

19
20j



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
DIELECTRICAS $Li_2Ti_{1-x}Zr_xO_3$ "



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

JUAN JOSE CARRILLO LAZO



MEXICO, D.F.

1991

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INTRODUCCION.	I
A. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	I
B. OBJETIVOS E HIPOTESIS.	III
1. FUNDAMENTOS TEORICOS.	2
1.1 CONDUCTIVIDAD.	3
1.2 MODELO TEORICO.	13
1.3 MEDICION DE LA CONDUCTIVIDAD.	20
1.3.1 Método DC.	21
1.3.2 Método AC.	22
1.4 CIRCUITOS EQUIVALENTES.	27
1.5 ANALISIS DE LOS DATOS AC	31
1.6 GRAFICAS ESPECTROSCOPICAS.	37
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	42
2.1 TRANSICION ORDEN - DESORDEN.	44
2.2 SISTEMA ZIRCONATO DE LITIO - TITANATO DE LITIO.	45
2.3 DIFRACCION DE RAYOS X.	50
2.3.1 Ley de Bragg.	52
2.3.2 Difracción de rayos X. Método por polvos. Principios y usos.	54
2.4 PREPARACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS.	59
2.5 MEDICIONES ELECTRICAS.	68
3. ANALISIS DE RESULTADOS.	73
3.1 GRAFICAS EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS.	74
3.2 GRAFICAS DE CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE TEMPERATURA.	85

3.2.1 Cálculo de la conductividad.	85
3.3 GRAFICAS DE ARRHENIUS.	91
3.4 CURVAS ESPECTROSCOPICAS.	94
3.5 CONSTANTE DIELECTRICA.	98
4. CONCLUSIONES.	102
5. COMENTARIOS FINALES.	106
6. ANEXOS.	108
7. REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA	119

INDICE DE TABLAS

TABLA 1.1 VALORES FRONTERA PARA DIVERSOS TIPOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y CONDUCTORES	6
TABLA 2.1 DIFERENTES METODOS EXPERIMENTALES DRX	55
TABLA 2.2 ALGUNOS USOS DE LA DRX UTILIZANDO EL METODO POR POLVOS	58
TABLA 2.3 ESQUEMA DE PREPARACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS LT _{ss} Y LZ _{ss}	61
TABLA 2.4 ESQUEMA DE PREPARACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS LTZ _{ss}	63
TABLA 2.5 ESQUEMA DE TEMPERATURAS PARA LA PREPARACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS LT _{ss} , LZ _{ss} Y LTZ _{ss}	65
TABLA 3.1 VALORES DE LA CAPACITANCIA Y SU POSIBLE INTERPRETACION	75
TABLA 3.2 VALOR DE LA CAPACITANCIA EN EL MAXIMO DE LOS SEMICIRCULOS DE LAS FIG. 3.1 Y 3.2.	76
TABLA 3.3 VALOR DE LA CAPACITANCIA EN LA REGION DE BAJAS FRECUENCIAS PARA LAS GRAFICAS DE LA FIG. 3.2.	81
TABLA 3.4 MAGNITUD DE LA CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE LA COMPOSICION A 600 °C APROXIMADAMENTE	89
TABLA 3.5 VALORES EXPERIMENTALES OBTENIDOS PARA LA ENERGIA DE ACTIVACION (E _a) Y EL FACTOR PREEXPONENCIAL (A) A PARTIR DE LAS CURVAS DE ARRHENIUS	93
TABLA 3.6 CONSTANTE DIELECTRICA RELATIVA CARACTERISTICA DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS Li ₂ [Ti _(1-x) Zr _(x)]O ₃	99

INDICE DE FIGURAS

FIG. 1.1 BANDAS ELECTRONICAS DE ENERGIA EN a) METALES, b) SEMICONDUCTORES Y c) AISLANTES	9
FIG. 1.2 MODELO DE MUESTRA POLICRISTALINA FORMADA POR n BARRAS ARREGLADAS COMPACTAMENTE	14
FIG. 1.3 UNA SOLA DE LAS n BARRAS FORMADA POR GRANOS CRISTALINOS CON SUS RESPECTIVAS FRONTERAS DE GRANO	14
FIG. 1.4 SIMPLIFICACION DE LA BARRA EN EL MODELO DE CAPAS	16
FIG. 1.5 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA EL MODELO DE CAPAS	17
FIG. 1.6 REPRESENTACION COMPLETA DE LA MUESTRA.	18
FIG. 1.7 REPRESENTACION COMPLETA DE UN MATERIAL POLICRISTALINO UTILIZANDO EL MODELO COMPLETO ELECTRODO/ELECTROLITO/ELECTRODO	20
FIG. 1.8 POLARIZACION EN LOS ELECTRODOS EN MEDICIONES DC	22
FIG. 1.9 VOLTAJE SINUSOIDAL DE FRECUENCIA VARIABLE, v , Y LA CORRIENTE i RESULTANTE A TRAVES DE UN SISTEMA, EN FUNCION DEL TIEMPO	23
FIG. 1.10 REPRESENTACION DE LA IMPEDANCIA EN UN PLANO COMPLEJO.	25
FIG. 1.11 COMBINACION DE RESISTENCIA Y CONDENSADOR EN SERIE, CON SUS RESPECTIVAS CAIDAS DE POTENCIAL, E_1 Y E_2 .	29
FIG. 1.12 COMBINACION DE RESISTENCIA Y CONDENSADOR EN PARALELO	30

FIG. 1.13 CURVA DE DISPERSION PARA EL FORMALISMO Z* PARA EL CASO RC EN PARALELO	33
FIG. 1.14 CURVA DE DISPERSION PARA EL FORMALISMO A* PARA EL CASO RC EN PARALELO	33
FIG. 1.15 CURVA DE DISPERSION PARA EL FORMALISMO Z* PARA EL CASO RC EN SERIE	34
FIG. 1.16 CURVA DE DISPERSION PARA EL FORMALISMO A* PARA EL CASO RC EN SERIE	35
FIG. 1.17 SUPERPOSICION DE TRES SEMICIRCULOS PARA EL SISTEMA ELECTRODO/ELECTROLITO/ELECTRODO	37
FIG. 1.18 CURVAS ESPECTROSCOPICAS PARA LOS CUATRO FORMALISMOS (Z*, M*, A*, ε*) GRAFICADOS COMO FUNCION DEL LOGARITMO DE LA FRECUENCIA	38
FIG. 1.19 COMPORTAMIENTO ESPECTROSCOPICO IDEAL DE DEBYE (CURVA CONTINUA) Y EL COMPORTAMIENTO EXPERIMENTAL MAS FRECUENTE (CURVA PUNTEADA)	40
FIG. 2.1 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA $Li_2TiO_3 - Li_2ZrO_3$	49
FIG. 2.2 GENERACION DE RAYOS X CuKα.	51
FIG. 2.3 ESPECTRO DE EMISION DE RAYOS X PARA EL COBRE	52
FIG. 2.4 DEDUCCION DE LA LEY DE BRAGG PARA LA DIFRACCION DE RAYOS X	53
FIG. 2.5 EXPERIMENTO DE DIFRACCION DE RAYOS X	55
FIG. 2.6 DIFRACCION DE RAYOS X. METODO POR POLVOS	56
FIG. 2.7 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X OBTENIDOS PARA LAS DIFERENTES COMPOSICIONES DE LA SOLUCION	

SOLIDA LTZss	64
FIG. 2.8 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X OBTENIDOS PARA LA SOLUCION SOLIDA LTZss $x = 0.7$ a) PREPARADA b) TRAS HABER SINTERIZADO LA PASTILLA Y c) DESPUES DE HABER COMPLETADO EL ANALISIS ELECTRICO	67
FIG. 2.9 ESQUEMA DEL ARREGLO EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZACION ELECTRICA A TRAVES DE MEDICIONES AC.	71
FIG. 3.1 GRAFICAS EXPERIMENTALES EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS A TEMPERATURAS INFERIORES A 450 °C	77
FIG. 3.2 GRAFICAS EXPERIMENTALES EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS A TEMPERATURAS MAYORES A 600 °C	80
FIG. 3.3 GRAFICA EXPERIMENTAL EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS PARA LA SOLUCION SOLIDA LTZss $x = 0.8$ A DIFERENTES TEMPERATURAS	82
FIG. 3.4 GRAFICAS EXPERIMENTALES EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS A 600 °C APROXIMADAMENTE EN FUNCION DE LA COMPOSICION	84
FIG. 3.5 GRAFICAS EXPERIMENTALES DE CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA LAS DIVERSAS COMPOSICIONES DE LA SOLUCION SOLIDA LTZss	88
FIG. 3.6 GRAFICA EXPERIMENTAL DE CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE TEMPERATURA Y COMPOSICION PARA LA SOLUCION SOLIDA LTZss	90
FIG. 3.7 CURVAS DE ARRHENIUS EXPERIMENTALES PARA LA SOLUCION SOLIDA LTZss	92
FIG. 3.8 GRAFICA EXPERIMENTAL DE COMPONENTE DE PERDIDAS COMPLEJAS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA LA	

SOLUCION SOLIDA LTZss x = 0.8

95

FIG. 3.9 COMPORTAMIENTO ESPECTROSCOPICO EXPERIMENTAL
DE LA COMPONENTE REAL DE LA IMPEDANCIA PARA LA
SOLUCION SOLIDA LTZss x = 0.8

97

FIG. 3.10 GRAFICA DE CONSTANTE DIELECTRICA EN FUNCION
DE LA TEMPERATURA PARA LA SOLUCION SOLIDA
LTZss x = 0.8

100

NOMENCLATURA EMPLEADA.

j		Densidad de corriente eléctrica v^{-1}
n		Número de partículas cargadas por unidad de volumen (concentración de partículas)
v		Velocidad de las partículas voltaje sinusoidal
z_e		Carga por partícula
	z	Valencia de la partícula
	e	Carga electrónica de la partícula
σ		Conductividad eléctrica
E		Fuerza del campo eléctrico Diferencia de potencial
μ		Movilidad de las partículas cargadas
Ω		Unidad de resistencia, ohm
ν_0		Frecuencia vibracional de la partícula en su sitio en la red
d		Distancia del salto de la partícula Espaciamiento o distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes Espesor de la pastilla
ΔG		Barrera de energía libre para migración de partículas
k		Constante de Boltzman
D		Coefficiente de difusión iónico
A		Constante en la ecuación de Arrhenius
Z^*		Impedancia
A^*		Admitancia

R_g	Resistencia debida a los granos
C_g	Capacitancia debida a los granos
R_{fg}	Resistencia debida a la frontera de granos
C_{fg}	Capacitancia debida a la frontera de granos
R_{el}	Resistencia debida a los electrodos
C_{el}	Capacitancia debida a los electrodos
I_o	Corriente
ω	Frecuencia angular
i	Corriente sinusoidal
θ	Diferencia en el ángulo de fase entre voltaje y corriente
ϵ^*	Permitividad
M^*	Módulo eléctrico
f	Frecuencia instantánea
τ	Constante de tiempo de Maxwell
λ	Longitud de onda
FG	Factor geométrico de la pastilla
A_{cara}	Area de la cara de la pastilla

INTRODUCCION



INTRODUCCION.

A. JUSTIFICACION DE LA INVESTIGACION.

Existen materiales capaces de conducir cargas de tamaño atómico los cuales están adquiriendo importancia en el campo de las aplicaciones prácticas. Entre estos materiales destacan las cerámicas y, entre éstas, aquéllas a base de litio, pues este elemento es el más ligero y entre los más electropositivos de los metales, siendo, por esto, una especie electroactiva ideal. Los electrolitos sólidos a base de litio ofrecen la ventaja de poseer una alta densidad energética así como también altos potenciales de circuito abierto. Dadas estas características, se llevan a cabo constantes estudios para mantener al ion Li^+ como portador de carga dentro de diferente estructuras cristalinas.

Las características dieléctricas (no conductoras, esencialmente) y magnéticas de los materiales cerámicos van adquiriendo cada vez mayor importancia dado el avance de la electrónica en el estado sólido. La principal limitante en este campo para la obtención de mejores materiales es la falta de disponibilidad de éstos y, en el caso de electrolitos sólidos a base de litio, el que la mayoría de ellos son termodinámicamente inestables frente al litio.

Actualmente existe un gran número de aplicaciones para los materiales cerámicos dieléctricos siendo, entre las más importantes, como elementos capacitores en circuitos electrónicos así como aislantes eléctricos en líneas de bajo y alto voltaje. Para este tipo de aplicaciones, las propiedades de mayor interés son la constante dieléctrica o permitividad relativa, que puede variar con la temperatura y la frecuencia, el tipo de enlace, la estructura del cristal, el tipo de fase y los defectos estructurales del dieléctrico; el factor de pérdida o ángulo de retraso que debe ser bajo para que, en un campo eléctrico alterno, la pérdida de energía eléctrica, que aparece como calor, sea mínima; y el esfuerzo dieléctrico que debe ser grande, para resistir altos voltajes sin degradarse y así volverse eléctricamente conductor.

Aunque en la actualidad se dispone de polímeros orgánicos como capacitores o aislantes eléctricos, siendo más baratos y con mejores características dimensionales que las cerámicas, éstas poseen ciertas características que las colocan por encima de aquéllos, como son: a) mejores propiedades eléctricas, b) no se deforman bajo esfuerzos a temperatura ambiente, c) tienen mejor resistencia a cambios ambientales (particularmente a altas temperaturas a las cuales los plásticos con frecuencia se oxidan, gasifican o

descomponen). Además, las cerámicas tienen la habilidad de sellarse herméticamente con los metales y así pasar a formar parte integral del equipo electrónico.

En el presente trabajo se estudiaron cómo las propiedades eléctricas del metazirconato de litio, Li_2ZrO_3 , cambian cuando se incorporan a su estructura cristalina iones Ti^{4+} . La selección de este material se basó en el antecedente[16] de que el metazirconato de litio, Li_2ZrO_3 , y el ortozirconato de litio, Li_4ZrO_4 , presentan una conductividad iónica por debajo del intervalo útil necesario para ser usados en baterías.

Así pues, se estudiaron las propiedades eléctricas de diversas composiciones de una solución sólida a base de metazirconato de litio, Li_2ZrO_3 y de titanato de litio, Li_2TiO_3 , como posible electrolito sólido: el zirconato de titanio y litio, $\text{Li}_2[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$. Este estudio se basó, principalmente, en dos factores importantes:

- 1.- El metazirconato de litio, Li_2ZrO_3 , es un material con una conductividad iónica baja y estable frente a litio, por lo que podría resultar adecuado como electrolito sólido para utilizarse en celdas electroquímicas si, de alguna manera, se logra incrementar su conductividad iónica.

2.- Las soluciones sólidas preparadas al añadir iones Ti^{4+} a la estructura cristalina del metazirconato de litio, Li_2ZrO_3 , son estables en el intervalo de composiciones y temperaturas estudiado, por lo que el alcance del presente trabajo se concreta específicamente al estudio de las propiedades dieléctricas y no al estudio químico y termodinámico de las soluciones sólidas.

B. OBJETIVOS.

En la discusión de los resultados obtenidos por Hellstrom y Van Gool[16] las mediciones eléctricas AC y DC llevadas a cabo en metazirconato de litio, Li_2ZrO_3 , mostraron que la conductividad en este compuesto se da por migración de iones Li^+ , es decir, se trata del fenómeno de conductividad iónica. Esta conclusión se obtiene dado el fenómeno de polarización-descarga que observaron los mencionados autores para este material al utilizar la técnica DC para la conductividad. Cabe aclarar que los autores emplearon tanto la técnica AC (electrodos de platino (Pt) en atmósfera inerte (N_2) y una diferencia de potencial < 200 mV rms) como la DC (electrodos de platino (Pt) en atmósfera inerte (N_2) y una diferencia de potencial de 10 -100 V) para la medición de la

conductividad, encontrando correspondencia entre los valores obtenidos por uno y otro método.

Para concluir el comentario al trabajo de Hellstrom y Van Gool, es necesario mencionar que la conductividad iónica dada por litio es relativamente baja para todas las fases de óxidos ternarios que son termodinámicamente estables frente a litio. Dado que este tipo de óxidos ternarios deben ser el punto de partida de materiales conductores iónicos a base de litio que sean termodinámicamente estables, debe encontrarse, además, la manera de modificar la estructura cristalina de estas fases que favorezca un incremento en la conductividad iónica dada por litio, sin que, por otro lado, el material pierda su estabilidad termodinámica. Por último, mencionan algunas de las posibles maneras para incrementar la conductividad de un material, que son:

- a) Formación de soluciones sólidas al incorporar uno o más componentes adicionales,
- b) Formación de fases cuaternarias,
- c) Formación de fases superiores o complejas.

Ahora bien, por estudios previos realizados por A. Campos, P. Quintana y A.R. West^[13,14] en el sistema titanato de litio - metazirconato de litio ($\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{Li}_2\text{ZrO}_3$) en el que se demuestra que este par de materiales cerámicos forma

un intervalo de soluciones sólidas termodinámicamente estables entre $x \approx 0.68$ y $x = 1.0$ ($x =$ fracción mol de metazirconato de litio en la solución sólida), el objetivo de este trabajo fue caracterizar la conductividad eléctrica de una solución sólida de zirconato de titanio y litio, $\text{Li}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, que por sus características intrínsecas (material a base de litio, estabilidad frente a litio, facilidad de obtención y baja conductividad electrónica) podría resultar adecuado como posible electrolito sólido para utilizarse en celdas electroquímicas. El estudio se llevó a cabo en el intervalo composición de soluciones sólidas en que éstas son termodinámicamente estables.

Las soluciones sólidas se prepararon por reacción del estado sólido desde 700 hasta 1050 °C. Las mediciones de propiedades eléctricas se llevaron a cabo en aire, en pastillas sinterizadas 50 °C abajo de su punto de fusión, en un intervalo de 250-800 °C mediante la técnica de mediciones con corriente alterna (AC). Los resultados experimentales se analizaron siguiendo el formulismo de impedancias complejas.

FUNDAMENTOS

TEORICOS

000

000

000

1. FUNDAMENTOS TEORICOS.

En los últimos años, el interés en los electrolitos sólidos ha crecido considerablemente debido a las posibles aplicaciones de este tipo de materiales en equipos y sistemas electroquímicos. Entre las diversas aplicaciones técnicas que han encontrado los electrolitos sólidos están los sistemas detectores de oxígeno y los electrodos selectivos. Entre las aplicaciones a gran escala que se esperan lograr figuran la de actuar como separadores en baterías.

Como se sabe, un electrolito sólido puede verse como un arreglo periódico rígido de iones, a través del cual otros iones pueden migrar. A diferencia de las soluciones electrolíticas en las cuales tanto los cationes como los aniones son móviles, pero de la misma forma que una solución electrolítica, un electrolito sólido puede también usarse para construir celdas electroquímicas con electrodos sólidos o líquidos, aunque existen otras aplicaciones de interés para los electrolitos sólidos[1,2].

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

circuitos equivalentes que contengan elementos dependientes de la frecuencia. Estos elementos estarán relacionados al fenómeno de migración cooperativa de iones en los electrolitos sólidos.

1.1 CONDUCTIVIDAD.

La manera más sencilla de estudiar el movimiento de partículas cargadas (iones o electrones) en una solución (en el caso del presente trabajo un electrolito sólido cristalino) es a través de su conductividad, que es una medida de su capacidad para conducir la electricidad.

La conductividad eléctrica en un electrolito sólido es un fenómeno que se presenta por la migración ya sea de iones (conductividad iónica) a través de defectos iónicos en el cristal o electrones (conductividad electrónica) a través de defectos electrónicos de su arreglo periódico al aplicarle un campo eléctrico. Por arreglo periódico se entiende la disposición simétrica en que están acomodados los átomos o iones en la celda unitaria que constituye la estructura o red espacial del sólido cristalino. Normalmente, un tipo de migración predomina sobre la otra, aunque se dan casos en materiales inorgánicos en que ambos tipos de migración están presentes en forma apreciable[3].

