una conductividad electrónica tipo p . Esta naturaleza se tomará en cuenta en la siguiente sección, que trata de la conductividad como función de la presión parcial de oxígeno.

La conductividad dependiente de la presión parcial de oxígeno

Ya hemos concretado que nuestro material posee conductividad por vacancias de oxígeno, protónica y electrónica. En esta sección trataremos de identificar la naturaleza de la conductividad electrónica que presentan los compuestos estudiados.

CeNb₃O₉

En la figura 66 se muestra el gráfico de la conductividad como función de la presión parcial de oxígeno. La primera característica de este gráfico son las altas conductividades que muestra el sistema en condiciones muy reductoras.

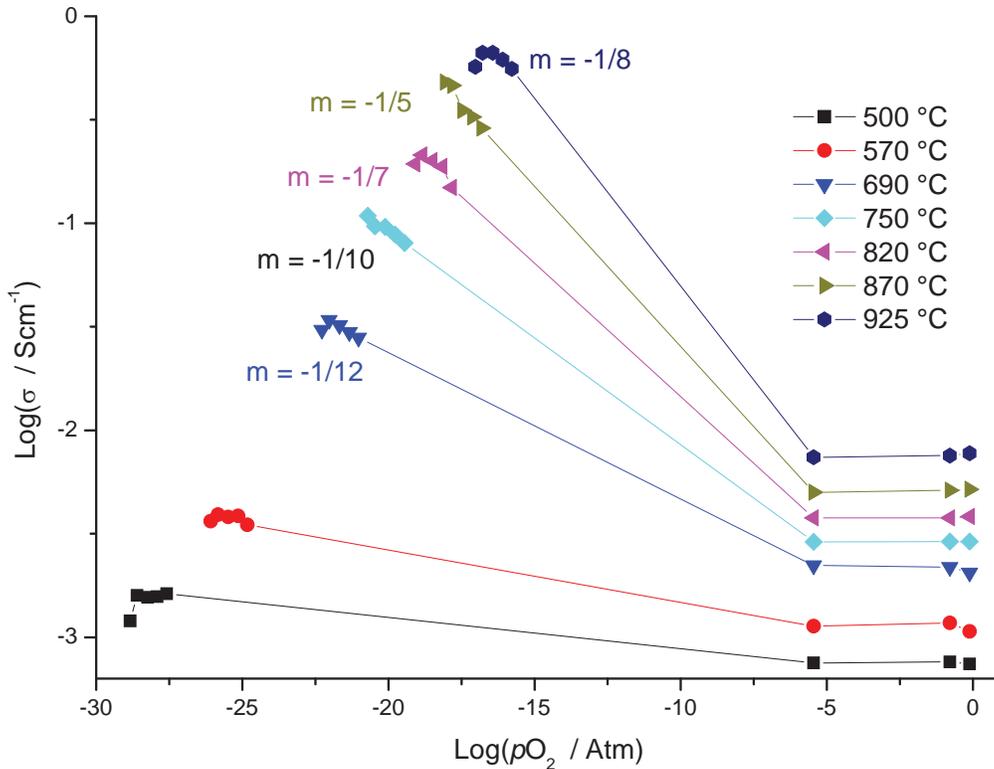


Figura 66. Conductividad de CeNb₃O₉ como función de la presión parcial de oxígeno.

Si consideramos que en atmósferas muy reductoras (menores a 10^{-13} atm, conseguidas con la mezcla humificada de H₂/Ar) se reduce Nb⁵⁺ a Nb⁴⁺, los electrones liberados por tal reacción serían los responsables de la conductividad tan elevada a bajas presiones parciales de oxígeno, la cual sería de una naturaleza tipo *n*.

Los valores de pendientes entre -1/8 y -1/5 presentes en la figura 66, indican que el sistema posee una conductividad de naturaleza electrónica, y en condiciones muy reductoras es de tipo *n* (ver ecuación 5.30). Estos valores se observan en temperaturas superiores a los 820

°C, justo cuando el dominio electrónico prevalece sobre el iónico. En la figura 66, a altas temperaturas y elevadas presiones parciales de oxígeno, la conductividad incrementa ligeramente conforme aumentan las pO_2 ; esta respuesta es característica de un conductor electrónico tipo p y se analizará su comportamiento con un modelo teórico más adelante.

Las pendientes con valores a $-1/10$ o menores corresponden a la zona de dominio iónico, donde la conducción se lleva a cabo por vacancias de oxígeno. En esta región aún no hay una teoría que explique cuantitativamente este comportamiento, sin embargo la variación de las vacancias de oxígeno como función de la presión parcial de oxígeno es similar a la mostrada en las aproximaciones de Brouwer.

En resumen, a bajas temperaturas la conducción iónica predomina sobre la electrónica. A altas temperaturas, la conducción electrónica es mayor. Es de tipo n en atmósferas reductoras y de tipo p en oxidantes.

CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}

La figura 67 muestra la conductividad de esta muestra como función de la presión parcial de oxígeno. A diferencia de la muestra pura, en esta ocasión las pendientes son de un valor mucho más pequeño.

