

81
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS MICROESTRUCTURAL DE LAS FASES
 β -LnNb₂O₇ (Ln=La,Ce,Pr,Nd) POR TECNICAS DE
MICROSCOPIA ELECTRONICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
EDITH LAGUNES CARRANZA



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN
MEXICO, D. F.

MAYO 1993



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.

INDICE

página

INTRODUCCION 1

CAPITULO I

LOS COMPUESTOS β -LnNb₃O₉

1.1. Los Materiales Cerámicos	3
1.2. Antecedentes	5
1.3. Importancia y posibles usos	9
1.3.1. Los Electrolitos Sólidos	10
1.3.2. Análisis de las Propiedades Eléctricas de β -LnNb ₃ O ₉	12

CAPITULO II

ASPECTOS TEORICOS

2.1. Diseño Básico de un Microscopio Electrónico	17
2.2. Redes Cristalinas	19
2.3. Red Recíproca	25
2.4. Ley de Bragg	25
2.5. Esfera de Ewald	29

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

3.1.	Síntesis y Sinterizado de los compuestos	31
3.2.	Preparación de Muestras para Microscopía Electrónica	32
3.2.1.	Adelgazamiento Mecánico	33
3.2.2.	Adelgazamiento por Bombardeo Iónico	34
3.3.	Observación de Muestras en el Microscopio Electrónico de Transmisión	35
3.4.	Observación de Muestras en el Microscopio Electrónico de Barrido	35
3.5.	Resultados	36
3.5.1.	Microscopía Electrónica de Barrido	36
3.5.2.	Microscopía Electrónica de Transmisión	41

CAPITULO IV

CONCLUSIONES	64
--------------	----

BIBLIOGRAFIA	67
--------------	----

INTRODUCCION

Algunos materiales cerámicos, se conocen desde hace mucho tiempo, pero fue hasta los años treinta de este siglo que los materiales cerámicos comenzaron a estudiarse sistemáticamente. Así, el interés por conocer y estudiar los sistemas cerámicos ha crecido. Las últimas tres décadas han contemplado una gran cantidad de compuestos cerámicos obtenidos en los laboratorios por medio de síntesis en estado sólido. Muy interesante han resultado ser aquellos sistemas cerámicos susceptibles de modificar alguna o algunas de sus propiedades físicas o químicas, cuando se incorporan a sus estructuras cristalinas diversos iones.

El presente trabajo tiene su origen en la investigación realizada en 1992 por el Dr. Alfonso Huanosta, respecto a las propiedades eléctricas de los compuestos $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$ donde $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ (1). Para este efecto se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancias, corroborando el carácter mixto iónico-electrónico de los portadores de carga. En esta investigación se ve la posible utilidad de estos compuestos para ser usados como electrólitos sólidos, de ahí su importancia.

El objetivo de este trabajo es: hacer un estudio microestructural de la serie $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$ (donde $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ y Nd), para seguir el estudio de estos materiales, por otras técnicas. En este caso el estudio fue hecho por técnicas de

microscopía electrónica, para observar la microestructura de los cuatro diferentes compuestos y así tratar de explicar algunas de sus propiedades.

El estudio microestructural de estos compuestos se presenta aquí de la siguiente forma:

En el capítulo I se muestran los antecedentes de los compuestos cerámicos estudiados así como su importancia. También se explica de forma general las propiedades eléctricas que caracterizan a estos cerámicos.

El capítulo II menciona los aspectos teóricos en que se fundamenta este trabajo y se describe brevemente como funciona y como está formado el Microscopio Electrónico utilizado.

En el capítulo III se presenta el desarrollo experimental y los resultados obtenidos de este trabajo.

En el capítulo IV se presentan las conclusiones a las que se llega en este estudio.

CAPITULO I

LOS COMPUESTOS β - LNNb_3O_9

1.1. LOS MATERIALES CERAMICOS.

En nuestra sociedad, los productos industriales son clasificados en tres categorías: metales como el hierro, cobre y aluminio, materiales orgánicos como las resinas epóxicas y los cerámicos como la porcelana y refractarios. Estos últimos, los materiales cerámicos, pueden presentar una gran variedad de estructuras cristalinas, que pueden diferir así como su composición, su tipo de enlace químico y aún su comportamiento mecánico pueden ser diferentes.

Con la palabra cerámica (keramos) los griegos de la antigüedad describían simplemente a la alfarería de barro o arcilla. La alfarería está basada en minerales de barro u otros materiales de silicio que puedan ser cocidos entre $900-1200^\circ\text{C}$. Los barros o arcillas tienen la propiedad de que si se hacen objetos o utensilios con esa pasta, su forma se mantiene al eliminar el agua por calentamiento. Hoy en día el término "cerámica" ha sido extendido a todo material inorgánico no-metálico.

Actualmente las posibilidades de uso son muy amplias y el número de materiales cerámicos conocidos también ha crecido considerablemente. Entre los posibles usos que se pueden dar a los

materiales cerámicos, se pueden mencionar los siguientes: porcelanas, cerámicos refractarios, vitrocerámicos, abrasivos, cerámicas dieléctricas y aislantes, cerámicas piezoeléctricas y piroeléctricas, cerámicas electro-ópticas, cerámicas magnéticas y ahora cerámicas conductoras y superconductoras.

Entre los materiales cerámicos existe un amplio grupo conocido como perovskitas. Las perovskitas son sólidos que combinan elementos metálicos con uno no metálico, oxígeno comunmente. Puede decirse que las perovskitas son los materiales más abundantes sobre la Tierra en forma natural, aunque también se han logrado sintetizar muchos de ellos. Las aplicaciones tecnológicas aumentan conforme aumenta el conocimiento respecto a sus propiedades físicas y químicas.

Es posible asegurar que aún ligeras modificaciones de la celda unitaria ideal de las perovskitas originan nuevas propiedades físicas tales como la conducción eléctrica. Así sustituciones atómicas apropiadas pueden modificar sustancialmente alguna propiedad física del material cerámico. También es posible inducir cambios de comportamiento físico por diferentes métodos de sinterizado, por ejemplo, sinterizados en caliente o en atmósferas especiales (oxidante-reductora).

Generalmente las propiedades de los materiales cerámicos están controladas por la composición química, pero también puede verse afectada por el tamaño de grano y aún por la porosidad de la cerámica sinterizada. Esto último, por supuesto, depende del método de fabricación.

Durante el proceso de síntesis y sinterizado de una cerámica ocurre una redistribución de los átomos constituyentes, tendiente a minimizar la energía libre del sistema. Este proceso involucra un considerable movimiento de iones, interdifusión de los componentes para formar nuevas fases y minimización del área superficial interna, lo cual viene acompañado con un incremento en el tamaño de grano.

1.2. ANTECEDENTES.

En 1961 Roth preparó el compuesto LaNb_3O_9 . Sus estudios cristalográficos, utilizando técnicas de rayos X, mostraron simetría ortorrómbica con material en polvo; Roth concluyó que se trataba de una estructura de perovskita distorsionada. Años más tarde se estableció, por una parte, la existencia de una serie de fases tipo perovskita cuya fórmula general fue escrita como RM_3O_9 , donde R puede ser una tierra rara u otro metal trivalente y M puede ser Nb, Ta, ó Pa. Por otra parte también quedó demostrado que la celda unitaria de los compuestos RM_3O_9 contiene dos octaedros de igual tamaño (fig. 1), en los cuales el átomo M coordina seis oxígenos dentro de un paralelepípedo en cuyas esquinas están los átomos R. Además se da la circunstancia de que uno de los sitios correspondientes a un átomo R está ocupado, estadísticamente, por 2/3 de R, el otro está vacante. Su grupo espacial ha sido determinado como Pmmn , correspondiente a una estructura ortorrómbica. La temperatura de fusión de todos los compuestos está

en el intervalo 1360-1400°C.

Otra característica de la celda unitaria de estos compuestos es que existe una distorsión estructural de las unidades MO₆ en la dirección del eje c; los átomos M están desplazados de los centros de los octaedros, provocando que los octaedros también se distorsionen perdiendo su eje de simetría de multiplicidad 4 (2). Así, los octaedros sólo poseen un eje de rotación de 360°. Lo cual origina cuatro tipos de oxígenos cristalográficamente diferentes. Este efecto se ilustra en la fig. 1. Los enlaces O-M-O no están sobre un plano y, tridimensionalmente, darían la impresión de cadenas dentadas O-M-O en direcciones paralelas a los parámetros a y b de la celda unitaria. Este tipo de deformación también se ha observado en las perovskitas piezoeléctricas de BaTiO₃ y PbTiO₃.