Los defectos puntuales son los primeros responsables de la conducción eléctrica. Los sólidos iónicos contienen este tipo de defectos prácticamente a cualquier temperatura arriba de 0 K. Ahora bien, en un buen electrolito sólido, la conductividad electrónica es indeseable. Para que un electrolito sólido sea útil, la relación de la conductividad iónica a la electrónica debe ser ≥ 100 [4].

Al someter un material cerámico a un campo eléctrico, la corriente que pasa a través de él tarde o temprano logrará establecer un equilibrio, que puede representarse en términos del número de partículas cargadas presentes y de su velocidad. Para esto, se define la densidad de corriente eléctrica, j , como la cantidad de carga transportada a través de un área unitaria en un tiempo también unitario. Si el número de partículas cargadas por unidad de volumen (concentración de partículas) es n , con una velocidad v y una carga por partícula ze , donde z es la valencia y e la carga electrónica, la densidad de corriente eléctrica para la i -ésima partícula está dada por

$$j_i = n_i z_i e v \quad (1.1)$$

La definición de conductividad eléctrica se obtiene de la relación

$$\sigma = j / E \quad (1.2)$$

donde E es la fuerza del campo eléctrico. Por lo tanto

$$\sigma_i = (n_i z_i e) v / E \quad (1.3)$$

Por otra parte, la velocidad de las partículas cargadas es directamente proporcional a la fuerza del campo eléctrico aplicado. Esta relación se define como la movilidad

$$\mu_i = v_i / E_i \quad (1.4)$$

Dado que la carga de las partículas varía poco entre electrolitos sólidos, la conductividad es, fundamentalmente, el producto de la concentración y movilidad de las partículas cargadas, es decir,

$$\sigma_i = (n_i z_i e) \mu_i \quad (1.5)$$

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

Para cualquier material y tipo de partícula cargada, la conductividad específica está dada por

$$\sigma = \Sigma(n e \mu) \quad (1.6)$$

donde n es el número, o concentración, de partículas cargadas, e es la carga de estas partículas y μ su movilidad.

Para electrones y iones monovalentes, e es igual a la carga del electrón, $e = 1.7 \cdot 10^{-19}$ C.

Dependiendo de la magnitud de su conductividad, un material puede clasificarse como metal, semiconductor o aislante. Los metales conducen la electricidad muy fácilmente, $\sigma \approx 10^4$ a 10^6 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, mientras que los aislantes lo hacen muy pobremente, $\sigma \leq 10^{-15}$ $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Por su parte, los semiconductores tienen valores de conductividad en un intervalo comprendido entre 10^{-5} y 10^3 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (tabla 1.1). Las fronteras entre los diferentes valores son un tanto cuanto arbitrarias y en muchas ocasiones se traslapan entre sí[3].

TABLA 1.1 VALORES FRONTERA PARA DIVERSOS TIPOS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y CONDUCTORES

CONDUCTIVIDAD IONICA		CONDUCTIVIDAD ELECTRONICA	
Material	σ ($\Omega\text{-cm}$) ⁻¹	Material	σ ($\Omega\text{-cm}$) ⁻¹
Cristales iónicos	$<10^{-18} - 10^{-4}$	Metales	$10^3 - 10^5$
Electrolitos solidos	$10^{-3} - 10^1$	Semiconductores	$10^{-5} - 10^2$
Electrolitos fuertes	$10^{-3} - 10^1$	Aislantes	$<10^{-12}$

El modelo que más se utiliza para describir la migración iónica considera que, para que los iones móviles puedan ir a través del sólido, deben, al menos parcialmente, ocupar un conjunto de sitios energéticamente equivalentes en el sólido, los cuales deberán estar interconectados formando "canales"

de transporte para los iones. Así, si un ion gana suficiente energía de las fluctuaciones térmicas de la red, por ejemplo, como para salvar las barrera de energía entre los sitios de la red, entonces se establecerá un movimiento a "saltos" del ion⁽⁴⁾.

Ahora bien, existe una diferencia fundamental en el mecanismo de conducción entre metales, por un lado, y semiconductores y aislantes, por el otro. Esta diferencia es tan simple como que la conductividad se incrementa rápidamente al aumentar la temperatura en la mayoría de los semiconductores y aislantes, mientras que en los metales muestra una ligera pero constante y gradual tendencia a disminuir al aumentar la temperatura.

Como ya se estableció anteriormente, la conductividad viene dada por

$$\sigma = \Sigma(n e \mu) \quad (1.6)$$

La dependencia de la conductividad en función de la temperatura se puede entender al considerar la dependencia de cada uno de los términos en la ecuación anterior. Para todos los conductores electrónicos e es constante e independiente de la temperatura. Por su parte, el término que representa la movilidad de las partículas cargadas, μ , es similar en la

mayoría de los materiales, en los que normalmente disminuye ligeramente al aumentar la temperatura debido a un aumento en las colisiones entre las partículas móviles que así dificultan la conducción. Por lo tanto, el peso de la diferencia entre metales y semiconductores y aislantes recae en el número, o concentración, de partículas cargadas, n , y su dependencia con la temperatura:

- a) Para los metales, n es grande y esencialmente independiente de la temperatura. Por lo tanto, la única variable térmicamente dependiente en la conductividad es μ y como disminuye ligeramente al aumentar la temperatura, el efecto neto sobre σ es que también disminuye al aumentar la temperatura.
- b) Para el caso de los semiconductores y aislantes, n normalmente aumenta exponencialmente con la temperatura, sobrepasando así con mucho el efecto de disminución de μ . De ahí que σ aumente rápidamente con la temperatura en los materiales semiconductores y aislantes.

Las características generales de los sólidos, en cuanto a movilidad de las partículas cargadas, pueden describirse en términos de la teoría de bandas electrónicas^[5] (fig. 1.1). De acuerdo con esta teoría, los metales tienen siempre una concentración finita de electrones en la banda de conducción; por su parte, en los semiconductores la concentración de

electrones en la banda de conducción depende de la temperatura y la composición; finalmente, en los aislantes el número de espacios vacíos en esta banda es lo suficientemente grande a tal punto que no hay electrones capaces de moverse a través del cristal y la conductividad sólo puede darse, entonces, por el movimiento de iones. En cuanto al orden de magnitud de la resistividad para estos materiales, se tiene que para los metales es de aproximadamente 10^{-6} (ohm-cm), para los semiconductores entre 10^{-2} y 10^1 (ohm-cm) y para los aislantes puede llegar a ser mayor de 10^8 (ohm-cm).

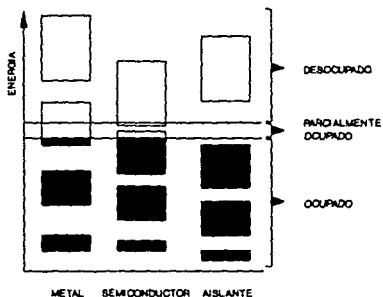


FIG. 1.1 BANDAS ELECTRONICAS DE ENERGIA EN a) METALES, b) SEMICONDUCTORES Y c) AISLANTES

Así, la diferencia entre metales, semiconductores y aislantes depende de:

- a) la estructura de la banda electrónica de cada uno de ellos,
- b) si la banda de valencia está completa o sólo parcialmente llena,
- c) la magnitud de cualquier deficiencia energética entre las bandas vacías y llenas.

En la práctica es común determinar la conductividad como una función de la temperatura y, para todos los materiales, a excepción de los metales, depende de manera directa de ella, es decir, aumenta al aumentar la temperatura. Para los metales, por el contrario, σ es mayor a bajas temperaturas. Ahora bien, si la movilidad de las partículas se activa por efectos de temperatura, estará dada por una ecuación del tipo Arrhenius

$$\mu = (\nu_0 d^2 e) / kT * \exp (-\Delta G / kT) \quad (1.7)$$

donde ν_0 es la frecuencia vibracional de la partícula en su sitio de la red, d la distancia del "salto", e la carga de la partícula, ΔG la barrera de energía libre para migración de partículas y k la constante de Boltzman.

Así mismo, la movilidad está relacionada al coeficiente de difusión iónico, D , por la relación de Nernst-Einstein

$$\mu = eD / kT \quad (1.8)$$

Entonces

$$\sigma = (r_0 d^2 e^2 C) / kT * \exp (-\Delta G/kT) \quad (1.9)$$

$$\sigma = A * \exp (-\Delta G/kT) \quad (1.9a)$$

que es la ecuación que seguiría un proceso de conducción térmicamente activada.

Al tomar logaritmos a la expresión anterior

$$\ln \sigma = \ln A + (-\Delta G/kT) \quad (1.10)$$

se obtiene la ecuación de una recta con ordenada al origen ($\ln A$) y pendiente igual a $(-\Delta G/k)$, de donde se puede calcular la energía de activación, que es una medida de la barrera de energía que las partículas tienen que vencer para poder migrar.

En el caso de sólidos iónicos y covalentes, como óxidos y haluros, la migración iónica no se da en forma apreciable, ya que los iones están ordenados dentro de la celda y solamente se pueden mover por defectos en el cristal. Para altas temperaturas, a las cuales la concentración de tales defectos se vuelve considerable y los átomos poseen una alta energía térmica, la conductividad adquiere valores dignos de tomarse en cuenta. Un ejemplo de esto lo es el NaCl, que alrededor de 800 °C (justo abajo de su punto de fusión), tiene una conductividad de aproximadamente $10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$,

mientras que a temperatura ambiente se comporta como un aislante.

Por otro lado, existe un grupo de sólidos llamados **electrolitos sólidos**. En tales materiales es común encontrar estructuras cristalinas especiales en las que existen túneles o canales a través de los cuales se pueden mover los iones muy fácilmente. Los valores de conductividad en estos materiales son comparables a los valores observados en soluciones electrolíticas líquidas^[3].

Muchos materiales cristalinos, como NaCl y MgO, muestran valores de conductividad iónica baja^[4] porque, a pesar de que los átomos o iones presentan vibraciones térmicas, no pueden escapar de sus respectivos sitios en la estructura cristalina. En el caso de los electrolitos sólidos esto no sucede porque en ellos, uno de los componentes de la estructura, el catiónico o el aniónico, no está obligado a ocupar un lugar específico dentro de la estructura y esto le permite cierta libertad para moverse dentro de ella. Esta característica de los electrolitos sólidos los coloca en una posición intermedia entre los sólidos cristalinos comunes con arreglos tridimensionales rígidos con átomos o iones inmóviles y los electrolitos líquidos, que no tienen un arreglo regular pero que tienen iones móviles.

1.2 MODELO TEORICO.

En general, se sabe que el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase cristalina puede describirse matemáticamente por una función compleja[6], tal como la impedancia, Z^* , o la admitancia, A^* . Esto quiere decir que el proceso físico que se lleva a cabo al aplicar un campo eléctrico a un sistema electrodo/electrolito sólido/electrodo puede representarse por un circuito eléctrico análogo o equivalente (un circuito equivalente es la representación teórica del arreglo experimental en función de una combinación de elementos RC).

En el diseño de un circuito equivalente los componentes se deberán conectar en el mismo orden en que ocurre el proceso físico. Así, el o los elementos que representan el electrolito se conectarán en serie con los que representen las interfases electrodo/electrolito.

El modelo teórico propuesto por Hsiu-Fung Cheng[7] considera la muestra de material policristalino formada por n pequeñas barras acomodadas compactamente (fig. 1.2) que a su vez están formadas por "capas" que representan los granos cristalinos, separados entre sí por fronteras de grano (fig. 1.3). A este modelo se le conoce como modelo de capas.

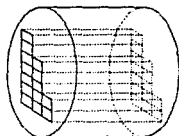


FIG. 1.2 MODELO DE MUESTRA POLICRISTALINA FORMADA POR n BARRAS ARREGLADAS COMPACTAMENTE

Estas fronteras de grano pueden jugar un papel importante en el comportamiento eléctrico del electrolito. Con frecuencia, las fronteras responden de manera distinta que los granos mismos al aplicar un campo eléctrico a la muestra. Esta circunstancia plantea una seria dificultad para elaborar modelos eléctricamente equivalentes en términos de circuitos eléctricos. Sin embargo, el modelo propuesto supone que la conductividad del grano es significativamente mayor que la de la frontera de grano.

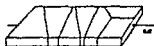


FIG. 1.3 UNA SOLA DE LAS n BARRAS FORMADA POR GRANOS CRISTALINOS CON SUS RESPECTIVAS FRONTERAS DE GRANO (el eje de la barra es paralelo al eje del cilindro mostrado en la fig. 1.2)

Ahora bien, si se considera que el material es iónico y que al aplicar un campo eléctrico en los extremos de la barra

se establece una corriente de cargas, entonces, ya que se ha asumido que la conductividad del grano es mayor que la de las fronteras, éstas funcionarán como barreras para la corriente de cargas. De las fronteras que se muestran en la fig. 1.3, la más efectiva en el bloqueo al paso de cargas es la que es perpendicular al eje de la barra. De esta manera se puede pensar que sólo la componente perpendicular respecto al eje de la barra de cada frontera bloqueará de manera efectiva el paso de cargas entre grano y grano. Este modelo simplifica grandemente el problema que presentan las fronteras de grano.

El aplicar un campo eléctrico en los extremos de la barra provocará la migración de iones en el interior de cada grano, pero la presencia de la frontera provocará la acumulación de carga en la región cercana a ella (fig. 1.4). El proceso de transferencia de carga puede modelarse por una resistencia R_g (subíndice g por grano) y la acumulación de carga cerca de las fronteras quedará descrita adecuadamente por una capacitancia C_g , de tal manera que cada capa quede eléctricamente representada por una malla RC en paralelo.

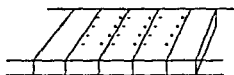


FIG. 1.4 SIMPLIFICACION DE LA BARRA EN EL MODELO DE CAPAS

La resistencia a la transferencia de carga entre granos vecinos, es decir, a través de la frontera de grano, podrá simularse por otra resistencia R_{fg} (subíndice fg por frontera de grano). Ahora, como los iones móviles se apiñarán en la periferia de los granos, produciendo un efecto de almacenamiento de carga, consecuentemente existirá una capacitancia asociada C_{fg} . Así, la frontera de grano estará caracterizada por otra malla RC en paralelo. El circuito equivalente para toda la barra se muestra en la fig. 1.5. Un electrolito policristalino puede no exhibir efectos de frontera de grano, aunque ocasionalmente C_{fg} puede tener valores muy grandes. Además, el efecto de C_{fg} se verá reforzado si el contacto entre los granos es pobre.

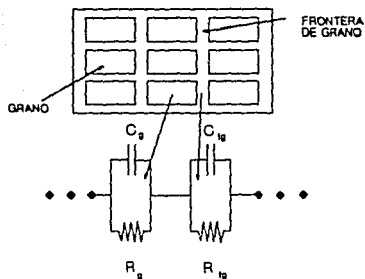
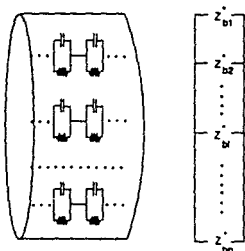


FIG. 1.5 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA EL MODELO DE CAPAS

La fig. 1.6 es la representación completa de la muestra. Las n barras, eléctricamente caracterizadas, quedan unidas en paralelo. La impedancia para cada una de las barritas viene dada por

$$Z^*_{\text{barra}} = Z^*_{\text{granos}} + Z^*_{\text{fronteras de grano}} \quad (1.11)$$

donde $Z^*_{\text{granos}} = \Sigma_s Z^*_s$ (de cada uno de los s granos) y $Z^*_{\text{fronteras de grano}} = \Sigma_1 Z^*_1$ (de cada una de las 1 fronteras).



$$Z_{b1}^* = Z_{b2}^* = \dots = Z_{bi}^* = \dots = Z_{bn}^*$$

FIG. 1.6 REPRESENTACION COMPLETA DE LA MUESTRA. EXISTEN m MALLAS RC CONECTADAS EN SERIE CARACTERIZANDO CADA BARRA, n BARRAS CONECTADAS EN PARALELO SIMULAN ELECTRICAMENTE LA MUESTRA. Z_b^* ES LA IMPEDANCIA TOTAL DE LA i -ESIMA BARRA

Resulta claro que aquí se ha usado el hecho de que, para una combinación en serie de m elementos, la impedancia total es igual a la suma de las impedancias particulares de los m elementos.

Si se supone que todas las barras tienen prácticamente la misma impedancia, es decir.

$$Z_{b1}^* = Z_{b2}^* = \dots = Z_{bn}^* = Z_b^* \quad (1.12)$$

entonces la impedancia total de la muestra será

$$Z_m^* = 1 / [\sum_{i=1}^n (1 / Z_{b1}^*)] = 1 / n * Z_b^* \quad (1.13)$$

La forma matemática de la impedancia total es la misma que la de la impedancia de cada barrita (fig. 1.6).

En la práctica es común colocar electrodos metálicos en los extremos del electrolito sólido. El modelo también supone que no ocurrirá reacción alguna en la interfase electrodo/electrolito. Así, para el caso de materiales que conduzcan por iones, se tendrán electrodos idealmente polarizables. Esto significa que la transferencia de carga entre los electrodos metálicos y el electrolito será sumamente difícil. Esta resistencia al paso de cargas estará caracterizada por una R_{e1} (subíndice el por electrodos). Se puede pensar que cada interfase electrodo/electrolito consiste de una superficie metálica cargada adyacente a una capa de carga iónica igual, de signo opuesto, localizada en la primera capa atómica del electrolito. Esto permite proponer estas interfases como un capacitor C_{e1} de placas paralelas virtualmente independiente del voltaje (fig. 1.7). La impedancia de la interfase quedará conectada en serie con la impedancia total de la muestra. Esto es

$$Z^*_{total} = Z^*_{granos} + Z^*_{fronteras\ de\ grano} + Z^*_{electrodos} \quad (1.14)$$

El modelo final ya desarrollado así, se considera, entonces, formado por electrodo/grano/frontera de

grano/...../grano/electrodo suponiendo que, como ya se mencionó anteriormente, todas las barras tienen prácticamente la misma impedancia.

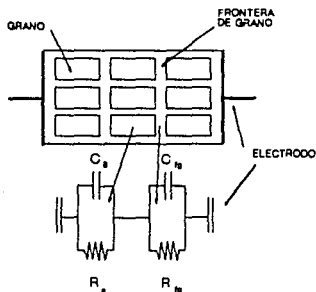


FIG. 1.7 REPRESENTACION COMPLETA DE UN MATERIAL POLICRISTALINO UTILIZANDO EL MODELO COMPLETO ELECTRODO/ELECTROLITO/ELECTRODO

1.3 MEDICION DE LA CONDUCTIVIDAD.

La medición de valores de conductividad precisos y confiables es a menudo un problema complejo, especialmente cuando se trata de materiales policristalinos. El determinar la conductividad de un material involucra el tener que medir su resistencia eléctrica. Existen dos métodos para determinar conductividades, que dependen del tipo de corriente que se

utilice al llevar a cabo las mediciones: corriente directa (DC) o corriente alterna (AC).

1.3.1 Método DC.

Este método es el que idealmente debería emplearse para determinar la conductividad de un material, ya que el uso de corriente directa asegura que los valores obtenidos se deben a la migración de iones dentro de la muestra y no a pérdidas dieléctricas asociadas con vibraciones iónicas dentro de la celda unitaria^[8]. Sin embargo, el método DC presenta el inconveniente de que genera una reacción de electrólisis en los electrodos, por lo que la naturaleza de la solución en sus cercanías puede cambiar a medida que la medición procediera. El efecto de polarización en la interfase electrodo/electrolito ocasiona que la celda, conteniendo la muestra, se comporte como un capacitor (debido a que existe una acumulación de cationes en el cátodo de la celda y una deficiencia de los mismos en el ánodo). Ahora bien, al conectar la celda, se observará una corriente I_0 muy grande cuya magnitud dependerá del voltaje aplicado y de la resistencia de la muestra. A medida que el tiempo transcurra, esta corriente disminuirá de manera exponencial (fig. 1.8).