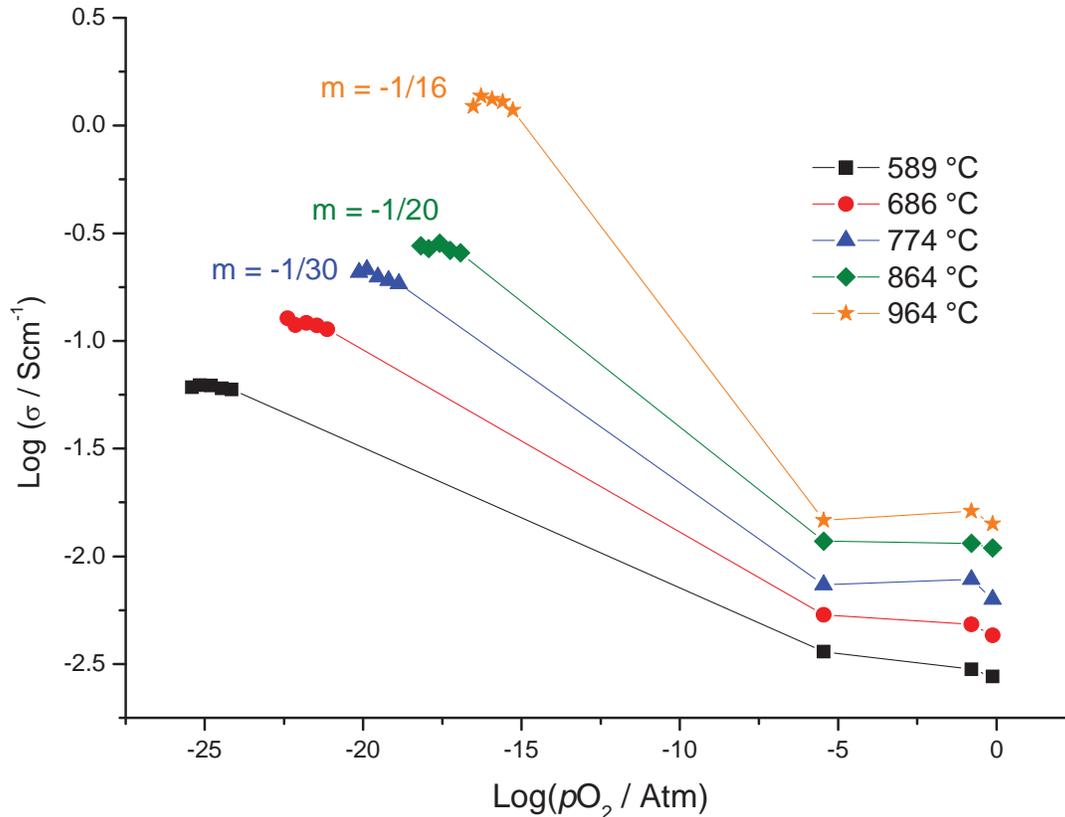


Figura 67. Conductividad de CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955} como función de la presión parcial de oxígeno.

Tampoco se aprecia un aumento de la conductividad a elevadas presiones parciales de oxígeno y en altas temperaturas. Estos datos sugieren que la cantidad de vacancias es tan grande que no deja apreciar el comportamiento electrónico. Sin embargo, el aumento en la conductividad a bajas pO_2 indica que existe la reducción del compuesto propiciando una conductividad de naturaleza electrónica.

Dado que se trata del compuesto dopado con Mg, es adecuado pensar que al aumentar la concentración de vacancias de oxígeno en el material, su dominio iónico sea mayor que el del compuesto puro.

Seguramente a mayores temperaturas se obtendrán pendientes cercanas a $-1/6$ y un aumento en la conductividad a altas pO_2 .

Los resultados obtenidos, en las gráficas de conductividad como función de la presión parcial de oxígeno, se pueden interpretar cómo un sistema donde los principales portadores de carga son electrones (conductividad tipo n y p) y vacancias de oxígeno.

En la literatura se encuentran limitados reportes sobre este comportamiento eléctrico llamado clásico en un compuesto con dopante aceptor. Las estructuras que favorecen esta tendencia son las perovskitas, las Aurivillius y aquellos compuestos que poseen niobio y titanio en su composición química [55, 60, 61, 62, 63 y 64]. La descripción de dicha tendencia sólo es posible considerando más de un equilibrio químico con los diferentes defectos en el sistema aunado al uso de la aproximación de Brouwer [65].

A continuación mostraré cómo hacer un diagrama de zona de predominio de defectos cristalinos como función de la presión parcial de oxígeno. Primero es necesario considerar que nuestro sistema presenta sólo conductividad electrónica tipo n y no se toma en cuenta la conductividad protónica.

Defectos cristalinos como función de la presión parcial de oxígeno

Para el sistema de estudio de presentan los siguientes equilibrios químicos principales de los defectos cristalinos:



Las ecuaciones 8.8 y 8.10 hacen referencia a un desorden intrínseco del cristal, mientras que la ecuación 8.9 es tomada como un equilibrio externo.

Para cada ecuación se establecen sendas constantes de equilibrio:

$$K_1 = np \quad (8.11)$$

Donde n es la concentración de electrones (e') y p es la concentración de huecos electrónicos (h^\bullet).

$$K_2 = [V_O^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (8.12)$$

$$K_3 = [V_{Ce}^{\bullet\bullet}] [V_{Nb}^{\bullet\bullet}]^3 [V_O^{\bullet\bullet}]^9 \quad (8.13)$$

También es importante establecer las ecuaciones de electroneutralidad para cada compuesto. Las ecuaciones 8.14 y 8.15 establecen los balances de carga y masa para los compuestos $CeNb_3O_9$ y $CeNb_{2.97}Mg_{0.03}O_{8.955}$ respectivamente.

$$[Ce_{Nb}^{\bullet}] + 3[V_{Ce}^{\bullet\bullet}] + 5[V_{Nb}^{\bullet\bullet}] + n = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (8.14)$$

$$3[Mg_{Nb}^{\bullet}] + 3[V_{Ce}^{\bullet\bullet}] + 5[V_{Nb}^{\bullet\bullet}] + n = p + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (8.15)$$

En el compuesto dopado se considera que la concentración de magnesio en sitio de niobio es mucho mayor que la de cerio en sitio de niobio, esto es, no tomamos en cuenta la contribución del autodopado.