Otra característica de estos materiales es un gran hueco, H, señalado en la fig. 1 en 0,0,1/2, en el cual podría ser posible acomodar un ion de más de 1 Å de radio. La distancia del centro del hueco al oxígeno más cercano es superior a 2.7 Å. En realidad esta circunstancia abre la posibilidad de incorporar a la estructura una cierta variedad de iones, con el fin de modificar alguna o algunas propiedades de los compuestos.

Estos huecos o vacancias son responsables de los corrimientos de los átomos M y de los oxígenos de sus posiciones ideales. Esto naturalmente conduce a que los enlaces M-O sean alternativamente corto y largo en la dirección del eje cristalográfico c.

Dadas las características del compuesto RM₃O₉, su estructura de defectos y la relativa facilidad con que se pueden sintetizar,

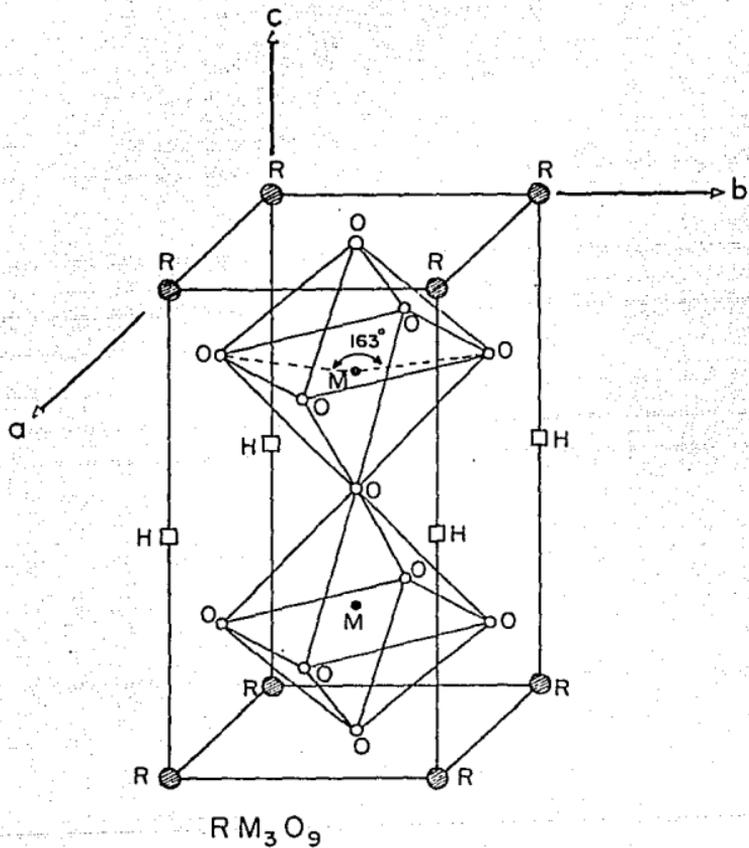


Figura 1. Celda unitaria de los compuestos RM_3O_9 . R puede ser una tierra rara o un metal trivalente y M puede ser Nb, Ta ó Pa.

es deseable investigar sus propiedades físicas y químicas, y aún pensar en la posibilidad de modificar algunas de ellas incorporando diferentes iones en los sitios vacantes.

El uso de la técnica adecuada para dopar o envenenar sistemas cristalinos puede conducir a resultados interesantes. Por ejemplo, puede utilizarse la técnica de intercalación, la cual tiene la característica de que la cinética de la intercalación está íntimamente ligada al tamaño de grano del material intercalado. Un tamaño de grano pequeño incrementa el área superficial de intercalación y simultáneamente decrece el número de saltos requeridos para que el ion móvil alcance una posición de equilibrio en el bulto del cristal. Así, por ejemplo, controlando el tamaño de grano fue posible intercalar relativamente altos contenidos de Li+ para formar los compuestos $\text{Li}_x\text{La}_{1-x/3}\text{NbO}_3$, y $\text{Li}_x\text{Nd}_{1-x/3}\text{NbO}_3$ lo que mejoró notablemente sus propiedades de conducción según reportó en 1988 Nadire A. (3).

El trabajo de caracterización de las propiedades físicas y químicas de estos compuestos está todavía por resolverse. Para nuestro propósito particular es conveniente separar un subgrupo de fases $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$ donde Ln = La, Ce, Pr, Nd. Evidentemente hemos substituido M por Nb y R por Ln, de la fórmula general. También se ha hecho una distinción adicional anteponiendo β a la fórmula general, esto es debido a que Torardi C.C. et al (1985) ha reportado una familia de compuestos (4) $\alpha\text{-LnNb}_3\text{O}_9$ con Ln = La, Ce, Pr, Nd. Estos últimos compuestos fueron sinterizados por métodos hidrotérmicos, en tanto que los compuestos $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$ pueden

obtenerse por reacciones comunes de estado sólido, haciendo reaccionar pentóxido de neobio con el óxido de la tierra rara correspondiente (3). La fase α consiste en una estructura monoclinica ordenada conocida también como de baja temperatura. Es posible transformar la fase- α en la fase ortorrómbica, que es más estable, calentando a 1323-1373 K. La fase- β se retiene al enfriar hasta temperatura ambiente.

Torardi C.C. (4) y Verhaar H.C.G. (5) han reportado el comportamiento luminiscente de las dos fases.

1.3. IMPORTANCIA Y POSIBLES USOS.

No hay duda de que en sistemas cristalinos susceptibles de transportar cargas eléctricas, electrones o iones, los defectos de la red son los primeros responsables de la conducción eléctrica. La presencia de defectos iónicos da origen a la conductividad iónica, en tanto que los defectos electrónicos favorecen la conductividad electrónica.

Un conductor que conduce por iones difiere de un conductor electrónico, o metálico, en que en el conductor iónico los portadores son cargas de tamaño atómico y aún molecular, y en el proceso tiene lugar una transferencia importante de materia; en tanto que los conductores metálicos no ocurre transferencia importante de materia, pues el flujo de corriente eléctrica involucra sólo a los electrones.

La existencia de sitios vacíos catiónicos en la red de la

familia β -LnNb₃O₉, alimentó la idea de que estas fases condujeran portadores de carga iónicos. Esta sospecha fue confirmada, como ya se mencionó inicialmente, por el Dr. Alfonso Huanosta (1). Para la caracterización de las propiedades de transporte eléctrico, se realizaron las mediciones experimentales utilizando un puente de impedancias a frecuencia variable. El marco de análisis utilizado, para procesar la información experimental fue la técnica de espectroscopía de impedancias.

1.3.1. LOS ELECTROLITOS SOLIDOS.

Actualmente se conoce una serie de compuestos cerámicos capaces de conducir iones a través de su estructura, esto es, sólidos formados por una red rígida de iones a través de la cual otros iones pueden migrar.

A estos compuestos se les conoce ahora, genéricamente, como electrolitos sólidos o conductores superiónicos (6). Estos sistemas, conductores de iones, incluyen aquellos materiales en los cuales la existencia de defectos de la red, o de estructuras de canales, permiten que los iones fluyan rápidamente a través de ellos.

Las características que debe llenar un material susceptible de utilizarse como electrolito sólido son: elevada conductividad iónica, muy baja conductividad electrónica y estabilidad en los electrodos a la temperatura de uso. Estas características son reunidas por los compuestos de la serie β -LnNb₃O₉.

Actualmente se conoce una serie de compuestos que están siendo utilizados como electrolitos sólidos, y más aún, el estudio de la conductividad iónica en materiales sólidos es, hoy en día, una de las áreas clásicas de la química, la física, la ciencia de materiales y aún de la ingeniería.

De la misma forma en que el número de electrolitos sólidos aumentó en años recientes, así mismo las posibilidades de uso de estos materiales se ha diversificado, en el área de la electroquímica principalmente. Pueden usarse en baterías primarias y secundarias, sensores, bombas de gas, reactores electroquímicos, supercapacitores, síntesis de nuevos materiales por intercambio de iones, carátulas luminosas de estado sólido, etc. También en dispositivos ópticos es posible encontrar aplicaciones de estos materiales, pues la inserción de pequeñas cantidades de iones en el compuesto apropiado puede inducir modificaciones importantes en sus propiedades ópticas.