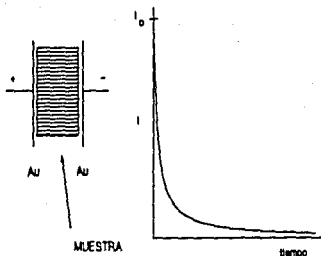


FIG. 1.8 POLARIZACION EN LOS ELECTRODOS EN MEDICIONES DC

1.3.2 Método AC.

Para el estudio y caracterización de las propiedades dieléctricas de una gran variedad de materiales orgánicos e inorgánicos, se está utilizando cada vez más la técnica de espectroscopía de impedancias complejas^[9,10]. Esta técnica se basa, fundamentalmente, en el análisis de la respuesta de un material frente a un campo eléctrico sinusoidal de frecuencia variable, $V = V_0 \text{ sen } (\omega t)$. Este método para investigar las propiedades dieléctricas de los materiales proporciona información de la respuesta de un sistema físico a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo.

En el método AC, al sistema en estudio se le aplica un voltaje sinusoidal de frecuencia variable, $v = V_{\max} \text{ sen } (\omega t)$, que genera un flujo de corriente sinusoidal de la misma frecuencia que el voltaje aplicado. Normalmente, la corriente no está en fase con el voltaje, es decir, $i = I_{\max} \text{ sen } (\omega t + \theta)$, donde θ es la diferencia en el ángulo de fase entre el voltaje y la corriente. En otras palabras, la corriente alcanza su valor máximo, I_{\max} , en un tiempo diferente que el voltaje (fig. 1.9)

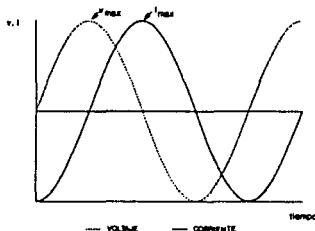


FIG. 1.9 VOLTAGE SINUSOIDAL DE FRECUENCIA VARIABLE, v , Y LA CORRIENTE i RESULTANTE A TRAVÉS DE UN SISTEMA, EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

La relación entre el voltaje y la corriente puede representarse por una cantidad llamada *impedancia*,

$$Z = V_{\max}/I_{\max} \quad (1.15)$$

que es una medida de la oposición al flujo de carga en la carga; en este sentido, tiene un significado análogo a la resistencia en mediciones con corriente directa. Sin embargo, para poder representar de una manera completa la relación entre el voltaje y la corriente, es necesario especificar el desfaseamiento, θ , entre ellos. Es por eso que la impedancia es una cantidad con magnitud y fase, pudiendo representarse en un plano complejo (fig. 1.10). Generalmente, tanto la magnitud como la fase son función de la frecuencia. Por otro lado, la admitancia, identificada por la letra A , es el inverso de la impedancia,

$$A = I_{\max}/V_{\max} \quad (1.16)$$

y representa, por lo tanto, la facilidad al flujo de carga en el sistema. El desfaseamiento entre el voltaje y la corriente es el mismo que para la impedancia.

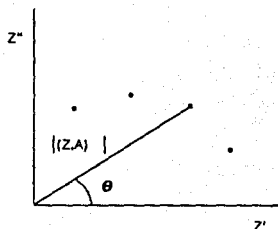


FIG. 1.10 REPRESENTACION DE LA IMPEDANCIA EN UN PLANO COMPLEJO. Los puntos representan valores de impedancia a una frecuencia dada.

Tanto la impedancia como la admitancia pueden representarse por sus componentes en el plano complejo (fig. 1.10): la componente x dada por $|(Z,A)| \cos \theta$ y su correspondiente componente y dada por $|(Z,A)| \sin \theta$. La representación de la impedancia o la admitancia como un vector en el plano es muy parecida a la representación de un número complejo, con las partes real e imaginaria correspondiendo a las componentes x e y , respectivamente.

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (1.17)$$

$$A^* = A' + jA'' \quad (1.18)$$

donde $j = \sqrt{-1}$.

A partir de la impedancia y la admitancia pueden definirse otro par de funciones estrechamente relacionadas: la permitividad compleja

$$\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon'' = -jA^*/\omega C_0 \quad (1.19)$$

y el módulo eléctrico complejo

$$M^* = \epsilon^{*-1} = M' + jM'' = j\omega C_0 Z^* \quad (1.20)$$

donde $\omega = 2\pi f$ y f es la frecuencia.

Estos cuatro formalismos juntos (impedancia, admitancia, permitividad y módulo eléctrico) forman la base de la información que se puede obtener a partir de mediciones AC^[4]. Todos están relacionados entre sí, pero pueden definirse claramente en dos grupos: (Z^* , M^*) y (A^* , ϵ^*).

En el análisis AC, uno de los mencionados formalismos se determina como una función de la frecuencia y puede ser fácilmente transformado en cualquiera de los otros tres mediante las relaciones anteriores. Esta información es entonces graficada ya sea en el plano complejo o sus componentes real o imaginaria como una función de la frecuencia (normalmente como $\log \omega$) directamente. Esta última manera de representar la información recibe el nombre de curvas o gráficas espectroscópicas.

La respuesta a mediciones AC mediante estos formalismos proporciona información de la migración de cargas y fenómenos de polarización del sistema como una función del tiempo. Por otro lado, el uso de corriente alterna elimina la reacción neta en la interfase electrodo/electrolito, porque toda la polarización surgida según fluye la corriente en una mitad del ciclo, es destruida cuando la corriente fluye en la dirección opuesta durante la mitad subsecuente. Así mismo, el método AC permite realizar mediciones en un amplio intervalo de frecuencias, obtener información sobre la capacitancia de los electrodos, la resistencia y capacitancia en las fronteras de grano y detectar la presencia de conductividad electrónica e iónica en la muestra. Es en este sentido que las mediciones AC proporcionan una herramienta muy poderosa en el estudio de las propiedades eléctricas de la materia.

1.4 CIRCUITOS EQUIVALENTES.

Una descripción fenomenológica del comportamiento eléctrico de materiales no metálicos, monocristalinos, policristalinos o amorfos puede hacerse en términos de circuitos equivalentes, debido a que, frecuentemente, una presentación de este comportamiento eléctrico en el plano de impedancias complejas ofrece gran similitud con curvas características de circuitos RC, en serie o paralelo.

La ley de Ohm relaciona la corriente I que pasa a través de una resistencia R cuando se aplica una diferencia de potencial E

$$I = E / R \quad (1.21)$$

siendo independiente de la frecuencia.

Un condensador puro no permite el paso de corriente DC pero sí el de corriente AC que depende de la frecuencia. Esta corriente viene dada por

$$I = j \omega C E \quad (1.22)$$

donde ω es la frecuencia angular ($\omega = 2 \pi f$, f = frecuencia instantánea) y $j = \sqrt{-1}$. Estas ecuaciones para R y C pueden escribirse como

$$I = E / Z \quad (1.23)$$

donde Z es la impedancia. La impedancia de la capacitancia es compleja debido a que contiene al término $\sqrt{-1}$. Esto indica que existe una diferencia de 90° en el ángulo de fase entre la corriente sinusoidal y el voltaje. Por convención, la corriente está 90° adelante de la f.e.m. (fuerza electromotriz).

En un circuito que contenga una resistencia y una capacitancia en serie (fig. 1.11), la caída total de potencial a través del circuito, E , está dada por

$$E = E_1 + E_2 \quad (1.24)$$

y, en consecuencia, la impedancia total del circuito por

$$Z = R + 1/j\omega C = R - j/\omega C \quad (1.25)$$

Esta impedancia contiene los términos real y complejo (R y $1/j\omega C$, respectivamente) y se le conoce como componente compleja de la impedancia, Z^* , donde

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad (1.17)$$

y

$$Z' = R \quad (1.17a)$$

$$Z'' = 1/\omega C \quad (1.17b)$$

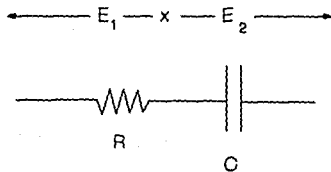


FIG. 1.11 COMBINACION DE RESISTENCIA Y CONDENSADOR EN SERIE, CON SUS RESPECTIVAS CAIDAS DE POTENCIAL, E_1 Y E_2 .

En la fig. 1.12 se muestra un circuito en donde R y C están en paralelo y para el cual no es tan sencillo sumar las impedancias tal y como se hizo para el circuito en serie de la fig. 1.11. Para este caso, como las resistencias se suman como $1/R$ y las capacitancias en paralelo se suman como $j\omega C$, se puede expresar el recíproco de la componente compleja de la impedancia para un circuito como este de la siguiente manera:

$$A^* = 1/Z^* = 1/R + j\omega C \quad (1.26)$$

donde A^* es la componente compleja de la admitancia. Nuevamente, la componente compleja de la admitancia tiene separados sus componentes real y complejo,

$$A^* = A' + jA'' \quad (1.18)$$

donde

$$A' = 1/R \quad (1.18a)$$

$$A'' = \omega C \quad (1.18b)$$

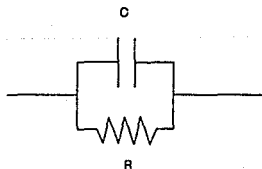


FIG. 1.12 COMBINACION DE RESISTENCIA Y CONDENSADOR EN PARALELO

La componente compleja de la impedancia de un circuito resistencia - condensador en paralelo puede evaluarse tomando los recíprocos, es decir.

$$Z^* = (A^*)^{-1} = (1/R + j\omega C)^{-1} \quad (1.27a)$$

$$= R/(1 + j\omega RC) \quad (1.27b)$$

$$= R (1 - j\omega RC)/(1 + j\omega RC)(1 - j\omega RC) \quad (1.27c)$$

$$= R/[1 + (\omega RC)^2] - jR[\omega RC]/[1 + (\omega RC)^2] \quad (1.27d)$$

donde $j = \sqrt{-1}$. Por lo tanto,

$$Z' = R/[1 + (\omega RC)^2] \quad (1.27e)$$

$$Z'' = [\omega RC]/[1 + (\omega RC)^2] \quad (1.27f)$$

De esta manera se pueden deducir las ecuaciones para la impedancia y componente compleja de la admitancias para cualquier circuito hecho a base de elementos RC. Resulta obvio que dichas ecuaciones irán siendo cada vez más difíciles de manejar a medida que el número de elementos en el circuito aumente.

1.5 ANÁLISIS DE LOS DATOS AC

El análisis de los datos AC frecuentemente se lleva a cabo utilizando el método del plano complejo[3,6,10], en el

que se grafica la parte imaginaria de, p.ej. Z^* (componente compleja de la impedancia vs. componente real de la impedancia) o A^* (componente compleja de la admitancia vs. componente real de la admitancia).

Una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico AC, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas. En la fig. 1.13, cada punto de la curva representa la impedancia instantánea a una frecuencia particular. Matemáticamente es fácil visualizar la forma semicircular de la impedancia, pues para un circuito RC en paralelo, se tiene

$$Z^* = R/[1 + (\omega RC)^2] - jR[\omega RC]/[1 + (\omega RC)^2] \quad (1.27d)$$

Resolviendo para Z' , se tiene que

$$[Z']^2 + [(Z') - R/2]^2 = (R/2)^2 \quad (1.28)$$

que define un semicírculo en el plano Z^* , con centro en $R/2$, sobre el eje de impedancias reales, Z' .

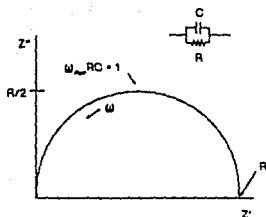


FIG. 1.13 CURVA DE DISPERSION PARA EL FORMALISMO Z^* PARA EL CASO RC EN PARALELO

En el plano de admitancias, la curva de dispersión correspondiente vendrá descrita por

$$A^* = 1/R + j\omega C \quad (1.26)$$

que es una recta que corta al eje A' en R^{-1} (fig. 1.14)

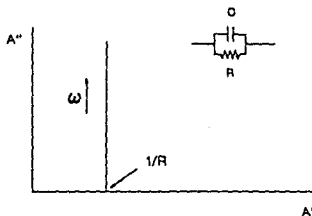


FIG. 1.14 CURVA DE DISPERSION PARA EL FORMALISMO A^* PARA EL CASO RC EN PARALELO

Ahora bien, para una combinación RC en serie,

$$Z^* = R - (j/\omega C) \quad (1.29)$$

describe una recta que corta al eje de impedancias reales en R (fig. 1.15).

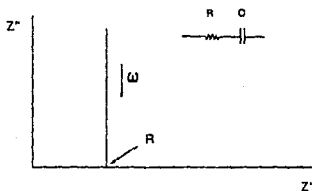


FIG. 1.15 CURVA DE DISPERSION PARA EL FORMALISMO Z^* PARA EL CASO RC EN SERIE

Así como en el plano de impedancias la combinación RC en paralelo queda descrita por un semicírculo, en el caso del plano de admitancias la combinación RC en serie quedará descrita por un semicírculo definido por la ecuación

$$A^* = 1/R * 1/[1 + (\omega RC)^2] + j/R * [\omega RC]/[1 + (\omega RC)^2] \quad (1.30)$$

que lo centra en $0.5R$ sobre el eje de admitancias reales (fig. 1.16).

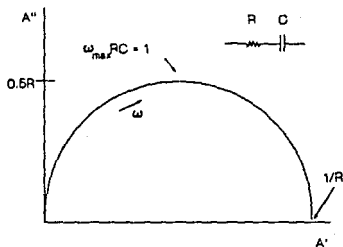


FIG. 1.16 CURVA DE DISPERSION PARA EL FORMALISMO A^* PARA EL CASO RC EN SERIE

Por otro lado, dentro del mismo análisis AC, es común definir

$$RC = 1/\omega_{\max} = \tau \quad (1.31)$$

como la constante de tiempo de Maxwell para el circuito; τ mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor C a través de la resistencia R y describe básicamente un tiempo de relajación del sistema RC.

Para el caso del modelo teórico que representa al sistema electrodo/electrolito sólido/electrodo (considerando al electrolito sólido formado por una sucesión de granos y fronteras de grano), la impedancia total viene dada por

$$Z^* = [1/R_g + j\omega C_g]^{-1} + [1/R_{fg} + j\omega C_{fg}]^{-1} + [1/R_{el} + j\omega C_{el}]^{-1} \quad (1.32)$$

tomando en cuenta los dos electrodos del sistema en el último término de la ecuación.

Poniendo esta expresión en la forma

$$\begin{aligned} Z^* = & R_g/[1 + (\omega R_g C_g)^2] + R_{fg}/[1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2] + R_{el}/[1 + (\omega R_{el} C_{el})^2] \\ & - j [(\omega R_g^2 C_g)/[1 + (\omega R_g C_g)^2] + (\omega R_{fg}^2 C_{fg})/[1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2] \\ & + (\omega R_{el}^2 C_{el})/[1 + (\omega R_{el} C_{el})^2]] \quad (1.33) \end{aligned}$$

se observa que la ecuación define una superposición de tres semicírculos, cuyos radios dependerían básicamente de los valores de las resistencias involucradas (fig. 1.17). Sin embargo, debido a que los puntos de las gráficas quedarán como función de la frecuencia, los valores de las capacitancias podrían volverse significativos dependiendo de los valores de la frecuencia. Este hecho puede ayudar a identificar los elementos predominantes en una malla RC a diferentes frecuencias. Por ejemplo, a bajas frecuencias, la impedancia de un capacitor es muy elevada y el elemento resistivo será despreciable.

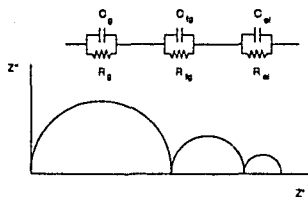


FIG. 1.17 SUPERPOSICION DE TRES SEMICIRCULOS PARA EL SISTEMA ELECTRODO/ELECTROLITO/ELECTRODO

Por otra parte, si los electrodos son idealmente polarizables, el término $1/R_{e1}$ tenderá a cero y los electrodos quedarán descritos únicamente por $-j/\omega C_{e1}$.

1.6 GRAFICAS ESPECTROSCOPICAS.

Las curvas espectroscópicas se obtienen de graficar la componente real o imaginaria de cualquiera de los formalismos Z^* , $M^* A^*$ o ϵ^* como una función de la frecuencia (aunque es bastante común graficar en función del logaritmo de la frecuencia) [9,11].

Puede señalarse, como una característica general, que un semicirculo en cualquiera de los formalismos Z^* , $M^* A^*$ o ϵ^* , corresponderá a una curva bilogarítmica (sigmoidal) cuando se

grafica la parte real de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia. Por otro lado, un semicírculo en cualquiera de las variables Z^* , M^* , A^* o ϵ^* , corresponderá a un pico de Debye cuando se grafica la parte imaginaria de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia (fig. 1.18).

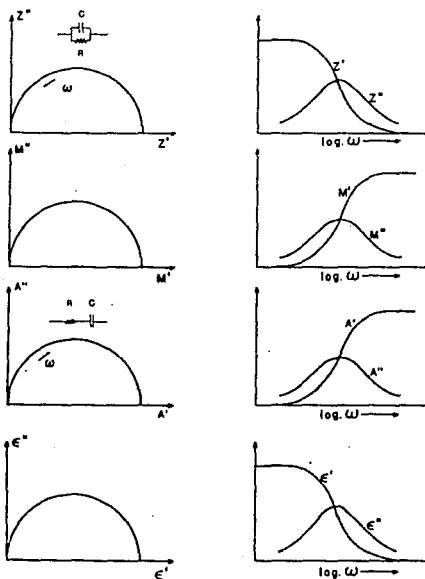


FIG. 1.18 CURVAS ESPECTROSCOPICAS PARA LOS CUATRO FORMALISMOS (Z^* , M^* , A^* , ϵ^*) GRAFICADOS COMO FUNCION DEL LOGARITMO DE LA FRECUENCIA

Usualmente, el comportamiento de las curvas espectroscópicas es analizado a la luz de las ecuaciones de Debye para dispersión dieléctrica, aunque para la mayoría de los materiales los datos experimentales no se ajustan al comportamiento de Debye clásico.

Incidentalmente, la aproximación de Debye postula que la orientación de moléculas polares en líquidos y sólidos, espectroscópicamente conduce a un espectro de relajación simple. Es decir, la teoría de Debye supone que la polarización transitoria que ocurre al aplicar una corriente alterna a un material, puede representarse por una ecuación exponencial simple con un único valor del tiempo de relajación. Sin embargo, con frecuencia se encuentra que experimentalmente la dispersión ocurre en un amplio intervalo de frecuencias y las curvas de absorción son, por lo general, mas "aplanadas" que las características de Debye (fig. 1.19), con lo que se obtiene, más que un único valor de tiempo de relajación, una distribución de valores de este parámetro[12].

Las curvas espectroscópicas proporcionan información relativa a la dispersión y absorción dieléctrica.

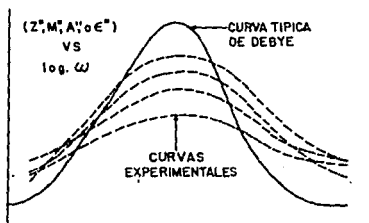
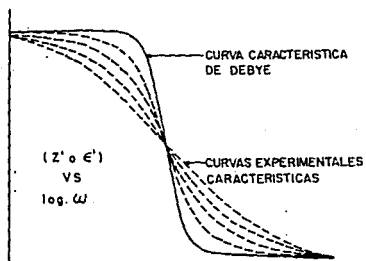


FIG. 1.19 COMPORTAMIENTO ESPECTROSCOPICO IDEAL DE DEBYE
 (CURVA CONTINUA) Y EL COMPORTAMIENTO EXPERIMENTAL MAS
 FRECUENTE (CURVA PUNTEADA)

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

□□□

□□□

□□□

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Las celdas electroquímicas a base de litio presentan un interés preponderante, debido a que el litio es el más ligero y entre los más electropositivos de los metales. A continuación se enumeran sus principales características:

Configuración electrónica: $2s^1$

Punto de fusión: $179\text{ }^\circ\text{C}$

Punto de ebullición: $1336\text{ }^\circ\text{C}$

Densidad: 0.53 g/cm^3

Radio atómico: 123 pm

Radio iónico, M^+ : 60 pm

Energía: $1^\circ = 520\text{ kJ/mol}$

$2^\circ = 7296\text{ kJ/mol}$

Potencial de los electrodos, E°_{red} : -3.05

Electronegatividad relativa: 1.0

Peso atómico: 6.941

Número atómico: 3

El litio, como metal, es barato y su manejo, aunque requiere de ciertas precauciones, es sencillo. Así, resulta de especial interés encontrar electrolitos sólidos a base de litio adecuados para ser utilizados en celdas electroquímicas. Tres son las principales requisitos que se exigen a un electrolito sólido a base de Li [17].