Presiones parciales bajas de oxígeno

Ahora hacemos uso de las aproximaciones de Brouwer: a bajas presiones parciales de oxígeno los defectos que dominan el sistema son los electrones y las vacancias de oxígeno y establece la siguiente condición de electroneutralidad:

$$n = 2[V_o^{**}] \quad (8.16)$$

Esta ecuación es válida para ambos compuestos. Para obtener la dependencia de la concentración de vacancias de oxígeno en esta región sustituimos la ecuación 8.14 en la ecuación 8.12 para obtener la ecuación 8.15.

$$K_2 = 4[V_o^{**}]^3 p_{O_2}^{1/2} \quad (8.17)$$

De la ecuación 8.17 despejamos $[V_o^{**}]$ y aplicando logaritmo a ambos lados de la igualdad llegamos a la ecuación 8.18.

$$\log[V_o^{**}] = \log\left(\frac{K_2}{4}\right)^{1/3} - \frac{1}{6} \log p_{O_2} \quad (8.18)$$

De ésta podemos apreciar que la concentración de vacancias de oxígeno disminuye con una pendiente de $-1/6$ conforme aumenta la presión parcial de oxígeno.

Para determinar la variación de la concentración de electrones se realiza el procedimiento de manera similar de tal forma que se obtiene la ecuación 8.19.

$$K_2 = \frac{n^3 p_{O_2}^{1/2}}{2} \quad (8.19)$$

Transformándola a su forma logarítmica obtenemos la ecuación 8.20.

$$\log n = \log(2K_2)^{1/3} - \frac{1}{6} \log p_{O_2} \quad (8.20)$$

La concentración de electrones varía de la misma manera que la concentración de vacancias de oxígeno para la primera región de Brouwer.

Presiones parciales intermedias de oxígeno

Región 1

En esta región los defectos predominantes son $V_O^{\bullet\bullet}$; y se considera que su concentración es constante. Quien determina la cantidad estos defectos es la concentración de dopante $[D_i]$. La condición de electroneutralidad se presenta en la ecuación 8.21.

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{[D_i]}{2} \quad (8.21)$$

La concentración de dopante varía para cada compuesto. Para la perovskita pura ésta se relaciona con la cantidad de cerio en sitio de niobio $[D_1]$ (ecuación 8.22). Para el compuesto dopado se relaciona con la cantidad de magnesio en la red $[D_2]$ (ecuación 8.23). En ambos casos estas cantidades son constantes.

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [Ce'_{Nb}] = [D_1] \quad (8.22)$$

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = 3[Mg'''_{Nb}] = [D_2] \quad (8.23)$$

De las ecuaciones 8.22 y 8.23 es posible establecer la relación entre la concentración de vacancias de oxígeno y la concentración de dopante en la red cristalina.

Para el caso de los electrones se sustituye la ecuación 8.21 en la ecuación 8.12 y se obtiene 8.24.

$$K_2 = \left(\frac{[D_i]}{2}\right) n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (8.24)$$

Despejando n y aplicando el logaritmo en ambos lados de la ecuación se llega a la expresión 8.25.

$$\log n = \log \left(\frac{2K_2}{[D_i]} \right)^{1/2} - \frac{1}{4} \log p_{O_2} \quad (8.25)$$

En esta región la concentración de vacancias de oxígeno permanece constante como función de la presión parcial de oxígeno. La concentración de electrones disminuye con pendiente de $\frac{1}{4}$ conforme aumenta la presión parcial de oxígeno.

Región 2

En la región de presiones intermedias de oxígeno, las vacancias de oxígeno dejan de predominar y ahora son los agujeros electrónicos quienes predominan en el sistema. De manera análoga con la región 1, la concentración de los agujeros electrónicos está definida por el dopante según la ecuación 8.26.

$$p = [D_i] \quad (8.26)$$

Despejando p de la ecuación 8.11 y sustituyéndola en 8.12 se obtiene la ecuación 8.27.

$$K_2 = \left(\frac{K_1}{[D_i]} \right) [V_o^{\bullet\bullet}] (p_{O_2})^{1/2} \quad (8.27)$$

Al despejar la concentración de vacancias de oxígeno y arreglar de manera logarítmica se obtiene la ecuación 8.28.

$$\log [V_o^{\bullet\bullet}] = \log \left(\frac{K_2 [D_i]}{K_1} \right) - \frac{1}{2} \log p_{O_2} \quad (8.28)$$

La concentración de electrones está definida por la ecuación 8.11, aunada a la ecuación 8.26 obtenemos la ecuación 8.29.

$$n = \frac{K_1}{[D_i]} \quad (8.29)$$

En esta región la concentración de vacancias de oxígeno ya no es constante y disminuye con pendiente de 1/2. La cantidad de electrones, en cambio, permanece constante en esta región.