La síntesis de nuevos electrolitos sólidos, particularmente cerámicos, se hace por reacciones en estado sólido y generalmente se obtienen en forma de microcristales. Para ser utilizados en dispositivos, estos materiales deben ser conformados a través de técnicas de sinterizado y moldeado. Cualquiera que sea la forma final del material, éste estará constituido por un apilamiento de granos en contacto unos con otros. Caracterizar eléctricamente el material implica conocer las propiedades de conducción de los granos, pero también de las fronteras de granos, las cuales pueden jugar un papel importante en el comportamiento eléctrico global

del material.

1.3.2. ANALISIS DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DE β -LnNb₃O₉.

Utilizando el método de análisis de espectroscopía de impedancias, es posible determinar las propiedades de conducción eléctrica de los granos y las fronteras de grano de manera paralela pero independiente.

Para realizar las mediciones eléctricas se fabricaron muestras en forma de pastillas, de 13 mm de diámetro y alrededor de 1 mm de espesor. Se colocaron electrodos metálicos de oro en las caras planas de las pastillas. Esto se hizo utilizando pasta de oro grado electrónico y laminillas de oro.

El principio básico de la técnica de espectroscopía de impedancias descansa en el análisis de la respuesta eléctrica del sistema frente a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo.

En general, se sabe que el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase cristalina puede describirse matemáticamente por una función compleja tal como la impedancia, Z (1).

Esto significa que el proceso que tendrá lugar en un sistema electrodo/material cerámico/electrodo, puede representarse por un circuito eléctrico equivalente al aplicarle un campo eléctrico. Es decir cuando se grafica la respuesta eléctrica de un material cerámico de una sola fase, en el plano de impedancias, la curva

resultante exhibe, las mismas características que un circuito formado por elementos resistivos y capacitivos combinados en diversas formas.

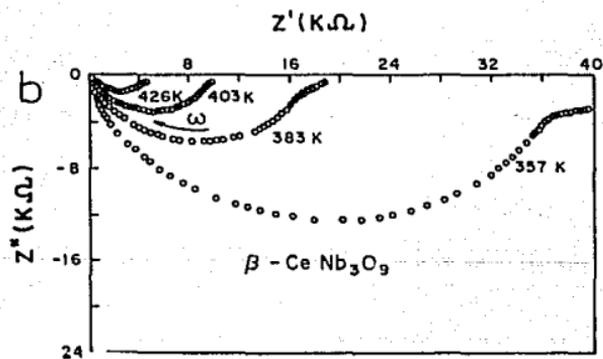
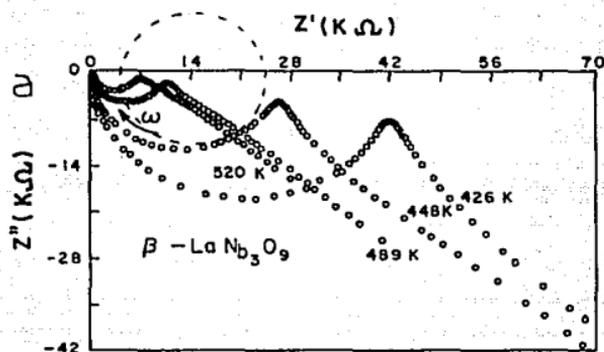
En el esquema de circuitos equivalentes, un sólido policristalino puede modelarse pensando en que en un intervalo de frecuencias los elementos RC son separables. Por consiguiente, a partir del espectro de impedancias usualmente es posible identificar diferentes pares de elementos RC y asignarlos a las regiones apropiadas de la muestra (bulto, frontera de grano o electrodos). Por tanto, los valores de los componentes R y C pueden cuantificarse.

La información experimental fue procesada en términos de impedancias. En las figuras 2a, b, c, d se muestran familias de curvas de dispersión experimentales para todos los casos β -LnNb₃O₉, Ln = La, Ce, Pr, Nd (tomadas de la referencia 1).

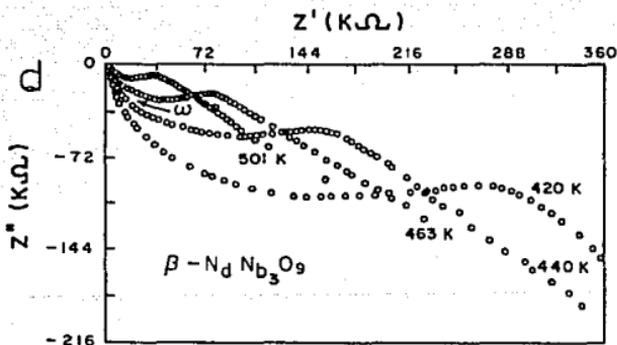
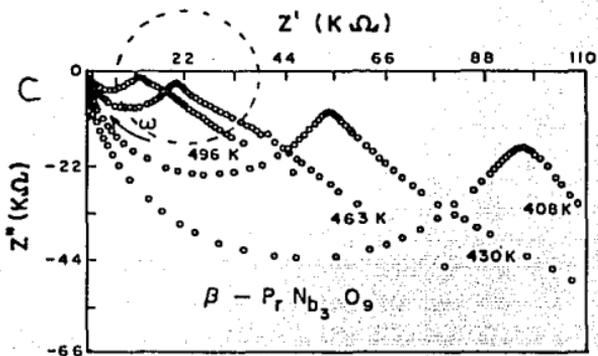
En estas figuras, a frecuencias elevadas (ésto es el semicírculo más cercano al origen) los valores de la capacitancia fueron del orden de pF, lo que refleja el comportamiento eléctrico debido al bulto del sistema. A frecuencias bajas, se observó la formación de un segundo semicírculo con valores del orden de μ F, indicando que la información contenida en el plano de impedancias es debida a la polarización de los electrodos. Esto es, las fronteras de grano no controlan el comportamiento eléctrico total de las muestras. Sin embargo en las figuras 2a y 2c (para La y Pr) se observa en el círculo punteado una pequeña distorsión, de la cual no se obtuvieron valores que indicaran el origen del

comportamiento eléctrico. Esta distorsión puede ser probablemente debida a las fronteras de grano. En los cuatro casos se escogieron temperaturas que permitieran ilustrar adecuadamente la conducta general de los compuestos, en términos de su comportamiento en el plano de impedancias.

En el caso de $\beta\text{-CeNb}_2\text{O}_9$, el primer semicírculo no mostró comportamiento ideal y su diámetro es comparativamente menor para temperaturas semejantes a los otros casos. Así mismo, el estudio comprobó que el componente electrónico está presente más fuertemente en Ce que en los otros casos (1). La descripción de la conductividad eléctrica para todos los compuestos parece corresponder unicamente a los granos del policristal pero no a las fronteras de grano.



Figuras 2a, b. Aquí se aprecia el comportamiento experimental de los compuestos $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) en el plano de impedancias.



Figuras 2c, d. Comportamiento experimental, en el plano de impedancias, correspondiente a los compuestos $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$).

CAPITULO II

ASPECTOS TEORICOS

Todo el trabajo aquí presentado no se realizaría sin la ayuda del Microscopio Electrónico. Actualmente es una herramienta mundialmente reconocida para la investigación. La razón de su utilidad está en que con este instrumento podemos analizar la estructura a nivel atómico de cualquier sólido.