- 1) Alta conductividad iónica (mínimo $1 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) a la temperatura de operación de la celda, combinada con una conductividad electrónica despreciable.
- 2) Estabilidad del electrolito hacia electrodos de alta actividad en Li.
- 3) Producir una solución policristalina adecuada, que sea barata y fácil de elaborar.

Sin embargo, uno de los mayores problemas que se tienen con este tipo de electrolitos es que la mayoría de ellos son termodinámicamente inestables frente al litio.

Por lo tanto, para la investigación en diversas fases de óxidos ternarios de fórmula general $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ con conductividades electrónicas bajas que sean termodinámicamente estables frente a litio, resulta de suma importancia caracterizar su conductividad eléctrica. Desafortunadamente, este tipo de óxidos ternarios que presentan estas características es difícil de encontrar.

El trabajo experimental llevado a cabo consistió de dos etapas principalmente:

- 1) Preparación y caracterización de las diferentes soluciones sólidas;
- 2) Medición de las propiedades eléctricas.

2.1 TRANSICION ORDEN - DESORDEN.

Existe una gran variedad de óxidos complejos que tienen estructuras cristalinas referidas a la sal de roca (NaCl) en su forma *desordenada*. Estos polimorfos desordenados tienen la estructura cúbica centrada en las caras, como el NaCl, en los cuales los cationes están distribuidos al azar en los sitios octaédricos en un arreglo de empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos (coordinación 6-6). Ejemplos de este arreglo son: LiFeO_2 , Li_3NbO_4 , Li_2TiO_3 , Li_2ZrO_3 .

En los polimorfos ordenados son posibles diferentes arreglos de los cationes, por ejemplo, LiFeO_2 , tetraédrico; Li_3NbO_4 , cúbico; Li_2TiO_3 y Li_2ZrO_3 monoclinicos.

Los polimorfos desordenados son fases metaestables que se preparan por reacción de los óxidos simples a temperaturas relativamente bajas, al aumentar la temperatura se obtiene la fase en equilibrio.

El Li_2TiO_3 existe como polimorfo desordenado en equilibrio a temperaturas elevadas, en este caso a partir de 1213 °C. Por su parte, el Li_2ZrO_3 existe como polimorfo α desordenado en equilibrio a temperaturas mayores a 1500 °C[13].

2.2 SISTEMA ZIRCONATO DE LITIO - TITANATO DE LITIO.

Como primer paso en la definición del estudio experimental, es necesario hacer referencia al trabajo de A. Campos, P. Quintana y A.R. West^[13]: Orden y Desorden en Fases con Estructura de Sal de Roca y Soluciones Sólidas en el Sistema $\text{Li}_2\{\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x\}\text{O}_3$.

Las estructuras ordenadas de sal de roca se forman a partir de diversos óxidos complejos que contengan más de un catión. Las diferentes secuencias en el orden de los cationes se pueden dar de varias maneras:

- a) en óxidos con estequiometrías diferentes, p.ej., LiFeO_2 , Li_2TiO_3 , Li_3NbO_3 , o
- b) en óxidos con estequiometrías globales iguales, p.ej., Li_2TiO_3 y Li_2ZrO_3

Ahora bien, un aumento en la temperatura favorece el desorden catiónico que trae como consecuencia estructuras parcial o completamente desordenadas. P.ej., los cationes de Li_2TiO_3 se desordenan completamente arriba de 1213 °C para formar una estructura cúbica de sal de roca.

Los resultados del trabajo de A. Campos, P. Quintana y A.R. West^[13] demuestran que el metazirconato de litio, Li_2ZrO_3 , también forma una estructura polimórfica de sal de roca a altas temperaturas, además de que entre el metazirconato de litio y el titanato de litio, Li_2TiO_3 , se forma un intervalo completo de soluciones sólidas. Las formas polimórficas de baja temperatura, con estructuras cristalinas diferentes, únicamente se forman en intervalos limitados de la solución sólida.

El diagrama de fases reportado por A. Campos, P. Quintana y A.R. West^[13] se reproduce en la fig. 2.1. En él se tiene en las abscisas la fracción mol de zirconato de litio en la solución sólida y en las ordenadas la temperatura en °C. Se identifican 5 zonas que corresponden a diferentes fases que se forman en el sistema de referencia. Las zonas sombreadas son zonas donde los productos están presentes en una sola fase sencilla, mientras que las restantes son aquellas donde los productos se presentan como mezclas de dos fases.

Dentro de las zonas en donde se presenta una sola fase sencilla (zonas sombreadas) se tiene, en primer lugar, un intervalo completo de soluciones sólidas cúbicas desordenadas con estructura de sal de roca (soluciones sólidas α) a altas

temperaturas. Cabe aclarar que se trata de soluciones sólidas a altas temperaturas ya que no pueden obtenerse a temperatura ambiente y el intervalo completo se refiere a que las soluciones sólidas en él van desde 0% hasta 100% mol de zirconato de litio.

En segundo lugar se tienen, ahora para bajas temperaturas y fases sencillas, dos zonas de soluciones sólidas polimórficas monoclinicas: a) una de ellas, rica en metazirconato de litio, con un contenido mínimo de aproximadamente 68% mol de Li_2ZrO_3 y que llega hasta 100% mol, y b) una zona muy pequeña, pobre en metazirconato de litio, que se presenta para fracciones menores a 2% mol de Li_2ZrO_3 .

Basándonos en la zona de la fase polimórfica monoclinica rica en metazirconato de litio, que va desde aproximadamente 68% hasta 100% mol de Li_2ZrO_3 , se prepararon las composiciones de metazirconato de titanio y litio a las que se le determinaron las propiedades eléctricas. Estas composiciones fueron $x = 0.7, 0.8, 0.85, 0.9$ y 1.0 ($x =$ fracción mol de metazirconato de litio en la solución sólida). Así mismo, a partir de este diagrama se determinaron las temperaturas adecuadas para la reacción de cada una de las composiciones y sinterización de las pastillas que se

utilizaron en la medición de las propiedades eléctricas. Como ya se mencionó, este intervalo corresponde a bajas temperaturas, que oscilan desde temperatura ambiente hasta ≈ 1247 °C para la solución sólida con 68% mol de metazirconato de litio y hasta 1475 °C para la solución sólida 100% mol de metazirconato de litio.

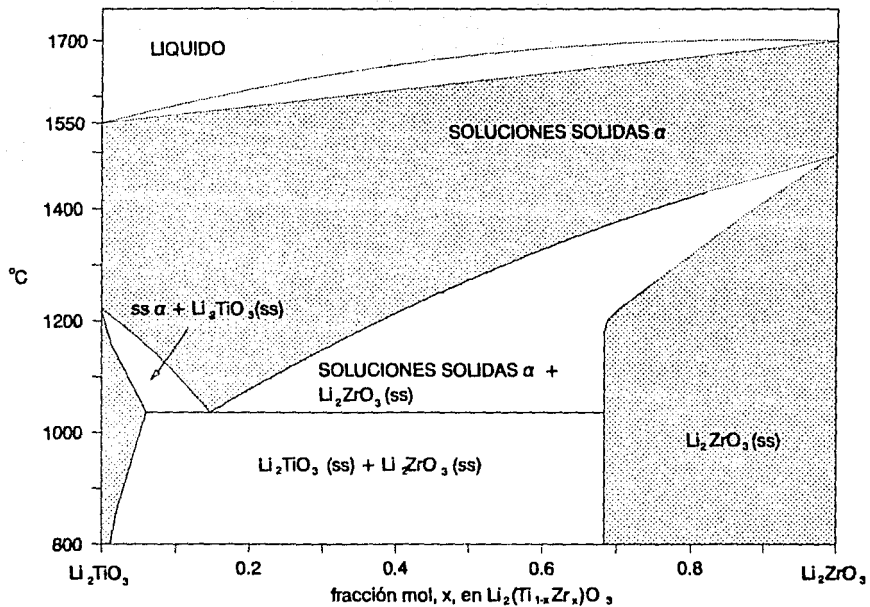


FIG. 2.1 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Li_2TiO_3 - Li_2ZrO_3

2.3 DIFRACCION DE RAYOS X.

Sin duda alguna, la técnica más importante para caracterizar tanto materiales cristalinos como su estructura cristalina es la difracción de rayos X (DRX).

Los rayos X son radiación electromagnética de $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$ (10^{-10} m) que se producen cuando partículas de alta energía (electrones acelerados a través de $\Delta V = 30,000 \text{ V}$) chocan con la materia. La energía que pierden los electrones al chocar con la materia se manifiesta entonces como radiación electromagnética. P.ej., un haz de electrones se aceleran a través de una $\Delta V = 30 \text{ kV}$ y se les hace colisionar contra un metal, cobre en este caso. Los electrones incidentes tienen la suficiente energía para ionizar algunos de los electrones del orbital 1s. Al ocurrir esto, un electrón de un orbital más exterior (2p o 3p) inmediatamente ocupa el lugar vacante del orbital 1s y la energía liberada en esta transición aparece como radiación X (fig. 2.2). Las energías de transición poseen valores fijos y así resulta un espectro de rayos X característico.

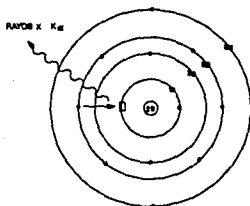


FIG. 2.2 GENERACION DE RAYOS X $\text{CuK}\alpha$. UN ELECTRON 2p OCUPA EL LUGAR VACIO DE UN ELECTRON 1s Y EL EXCESO DE ENERGIA SE LIBERA COMO RAYOS X.

Para el cobre, la transición $2p \rightarrow 1s$, llamada $K\alpha$, tiene una $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ y la transición $3p \rightarrow 1s$, denominada $K\beta$, una $\lambda = 1.3922$ (fig. 2.3). La transición $K\alpha$ ocurre mucho más frecuentemente y es también más intensa que la $K\beta$, por lo que es la que se utiliza en los experimentos de difracción. De hecho, la transición $K\alpha$ es doble: $K\alpha_1 = 1.54051 \text{ \AA}$ y $K\alpha_2 = 1.54433 \text{ \AA}$, debido a que la transición posee valores ligeramente diferentes de energía para los dos posibles estados del spin del electrón $2p$ relativo al spin del orbital $1s$ vacante. En algunos experimentos la difracción producida por las transiciones $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ no se resuelve y se observa entonces una sola línea o pico en vez de un par (p.ej., en difracción de ángulo bajo). En otros casos, se pueden observar picos separados, lo que puede evitarse eliminando la radiación $K\alpha_2$ más débil de la radiación resultante mediante un filtro de níquel.

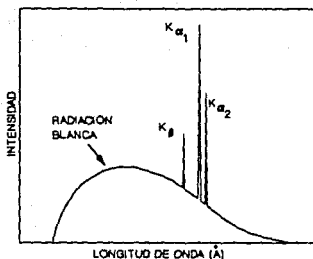


FIG. 2.3 ESPECTRO DE EMISION DE RAYOS X PARA EL COBRE

Ahora bien, debido a sus estructuras repetitivas regulares, los cristales son capaces de difractar radiación con λ similares a su espaciamiento interatómico, $\approx 1 \text{ \AA}$. Para estudios de difracción de cristales se utilizan 3 tipos de radiación: rayos X, electrones y neutrones, siendo los rayos X los que más se utilizan.

La longitud de onda comúnmente empleada es la correspondiente a la radiación $K\alpha$: $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ (promedio de las radiaciones $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$), emitida por el cobre. Cuando un cristal difracta los rayos X, los átomos o iones actúan como puntos secundarios y dispersan los rayos X.

2.3.1 Ley de Bragg.

La ley de Bragg sobre la difracción considera los cristales constituidos por capas o planos que actúan como espejos semitransparentes. Algunos de los rayos X se reflejan de unos de los planos con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, mientras que otros son reflejados por planos sucesivos (fig. 2.4).

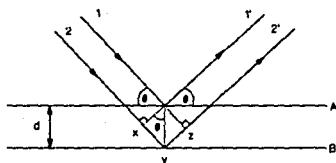


FIG. 2.4 DEDUCCION DE LA LEY DE BRAGG PARA LA DIFRACCION DE RAYOS X

En la fig. 2.4, dos haces de rayos X, 1 y 2, se reflejan de planos adyacentes, A y B. Para que los haces reflejados 1' y 2' estén en fase se hace la siguiente deducción: el haz 2' tiene que recorrer una distancia mayor xyz en relación con el haz 1', y para que 1' y 2' estén en fase, esta distancia xyz debe corresponder a un número entero de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes,

el espaciamiento d , y el ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg, θ , están relacionados a la distancia xy por

$$xy = yz = d \sin \theta$$

Así

$$xyz = 2d \sin \theta$$

Pero

$$xyz = n\lambda$$

Por lo tanto

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Ley de Bragg} \quad (2.1)$$

Cuando la ley de Bragg se satisface, los haces reflejados están en fase e interfieren constructivamente. A ángulos de incidencia diferentes al ángulo de Bragg, los haces reflejados están desfasados y se cancelan mutuamente. En un cristal conteniendo miles de planos, la ley de Bragg impone condiciones estrictas a los ángulos a los cuales puede haber reflexión. Si el ángulo incidente difiere en tan solo unas décimas de grado, se puede dar la cancelación total de los haces reflejados.

2.3.2 Difracción de rayos X. Método por polvos. Principios y usos.

El experimento de DRX básicamente consiste en una fuente de rayos X, la muestra y un detector de los rayos difractados (fig. 2.5). Tres son las variables que controlan las diferentes técnicas experimentales:

- a) Radiación: monocromática o de λ variable
 b) Muestra: cristal, polvo o pieza sólida
 c) Detector: contador o película fotográfica

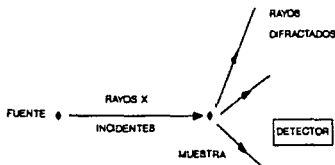


FIG. 2.5 EXPERIMENTO DE DIFRACCION DE RAYOS X

Las diferentes técnicas experimentales se muestran en la tabla 2.1.

TABLA 2.1 DIFERENTES METODOS EXPERIMENTALES DRX

λ	Muestra	Detector	Método
Fija	Polvo	Contador	Difractómetro
		Película	Debye-Scherrer Guinier
	Cristal	Película	Rotación (oscilación) Weissenberg Precesión (Buerger)
		Contador	Difractómetro autom.
Variable	Pieza sólida	Película	Laue

El principio del método por polvos se muestra en la fig. 2.6. En él, un haz de rayos X monocromáticos ($\lambda = \text{cte}$) incide sobre una muestra finamente dividida que, idealmente, tiene cristales, así como los diversos planos, aleatoriamente distribuidos en todas las orientaciones posibles. Para un conjunto determinado de cristales, al menos algunos de los planos deberán estar orientados en el ángulo de Bragg, θ , en relación al haz incidente y, por ende, la difracción se debe dar para estos cristales y planos. Los haces difractados pueden detectarse ya sea rodeando la muestra con una tira de película fotográfica (métodos Debye-Scherrer y Guinier) o utilizando un detector móvil, como un contador Guinier conectado a un graficador (difractómetro).

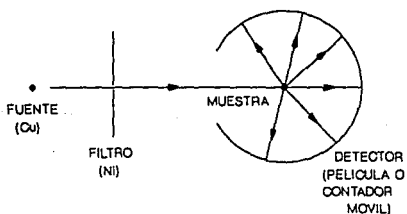


FIG. 2.6 DIFRACCION DE RAYOS X. METODO POR POLVOS

En el método por difracción se obtiene una serie de picos en una tira de papel graficador. En condiciones normales, el contador se ajusta para hacer un barrido sobre un intervalo de valores 2θ a una velocidad angular constante (es práctica común referirse al ángulo 2θ entre haces difractados y no difractados más que al ángulo de Bragg, θ). Normalmente, el intervalo de barrido es de 10 a $80^\circ 2\theta$ y es suficiente para cubrir la sección más útil del patrón de la muestra. La escala sobre la gráfica es lineal en 2θ y el espaciado d de los picos puede calcularse a partir de la ley de Bragg u obtenerse de tablas patrón de d vs. 2θ . Por lo general, la velocidad de barrido es $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$. Las intensidades relativas se toman como la altura de los picos, asignando al pico más alto un valor de 100 y los demás escalados convenientemente.

Cada fase cristalina posee un patrón característico que puede utilizarse como huella dactilar para ser identificado. Las dos variables importantes en un patrón de difracción son:

- la posición de los picos, es decir, el espaciado d y
- la intensidad. Para la identificación de materiales cristalinos desconocidos se cuenta con una fuente de información muy importante: el Powder Diffraction File (Archivo de Patrones de Difracción) del Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA, anteriormente

conocido como el archivo ASTM, el cual contiene los patrones de difracción de cerca de 35,000 materiales. En los índices de búsqueda, el material está clasificado ya sea de acuerdo a sus picos más intensos o de acuerdo a sus primeras 8 líneas en el patrón de difracción en orden decreciente a su espaciamiento d . En la tabla 2.2 se resumen algunos de los usos más comunes de la difracción de rayos X utilizando el método por polvos.

TABLA 2.2 ALGUNOS USOS DE LA DIFRACCION DE RAYOS X UTILIZANDO EL METODO POR POLVOS

Caracterización de materiales por huellas dactilares por rayos X
Análisis cualitativo de fases (presencia o ausencia de fases)
Análisis cuantitativo de fases
Refinamiento de parámetros unitarios de celda
Estudio de la formación de soluciones sólidas
Determinación del tamaño de cristales
Estudio de transformación de fases
Determinación de la estructura cristalina
Estudio de las reacciones de los sólidos
Determinación de diagramas de fase a altas temperaturas
Medición de coeficientes de expansión térmica

Por último, las intensidades de los rayos X reflejados son importantes por 2 razones principales. En primer lugar, la medición cuantitativa de la intensidad es necesaria para determinar la estructura de cristales desconocidos y, en segundo lugar, la información cualitativa se requiere como

patrón inconfundible y único para caracterizar materiales. En este análisis cualitativo se determinan qué compuestos cristalinos o fases están presentes.

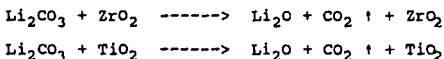
2.4 PREPARACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS.

Para la preparación de cualquiera de las soluciones sólidas zirconato de titanio y litio, de fórmula general $\text{Li}_2[\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}]\text{O}_3$ y que de ahora en adelante llamaremos LT_{SS} , se parte de metazirconato de litio, Li_2ZrO_3 , y titanato de litio, Li_2TiO_3 , reactivos grado analítico[14]. Para efectos prácticos, al metazirconato de litio lo denominaremos de ahora en adelante LZ_{SS} y al titanato de litio como LT_{SS} .

El trabajo experimental consistió en la preparación de LZ_{SS} y LT_{SS} puros, partiendo de carbonato de litio, Li_2CO_3 , óxido de zirconio, ZrO_2 , y óxido de titanio, TiO_2 , reactivos J.T. Baker y JVC grado analítico.

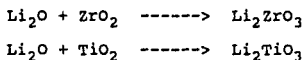
El esquema de reacción para la formación de LZ_{SS} y LT_{SS} consta de dos pasos antes de dar lugar a los productos finales. En el primero de ellos se libera CO_2 gaseoso (descarbonatación) para dar lugar al óxido de litio, Li_2O , que será quien reaccione, en el segundo paso de este esquema,

con el óxido de zirconio y de titanio para dar lugar al producto deseado. En forma esquemática, este primer paso puede representarse como



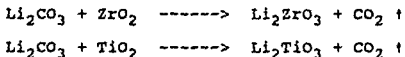
Por lo que respecta a las condiciones de temperatura y tiempo para que este primer paso se lleve a cabo, se mantuvo la temperatura entre 650 y 720 °C (tabla 2.5) durante 12-15 hs. para así asegurar la completa eliminación del CO₂.