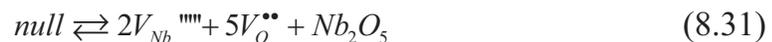
Presiones parciales altas de oxígeno

En estas condiciones el tratamiento se hace poco más complejo. En esta región los defectos predominantes en el sistema son las vacancias catiónicas y los agujeros electrónicos.

La ecuación de electroneutralidad en esta región esta dada por la relación 8.30.

$$3[V_{Ce}^{\bullet\bullet}] + 5[V_{Nb}^{\bullet\bullet\bullet}] = p \quad (8.30)$$

Para esta región descomponemos la ecuación 8.10 en dos reacciones diferentes en las que se forman los óxidos correspondientes de cada catión. La relación 8.31 presenta la formación de óxido de niobio V y la ecuación 8.32 muestra la constante de formación.



$$K_{SB} = [V_{Nb}^{\bullet\bullet\bullet}]^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^5 \quad (8.32)$$

Donde K_{SB} se refiere a la constante de formación de defecto Schottky del catión B. Las ecuaciones 8.33 y 8.34 presentan el mismo fenómeno pero para el catión A.



$$K_{SA} = [V_{Ce}^{\bullet\bullet}]^2 [V_O^{\bullet\bullet}]^3 \quad (8.34)$$

Si despejamos la concentración de vacancias de oxígeno de 8.34 y la sustituimos en 8.32 obtenemos una relación entre la concentración de las vacancias catiónicas como se presenta a continuación:

$$[V_{O^{\bullet\bullet}}] = \left(\frac{K_{SA}}{[V_{Ce}^{\bullet}]^2} \right)^{1/3} \quad (8.35)$$

$$K_{SB} = \frac{[V_{Nb}^{\bullet}]^2 (K_{SA})^{5/3}}{[V_{Ce}^{\bullet}]^{10/3}} \quad (8.36)$$

$$[V_{Ce}^{\bullet}]^{5/3} = [V_{Nb}^{\bullet}] \left(\frac{(K_{SA})^{5/2}}{(K_{SB})^{3/2}} \right) \quad (8.37)$$

La relación de las constantes en la ecuación 8.37 se define como β y es un parámetro que nos indica el defecto favorecido en una estructura dada. Entonces la ecuación 8.37 se arregla y obtenemos la relación 8.38.

$$[V_{Ce}^{\bullet}]^5 = [V_{Nb}^{\bullet}]^3 \beta^3 \quad (8.38)$$

Si β es mucho mayor que 1 entonces los defectos favorecidos son las vacancias de cerio. Si su valor es mucho menor a la unidad las vacancias de niobio son las predominantes en el sistema.

Se considera que las vacancias de cerio son las predominantes en el sistema. Se llega a esta conclusión pues el sistema es rico en vacancias de cerio además de que en este tipo de compuestos la estequiometría del catión B varía muy poco comparada con la del catión A. Entonces la ecuación de electroneutralidad se simplifica de acuerdo con 8.39.

$$p \approx 3[V_{Ce}^{\bullet}] \quad (8.39)$$

Ahora, despejamos la concentración de vacancias de niobio de 8.38 y la sustituimos en 8.13 y obtenemos 8.40.

$$K_3 = [V_{Ce}^{\bullet}]^6 [V_{O^{\bullet\bullet}}]^9 \beta \quad (8.40)$$

Sustituyendo p de 8.39 en 8.40 y después sustituyendo en 8.12 obtenemos 8.41.

$$K_2 = [V_o^{**}]^4 (p_{O_2})^{1/2} \left(\frac{(K_1)^6 \beta}{3^6 (K_3)} \right)^{1/3} \quad (8.41)$$

Al despejar la concentración de vacancias de oxígeno y aplicando logaritmo a ambos lados de la ecuación obtenemos 8.42.

$$\log[V_o^{**}] = \frac{1}{3} \log \left(\frac{3^6 (K_2)^3 (K_3)}{(K_1)^6 \beta} \right) - \frac{1}{6} \log(p_{O_2}) \quad (8.42)$$

Para determinar la variación de electrones despejamos p de 8.11 y lo sustituimos en 8.39 para después sustituir en 8.40 y así obtener 8.43.

$$K_3 = \left(\frac{K_1}{3n} \right)^6 [V_o^{**}]^9 \beta \quad (8.43)$$

Después despejamos la concentración de vacancias de oxígeno y la sustituimos en 8.12 y obtenemos 8.44.

$$K_2 = \left(\frac{3^6 (K_3)}{(K_1)^6 \beta} \right)^{1/9} n^{8/3} (p_{O_2})^{1/2} \quad (8.44)$$

Despejando n de 8.44 y aplicando logaritmo de base 10 obtenemos 8.45.

$$\log n = \frac{1}{24} \log \left(\frac{(K_1)^6 (K_2)^9 \beta}{3^6 (K_3)} \right) - \frac{3}{16} \log p_{O_2} \quad (8.45)$$

En esta región las vacancias de oxígeno disminuyen con pendiente de 1/6 mientras que la concentración de electrones lo hace con pendiente de 3/16.

Ya se obtuvo la variación de la concentración de vacancias de oxígeno y de electrones en las regiones de Brouwer. Éstas son los dominios donde son válidas cada una de las aproximaciones usadas.

La concentración de agujeros electrónicos se obtiene a partir de la ecuación 8.11 y la concentración de vacancias de cationes de la ecuación 8.40. En las tablas 19 y 20 se resumen las ecuaciones obtenidas para cada defecto en su correspondiente dominio de presión parcial de oxígeno.