2.1. DISEÑO BASICO DE UN MICROSCOPIO ELECTRONICO.

El diseño básico de un microscopio electrónico es semejante al de un microscopio óptico, con la diferencia de que en vez de lentes de vidrio se utilizan lentes electromagnéticas, es decir, bobinas que producen un campo magnético en su centro. Los electrones al pasar por un campo magnético de este tipo se "difractan" en la misma forma que un rayo de luz lo hace al pasar por una lente de vidrio. La figura 3 nos muestra esquemáticamente la comparación entre el microscopio óptico y el microscopio electrónico. El lugar de la fuente luminosa lo toma el llamado cañón electrónico, que consiste en un filamento de tungsteno o LaB₆, el cual emite electrones al ser calentado cuando se le aplica una corriente. Estos electrones son atraídos por una placa con un orificio en el centro y con un potencial positivo. Los electrones atraídos hacia

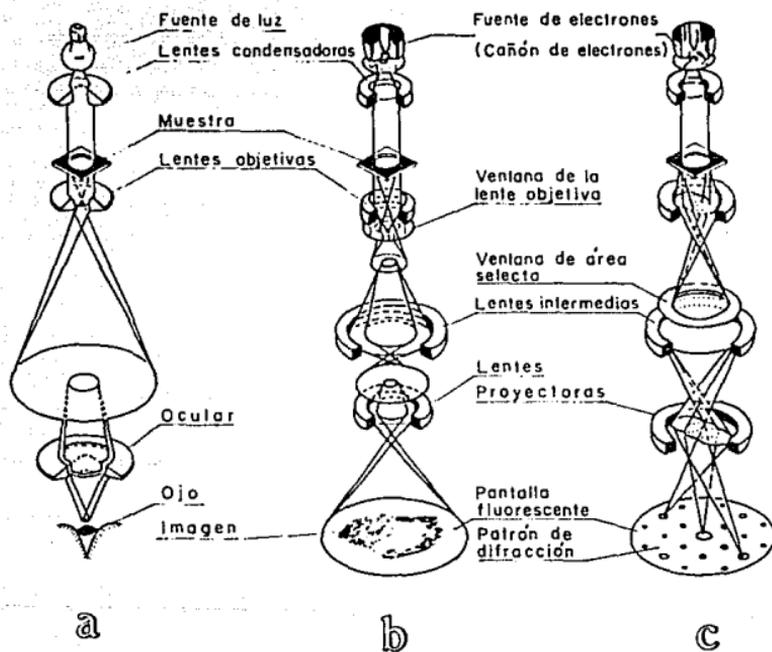


Figura 3a) Microscopio óptico. b) Trayectoria que siguen los electrones en el Microscopio Electrónico de Transmisión durante la formación de imagen y c) el patrón de difracción.

esta placa pasan por el orificio central y son enviados a los diversos lentes que componen al microscopio, es decir, una lente condensadora que enfoca el haz electrónico e ilumina la muestra. La lente objetiva que se encarga de formar la primera imagen de la muestra y enfocar, y por último una lente intermedia y proyectora en donde se amplifica y se proyecta la imagen en una pantalla, ya que como los electrones no producen una imagen visible al ojo humano, es necesario convertir a luz visible la información del haz electrónico, esto se logra a través de una pantalla fluorescente. Es necesario considerar los diferentes tipos de interacción que puede experimentar un haz de electrones al pasar a través de un sólido (7), como las emisiones de rayos X, de luz visible, de electrones Auger, electrones difractados, electrones absorbidos, etc. (ver figura 4).

Los microscopios modernos tienen dispositivos capaces de minimizar las aberraciones que producen las lentes electromagnéticas, tales defectos disminuyen el poder de resolución.

2.2. REDES CRISTALINAS.

Los cristales son aquellas sustancias cuyas partículas que las forman (átomos, moléculas) están dispuestas periódicamente.

El mundo que nos rodea está poblado por una enorme cantidad de materiales que son cristalinos. Se puede decir que todos los

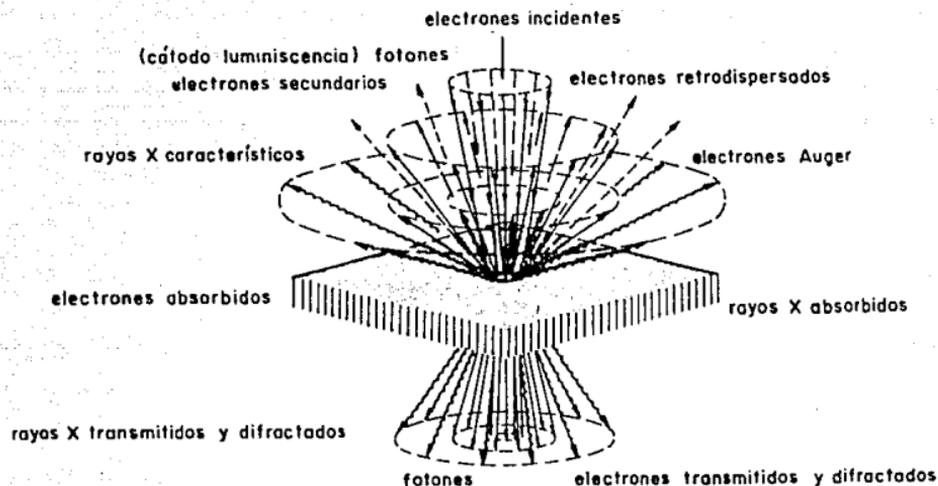


Figura 4. Señales provenientes de las reacciones e interacciones de un haz electrónico en un sólido.

cristales, aunque sólo sea en algunas de sus propiedades físicas, son anisótrpos, es decir, sus propiedades dependen de la dirección cristalográfica en que se mida la propiedad. Los cristales pueden presentarse como monocristales, aunque es más común localizarlos como aglomeraciones de pequeñísimos cristallitos orientados azarosamente, es decir, policristales. Es común, sin embargo, referirse a los cristales como si se tratara de monocristales perfectos. En la realidad es más difícil encontrar cristales perfectos de tamaño macroscópico.

Se dice que un cristal es homogéneo si para un punto cualquiera existe un punto idéntico a una distancia finita del anterior.

Es posible demostrar que los puntos idénticos (nudos ó nodos) están ligados con el punto inicial, arbitrario, por tres vectores de traslación \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 , no coplanares. Estos vectores forman una red periódica tridimensional que cubre todo el espacio cristalino. Esta es una construcción geométrica que ayuda, finalmente, a poner de manifiesto las leyes de simetría de la estructura del cristal, pero cuyos puntos idénticos no necesariamente son materiales (fig. 5).

Es decir cuando nos referimos a la estructura del cristal tenemos en mente la disposición concreta de las partículas que la forman en el espacio cristalino. Estas partículas pueden ser los centros de masa de los átomos ó moléculas.

En la naturaleza pueden encontrarse cristales de forma exterior poliédrica perfecta, en los cuales las caras y aristas

homólogos se repiten. En este caso se dice que el cristal posee simetría. Aunque en el sentido más amplio, con simetría se designa la existencia de algo (objeto o fenómeno) invariante respecto de ciertas transformaciones.

En los cristales el número de elementos de simetría (geométrica) es limitado. Los elementos de simetría principales son: el plano especular, el eje de simetría por rotación (simple y de inversión o especular) y el centro de simetría o centro de inversión. Todo poliedro cristalino tiene un número determinado de elementos de simetría.

Para describir analíticamente a los cristales conviene utilizar sistemas coordinados acordes con la simetría del cristal. Generalmente los ejes (aristas de la celda primitiva) se eligen coincidentes con direcciones particulares del cristal en cuestión.

Generalmente el sistema de coordenadas elegido es el sistema cartesiano y los vectores \bar{a}_1 , \bar{a}_2 y \bar{a}_3 definen un paralelepípedo unitario, o celda unitaria de la red (fig. 6).

Una idea útil para la descripción de los sólidos cristalinos es considerarlos como formados por empaquetamientos de esferas pequeñas rígidas, incompresibles, entre las cuales actúan fuerzas de atracción y repulsión mutuas. Si se supone que las esferas están colocadas de tal forma que su empaquetamiento tiene gran simetría y compacidad (9), entonces no será difícil imaginar "planos" y "direcciones" en la red cristalina formados por las esferas, o átomos (fig. 7).

Es posible describir analíticamente muchas características

fundamentales de los cristales, haciendo referencia a sus planos y direcciones cristalinas. El formalismo adecuado para esta descripción fue desarrollado por Miller.

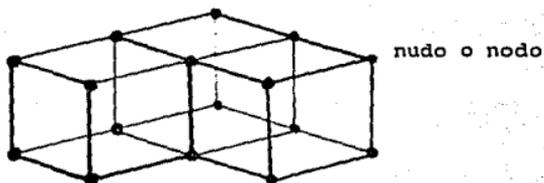


Figura 5. Red nodal.

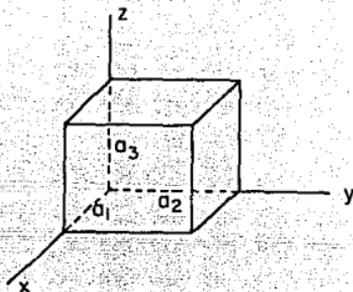


Figura 6. Celda unitaria.