El esquema para la segunda parte de la reacción, en la cual reaccionan el óxido de litio y el óxido de zirconio y el óxido de titanio, es el siguiente:



La temperatura requerida para que esta reacción se lleve a cabo es del orden de 1000 a 1100 °C (tabla 2.5), cuidando de no exceder el límite fijado por el diagrama de fases para evitar así una transición a la zona de soluciones sólidas cúbicas desordenadas (soluciones sólidas α) o incluso degradación de los productos obtenidos. Nuevamente, el tiempo de reacción para obtener los productos fue de 12-15 hs.

Sumando los dos pasos anteriores, el esquema de reacción completo para la obtención de LZ_{SS} o LT_{SS} es:



Ahora bien, una vez obtenidos LZ_{SS} y LT_{SS} puros y, para cada una de las composiciones LTZ_{SS} , se procedió a mezclar LZ_{SS} y LT_{SS} en las cantidades molares correspondientes (tabla 2.3 y 2.4), homogeneizando la mezcla obtenida en un mortero ágata con acetona hasta su completa evaporación (≈ 15 min) para así reducir el tamaño de partícula y aumentar el área de contacto y facilitar la reacción. Las cantidades calculadas fueron pesadas utilizando una balanza analítica monoplato (± 0.0005 g de precisión), partiendo de 0.05 g/mol de cada uno de los componentes de la solución sólida. La temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción estuvo determinada, nuevamente, por la estabilidad térmica de la composición correspondiente, definida a partir del diagrama de fases (tabla 2.5). Para asegurar la formación de la solución sólida, los reactivos reaccionaron por espacio de 20-24 hs.

TABLA 2.3 ESQUEMA DE PREPARACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS
LT_{SS} Y LZ_{SS}

COMPONENTE	Mo (g/gmol)	n (gmol)	m (gramos)
Li ₂ CO ₃	73.8912	0.05	3.6946
ZrO ₂	3.2188	0.05	6.1609
TiO ₂	79.8988	0.05	3.9949
Li ₂ ZrO ₃	153.0994	0.05	7.6550
Li ₂ TiO ₃	109.7794	0.05	5.4890

TABLA 2.4 ESQUEMA DE PREPARACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS
LTZ_{SS}

COMPOSICION EN Li ₂ ZrO ₃	n total (gmol)	Li ₂ ZrO ₃ (gmol)	Li ₂ TiO ₃ (gmol)	Li ₂ ZrO ₃ (gramos)	Li ₂ TiO ₃ (gramos)
0.70	0.05	0.0350	0.0150	5.3585	1.6467
0.80	0.05	0.0400	0.0100	6.1240	1.0978
0.85	0.05	0.0425	0.0075	6.5067	0.8233
0.90	0.05	0.0450	0.0050	6.8895	0.5489
1.00	0.05	0.0500	0.0000	7.6550	0.0000

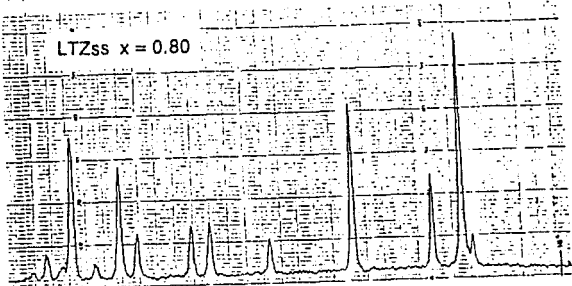
Todas las reacciones se llevaron a cabo en crisoles de platino en muflas y hornos eléctricos. La temperatura se aumentó gradualmente para evitar la degradación de los materiales por un súbito aumento de la misma.

Para comprobar la obtención de los productos deseados se empleó la técnica por difracción de rayos X^[3] (DRX) en una

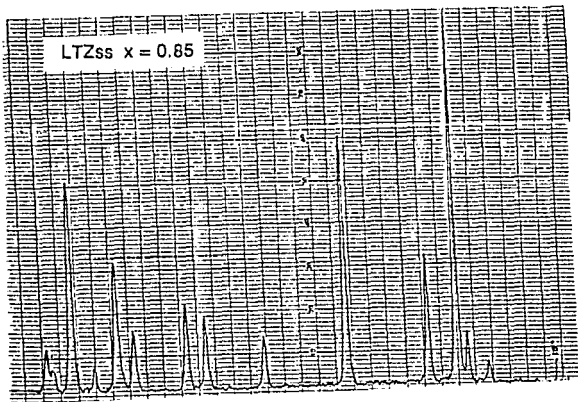
cámara Hägg-Guinier XDC700 Junger Instrument y radiación $\text{CuK}\alpha_1$. Posteriormente se compararon los patrones de difracción obtenidos contra los reportados en el Powder Diffraction File para las soluciones sólidas LT_{SS} y LZ_{SS} .

Los difractogramas obtenidos para cada una de las composiciones sintetizadas se muestran en la fig. 2.7. Se observa un desplazamiento gradual y sistemático en las distancias interplanares al ir evolucionando la composición.

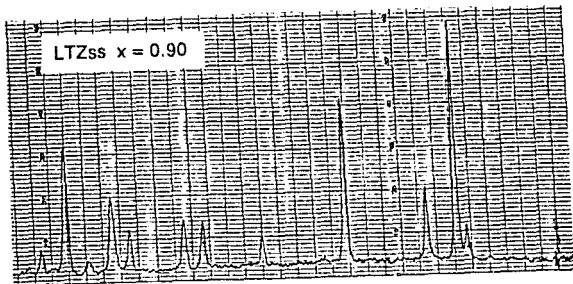
LZss $x = 0.80$



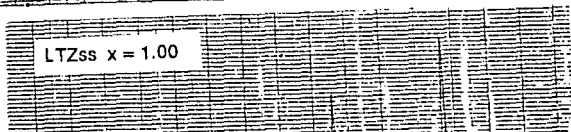
LZss $x = 0.85$



LZss $x = 0.90$



LZss $x = 1.00$



Una vez sintetizadas las soluciones sólidas deseadas, se fabricaron pastillas de 1 a 2 mm de espesor y 13 mm de diámetro. Estas pastillas se prepararon por compactación a temperatura ambiente aplicando una presión de 2 toneladas por cm^2 durante 10 minutos como mínimo a partir de fino polvo cristalino. Posteriormente, y para lograr el grado de dureza requerido, las pastillas fueron sinterizadas durante 4 a 6 horas en un horno de atmósfera libre $50\text{ }^\circ\text{C}$ por abajo del punto de transición de fase para cada una de las composiciones (tabla 2.5). Nuevamente, para garantizar la integridad química de las diversas soluciones sólidas tras haber sido sinterizadas, se obtuvieron difractogramas de las pastillas (fig. 2.8). En esta misma figura se muestra también el difractograma obtenido para la misma pastilla una vez concluido el análisis eléctrico. No se observa en ningún caso, después de la sinterización ni del análisis eléctrico, cambio en la estructura de la solución sólida.

Para el análisis eléctrico, se unieron electrodos de oro (en forma de pequeñas tiras) a las caras opuestas de las pastillas, utilizando una pasta organoaurica y, posteriormente, evaporando el disolvente orgánico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 hs hasta que la pasta solidificara.

TABLA 2.5 ESQUEMA DE TEMPERATURAS PARA LA PREPARACION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS LT_{SS} , LZ_{SS} Y LTZ_{SS}

COMPOSICION	Treacción	Tsinterización	Tdescarbonatación
0.70	1150	1150	
0.80	1150	1150	
0.85	1200	1225	
0.90	1300	1325	
LT	1016	----	672 - 720
LZ	1016	1325	672 - 720

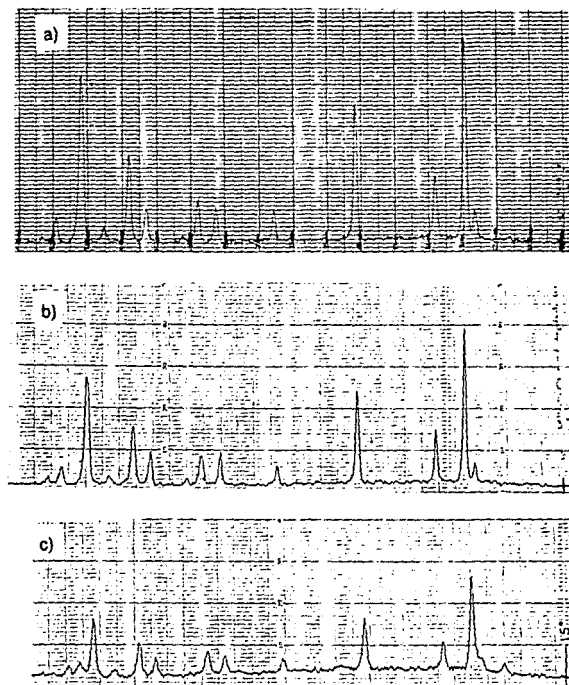


FIG. 2.8 DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS X OBTENIDOS PARA LA SOLUCION SOLIDA $LTZ_{ss} x = 0.7$
 a) PREPARADA b) TRAS HABER SINTERIZADO LA PASTILLA Y c) DESPUES DE HABER
 COMPLETADO EL ANALISIS ELECTRICO

2.5 MEDICIONES ELECTRICAS.

La información de carácter eléctrico se obtiene a través de un puente de impedancia, el cual puede estar controlado con una microcomputadora, a la que se integra una lectora de discos, para almacenar la información experimental, así como una impresora y una graficadora para obtener listados y gráficas de los resultados experimentales. Por otra parte, el sistema queda complementado con la celda de pruebas, un sistema calefactor y un controlador externo de temperatura, el cual permite fijar ésta en el valor requerido.

El Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, lugar donde se realizaron las mediciones eléctricas, cuenta con equipo Hewlett Packard, que consiste en:

1. Analizador de impedancias modelo HP 4192A con rango de 0.01 Hz a 13 MHz de frecuencia AC. Este equipo es capaz de medir simultáneamente impedancia, capacitancia, inductancia, ángulo de fase y factor de disipación, lo que permite un estudio eléctrico completo de la muestra.
2. Microcomputadora modelo HP 85 con diversos programas desarrollados en lenguaje BASIC por los mismos investigadores del Instituto para el análisis de la respuesta eléctrica de los materiales estudiados. Entre estos programas cabe hacer

mención especial al programa analizador de impedancias que se utilizó para caracterizar dieléctricamente las diferentes soluciones sólidas estudiadas y el programa Arrhenius, utilizado para calcular y cuantificar el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura.

3. Impresora de matriz de puntos para obtener listados de la información procesada. Utilizando estos listados en los que se maneja la componente real e imaginaria de la impedancia, la frecuencia, capacitancia, ángulo de disipación, inductancia y resistencia, se localizaron puntos importantes sobre las gráficas obtenidas (figs. 3.1, 3.2 y 3.4)

4. Graficadora (plotter) que facilita la obtención de gráficas a partir de la información procesada por la microcomputadora.

Como ya se ha mencionado, en el estudio del comportamiento dieléctrico de los materiales, es común obtener la información de carácter eléctrico en función de la temperatura. En este contexto es fácil darse cuenta de la necesidad de un buen control de la temperatura dentro de la celda de pruebas. De aquí que sea necesario contar con una celda, o portamuestras, con las características necesarias para un buen control interno de la temperatura a la que está expuesta la muestra durante el experimento[15].

Para llevar a cabo las mediciones eléctricas se utilizó el arreglo experimental mostrado en la fig. 2.9 para la caracterización eléctrica a través de mediciones con corriente alterna (método AC)[4,9,10]. Las principales características de este sistema incluyen el horno vertical, que posee una gran estabilidad térmica con una variación de temperatura, una vez fijada ésta mediante el controlador, garantizada en ± 2 °C. A su vez, este controlador permite variar la temperatura en intervalos de 5 °C.

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando corriente alterna en un intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz a un potencial fijo de 1 volt. El intervalo de temperaturas fue de 200 a 800 °C, tomando las lectura cada 20 a 30 °C dejando transcurrir entre 1 hs y 1.5 hs para lograr un buen equilibrio térmico dentro de la celda de pruebas. Los electrodos empleados fueron de lámina de oro unidos a la pastilla utilizando pasta de oro también.

Los valores correspondientes a las resistencias y capacitancias de grano, R_g y C_g , frontera de grano, R_{fg} y C_{fg} , y electrodos, R_{el} y C_{el} , se calcularon directamente al graficar las componentes real y compleja de la impedancia, como se muestra en la fig. 1.13. Así mismo, este análisis permitió calcular la energía de activación del material, a

partir de la pendiente de la curva $\log(\sigma T)$ vs. $1000/T$, que es la representación experimental de la ecuación para la conductividad térmicamente activada.

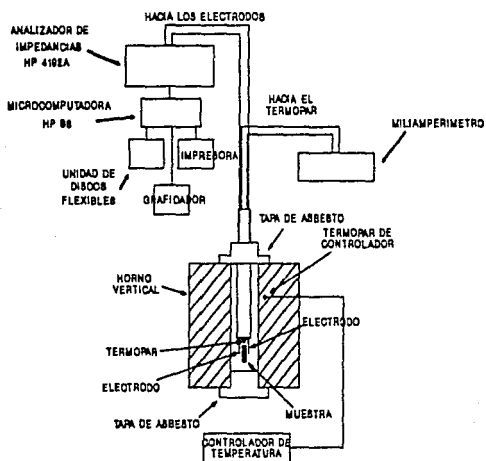


FIG. 2.9 ESQUEMA DEL ARREGLO EXPERIMENTAL PARA CARACTERIZACION ELECTRICA A TRAVES DE MEDICIONES AC.

ANALISIS DE

RESULTADOS



3. ANALISIS DE RESULTADOS.

Los datos experimentales obtenidos a partir del analizador de impedancias HP 4192A se discutirán a la luz del método en el plano de impedancias complejas, en el que se grafica la componente imaginaria de la impedancia en función de su contraparte real. Así mismo, se analizará el comportamiento del sistema en función de curvas espectroscópicas y su desviación del comportamiento ideal de Debye.

A partir de la información obtenida, se realizarán los cálculos para conocer el comportamiento de la conductividad y la constante dieléctrica en función de la temperatura, así como un análisis de las curvas de Arrhenius de donde se calculará la energía de activación y otros parámetros involucrados con la migración de partículas.

El análisis anterior permitirá conocer las propiedades dieléctricas del material, conductividad específicamente, y la variación de ésta en función de la temperatura y la composición. Se podrá concluir entonces sobre la variación de las propiedades conductoras de la solución sólida estudiada al modificar su composición, y por ende su estructura, sustituyendo Zr^{4+} por Ti^{4+} .

3.1 GRAFICAS EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS.

Al graficar Z'' vs. Z' , los puntos experimentales pueden tomar diversas formas, entre ellas la de semicírculos semejantes a los que se obtendrían para circuitos RC en paralelo o bien rectas perpendiculares al eje de las abscisas para circuitos RC en serie. Es así que a partir de estas gráficas es posible determinar el circuito equivalente que represente mejor al sistema en estudio aunque, por otro lado, la técnica no permite identificar el tipo y magnitud de conductividad presente en el material (iónica, electrónica o una combinación de ambas). Ahora bien, a partir de estas gráficas también se pueden conocer los tiempos de relajación del sistema RC y el valor de la constante dieléctrica en función de la temperatura.

La presentación y el análisis en el plano de impedancias complejas se manejará de tres formas diferentes:

- a) Gráficas en función de composición y temperatura.
- b) Familia de curvas para una composición determinada en función de la temperatura.
- c) Familia de curvas a una temperatura determinada en función de la composición.

En la fig. 3.1 se muestran gráficas en el plano de impedancias complejas para todas las composiciones para temperaturas menores a 450 °C. Se observa con claridad un solo semicírculo formado por los datos experimentales. Un cálculo sencillo para el valor de la capacitancia involucrada en cada caso indica que este semicírculo describe el comportamiento eléctrico de los granos del material policristalino (tabla 3.1)[10].

TABLA 3.1 VALORES DE LA CAPACITANCIA Y SU POSIBLE INTERPRETACION

CAPACITANCIA (F)	FENOMENO RESPONSABLE
10^{-12}	BULTO (GRANOS)
$10^{-11} - 10^{-8}$	FRONTERA DE GRANO
$10^{-10} - 10^{-9}$	FERROELECTRICIDAD DEL BULTO
$10^{-9} - 10^{-7}$	CAPA SUPERFICIAL
$10^{-7} - 10^{-5}$	INTERFASE ELECTRODO-ELECTROLITO
10^{-4}	REACCIONES ELECTROQUIMICAS

El cálculo del valor de la capacitancia se hace utilizando la condición

$$\omega_{\max} R C = 1 \quad \text{--->} \quad C = 1 / (\omega_{\max} R) \quad (3.1)$$

donde $\omega_{\max} = (2 \pi f)$ es la frecuencia a la que se da el máximo del semicírculo. De aquí, f es la frecuencia instantánea del máximo del semicírculo, la cual se da a $1/2R$

siendo R el valor de la resistividad obtenido del cruce del semicírculo con el eje de las abscisas. Por lo tanto

$$C = 1 / (2 \pi f R) \quad (3.2)$$

Para todas las composiciones estudiadas, el valor de la capacitancia es del orden de 10 a 30 pF/cm (1 pF/cm = 10^{-12} F/cm), que es el valor característico para los granos del material policristalino (tabla 3.2).

TABLA 3.2 VALOR DE LA CAPACITANCIA EN EL MAXIMO DE LOS SEMICIRCULOS DE LAS FIG. 3.1 Y 3.2.

Fracción mol Zr	Temperatura (°C)	Capacitancia (pF/cm)
0.70	443	12.6
	654	15.8
0.80	323	9.3
	622	9.0
0.85	394	10.2
	663	10.2
0.90	405	23.8
	627	22.6
1.00	347	28.3
	609	22.2

COMPONENTE REAL DE LA IMPEDANCIA COMPLEJA, Z' (kohm)

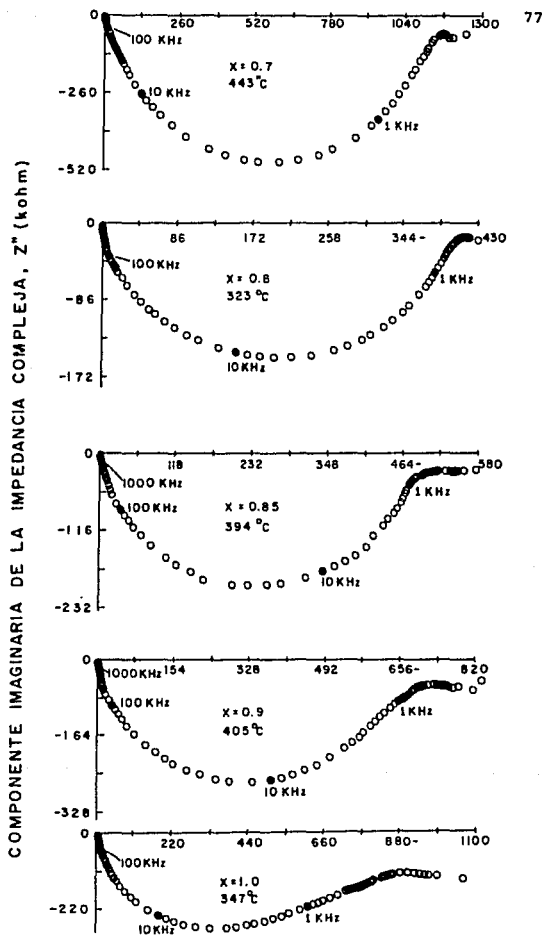


FIG. 3.1 GRAFICAS EXPERIMENTALES EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS A TEMPERATURA INFERIORES A 450°C

La fig. 3.2 muestra las gráficas en el plano de impedancias complejas ahora para temperaturas mayores a 600 °C. Dado que nuevamente se obtiene un solo semicírculo, se consideró que el circuito equivalente que podría describir la respuesta eléctrica de las muestras debía involucrar sólo elementos RC conectados en paralelo. Así mismo, el valor de la capacitancia del máximo de estos semicírculos vuelve a ser del orden de 10 a 20 pF/cm, lo que significa que también a temperaturas mayores a 600 °C, los semicírculos obtenidos describen el comportamiento eléctrico de los granos del material policristalino (tabla 3.2).