En la figura 68 se esquematiza el cambio de la concentración de defectos como función de la presión parcial de oxígeno. El cambio solo es cualitativo pues no se tienen los valores de las constantes de formación involucradas.

Defecto	Bajas pO_2	Intermedias pO_2 Región 1
$V_o^{\bullet\bullet}$	$[V_o^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{K_2}{4}\right)^{1/3} (p_{O_2})^{-1/6}$	$[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{[D_i]}{2}$
n	$n = (2K_2)^{1/3} (p_{O_2})^{-1/6}$	$n = \left(\frac{2K_2}{[D_i]}\right)^{1/2} (p_{O_2})^{-1/4}$
p	$p = \frac{K_1}{(2K_2)^{1/3}} (p_{O_2})^{1/6}$	$p = K_1 \left(\frac{[D_i]}{2K_2}\right)^{1/2} (p_{O_2})^{1/4}$
$V_{Ce}^{\prime\prime\prime}$	$[V_{Ce}^{\prime\prime\prime}] = \left(\frac{K_3}{\beta}\right)^{1/6} \left(\frac{4}{K_2}\right)^{1/2} (p_{O_2})^{1/4}$	$[V_{Ce}^{\prime\prime\prime}] = \left(\frac{2^9 K_3}{[D_i]^9 \beta}\right)^{1/6}$
Defecto predominante	$[V_o^{\bullet\bullet}], n$	$[V_o^{\bullet\bullet}]$
Condición de electroneutralidad	$2[V_o^{\bullet\bullet}] = n$	$[V_o^{\bullet\bullet}] = \frac{[D_i]}{2}$

Tabla 19. Ecuaciones que describen la concentración de defectos como función de la presión parcial de oxígeno. Parte I.

Defecto	Intermedias pO_2 Región 2	Altas pO_2
$V_o^{\bullet\bullet}$	$[V_o^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{K_2 [D_i]}{K_1}\right) (p_{O_2})^{-1/2}$	$[V_o^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{3^6 (K_2)^3 (K_3)}{(K_1)^6 \beta}\right)^{1/3} (p_{O_2})^{-1/6}$
n	$n = \frac{K_1}{[D_i]}$	$n = \left(\frac{(K_1)^6 (K_2)^9 \beta}{3^6 (K_3)}\right)^{1/24} (p_{O_2})^{-3/16}$
p	$p = [D_i]$	$p = K_1 \left(\frac{3^6 K_3}{(K_1)^6 (K_2)^9 \beta}\right)^{1/24} (p_{O_2})^{3/16}$
$V_{Ce}^{\prime\prime\prime}$	$[V_{Ce}^{\prime\prime\prime}] = \left(\frac{K_3}{\beta}\right)^{1/6} \left(\frac{K_1}{K_2 [D_i]}\right)^{3/2} (p_{O_2})^{3/4}$	$[V_{Ce}^{\prime\prime\prime}] = \left(\frac{K_3}{\beta}\right)^{1/6} \left(\frac{(K_1)^6 \beta}{3^6 (K_2)^3 K_3}\right)^{1/2} (p_{O_2})^{3/16}$
Defecto predominante	p	$p, V_{Ce}^{\prime\prime\prime}$
Condición de electroneutralidad	$p = [D_i]$	$p = 3[V_{Ce}^{\prime\prime\prime}]$

Tabla 20. Ecuaciones que describen la concentración de defectos como función de la presión parcial de oxígeno. Parte II

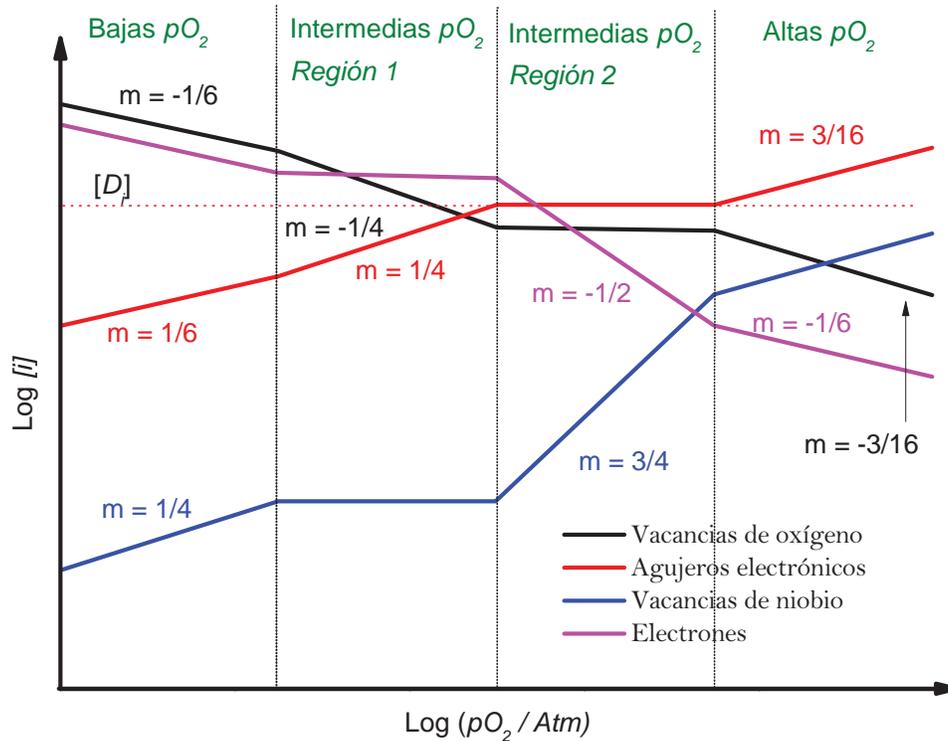


Figura 68. Diagrama de concentración de defectos en función de la presión parcial de oxígeno para el sistema CeNb_3O_9 .