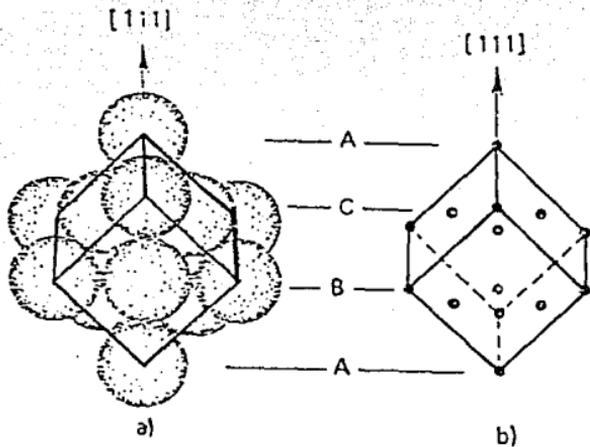


Figura 7a) Empaquetamiento cúbico denso de esferas y b) celdilla elemental cúbica centrada en las caras.

2.3. RED RECÍPROCA.

Existe una variedad de fenómenos físicos ligados a la disposición periódica de los átomos en los materiales cristalinos, tales como la difracción y la dispersión de fonones, entre otros, que requiere un marco particularmente apropiado para su descripción formal. Este marco es la red recíproca. La red recíproca no existe en el cristal, es una abstracción que facilita la descripción matemática de fenómenos físicos. Sin embargo, en la construcción de la red recíproca se recurre a la red directa, o real, hasta el punto de convertir a ambas redes en mutuamente conjugadas.

La red recíproca es obtenida, matemáticamente, aplicando una transformada de Fourier a la red real. Como consecuencia del uso de esta construcción, se tiene que las distancias en la red real se transforman, en la red recíproca, en el inverso de ellas.

2.4. LEY DE BRAGG.

W.H. y W.L. Bragg (1913) dieron una interpretación sencilla a la difracción de rayos X producida por cristales, explicando este fenómeno como una "reflexión" de los rayos X en los planos atómicos del cristal.

Un esquema muy semejante al utilizado por Bragg puede utilizarse en el caso de haces de electrones. Supongamos que un haz de electrones incide a un ángulo θ respecto a la normal a la superficie de un cristal delgado, el cual puede considerarse

formado por planos atómicos paralelos que se encuentran a distancias iguales entre sí.

Se ha discutido antes acerca de la fenomenología involucrada en el proceso de dispersión y difracción de un haz de electrones incidiendo en un material sólido. En el caso de materiales cristalinos "bombardeados" con electrones ocurre un proceso de dispersión coherente particularmente importante. Podemos suponer que la muestra cristalina, sobre la cual se va a dirigir el haz de electrones, es suficientemente delgada como para que el haz pueda atravesar la muestra (tal vez 1000 \AA). Ahora, aunque cada uno de los planos atómicos del cristal dispersará electrones del haz incidente, las ondas dispersadas estarán en fase, unas con otras, sólo en direcciones cristalográficas particulares. Este es el hecho importante: la coherencia o interacción constructiva de las ondas se dará solo en determinadas direcciones cristalográficas. Así, la difracción podría ser discutida en términos de las relaciones de fase entre las ondas dispersadas en ciertas direcciones cristalográficas.

En el siguiente esquema se describirá, a groso modo, lo que ocurrirá cuando se haga incidir un haz de electrones sobre una muestra cristalina, lo suficientemente delgada como para que el haz la atraviese. Llamaremos \vec{k}_0 al vector de onda que caracterizará a los electrones incidentes en la muestra. La longitud de onda asociada a estos electrones es constante, λ_0 , o sea que el haz es monocromático. En la muestra, los electrones están viajando en un campo de potencial debido a los átomos que la constituyen y cuyo

principal efecto en los electrones que la atraviesan es cambiar la fase de las ondas.

El vector \bar{K} representará a los electrones que emergen de la muestra y que viajan con una distribución de fases relativas, dependiendo de las variaciones del campo de potencial experimentado por cada electrón en su viaje en el interior del cristal. Un cambio relativamente pequeño en las amplitudes de las ondas, correspondiente a pérdidas de energía debido a procesos de dispersión inelástica, puede estar presente (fig. 8).

En este caso una onda de electrones incide en fase, y orientada a un ángulo θ relativo a los planos hkl del cristal. El haz "se reflejará" en los planos hkl al mismo ángulo θ . El frente de onda saliente, \bar{K} , puede contener una distribución de frentes de onda con diferencias de fase relativas. Por consiguiente pueden ocurrir los siguientes casos:

a) Que las ondas estén en fase. Ocurriendo entonces un reforzamiento de su amplitud, produciendo una zona rica en densidad electrónica en el espacio. Si se interpone una pantalla fluorescente aparecerá un punto brillante.

b) Que las ondas estén fuera de fase. La interferencia entre las ondas será destructiva y disminuirán la intensidad, o densidad, electrónica en esa dirección. Incluso podría anularse completamente el haz.

En el primer caso se requeriría que la diferencia de trayectoria, $AO'B$, entre las dos ondas del dibujo, fuera un número

entero, n , de longitudes de onda: $AO'B = n\lambda$.

Pero $AO' = O'B = O'M \text{ sen } \theta$, se sigue que $2O'M \text{ sen } \theta = n\lambda$ pero $O'M = d_{hkl}$, finalmente:

$$2d_{hkl} \text{ sen } \theta = n\lambda$$

Esta es la ley de Bragg, y expresa en términos matemáticos la condición bajo la cual surge un máximo de interferencia constructiva. Su utilidad radica en que, calculando los ángulos de Bragg, θ , es posible calcular la distancia, d_{hkl} , entre los planos hkl y aún los índices mismos.

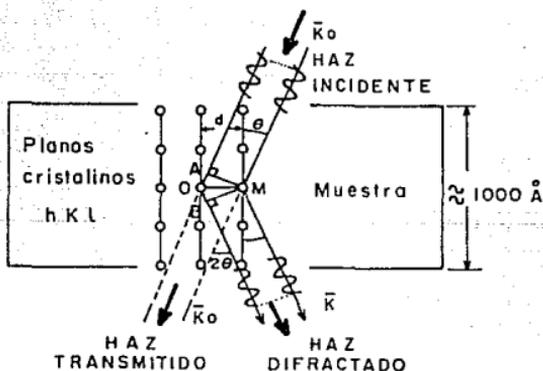


Figura 8. Haz de electrones que incide sobre una muestra cristalina.

2.5. ESFERA DE EWALD.

Una construcción geométrica de suma utilidad, en la descripción de fenómenos de difracción, es la conocida esfera de Ewald. Esta consiste simplemente en generar una esfera en el espacio recíproco con radio igual a la magnitud del vector de onda incidente.

Entonces definimos $|\mathbf{k}_0| = \frac{1}{\lambda}$ como el radio de

la esfera de Ewald.

En un experimento de difracción normal hay que esperar una gran cantidad de puntos, distribuidos en el espacio recíproco, ricos en intensidad "luminosa" difractada. Es decir, el espacio recíproco se llenará de puntos ricos en intensidad difractada. Ahora, por una parte las dimensiones de una red recíproca, construida a partir de distancias propias de una red cristalina real, son muchísimo más grandes que las de la red real y, por otra, el tamaño de la esfera de radio $1/\lambda$ generalmente es un orden de magnitud mayor que la distancia entre puntos de la red recíproca. Esto significa que la esfera de Ewald puede considerarse inmersa en la red recíproca. Además, se eligen por conveniencia, el origen de la red real, el de la red recíproca y λ , en un punto común de la esfera de Ewald. Así la difracción debe ocurrir para puntos hkl de la red recíproca que intersectan la esfera de Ewald (fig. 9).

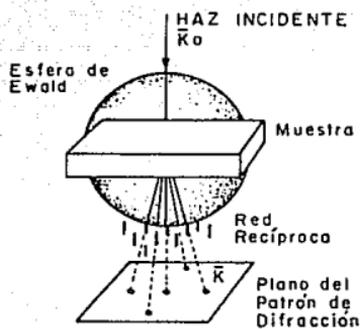


Figura 9. Esfera de Ewald.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

3.1. SINTESIS Y SINTERIZADO DE LOS COMPUESTOS.

Las muestras de la serie β -LnNb₃O₉ (Ln = La, Ce, Pr, Nd) fueron preparadas mezclando en un mortero de ágata La₂O₃, CeO₂, Pr₆O₁₁ y Nd₂O₃ con Nb₂O₅. En cada caso se usó acetona como vehículo para lograr homogeneidad en las mezclas. Los dos primeros reactivos fueron de Anderson Physics Laboratories, mientras que los dos siguientes fueron de Reacton. La pureza de todos los reactivos fue de 99.99%. Las mezclas fueron reaccionadas siguiendo técnicas de síntesis en estado sólido en hornos de alta temperatura.