Las curvas experimentales que se obtuvieron a temperaturas intermedias (del orden de 500 °C) presentan las mismas características que las discutidas anteriormente.

Como se puede observar, en ningún caso las curvas obtenidas mostraron indicios de la presencia de otro semicírculo (que pudiera describir el comportamiento eléctrico de las fronteras de grano del material) así como tampoco una tendencia a distribuirse sobre una línea vertical, perpendicular al eje de las abscisas, en la región de bajas frecuencias. Sin embargo, la dispersión lineal que se observa en esta región (fig. 3.2) puede indicar que los portadores de carga no son exclusivamente iones que provocan

polarización a los electrodos. Para determinar la presencia o ausencia de este fenómeno, será necesario calcular el valor de la capacitancia en esta región. Ahora bien, el orden de magnitud típico de la capacitancia para portadores de tipo iónico es de $\mu\text{F/cm}$ (10^{-6} F/cm). A diferencia del cálculo para el máximo de los semicírculos, ahora se utiliza la relación en función de la componente compleja de la impedancia, donde se cumple que

$$Z'' = 1 / (\omega C) \quad (1.16b)$$

donde $\omega = (2 \pi f)$ y f = frecuencia instantánea para el punto seleccionado en esta región. Por lo tanto.

$$C = 1 / (Z'' 2 \pi f) \quad (3.3)$$

Como se ha expuesto anteriormente, el aplicar un campo eléctrico a un conductor netamente iónico provoca un fenómeno de polarización a los electrodos. La respuesta global de este tipo de conductores, obtenida a través del análisis en el plano de impedancias complejas, sería, primero, la de los elementos (grano y/o frontera de grano) que forman el circuito equivalente que represente al sistema, seguida de una recta perpendicular al eje de las abscisas que corresponde al fenómeno de polarización a los electrodos.

COMPONENTE REAL DE LA IMPEDANCIA COMPLEJA, Z' (kohm)

80

COMPONENTE IMAGINARIA DE LA IMPEDANCIA COMPLEJA, Z'' (kohm)

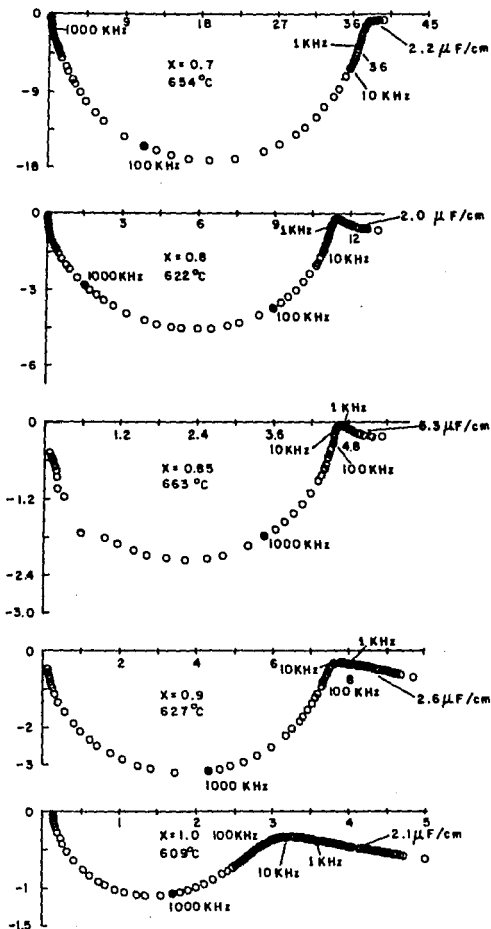


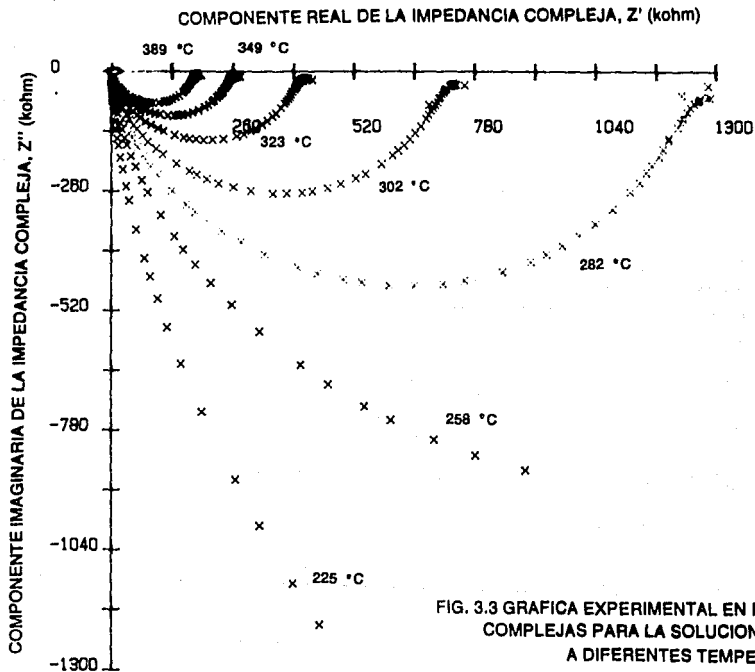
FIG. 3.2 GRAFICAS EXPERIMENTALES EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS A TEMPERATURA INFERIORES A 600°C

Experimentalmente, el orden de magnitud de las capacitancias obtenidas en la región de bajas frecuencias ($\mu\text{F}/\text{cm}$) y la dispersión lineal observada en esa zona, indican que el fenómeno de polarización a los electrodos se da, lo que implica la presencia de portadores iónicos al mismo tiempo que portadores electrónicos (tabla 3.3).

TABLA 3.3 VALOR DE LA CAPACITANCIA EN LA REGION DE BAJAS FRECUENCIAS PARA LAS GRAFICAS DE LA FIG. 3.2.

Fracción mol Zr	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Capacitancia ($\mu\text{F}/\text{cm}$)
0.70	654	2.2
0.80	622	2.0
0.85	663	5.3
0.90	627	2.6
1.00	609	2.1

La fig. 3.3 muestra una familia de curvas en el plano de impedancias complejas en función de la temperatura para la solución $\text{LTZ}_{\text{SS}} \times = 0.8$. Se observa claramente la evolución del sistema en función de la temperatura. El valor de cruce de cada semicírculo con el eje de las abscisas corresponde a la resistividad de grano para cada temperatura y disminuye a medida que ésta aumenta. A muy bajas temperaturas, menores a 258°C , el material todavía no responde de una manera completa al estímulo eléctrico. En esta familia es obvia la



pobre dispersión lineal obtenida a bajas frecuencias y bajas temperaturas debido a la limitación del equipo.

La fig. 3.4 presenta gráficas en el plano de impedancias complejas a una temperatura del orden de 600 °C, en función de la composición. Claramente se observa cómo la respuesta eléctrica debida a la presencia de portadores de tipo iónico se hace más notoria a medida que la fracción mol de titanio en la solución sólida disminuye. Se incluyen en las diferentes gráficas los valores de capacitancia calculados en el máximo de los semicírculos y en la región de bajas frecuencias con la finalidad de comparar su magnitud: para el primer caso se trata, como ya se ha dicho, de la respuesta típica de los granos del material mientras que a bajas frecuencias indica la presencia de portadores de tipo iónico.

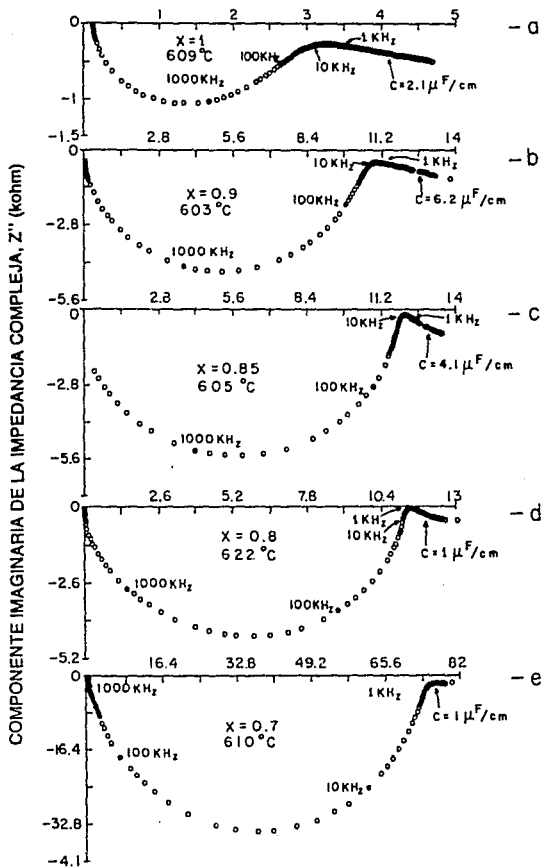


FIG. 3.4 GRAFICAS EXPERIMENTALES EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS A 600°C APROXIMADAMENTE EN FUNCION DE LA COMPOSICION

3.2 GRAFICAS DE CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE TEMPERATURA.

La dependencia experimental de la conductividad en función de la temperatura mostró el comportamiento típico de los materiales cerámicos: aumenta a medida que la temperatura aumenta.

3.2.1 Cálculo de la conductividad.

La conductividad se calcula a partir de las gráficas en el plano de impedancias complejas. El cruce del semicírculo con el eje de las abscisas corresponde al valor de la resistividad (R) de la pastilla a la temperatura a la que se llevó a cabo la medición. A partir de la resistividad se tiene que

$$\sigma \propto 1 / R \quad (3.4)$$

y para pasar de la proporcionalidad a la igualdad, se introduce una constante, que en este caso es el factor geométrico de la pastilla (FG). Por lo tanto,

$$\sigma = FG / R \quad (3.5)$$

El factor geométrico es una constante para cada pastilla en la que están involucradas las dimensiones geométricas de la misma. A saber,

$$FG = d / A_{\text{cara}} \quad [L]^{-1} \quad (3.6)$$

donde d = espesor de la pastilla.

A_{cara} = área de la cara de la pastilla.

Es claro que en el caso de las soluciones sólidas $\text{Li}_2[\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x]\text{O}_3$ que se prepararon, la resistividad y conductividad que se reportan corresponden a la que presentan los granos del material, aunque es común asignar este valor de conductividad a todo el material.

Ahora bien, en las gráficas que se presentan, se tiene, en las ordenadas, la conductividad en $(\text{ohm-cm})^{-1}$ y en las abscisas la temperatura en °C.

La fig. 3.5 muestra la conductividad en función de la temperatura para cada una de las composiciones estudiadas. Es clara la tendencia exponencial de la misma en función de la temperatura. Los puntos que se alejan del comportamiento son desviaciones experimentales más que representar algún fenómeno adicional. En este juego de gráficas no se puede comparar con claridad la evolución del orden de magnitud de la conductividad en función tanto de la temperatura como de la composición debido a las escalas utilizadas en cada gráfica, pero se observa que para la solución sólida LTZ_{88} x

= 0.7, la conductividad toma valores del orden 10^{-5} ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹ a temperaturas mayores a 600 °C, mientras que para la solución sólida LTZ_{SS} x = 1.0, el orden de los valores de conductividad es ahora de 10^{-3} (ohm-cm)⁻¹ también para temperaturas mayores a 600 °C.

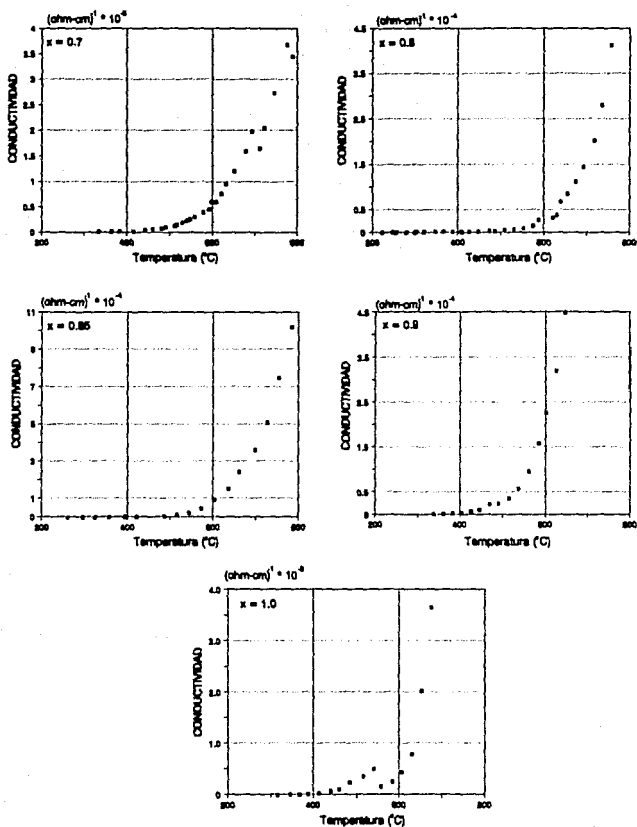


FIG. 3.5 GRAFICAS EXPERIMENTALES DE CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA LA SOLUCION SOLIDA LTZss

En la fig. 3.6 se tiene la familia de valores de conductividad en función de la temperatura y de la composición. A partir de 600 °C es clara la evolución de los valores de la conductividad en función de la composición, aumentando este valor a medida que la fracción mol de titanio en la solución disminuye (tabla 3.4).

TABLA 3.4 MAGNITUD DE LA CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE LA COMPOSICION A 600 °C APROXIMADAMENTE

Fracción mol Zr	Temperatura (°C)	Conductividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹ · 10 ³
0.70	599	0.006
0.80	602	0.019
0.85	605	0.094
0.90	603	0.23
1.00	601	0.37

Según clasificación reportada por West^[3], estos valores de conductividad sitúan a estas composiciones dentro los materiales semiconductores que presentan conductividad electrónica (tabla 1.1). Como ya se dijo en el análisis del plano complejo, a partir de cálculos para el valor de la capacitancia, el tipo de conductividad que presentan las diferentes composiciones estudiadas es por flujo de electrones principalmente, presentándose también conductividad iónica a bajas frecuencias.

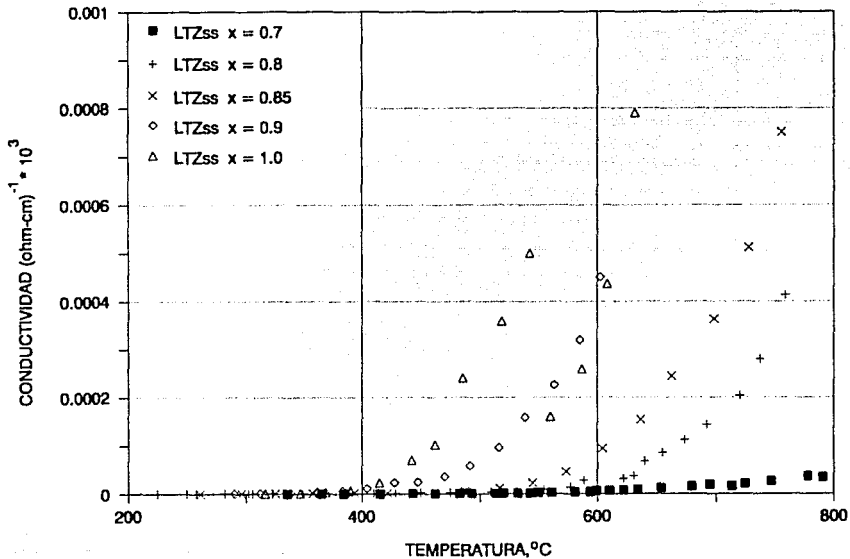


FIG. 3.6 GRAFICA EXPERIMENTAL DE CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE TEMPERATURA Y COMPOSICION PARA LA SOLUCION SOLIDA LZss

3.3 GRAFICAS DE ARRHENIUS.

Las curvas de Arrhenius son la representación experimental de la ecuación para la conductividad térmicamente activada. A partir de la pendiente de la curva $\log(\sigma T)$ en función de $1/T$ se puede conocer la energía de activación para la migración de partículas cargadas así como el factor preexponencial de la ecuación. Los resultados experimentales se muestran en la fig. 3.7. El desplazamiento de las curvas hacia la izquierda corrobora la evolución de la conductividad hacia valores cada vez menores a medida que la fracción mol de zirconio en la solución sólida disminuye.

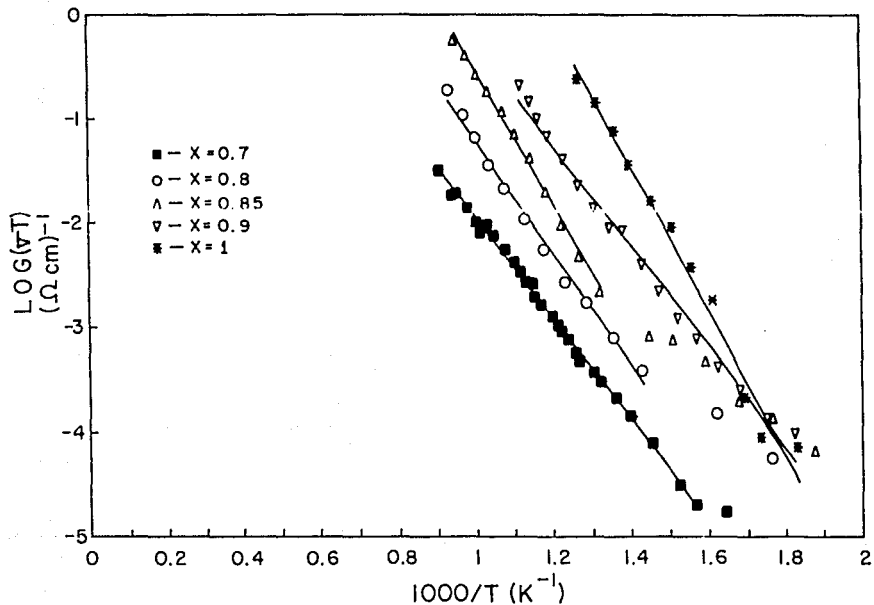
En la tabla 3.5 se resume la información que se obtuvo a partir de las curvas de Arrhenius para cada composición: energía de activación y factor preexponencial.

La energía de activación representa una medida de la barrera de energía que las partículas cargadas tienen que vencer para poder migrar. Recordando la ecuación para la conductividad térmicamente activada

$$\sigma = A * \exp (-\Delta G/kT) \quad (1.9a)$$

y observando los diferentes valores que se calcularon para la energía de activación, es claro que a medida que la fracción

FIG. 3.7 CURVAS DE ARRHENIUS EXPERIMENTALES PARA LA SOLUCION SOLIDA LTZss



mol de zirconio en la solución aumenta, la energía requerida por las partículas para poder migrar es cada vez menor. Es así como la conductividad se ve favorecida a medida que la fracción mol de zirconio en la solución aumenta.

El factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius involucra diversas constantes relacionadas con las cargas potencialmente móviles dentro de la solución: frecuencia vibracional de las partículas en su sitio en la red, su movilidad, carga y la distancia del "salto" durante la migración. La diferencia existente entre el valor calculado para la solución sólida LTZ_{SS} $x = 1.0$ y las demás composiciones vuelve a confirmar la mayor facilidad que tiene el Li_2ZrO_3 para la conducción.