En el diagrama de la figura 68 se aprecia que la conductividad a bajas presiones parciales de oxígeno está determinada por los electrones. En la región de intermedias $p\text{O}_2$ impone la concentración de vacancias de oxígeno y al último, en altas presiones parciales de oxígeno, son los agujeros electrónicos quienes determinan la conductividad del sistema.

En los datos experimentales no es posible apreciar con claridad la región de altas $p\text{O}_2$, sólo observamos la meseta correspondiente a la región 2 de presiones intermedias. Incluso sólo vemos la transición de la región 1 a 2 de intermedias $p\text{O}_2$, para el caso de la muestra dopada con Mg. Si se realizaran medidas de conductividad a presiones parciales de oxígeno superiores de 1 atm lograríamos observar la pendiente cuyo valor se acerca a $1/4$ (en la gráfica se indica $5/24$).

La estequiometría del compuesto hace más difíciles los cálculos, mas los resultados obtenidos son similares a los reportados para otras perovskitas[66, 67, 68, 69 y 70]. En la figura 69 se aprecia un gráfico similar para una perovskita con estequiometría ABO_3 . Nótese que en esencia las tendencias son muy similares.

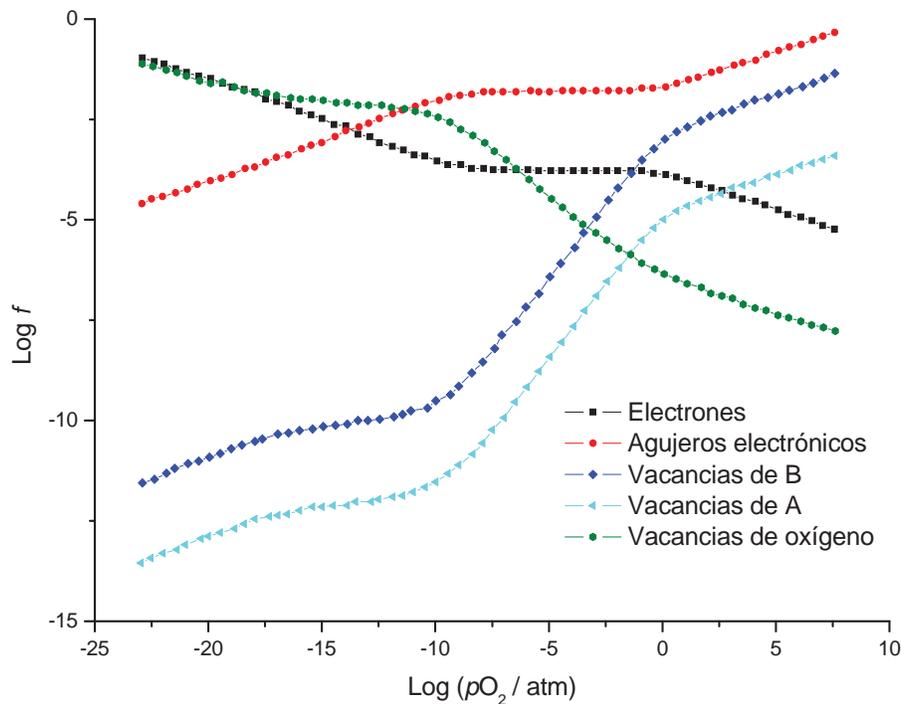


Figura 69. Concentración de defectos y su dependencia con la presión parcial de oxígeno en una perovskita típica (tomada de [68]).

Con este tipo de gráficos es posible justificar los valores de pendientes obtenidas en el compuesto puro. Las pendientes más pequeñas, 1/10 en adelante, no tienen cabida en este modelo, seguramente en esas condiciones sólo apreciamos el dominio iónico del material y no el electrónico. Las aproximaciones de Brouwer son válidas para transporte electrónico ya sea de naturaleza n o p .

9. CONCLUSIONES

- 1) Se determinaron las condiciones mínimas de reacción para la perovskita CeNb_3O_9 . Estas son: 1200 °C por 72 hrs en atmósfera de aire.
- 2) Con el criterio de un refinamiento estructural detallado puede asegurarse que el grupo espacial que mejor ajusta a los resultados experimentales es el Cmmm (65) para CeNb_3O_9 . Los parámetros de red son: $a=7.7879(1)$ Å, $b=7.8275(1)$ Å y $c=7.8734(1)$ Å. Para $\text{CeNb}_{2.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{8.955}$ el grupo espacial determinado fue P12/m1 (10) con parámetros de red: $a=5.5201(3)$ Å, $b=7.8739(2)$ Å, $c=5.5224(2)$ Å y $\beta=90.29(0)$ °.
- 3) Se proponen cambios de fase para el sistema de estudio. De ortorrómbico a tetragonal en las vecindades de 850 °C y de monoclinico a ortorrómbico entre 25 °C y 500 °C.
- 4) Se determinó que los compuestos poseen una conductividad de oxígeno en el intervalo de 500 °C a 850 °C con una $E_a \approx 0.4$ eV. Entre 850°C a 1000 °C el transporte es electrónico con energías de activación de alrededor de 1 eV en la mayoría de los casos.
- 5) Se encontró conductividad protónica en el compuesto puro en el intervalo de temperatura de 500 °C a 750°C. La concentración de vacancias de oxígeno en el compuesto dopado es tan grande que no se aprecia la contribución de los protones a la conductividad total del sistema.