El análisis de la fase obtenida se hizo utilizando técnicas de difracción de rayos X de polvos, la radiación usada fue CuK α con filtro de Ni. Las muestras resultaron con una sola fase de estructura ortorrómbica, no se detectaron otras fases.

Los parámetros de red calculados están en acuerdo con los reportados.

Para el sinterizado final se conformó el material como una pastilla de 10 mm de diámetro y alrededor de 1 mm de espesor. El sinterizado se hizo a 1573 K durante 48 horas en horno de atmósfera libre.

Una característica importante de estos compuestos es que

pierden oxígeno cuando son calentados a temperaturas por arriba de 718 K. Por esta razón se tuvieron que recocer a 573 K por tres días para recuperar el oxígeno perdido.

3.2. PREPARACION DE MUESTRAS PARA MICROSCOPIA ELECTRONICA.

El estudio de materiales cerámicos mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión se hace, con frecuencia, depositando pequeños granos microcristalinos (polvo) del material sobre una película delgada (de colodión por ejemplo) que se encuentra depositada sobre una rejilla de cobre u otro material de soporte. Este método tiene algunas desventajas, por ejemplo:

- a) Es muy azaroso, no hay seguridad de encontrar granos cristalinos que satisfagan condiciones de difracción adecuadas para un estudio completo.
- b) Inestabilidad en la posición, debido a que el soporte puede sufrir degradación, y aún quemarse, los granos pueden moverse y hasta caerse del soporte por la incidencia del haz de electrones, entre otros problemas.
- c) Se tienen zonas observables pequeñas.

En nuestro caso las muestras fueron preparadas utilizando, discos de tres milímetros de diámetro, adelgazados mecánicamente y pulidos al final mediante adelgazamiento iónico.

3.2.1. ADELGAZAMIENTO MECANICO.

Las pastillas sinterizadas fueron adelgazadas mecánicamente utilizando lija fina de carburo de silicio, hasta aproximadamente 600 μm . Posteriormente se cortaron discos de 3 mm de diámetro, esto se hizo utilizando una cortadora SBT South Bay Technology, INC Modelo 360 usando un abrasivo de carburo de boro. Posteriormente las muestras de 3 mm de diámetro se rebajaron por ambos lados; se hizo un desbaste adicional en el centro de las pequeñas muestras, todo esto utilizando un disco de acero y pastas de diamante de aproximadamente 6 a 2.5 μm de tamaño de grano. Para el pulido final se utilizó un grano de 0.5 μm . El equipo usado fue el Fishlone Specimen Prep System Modelo 2000. El resultado fue una muestra de alrededor de 100 μm en sus orillas y aproximadamente de 10 a 30 μm en su parte central. Este paso fue sumamente laborioso y lento, por la fragilidad de las muestras y su tamaño, por lo que fue necesario adherirles una rejilla de cobre para manejarlas sin romperlas, con un pegamento especial para la preparación de muestras de microscopia electrónica de transmisión. El pegamento GATAN G-1, es un componente, 100% sólido, diseñado para usos a altas temperaturas. Es una mezcla de resina epóxica y endurecedor. Esta mezcla se cuece a aproximadamente 90°C durante 25 minutos en un horno. Una vez pegada la rejilla de cobre, se coloca pintura de plata en el perímetro de ambas caras de la muestra. Después de este paso la muestra está lista para ser rebajada en el adelgazador iónico (ION MILL de GATAN).

3.2.2. ADELGAZAMIENTO POR BOMBARDEO IONICO.

El adelgazamiento por bombardeo iónico descansa simplemente en la posibilidad del desbaste del material por desprendimiento de éste a nivel atómico, gracias a la incidencia de un haz de iones de argón altamente acelerados sobre el material a una inclinación de aproximadamente 15° (se hicieron varias pruebas y se observó que el desbaste iónico era más rápido a esta inclinación). El control de la energía de los iones es importante, pues mientras un haz de baja energía produciría corrosión, un haz de muy alta energía produciría sobrecalentamiento. El voltaje empleado fue de 6 kV y la corriente 0.35 mA. Para evitar que la muestra se caliente y sufra daño, el equipo tiene un sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido, que opera durante su funcionamiento. El equipo es un GATAN, Dual Ion Mill modelo 600. El equipo consiste en dos cámaras de ionización en las que se produce y aceleran iones de energía de 1-10 kV, los cuales pasan a través de agujeros realizados en los cátodos y que sirven para enfocar los haces iónicos hacia la muestra. Los iones que inciden sobre la muestra desprenden a los átomos de ella. El proceso de adelgazamiento es lento. Esta técnica proporciona una superficie de estudio muy limpia, lo que la hace muy útil en la preparación de materiales sumamente reactivos, así como sustancias que presentan segundas fases finamente divididas.

El tiempo requerido para que una muestra sea perforada por los iones de argón, depende del material y básicamente de su espesor, ya que si está bien rabajada y pulida, en unas 24 horas podría

presentar una pequeña perforación en su centro, que se observa con un pequeño microscopio óptico. Esto indica en general que la muestra está lista para ser observada en el Microscopio Electrónico, es decir que el espesor en sus partes más delgadas es del orden o menor a 1000 Å.

3.3. OBSERVACION DE MUESTRAS EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION.

Las muestras fueron estudiadas en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM1200-Ex. Las condiciones de operación fueron:

120 KeV de voltaje

Longitud de Cámara 100 cm

Portamuestras de doble inclinación

3.4. OBSERVACION DE MUESTRAS EN EL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.

En Microscopía Electrónica de Barrido se enfoca el haz electrónico sobre una pequeña área de la muestra y se barre su superficie moviendo el haz y detectando en cada zona una intensidad promedio de los electrones secundarios.

En el microscopio electrónico de barrido se observó la topología de los cuatro diferentes compuestos; específicamente el tamaño de grano y el contacto entre ellos.

3.5. RESULTADOS.

3.5.1. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

Un reconocimiento general de las muestras se hizo a través de microscopía electrónica de barrido. En las figuras 10, 11, 12 y 13 se muestran fotografías de todos los compuestos β -LnNb₃O₉. Es evidente el carácter policristalino de los cuatro compuestos. El tamaño de grano promedio es del orden de 10 μ m. Estos resultados se dan de la gráfica de la figura 14 de tamaño de partícula en μ m vs. número de partículas.

Aunque el perfil de los granos no es anguloso, si se puede apreciar un buen contacto entre los granos, lo cual habla bien del proceso de sinterizado que se hizo en todos los casos.



Fig. 10. Morfología de la fase β -PrNb₃O₉.

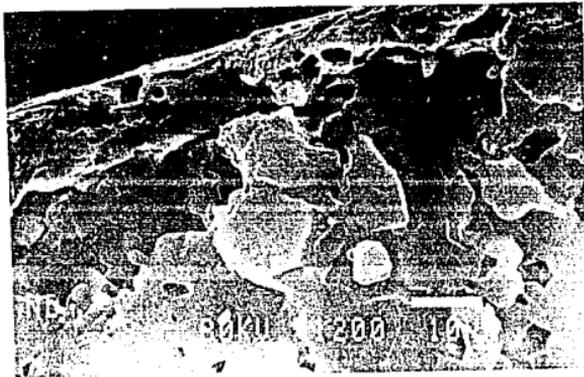


Fig. 11. Morfología de la fase β -NdNb₃O₇.



Fig. 12. Morfología de la fase β - CeNb_3O_9 .



Fig. 13. Morfología de la fase β - LaNb_3O_9 .