TABLA 3.5 VALORES EXPERIMENTALES OBTENIDOS PARA LA ENERGIA DE ACTIVACION (E_a) Y EL FACTOR PREEXPONENCIAL (A) A PARTIR DE LAS CURVAS DE ARRHENIUS

Composición	E_a (eV)	$\ln A$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}K$)
0.70	0.42 ± 0.004	2.92
0.80	0.47 ± 0.014	4.20
0.85	0.56 ± 0.012	5.94
0.90	0.43 ± 0.012	4.59
1.00	0.60 ± 0.017	8.33

3.4 CURVAS ESPECTROSCOPICAS.

Las curvas espectroscópicas son la representación de la componente compleja y real de la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia. Proporcionan información relativa a la dispersión o pérdidas dieléctricas.

La fig. 3.8 presenta la curva de la componente compleja de la impedancia para la solución sólida LTZ_{SS} $x = 0.8$. Esta familia de curvas representan una medida de las pérdidas dieléctricas del sistema en función de la frecuencia y la temperatura.

Como se observa en esta familia de curvas, el máximo de cada curva de pérdidas dieléctricas evoluciona (se desplaza) en dirección de las altas frecuencias presentando, así mismo, una disminución de la altura del máximo para temperaturas crecientes. Finalmente, a temperaturas elevadas, del orden de 600 °C, la curva de pérdidas dieléctricas exhibe un comportamiento prácticamente independiente de la frecuencia, lo que significa que las pérdidas dieléctricas del sistema son relativamente bajas a temperaturas elevadas, pero manteniéndose prácticamente constantes en función de la frecuencia.

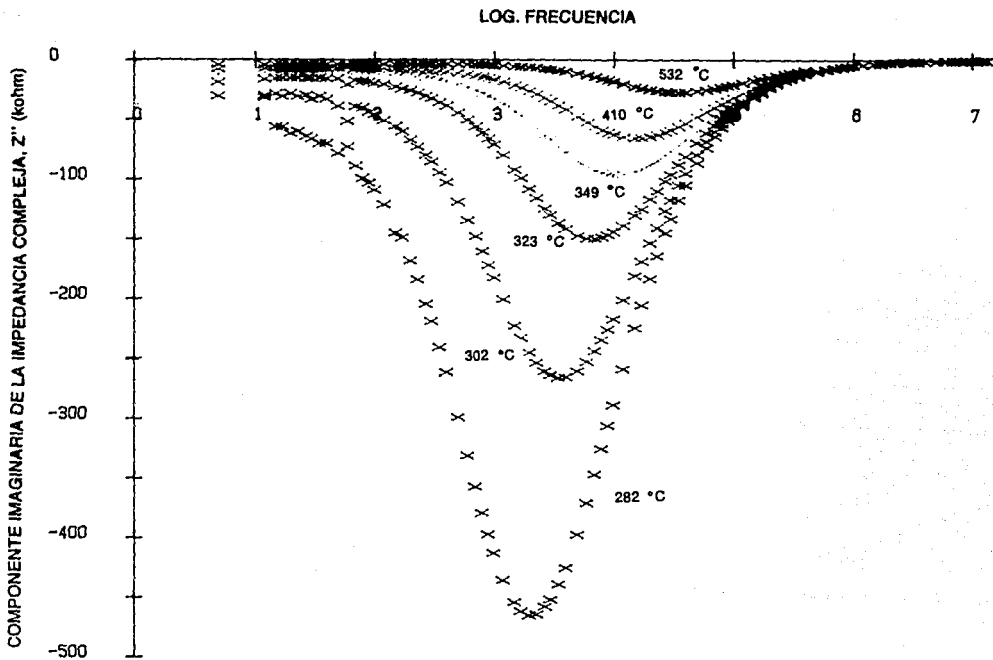
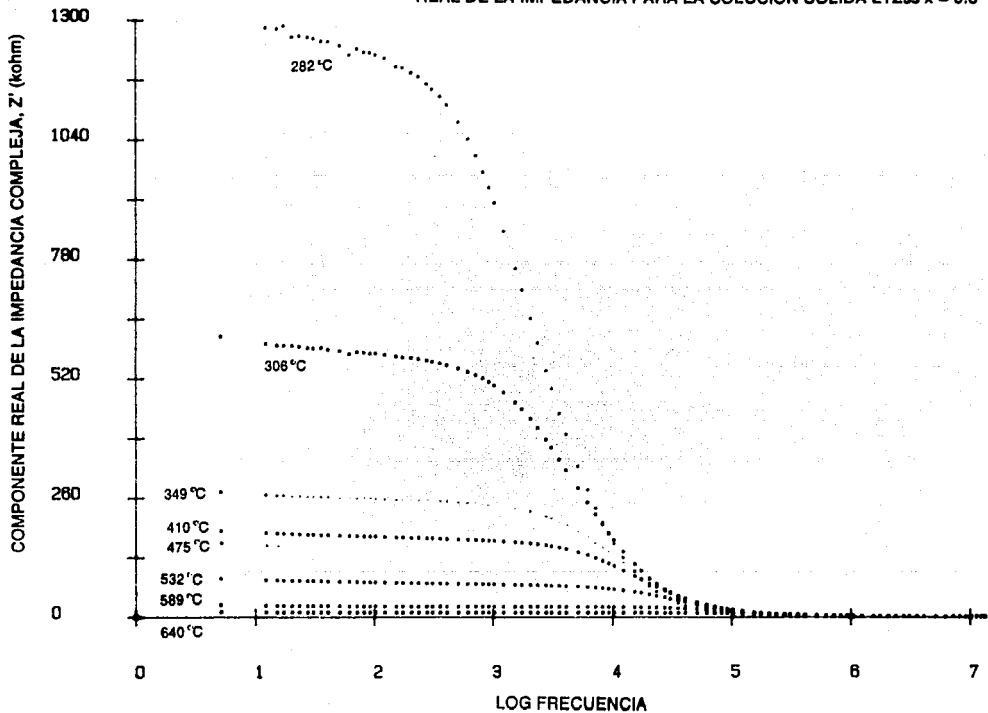


FIG. 3.8 GRAFICA EXPERIMENTAL DE COMPONENTE DE PERDIDAS COMPLEJAS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA LA SOLUCION SOLIDA LTZ_{ss} x = 0.8

En la fig. 3.9 se tiene ahora la gráfica del comportamiento espectroscópico de la componente real de la impedancia para la solución sólida LTZ_{SS} $x = 0.8$. La dependencia de la temperatura que se observa en la componente real de la impedancia a bajas temperaturas muestra una gran dispersión a frecuencias de 1 a 10 kHz, mientras que a temperatura elevadas, mayores a 600 °C, la dependencia respecto a la frecuencia prácticamente desaparece, mostrando sólo una pequeña dispersión cerca de 100 kHz. Este comportamiento está íntimamente relacionado al comportamiento de pérdidas dieléctricas.

FIG. 3.9 COMPORTAMIENTO ESPECTROSCOPICO EXPERIMENTAL DE LA COMPONENTE REAL DE LA IMPEDANCIA PARA LA SOLUCION SOLIDA LTZ_{ss} x = 0.8



3.5 CONSTANTE DIELECTRICA.

La fig. 3.10 muestra gráficas de la constante dieléctrica relativa del bulto en función de temperatura y frecuencia para la solución sólida LTZ_{SS} $x = 0.8$. La constante dieléctrica relativa relaciona la capacitancia, en este caso del bulto, con la permitividad eléctrica al vacío. En otras palabras, es el factor por el cual aumenta la capacidad de un condensador con vacío entre las placas al sustituir el vacío con un dieléctrico.

En la tabla 3.6 se tabulan los valores característicos de la constante dieléctrica relativa del material para las diferentes composiciones estudiadas. Se calcularon a partir del máximo de las curvas del plano de impedancias complejas, donde se cumple que

$$\omega RC_b = 1 \quad (3.7)$$

Esta constante representa la propiedad del material que determina la capacitancia del elemento en el circuito a la temperatura indicada.

A partir de esta gráfica se pueden investigar las características ferroeléctricas de las soluciones sólidas $\text{Li}_2[\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}]\text{O}_3$. La ausencia de un máximo en las curvas

mostradas en la fig. 3.10, significa que no existe comportamiento ferroeléctrico en estas soluciones sólidas en el intervalo de temperaturas estudiado.

TABLA 3.6 CONSTANTE DIELECTRICA RELATIVA CARACTERISTICA DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS $\text{Li}_2[\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_x]\text{O}_3$

Fracción mol de Zr en la solución sólida	Constante dieléctrica del bulbo (grano)
0.70	150.00
0.80	105.38
0.85	121.30
0.90	290.72
1.00	314.10

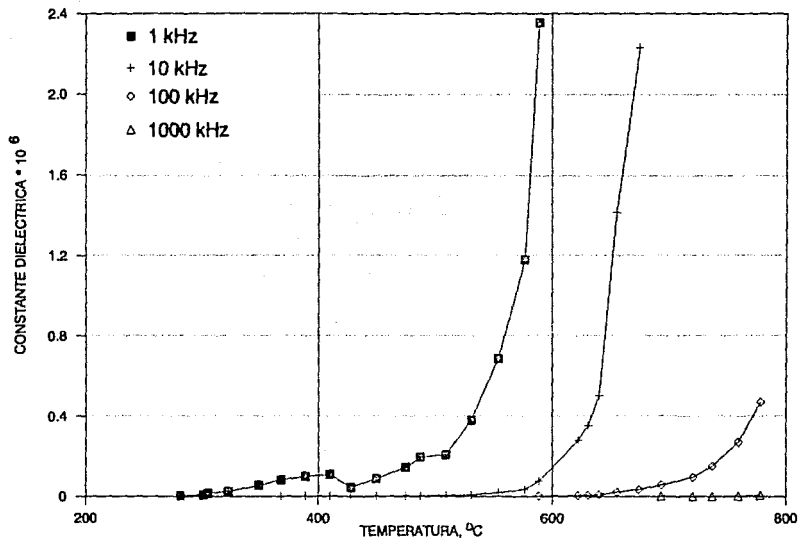


FIG. 3.10 GRAFICA DE CONSTANTE DIELECTRICA EN FUNCION DE TEMPERATURA PARA LA SOLUCION SOLIDA LTZ_{ss} x = 0.8

CONCLUSIONES

000

000

000

4. CONCLUSIONES.

De los resultados obtenidos en el análisis eléctrico de las soluciones sólidas de zirconato de titanio y litio, $\text{Li}_2[\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}]\text{O}_3$, llevado a cabo en este trabajo se concluye que este material no es adecuado como electrolito sólido, debido a:

1.- La respuesta eléctrica de la solución sólida, debida a la presencia de portadores iónicos, se hace más notoria a medida que la fracción mol Ti^{4+} en la solución sólida disminuye. En otras palabras, la sustitución de iones Zr^{4+} por iones Ti^{4+} en las diferentes composiciones de la solución sólida de zirconato de titanio y litio, $\text{Li}_2[\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}]\text{O}_3$, hace disminuir el valor de la conductividad, en casi dos órdenes de magnitud, a medida que aumenta la relación $\text{Ti}^{4+}/\text{Zr}^{4+}$ en las soluciones sólidas. Esta disminución de la conductividad puede atribuirse a una disminución en la concentración de lugares vacíos del ion Li^+ asociada a la sustitución de iones Zr^{4+} por iones Ti^{4+} .

2.- El carácter pobre de conductor iónico que posee el metazirconato de litio, Li_2ZrO_3 , se conserva en el intervalo de las soluciones sólidas de zirconato de titanio y litio, $\text{Li}_2[\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}]\text{O}_3$, estudiado ($0.7 \leq x \leq 1.0$) dado que no

hay indicios de algún cambio drástico en la continuidad de las gráficas experimentales obtenidas. Sin embargo, es probable la presencia de portadores de carga electrónicos.

3.- El comportamiento de la conductividad de estas soluciones sólidas en función de la temperatura sigue el patrón normal que muestran los materiales cerámicos en general: es una función directa de la temperatura, aumentando en forma exponencial a medida que la temperatura de experimentación aumentó.

4.- El valor de la energía de activación para conducción prácticamente es la misma, del orden de 0.5 eV, para todos los valores de x estudiados, excepto para $x = 1.0$, donde $E_a = 0.6$ eV.

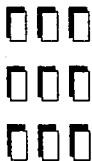
El objetivo general a cubrir en este trabajo, consistente en caracterizar la conductividad eléctrica de diversas composiciones de la solución sólida de zirconato de titanio y litio, $Li_2[Ti_{(1-x)}Zr_{(x)}]O_3$, en el intervalo de composiciones en el cual la solución sólida es estable, fue cubierto de manera satisfactoria.

Aunque el material resultó inapropiado para ser utilizado como electrolito sólido, el estudio y

caracterización eléctrica de materiales cerámicos es un campo muy importante para el desarrollo de nuevos materiales con importantes aplicaciones. Así mismo, los electrolitos sólidos a base de litio ofrecen características que los colocan por encima de otros electrolitos sólidos, por lo que es necesario buscar combinaciones con este elemento que cubran los requisitos necesarios.

COMENTARIOS

FINALES



5. COMENTARIOS FINALES.

Los resultados que se pueden obtener a partir del análisis por espectroscopía de impedancias complejas son útiles por diversas razones:

- indican si la resistencia total de un material está dominada por la componente del bulto o la componente de la frontera de grano
- para asegurar la calidad y homogeneidad eléctrica de una cerámica, dado que generalmente existe una relación muy estrecha entre la estructura del material/proceso de sinterizado y la respuesta AC que se obtiene
- permiten conocer los valores de las componentes resistivas y capacitivas del material.

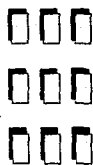
Sin embargo, el modelo de circuitos equivalentes, como representación física de las propiedades eléctricas de un material, frecuentemente es sólo una aproximación debido a la complicada respuesta eléctrica que a menudo exhiben los materiales. Entre los problemas adicionales que se pueden considerar está principalmente la desviación de las curvas de dispersión respecto a semicírculos ideales. Entre las posibles causas de estas desviaciones se pueden señalar como importantes la naturaleza de las fronteras de grano, la falta de homogeneidad estructural y los problemas de sinterizado y

recocido de las muestras, por ejemplo, la existencia de poros que actúan como un aislante de baja conductividad a bajas frecuencias y como un conductor de baja resistividad a frecuencias elevadas debido a la polarización eléctrica[7].

Otros problemas pueden ser la conducción a través de fronteras de grano, la presencia de capas superficiales de cargas o los procesos de relajación dieléctrica.

Finalmente, el modelo de "capas" utilizado para describir el sistema $\text{Li}_2[\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}]\text{O}_3$, es una simplificación de un complicado problema microestructural.

ANEXOS



VALORES EXPERIMENTALES REPRESENTATIVOS DE IMPEDANCIA
PARA LAS GRAFICAS DE LA FIG. 3.2

Frecuencia (kHz)	$x = 0.70$ 654 Ω C		$x = 0.80$ 622 Ω C		$x = 0.85$ 663 Ω C		$x = 0.90$ 627 Ω C		$x = 1.0$ 609 Ω C	
	Componente real (kohms)	Componente compleja (kohms)	Componente real (kohms)	Componente compleja (kohms)	Componente real (kohms)	Componente compleja (kohms)	Componente real (kohms)	Componente compleja (kohms)	Componente real (kohms)	Componente compleja (kohms)
0.005	40.044	-0.69198	13.111	-0.71005	5.3247	-0.25856	9.6867	-0.68586	5.0043	-0.54629
0.03	38.993	-0.73509	12.286	-0.59228	5.0078	-0.2274	9.0069	-0.53827	4.4571	-0.46217
0.05	38.742	-0.76419	12.098	-0.52823	4.9285	-0.21001	8.852	-0.498	4.3144	-0.44205
0.07	38.582	-0.76103	11.99	-0.48367	4.8776	-0.18226	8.756	-0.47727	4.2243	-0.42909
0.1	38.392	-0.76398	11.882	-0.43777	4.8371	-0.16891	8.656	-0.45516	4.1312	-0.41526
0.3	37.948	-0.94732	11.646	-0.31512	4.7351	-0.094225	8.3733	-0.40366	3.8625	-0.36784
0.5	37.769	-0.90327	11.557	-0.28042	4.711	-0.098681	8.2521	-0.38339	3.7452	-0.34479
0.7	37.636	-1.0184	11.507	-0.26515	4.6951	-0.09179	8.1747	-0.36835	3.6731	-0.33105
1	37.501	-1.1916	11.457	-0.258	4.6832	-0.084199	8.0944	-0.35199	3.6	-0.31749
3	37.014	-2.3806	11.336	-0.30674	4.6325	-0.066304	7.8821	-0.30555	3.4018	-0.28805
5	36.61	-3.5316	11.293	-0.39831	4.6225	-0.064547	7.8005	-0.29286	3.3172	-0.2803
7	36.242	-4.6556	11.249	-49312	4.6146	-0.064435	7.7505	-0.29233	3.2612	-0.27729
10	35.582	-6.2677	11.202	-0.64	4.6045	-0.06751	7.7011	-0.30123	3.201	-0.27724
30	29.014	-14.126	10.863	-1.5887	4.5797	-0.10953	7.5529	-0.41037	3.0251	-0.31048
50	21.823	-16.946	10.385	-2.3957	4.5792	-0.16151	7.4718	-0.53559	2.9369	-0.35229
70	16.375	-16.939	9.8233	-3.0333	4.5691	-0.21228	7.4059	-0.65705	2.8736	-0.39057
100	11.168	-15.507	8.9493	-3.7051	4.555	-0.28578	7.3198	-0.83269	2.7992	-0.44285
300	2.67	-7.316	4.9236	-4.4566	4.3981	-0.75257	6.678	-1.8482	2.4588	-0.69068
500	1.4903	-4.8905	3.1879	-3.9102	4.1773	-1.1436	5.9385	-2.5122	2.2067	-0.84795
700	0.99253	-3.7302	2.2834	-3.3981	3.9134	-1.4632	5.2233	-2.9013	1.9888	-0.94989
1000	0.59929	-2.7848	1.5376	-2.8189	3.4822	-1.8089	4.3007	-3.1603	1.7096	-1.0321
3000	0.21674	-0.85031	0.32581	-1.2544	1.4018	-2.0215	1.2247	-2.3062	0.7253	-0.89759
5000	0.22554	-0.58632	0.10851	-0.76242	0.55273	-1.7414	0.56271	-1.5777	0.39114	-0.62523
7000	0.12667	-0.45769	0.056708	-0.48862	0.19526	-1.0414	0.31623	-1.1161	0.24853	-0.41625
10000	0.057353	-0.22129	0.033656	-0.2252	0.15811	-0.67678	0.1788	-0.71768	0.15339	-0.19181
13300	0.061776	-0.076232	0.034758	-0.083624	0.074621	-0.46536	0.11742	-0.446	0.10731	-0.027574