- 6) La conductividad en función de la presión parcial de oxígeno muestra que los compuestos presentan conductividad electrónica tipo n y p a bajas y altas pO_2 respectivamente.
- 7) Se creó un diagrama de zona de predominio para defectos cristalinos como función de la presión parcial de oxígeno, el cual, justifica el comportamiento electrónico del compuesto.

10. BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ Truls Norby. *Solid State Ionics* 125, (1999), 1-11.
- ² N. Bonanos, B. Ellis and M. N. Mahmood. *Solid State Ionics* 44, (1991), 305-311.
- ³ N. Bonanos, K. S. Knight and B. Ellis. *Solid State Ionics* 79, (1995), 161-170.
- ⁴ Ruiz Trejo David Enrique. A study of conductivity and diffusion in Sr-doped LaYO₃. PhD thesis, Imperial College, University of London, 1998.
- ⁵ Francisco Alcaine, Pere-Lluís Cobot, Enric Brillas. *Journal of Power Sources*. 153, (2006), 47-60.
- ⁶ Derek Dunn-Rankin, Elisângela Martins Leal, David C. Wslther. *Progress in Energy and Combustion Science*. 31, (2005), 422-465.
- ⁷ A. F. Sammells, M. V. Mundschau. Nonporous Inorganic Membranes: for Chemical Processing. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA., 2006.
- ⁸ M. T. Colomer, B. C. H. Steele, J. A. Kilner. *Solid State Ionics* 147, (2002), 41-48.
- ⁹ J. A. Kilner. *Solid Satate Ionics*. 129, (2000), 13-23
- ¹⁰ M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P. V. Hendriksen, F. W. Poulsen. *Solid State Ionics*. 174, (2004), 279-286.
- ¹¹ Svein Stolen, Egil Bakken, Chris E. Mohn. *Physical Chemistry Chemical Physical*. 8, (2006), 429-447.
- ¹² Klaus-Dieter Kreuer. *Chemistry of Materials*. 8, (1996), 610-641.
- ¹³ N. Bonanos. *Solid State Ionics*. 53-56, (1992), 967-964.
- ¹⁴ N. Bonanos. *Solid State Ionics*. 145, (2001), 265-274.
- ¹⁵ Tetsuo Shimura, Seiichi Fujimoto, Hiroyasu Iwahara. *Solid State Ionics*. 143, (2001), 117-123.

-
- ¹⁶ J. E. Huheey. Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad. 4a edición. Oxford University Press Harla, México, 1997.
- ¹⁷ Casabó i Gispert, Jaume. Estructura atómica y enlace químico. Editorial Reverté, S.A., España, 1996.
- ¹⁸ Pecharsky Vitalij K., Zavalij Peter Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Springer, USA, 2005.
- ¹⁹ Tomada de http://commons.wikimedia.org/wiki/Image:Indices_miller_plan_exemple_cube.png el 17 de Enero de 2008 a las 11:00 hrs.
- ²⁰ West Anthony R. Basic Solid State Chemistry. John Wiley & Sons, Great Britain, 1988.
- ²¹ Tomada de http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_3.html el 17 de enero de 2008 a las 10:30 hrs.
- ²² INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY. VOL A. SPACE-GROUP SIMMETRY. THE INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY, USA, 1983.
- ²³ Meghan C. Knapp. INVESTIGATIOS INTO THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ORDERED PEROVSKITES, LAYERED PEROVSKITES AND DEFEC PYROCHLORES. Doctoral dissertation. Graduate School of The Ohio State University, The Ohio University, 2006.
- ²⁴ J. Howard and Harold T. Stokes. Acta Crystallographica. A61, (2005), 93-11.
- ²⁵ Patrick M. Woodward. Acta Crystallographica. B53, (1997), 32-43.
- ²⁶ K. S. Knight. Solid State Ionics. 145, (2001), 275-294.
- ²⁷ A. M. Glazer. Acta Crystallographica. A31, (1975), 756-762.
- ²⁸ Patrick M. Woodward. Acta Crystallographica. B53, (1997), 44-66.
- ²⁹ Christofer J. Howard and Zhaoming Zhang. Acta Crystallographica. B60, (2004), 249-251.