Distribucion de Tamaño de Particula

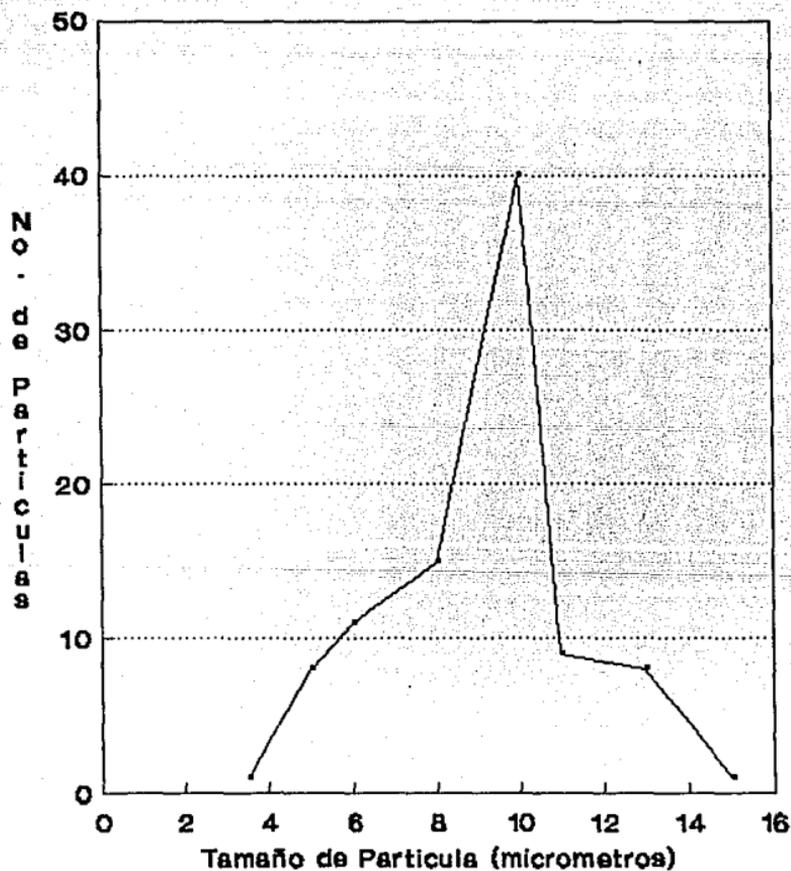


Fig. 14. Tamaño de grano predominante 10

3.5.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

Una de las primeras observaciones hechas por microscopía electrónica de transmisión fue que las cerámicas son policristalinas, por lo tanto, las direcciones cristalográficas de los granos constituyentes están, en general, orientados al azar. Dentro de los granos cristalinos se localizaron defectos de la red, como dislocaciones. La densidad de dislocaciones observadas en las fases β - LaNb_3O_9 fue baja, aunque esto es explicable debido a que el sinterizado es un proceso a través del cual decrece mucho la energía interna del sistema; esto favorece la desaparición de aquellos defectos de la red que tengan asociado un "campo de esfuerzos", como en el caso de las dislocaciones.

La figura 16 corresponde a la fotografía de la fase β - LaNb_3O_9 , en ella se puede ver un arreglo de dislocaciones, formando un apilamiento generado probablemente por una fuente común. También se observaron fallas de apilamiento limitadas por dislocaciones. El patrón de difracción de la figura 17 fue utilizado para la identificación de la estructura de los compuestos β - LaNb_3O_9 .

Los granos microcristalinos poseen fronteras dentro de ellos. El origen de estas fronteras puede estar asociado a la existencia de orden atómico, que generan la formación de maclas. La estructura cristalina dentro de estas maclas es idéntica a la de la matriz, pero con orientación de 90° , conocidas como maclas de 90° .

Uno de estos dominios de macla se observa en la figura 18a.

En el patrón de difracción de la figura 18b se observan puntos satélites que pueden ser originados por defectos periódicos. Estos defectos tienen una periodicidad de 4, con respecto a los puntos gruesos, y quizá sean los responsables de los escalones formados en la macla de la figura 18a. También pueden ser puntos producidos por maclas

El cristal (en este caso $\beta\text{-LaNb}_3\text{O}_9$) fue orientado con ayuda del portamuestras de doble inclinación para tener las fronteras (entre el dominio de macla y la matriz) paralelas al haz de electrones incidentes, fig. 19a. Tal orientación coincidía con el eje de zona (100) de la macla. La figura 19b muestra el patrón de difracción de la matriz en estas condiciones, y la figura 19c muestra el patrón de difracción obtenido de la matriz y de la macla simultáneamente. Resulta claro que en este caso ambas orientaciones están relacionadas por un giro de 90° alrededor de la dirección [100]. El esquema de la figura 20, muestra como dos celdas de los compuestos $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$ pueden acomodarse con respecto a un plano común de tipo (010) mediante un giro de 90° .

Tal frontera es entonces altamente coherente y no resulta necesaria la formación de dislocaciones que relajen concentraciones de esfuerzos en la interface.

Sin embargo, en otras orientaciones de la frontera algunas dislocaciones pueden formarse que permitan esa relajación, como se observa en el borde inferior de la plaqueta en la figura 18. Así mismo resulta interesante notar que en esta misma región la frontera entre la matriz y la macla exhibe "escalones" a ángulo

recto con respecto al plano principal de interface (fig. 19a). Esto implica que en dicha región la interface está formada por planos (010) y (001) de la matriz (que equivale a (001) y (010) de la macla); así, la alta coherencia entre dos cristales es asegurada en ambos casos.

Otras relaciones de orientación también fueron observadas, que consideraban diferentes combinaciones del tipo macla a 90° . En ellas los planos de interface principal era cualquiera del tipo {100}.

El mismo tipo de fronteras fueron observadas en los diferentes compuestos β -LnNb₃O₉.

Es interesante notar que, dada la coherencia de tales interfaces y la continuidad atómica de una región a otra, no es de esperarse un efecto importante de esas fronteras en las propiedades de transporte iónico (o electrónico). Esto coincide con la observación mencionada en el capítulo I, en el sentido de que no se observa en las curvas de impedancia un efecto importante de interfaces.

Con respecto a los mecanismos de formación de estos dominios de macla, es probable que ellos reflejen simplemente el problema de acomodo de esfuerzos mecánicos, asociados a la anisotropía en la ocupación de oxígeno en la estructura.

Las fronteras de grano se observaron claramente en los cuatro compuestos. En las figuras 21 a y b se muestran algunas de ellas (β -LaNb₃O₉). En la figura 22a observamos fronteras de dominio de orden internos a los granos y en la figura 22b dislocaciones

limitadas por una frontera de grano.

En el caso del compuesto $\beta\text{-PrNb}_3\text{O}_9$ se tienen maclas como las que se muestra en la figura 23; la figura 24 muestra los patrones de difracción para la identificación respectiva.

También se presentan apilamientos de dislocaciones y fronteras de dominio en la figura 25a y fronteras de grano en la figura 25b.

En la figura 26 se observan patrones de difracción utilizados para la identificación estructural. Otra frontera se observa en la figura 27.

El estudio del compuesto de $\beta\text{-NdNb}_3\text{O}_9$ fue bastante limitado, debido a problemas de limpieza mal realizada en estas pastillas. Aún así se observaron dislocaciones y se obtuvieron los patrones de difracción para su identificación (fig. 28).

Por último, el compuesto de $\beta\text{-CeNb}_3\text{O}_9$ muestra similitud con los anteriores. Fronteras y dislocaciones (fig. 29) fueron observadas así como un maclado interesante (fig. 30 a y b).

Dislocaciones limitadas por fronteras de grano también se observaron aquí (fig. 32). Algunos de los patrones de difracción utilizados para la identificación cristalina de este compuesto se muestra en la figura 33 a y b.

En general se observaron en las cuatro muestras, defectos similares, como dislocaciones, maclas, fronteras de grano. En el caso del $\beta\text{-CeNb}_3\text{O}_9$, se esperaba encontrar algún indicio que explicará su comportamiento eléctrico diferente. Pero microscópicamente hablando no se encontraron diferencias.

Se midieron los parámetros de la red de la familia β -LnNb₃O₉ y éstos coinciden con los encontrados en la literatura:

Parámetros de la celda

	encontrados en la literatura (2)	obtenidos experimentalmente
LaNb ₃ O ₉	a = 3.91 ± 0.005 Å	3.9 ± 0.1 Å
	b = 3.92 ± 0.005	4.0 ± 0.1
	c = 7.91 ± 0.002	8.0 ± 0.1
CeNb ₃ O ₉	a = 3.90 ± 0.005	3.7 ± 0.1
	b = 3.92 ± 0.005	4.0 ± 0.1
	c = 7.89 ± 0.01	8.0 ± 0.1
PrNb ₃ O ₉	a = 3.89 ± 0.005	4.0 ± 0.1
	b = 3.91 ± 0.005	4.0 ± 0.1
	c = 7.86 ± 0.01	8.0 ± 0.1
NdNb ₃ O ₉	a = 3.88 ± 0.005	3.9 ± 0.1
	b = 3.91 ± 0.005	3.9 ± 0.1
	c = 7.84 ± 0.01	8.0 ± 0.1

Figura 15. Dado el intervalo de error 0.1 Å aproximadamente, estas medidas coinciden con las reportadas en la literatura.