VALORES EXPERIMENTALES REPRESENTATIVOS DE IMPEDANCIA
PARA LAS GRAFICAS DE LA FIG. 3.4

Frecuencia (kHz)	$x = 0.70$ 610 ωC		$x = 0.80$ 622 ωC		$x = 0.85$ 605 ωC		$x = 0.90$ 603 ωC		$x = 1.0$ 609 ωC	
	Componente real (kohms)	Componente compleja (kohms)	Componente real (kohms)	Componente compleja (kohms)	Componente real (kohms)	Componente compleja (kohms)	Componente real (kohms)	Componente compleja (kohms)	Componente real (kohms)	Componente compleja (kohms)
0.005	80.409	-1.8388	13.111	-0.71005	14.104	-1.011	13.87	-1.0526	5.0043	-0.54629
0.03	77.767	-1.887	12.288	-0.59228	13.06	-0.71647	12.854	-0.81547	4.4571	-0.46217
0.05	77.175	-1.9805	12.098	-0.52823	12.845	-0.617	12.617	-0.75404	4.3144	-0.44205
0.07	76.824	-1.9849	11.99	-0.48367	12.738	-0.5517	12.469	-0.72333	4.2243	-0.42909
0.1	76.476	-1.9091	11.882	-0.43777	12.631	-0.48963	12.321	-0.69099	4.1312	-0.41526
0.3	75.711	-2.419	11.646	-0.31512	12.386	-0.33062	11.915	-0.60773	3.8625	-0.36784
0.5	75.02	-2.7508	11.557	-0.28042	12.297	-0.28979	11.706	-0.57456	3.7452	-0.34479
0.7	74.692	-3.1958	11.507	-0.26515	12.247	-0.26509	11.587	-0.54846	3.6731	-0.33105
1	74.337	-3.9089	11.457	-0.258	12.197	-0.24698	11.468	-0.52077	3.6	-0.31749
3	72.72	-8.4526	11.336	-0.30674	12.068	-0.21908	11.16	-0.48191	3.4018	-0.28805
5	70.87	-12.764	11.293	-0.39831	12.028	-0.23304	11.04	-0.45887	3.3172	-0.2803
7	68.708	-16.749	11.249	-49312	11.997	-0.2555	10.96	-0.47659	3.2612	-0.27729
10	64.871	-21.907	11.202	-0.64	11.966	-0.29872	10.884	-0.50947	3.201	-0.27724
30	37.385	-34.113	10.963	-1.5887	11.873	-0.63678	10.636	-0.80158	3.0251	-0.31048
50	21.901	-30.378	10.385	-2.3957	11.79	-0.97551	10.472	-1.0988	2.9369	-0.35229
70	14.538	-25.519	9.8233	-3.0333	11.688	-1.3027	10.321	-1.3808	2.8736	-0.39057
100	9.2464	-20.403	8.9493	-3.7051	11.525	-1.7677	10.098	-1.7734	2.7992	-0.44285
300	2.3895	-8.355	4.9236	-4.4566	9.7364	-4.163	8.3426	-3.6448	2.4588	-0.69068
500	1.32	-5.5409	3.1879	-3.9102	7.736	-5.2121	6.6396	-4.3797	2.2067	-0.84795
700	0.8223	-4.1952	2.2834	-3.3981	6.0753	-5.476	5.3015	-4.5295	1.9868	-0.94989
1000	0.44481	-3.0528	1.5376	-2.8189	4.3062	-5.2499	3.9004	-4.3425	1.7096	-1.0321
3000	0.17657	-0.88526	0.32581	-1.2544	0.82348	-2.8889	1.003	-2.4938	0.7253	-0.89759
5000	0.20764	-0.6075	0.10851	-0.76242	0.069651	-1.8727	0.43615	-1.6131	0.39114	-0.62523
7000	0.10959	-0.4702	0.056708	-0.48862	0.011082	-1.1979	0.24355	-1.1341	0.24853	-0.41625
10000	0.044824	-0.23211	0.033656	-0.2252	---	---	0.13369	-0.72701	0.15339	-0.19181
13000	0.051569	-0.080854	0.034758	-0.083624	---	---	0.084027	-0.46009	0.10731	-0.027574

VALORES EXPERIMENTALES DE CONDUCTIVIDAD vs. TEMPERATURA
PARA LAS GRAFICAS DE LAS FIG. 3.5 Y 3.6

LTZ x = 0.7 f.g. = 0.226 cm-1		LTZ x = 0.8 f.g. = 0.159 cm-1		LTZ = 0.85 f.g. = 0.5625 cm-1		LTZ x = 0.9 f.g. = 1.222 cm-1		LTZ x = 1.0 f.g. = 0.571 cm-1	
t, oC	Conductividad (ohm-cm)-1	t, oC	Conductividad (ohm-cm)-1	t, oC	Conductividad (ohm-cm)-1	t, oC	Conductividad (ohm-cm)-1	t, oC	Conductividad (ohm-cm)-1
335	1.5694E-07	250	1.2100E-07	262	2.5338E-07	339	6.0615E-07	317	7.5529E-07
365	1.7519E-07	258	1.4722E-07	297	4.7589E-07	362	1.2051E-06	347	1.6691E-06
384	1.4160E-07	282	2.5323E-07	326	6.5559E-07	384	2.4440E-06	369	3.2685E-06
415	2.0753E-07	302	4.3675E-07	358	1.4744E-06	405	3.7636E-06	390	7.0191E-06
443	4.0429E-07	306	5.5478E-07	394	2.2866E-06	428	6.3996E-06	415	2.3792E-05
462	5.9085E-07	323	7.7523E-07	422	2.3437E-06	448	1.1193E-05	442	6.9634E-05
483	7.9929E-07	349	1.2198E-06	488	5.6250E-06	471	2.3338E-05	462	1.0151E-04
493	9.9014E-07	368	1.5704E-06	518	1.1968E-05	492	2.4352E-05	486	2.4042E-04
514	1.2073E-06	389	1.7273E-06	546	2.3148E-05	517	3.6111E-05	519	3.5912E-04
520	1.4377E-06	410	1.8392E-06	574	4.6488E-05	539	5.7210E-05	543	4.9978E-04
532	1.9576E-06	428	1.1398E-06	605	9.3750E-05	564	9.6183E-05	560	1.5994E-04
543	2.2771E-06	450	1.6728E-06	637	1.5411E-04	586	1.5901E-04	587	2.5896E-04
550	2.5508E-06	475	2.2796E-06	663	2.4457E-04	603	2.2619E-04	609	4.3588E-04
561	3.0623E-06	488	2.7320E-06	699	3.6290E-04	627	3.1990E-04	632	7.8976E-04
581	3.8966E-06	510	2.9692E-06	728	5.1136E-04	648	4.4993E-04	655	2.0357E-03
594	4.5657E-06	532	4.4413E-06	758	7.5000E-04			677	3.6603E-03
599	6.0428E-06	555	6.6250E-06	787	1.0227E-03				
610	6.0027E-06	577	9.2442E-06						
622	7.7002E-06	589	1.4133E-05						
634	9.5369E-06	622	2.7895E-05						
654	1.2118E-05	631	3.2121E-05						
680	1.5915E-05	640	3.7857E-05						
695	1.9825E-05	655	6.7660E-05						
713	1.6436E-05	674	8.5946E-05						
724	2.0545E-05	693	1.1237E-04						
747	2.7229E-05	720	1.4455E-04						
778	3.6748E-05	737	2.0385E-04						
791	3.4504E-05	759	2.8018E-04						
		778	4.1299E-04						

VALORES EXPERIMENTALES LOG (τT) vs. 1000/T
 PARA LA GRAFICA DE LA FIG. 3.7

x = 0.7		x = 0.8		x = 0.85		x = 0.9		x = 1.0	
1000/T	log (τT) (ohm-cm)-1	1000/T	log (τT) (ohm-cm)-1	1000/T	log (τT) (ohm-cm)-1	1000/T	log (τT) (ohm-cm)-1	1000/T	log (τT) (ohm-cm)-1
1.6447	-4.7651	2.0080		1.8692	-4.1689	1.7730	-4.0067	1.8315	-4.1417
1.5674	-4.6984	1.9120	-4.4997	1.7544	-3.8677	1.7065	-3.861	1.7361	-4.044
1.5221	-4.5096	1.8832	-4.408	1.6694	-3.707	1.6340	-3.6033	1.6949	-3.66
1.4535	-4.1093	1.8018	-4.1532	1.5848	-3.3324	1.5748	-3.375	1.6129	-2.7313
1.3966	-3.8494	1.7391	-3.9011	1.4993	-3.1177	1.5221	-3.1061	1.5576	-2.4226
1.3605	-3.6783	1.7271	-3.7942	1.4388	-3.0891	1.4749	-2.9128	1.5083	-2.0293
1.3228	-3.5215	1.6779	-3.6364	1.3141	-2.6695	1.4265	-2.6612	1.4535	-1.7774
1.3055	-3.4331	1.6077	-3.421	1.2642	-2.3248	1.3870	-2.399	1.3986	-1.4382
1.2706	-3.3325	1.5601	-3.2982	1.2210	-2.0232	1.3441	-2.0758	1.3605	-1.1143
1.2610	-3.2518	1.5108	-3.2428	1.1806	-1.7058	1.3072	-2.0425	1.3175	-0.85153
1.2422	-3.1157	1.4641	-3.202	1.1390	-1.3856	1.2658	-1.8579	1.2626	-0.62681
1.2255	-3.0417	1.4265	-3.3985	1.0989	-1.1542	1.2315	-1.6506	1.2255	-0.37267
1.2151	-2.9858	1.3831	-3.2184	1.0684	-0.94136	1.1947	-1.4015	1.2005	-0.7997
1.1990	-2.8963	1.3369	-3.0693	1.0288	-0.75357	1.1641	-1.1743	1.1628	-0.99002
1.1710	-2.7826	1.3141	-2.9832	0.9990	-0.59187	1.1416	-1.0086	1.1338	-0.76014
1.1534	-2.7113	1.2771	-2.9346	0.9718	-0.41355	1.1111	-0.84687	1.1050	-0.52451
1.1468	-2.5842	1.2422	-2.7477	0.9434	-0.26596	1.0858	-0.68903	1.0776	-0.1891
1.1325	-2.5738	1.2077	-2.5618					1.0526	-0.057331
1.1173	-2.4686	1.1765	-2.4057						
1.1025	-2.3731	1.1601	-2.2153						
1.0787	-2.2563	1.1173	-1.9037						
1.0493	-2.1232	1.1062	-1.8381						
1.0331	-2.018	1.0953	-1.7624						
1.0142	-2.0945	1.0776	-1.5032						
1.0030	-1.8896	1.0560	-1.3905						
0.9804	-1.8532	1.0352	-1.2654						
0.9515	-1.7106	1.0070	-1.1441						
0.9398	-1.7329	0.9901	-1.0247						
0.9066	-1.5009	0.9690	-0.9997						
		0.9515	-0.77264						

VALORES EXPERIMENTALES DE LA COMPONENTE COMPLEJA
DE LA IMPEDANCIA PARA LA GRAFICA DE LA FIG. 3.8

LTZ $x = 0.8$

frec (Hz)	log frec	282 ωC	302 ωC	323 ωC	349 ωC	410 ωC	532 ωC
		Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)
5	0.698970		-30.38	-18.756	-11.908	-7.8307	-4.2958
30	1.477121	-65.996	-33.024	-15.134	-8.7198	-6.8714	-4.0937
50	1.698970	-78.237	38.829	-15.739	-9.1088	-7.1035	-3.9447
70	1.845098	-88.657	-38.883	-17.043	-9.5274	-7.0632	-3.8506
100	2	-109.16	-46.012	-19.784	-9.9424	-7.3282	-3.7683
300	2.477121	-219.06	-85.285	-32.448	-15.506	-9.2475	-3.6979
500	2.698970	-299.01	-119.06	-44.464	-20.739	-11.239	-3.9787
700	2.845098	-357.11	-147.63	-55.845	-25.746	-13.396	-4.2564
1000	3	-413.01	-182.35	-70.944	-32.761	-16.554	-4.7238
3000	3.477121	-451.65	-263.89	-129.8	-67.291	-34.752	-8.2164
5000	3.698970	-397.25	-260.47	-147.26	-86.151	-47.686	-11.594
7000	3.845098	-346.75	-243.66	-149.65	-93.182	-56.062	-14.618
10000	4	-288.56	-217	-144.2	-96.541	-62.797	-18.401
30000	4.477121	-133.23	-117.33	-96.002	-76.73	-59.03	-27.334
50000	4.698970	-86.511	-79.518	-69.616	-59.491	-48.039	-26.521
70000	4.845098	-84.087	-60.114	-54.44	-48.206	-40.019	-24.337
100000	5	-46.266	-44.119	-41.071	-37.5	-31.966	-21.249
300000	5.477121	-15.939	-15.642	-15.289	-14.797	-13.547	-11.006
500000	5.698970	-9.6584	-9.5291	-9.4178	-9.2362	-8.6827	-7.4446
700000	5.845098	-6.9267	-6.849	-6.8006	-6.7112	-6.3976	-5.6439
1000000	6	-4.8579	-4.8102	-4.7938	-4.7532	-4.59	-4.1516
3000000	6.477121	-1.556	-1.5453	-1.5486	-1.5449	-1.5239	-1.4606
5000000	6.698970	-0.86252	-0.85807	-0.85934	-0.85909	-0.86317	-0.8397
7000000	6.845098	-0.53725	-0.5342	-0.53468	-0.53386	-0.53306	-0.52279
10000000	7	-0.24554	-0.245	-0.24548	-0.24641	-0.24731	-0.24119
13000000	7.113943	-0.097945	-0.097175	-0.096414	-0.096374	-0.099918	-0.093812

VALORES EXPERIMENTALES DE LA COMPONENTE REAL
DE LA IMPEDANCIA PARA LA GRAFICA DE LA FIG. 3.9

LTZ $\alpha = 0.8$

frec (Hz)	log frec	282 oC	306 oC	349 oC	410 oC	475 oC	532 oC	588 oC	840 oC
		Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)	Componente compleja (kohm)
5	0.698970	---	610.37	272.74	186.84	158.84	83.079	26.002	9.5253
30	1.477121	1259.3	584.49	262.86	178.87	149.83	78.113	24.371	8.9563
50	1.698970	1243.5	578.49	260.84	176.86	147.82	76.809	24.005	8.82
70	1.845098	1236.8	576.31	259.83	175.86	145.83	76.013	23.778	8.7481
100	2	1223.1	573.1	258.81	174.86	144.81	75.186	23.571	8.6743
300	2.477121	1148.3	554.74	253.53	170.75	140.77	72.746	23.017	8.5031
500	2.698970	1076.8	540.16	250.64	168.33	138.39	71.84	22.796	8.4478
700	2.845098	1003.4	525.77	247.87	166.86	137.1	71.223	22.668	8.4171
1000	3	900.84	503.13	243.91	164.97	135.64	70.562	22.537	8.3853
3000	3.477121	497.06	367.71	215.12	153.21	127.91	68.096	22.194	8.3089
5000	3.698970	327.12	279.32	186.59	140.32	119.62	66.091	22.014	8.2819
7000	3.845098	235.92	222.03	165.25	127.41	110.83	63.93	21.866	8.2633
10000	4	159.69	166.68	134.06	110.27	98.24	60.451	21.643	8.2402
30000	4.477121	37.827	51.383	56.199	51.914	49.341	39.906	19.739	8.0937
50000	4.698970	17.632	25.887	32.207	31.472	30.362	28.143	17.446	8.8674
70000	4.845098	10.426	15.935	21.271	21.692	20.975	21.298	15.32	7.6285
100000	5	5.7381	9.1879	13.184	14.132	13.658	15.258	12.714	7.1817
300000	5.477121	0.81303	1.4494	2.4576	3.1551	3.1353	4.2842	5.2308	4.5381
500000	5.698970	0.29678	0.56953	1.0442	1.4686	1.5178	2.1758	3.036	3.1165
700000	5.845098	0.13421	0.28477	0.56591	0.85135	0.9153	1.3539	2.0274	2.3123
1000000	6	0.033915	0.1082	0.27323	0.45005	0.51239	0.79496	1.272	1.6134
3000000	6.477121	---	---	---	0.013033	0.039801	0.099065	0.21961	0.38065
5000000	6.698970	---	---	---	---	---	0.0020518	0.047587	0.13675
7000000	6.845098	---	---	---	---	---	---	0.020294	0.069754
10000000	7	---	---	---	---	---	---	0.017791	0.042874
13000000	7.113943	---	---	---	---	---	---	0.022909	0.041408

VALORES EXPERIMENTALES DE LA CONSTANTE DIELECTRICA EN
 FUNCION DE TEMPERATURA PARA LAS GRAFICAS DE LA FIG. 3.10

L7Z x = 0.08

t, °C	1 kHz Cte. diel.	10 kHz Cte. diel.	100 kHz Cte. diel.	1000 kHz Cte. diel.
225		442	397	394
250		489	399	392
258		501	378	368
282	4,352	623	389	370
302	9,858	828	407	374
306	14,203	952	410	368
323	25,338	1,247	438	375
349	54,869	1,862	479	378
368	83,770	2,425	516	380
389	99,703	2,704	544	387
410	108,587	2,962	562	392
428	46,152	1,651	511	397
450	89,546	2,528	558	405
475	145,053	3,657	612	416
488	195,753	4,670	651	420
510	207,262	5,348	698	411
532	380,529	9,769	846	433
555	685,803	19,523	1,084	488
577	1,180,370	34,780	1,368	471
589	2,354,755	76,700	2,040	517
622	6,967,246	280,867	4,852	615
631	7,794,782	352,842	5,938	673
640	10,586,853	501,649	7,895	730
655	20,810,933	1,413,147	21,564	1,023
674	28,815,225	2,231,760	34,791	1,262
693	39,811,386	3,531,963	57,418	1,800
720	56,870,341	5,681,839	96,887	2,116
737	85,195,392	8,989,496	152,688	2,792
759	150,768,015	16,092,162	270,703	4,161
778	192,941,044	23,311,498	470,160	6,447

REFERENCIAS Y

BIBLIOGRAFIA



7. REFERENCIAS.

- [1] J.E. Bauerle, *J.Phys.Chem.Solids*, **30** (1969) 2657
- [2] J. Ross Macdonald, *J. of Chem.Phys.*, **61** (1974) 3977
- [3] A.R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley & Sons, USA (1984)
- [4] A. Huanosta, "Mediciones AC en electrolitos sólidos policristalinos", *Revista Mexicana de Física*, **34** No. 2 (1988) 279
- [5] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2nd. edition, John Wiley & Sons, USA (1976)
- [6] A.R. Von Hiffel, "Dielectric Materials and Applications", John Wiley & Sons, USA (1976)
- [7] Hsiu-Fung Cheng, *J.Appl.Phys.*, **56** No. 6 (1984) 1831
- [8] P.W. Atkins, "Fisicoquímica", Fondo Educativo Interamericano, 2a. edición, México (1986)
- [9] P. Bruce, PhD. Thesis (1981)
- [10] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, "Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy", *Adv.Mater.*, **2** No. 3 (1990) 132
- [11] I.M. Hodge, M.D. Ingram, A.R. West, *J.Electroanal.Chem.*, **74** (1976) 125

- [12] K.S. Cole, R.H. Cole, *J.Chem.Phys.*, **2** (1941) 341
- [13] A. Campos, P. Quintana, A.R. West, "Order-Disorder in Rock Salt-Like Phases and Solid Solutions $\text{Li}_2[\text{Ti}_{(1-x)}\text{Zr}_{(x)}]\text{O}_3$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, **86** (1990) 129
- [14] L.J. Enríquez, P. Quintana, A.R. West, "Compound Formation in the System $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ ", *Transactions of the British Ceramic Society*, **81** No. 1 (1982) 17
- [15] J. Cardoso, A. Huanosta, "Celda para caracterización dieléctrica de materiales de bajo punto de fusión en atmósfera controlada", *Instrumentación y Desarrollo*, **2** No. 10 (1990) 28
- [16] E.E. Hellstrom, W. van Gool, "Li ion conduction in Li_2ZrO_3 , Li_4ZrO_4 and LiScO_2 ", *Solid State Ionics*, **2** (1981) 59
- [17] P. Vashishta, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, "Fast ion transport in solids, electrodes and electrolytes", North Holland, Amsterdam (1980) 177, 463

8. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.

1. A. Huanosta, J.T.S. Irvine, R. Valenzuela, A.R. West, "Electrical properties of polycrystalline nickel zinc ferrites", *J.Am.Ceram.Soc.*, **73**, No. 3 (1990) 729-732
2. A. Huanosta, A.R. West, "The electrical properties of ferroelectric LiTaO_3 and its solid solutions", *J.Appl.Phys.*, **61**, No. 12 (1987) 5386-5391
3. G. Holzäpfel, H. Rickert, "Solid-State electrochemistry - New possibilities for research and industry", *Die Naturwissenschaften*, **64**, (1977) 53-58
4. P. Quintana, F. Velasco, A.R. West, "Lithium ion conducting solid solutions in the system $\text{Li}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *Solid State Ionics*, **34** (1989) 149-155
5. D. Halliday, R. Resnick, "Física", 2a. edición en español, CECSA, México (1983)
6. C.E. Mortimer, "Química", Grupo Editorial Iberoamérica, México (1983)
7. A. Aragón, "Soluciones sólidas en el sistema $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ ", Tesis, México (1984)
8. M.L. Chávez García, "Síntesis de compuestos inorgánicos a base de $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ", Tesis, México (1985)
9. Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, USA (1988)
10. The Merck Index, 10th edition, USA, (1983)