-
- ³⁰ Zhaoming Zhang, Christofer J. Howard, Kevin S, Knight and Gregory R. Lummkin. *Acta Crystallographica*. B62, (2006), 60-67.
- ³¹ Yet-Ming Chiang, Dumbar Birnie III, W. David Kingery. PHYSICAL CERAMICS. Principles for Ceramic Science and Engineering. John Wiley & Sons, Inc, USA, 1997.
- ³² P. A. Cox. Transition Metal Oxides. An introduction to their Electronic Structure and Properties. Oxford University Press, USA, 1992.
- ³³ César Bazán, Julio. Química de sólidos. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washington, D. C., 1984.
- ³⁴ Richard A. J. Jones. Soft Condensed Matter. Oxford University Press, Great Britain, 2002.
- ³⁵ S. Ebisu, T. Sogabe, M. Hayashi, S. Nagata. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 61, (2000), 869-874.
- ³⁶ Yoshihiro Kewakami, Hiromasa Ikuta, Masataka Wakihara. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2, (1998), 206-210.
- ³⁷ Masanobu Nakayama, Kazoumi Imaki, Hiromasa Ikuta, Yoshiharu Uchimoto, Masataka Wakihara. *Journal of Physical Chemistry*. B 106, (2002), 6437-6441.
- ³⁸ A. M. Abakumov, R. V. Shpanchenko, E. V. Antipov. *Materials Research Bulletin*. 30-1, (1995), 97-105.
- ³⁹ P. N. Iyer, A. J. Smith. *Acta Crystallographica*. 23, (1967), 740-746.
- ⁴⁰ C. Bridges, J. E. Greedan, J. Barbier. *Acta Crystallographica*. B56, (2000), 183-188.
- ⁴¹ Zhaoming Zhang, Christopher J. Howard, Brendan J. Kennedy, Kevin S. Knigh, Qindi Zhou. *Journal of Solid State Chemistry*. 180, (2007), 1846-1851.
- ⁴² L. Carrillo, M. E. Villafuerte-Castrejón, G. González, L. E. Sansores, L. Bucio, J. Duque, R. Pomés. *Journal of Materials Science*. 35, (2000), 3047-3052.

-
- ⁴³ Brendan J. Kennedy, Christopher J. Howard, Yoshiki Kubota, Kenichi Kato. *Journal of Solid State Chemistry*. 177, (2004), 4552-4556.
- ⁴⁴ Christopher J. Howard, Harold Stokes. *Acta Crystallographica*. B60, (2004), 674-684.
- ⁴⁵ A. M. George, A. N. Virkar. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 47, (1988), 743-751.
- ⁴⁶ Emilio Orgaz, Alfonso Huanosta. *Journal of Solid State Chemistry*. 97, (1992), 65-73.
- ⁴⁷ R. D. Sahannon. *Acta Crystallographica*. A32, (1976), 751.
- ⁴⁸ J.R. Carvajal, "FULLPROF" Versión Julio 2006, Laboratoire Leon Brillouin CEA-CNRS, 2006.
- ⁴⁹ Crystal Impact (2007). DIAMOND. Version 3.0a. Crystal Impact GbR, Postfach 1251, 53002 Bonn, Germany. (URL: <http://www.crystalimpact.com/diamond.>)
- ⁵⁰ H. M. Rietveld. *Journal of Applied Crystallography*. 2, (1969), 65-71.
- ⁵¹ Young R. A. The Rietveld Method. International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1993.
- ⁵² Handbook of Chemistry and Physics: 73rd Edition (1992-93)
- ⁵³ Introduction to the thermodynamics of materials / David R. Gaskell. - 3. ed.. - Washington, DC : Taylor & Francis, 1995
- ⁵⁴ A. P. Pivovarova, V. I. Strakhov, V. P. Popov and P. A. Tikhonov, *Refractories and Industrial Ceramics*. 43, (2002), 1-2.
- ⁵⁵ Zhiyong Zhou et al. *Journal of Applied Physics*. 100, (2006), 044112.
- ⁵⁶ Francisco Gómez-García, Enrique Ruiz-Trejo, Conductividad en perovskita deficiente de cationes A. Resultados no publicados, Facultad de Química UNAM 2007.
- ⁵⁷ Roger A. De Souza, Joachim Maier. *Physical Chemistry Chemical Physical*. 5, (2005), 740-748.
- ⁵⁸ Patrick M. Woodward. *Acta Crystallographica*. B53 (1997) 44-66

-
- ⁵⁹ Christopher J. Howard. Acta Crystallographica. A61 (2005) 93-111
- ⁶⁰ A. A. L. Ferreira, J. C. C. Abrantes, J. A. Labrincha, J. R. Frade. Journal of the European Ceramic Society. 19, (1999), 773-776.
- ⁶¹ F. Piognant, P. Abelard. Radiation Effects and Defects in Solids. 151, (1999), 103-114.
- ⁶² Christian Ohly, Susanne Hoffmann-Eifert, Krzysztof Szot, Rainer Waser. Journal of the European Ceramic Society. 21, (2001), 1673-1676.
- ⁶³ A. C. Palanduz, D. M. Smyth. Journal of Electroceramics. 11, (2003), 191-206.
- ⁶⁴ S.-J. Song, E. D. Wachsman, S. E. Dorris, U. Balachandran. Journal of the Electrochemical Society. 150, (2003), (11), A1484-A1490.
- ⁶⁵ Harry L. Tuller, Johannes Schoonman, Ian Riess. Oxygen Ion and Mixed Conductors and their Technological Applications. Kluwer Academic Publishers, USA, 2000.
- ⁶⁶ A. C. Palanduz, D. M. Smyth. Journal of electroceramics. 5:1, (2000), 21-30.
- ⁶⁷ D. M. Smyth. Solid State Ionics. 129, (2000), 5-12.
- ⁶⁸ Sun-Ju Song, Eric D. Wachsman, Stephen E. Dorris, Uthamalingam Balachandran. Solid State Ionics. 149, (2002), 1-10.
- ⁶⁹ Joachim Maier. Solid State Ionics. 173, (2004), 1-8.
- ⁷⁰ Keith L. Duncan, Eric D. Wachsman. Ionics. 13, (2007), 127-140.