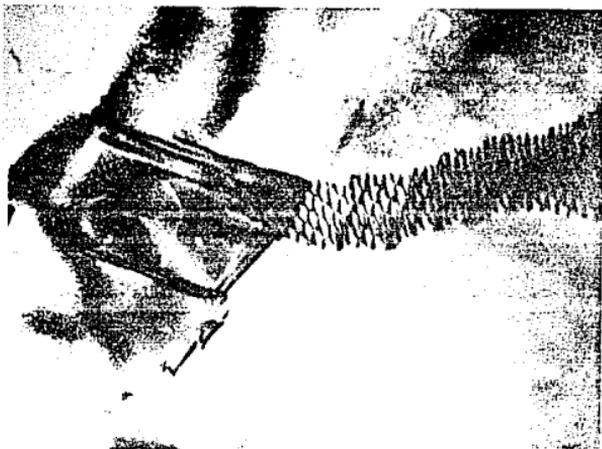


Fig. 16. Fotografía de microscopía electrónica de transmisión de una estructura de dislocaciones en la fase β - LaNb_3O_9 .

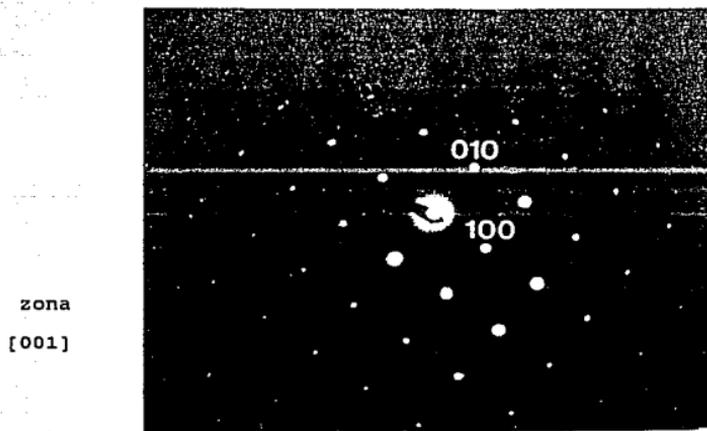
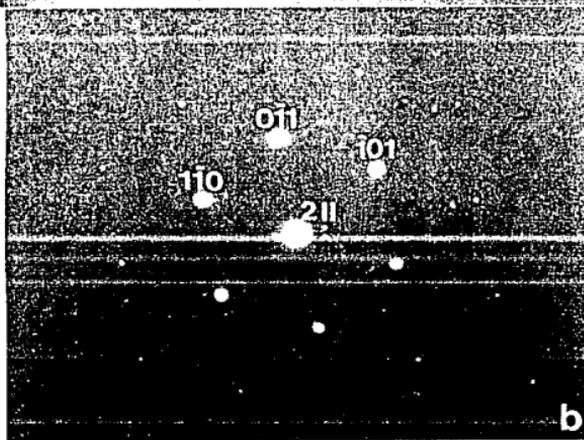


Fig. 17. Patrones de difracción utilizados para la identificación cristalina (β - LaNb_3O_9).



zona
[111]

Fig. 18 Dominio de macla de la fase β - LaNb_3O_9 .

a)



a)

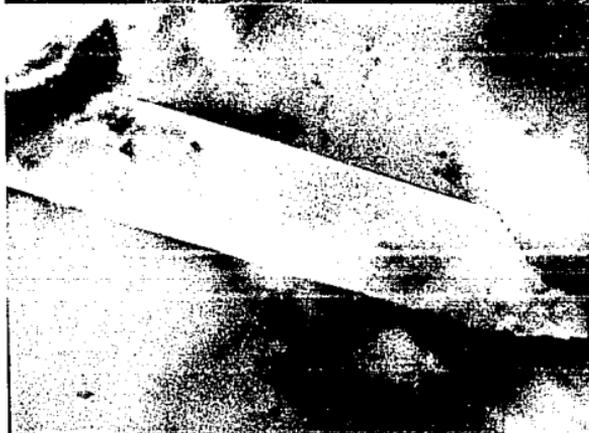


Fig. 19 a) Dominio de macla del compuesto β -LaNb₃O₉.

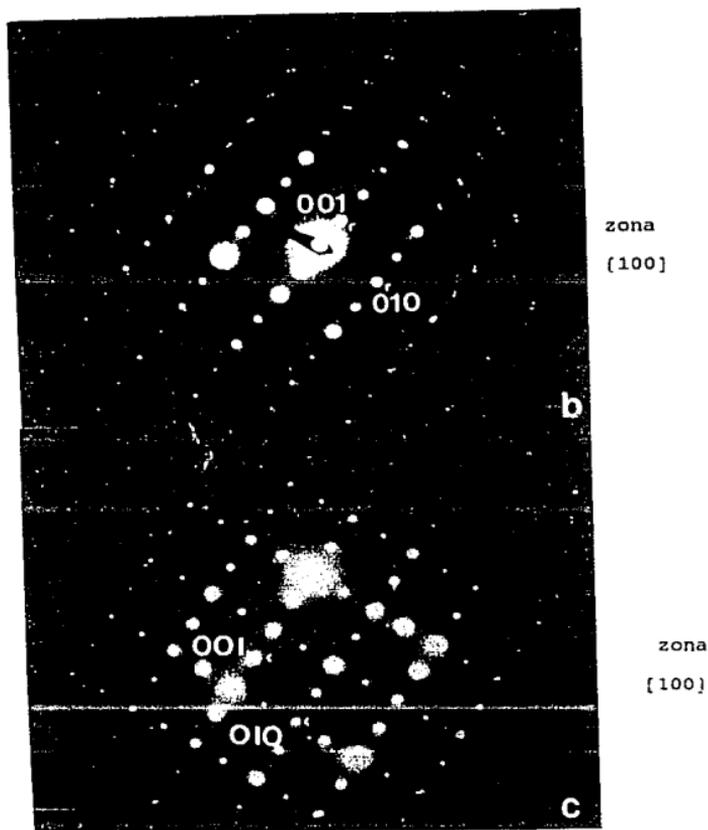


Fig. 19 b) patrón de difracción de la matriz y c) difracción de ambas regiones, matriz y macla simultáneamente (β - LaNb_3O_9).

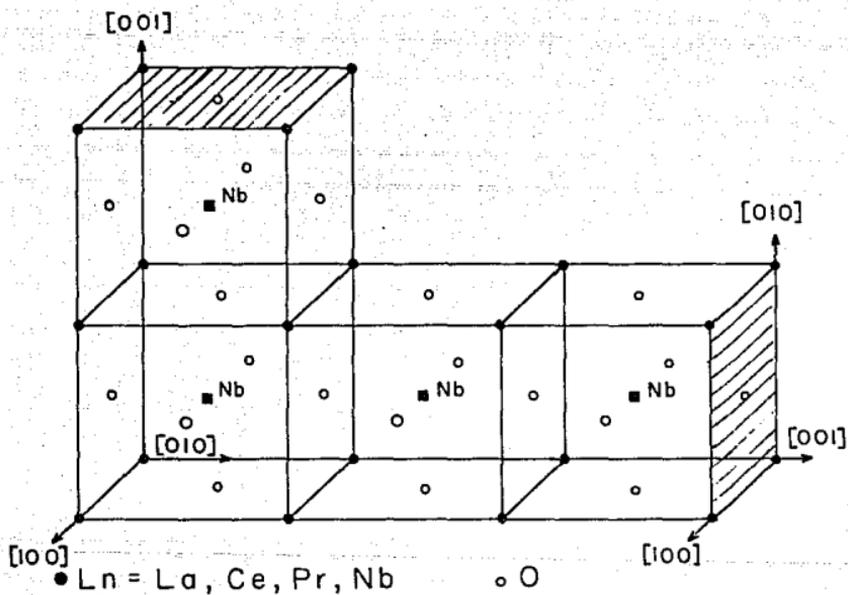


Fig. 20. Dos celdas unitarias a 90° una de otra.



Fig. 21 a y b. Fronteras de grano de la fase β - LaNb_3O_9 .

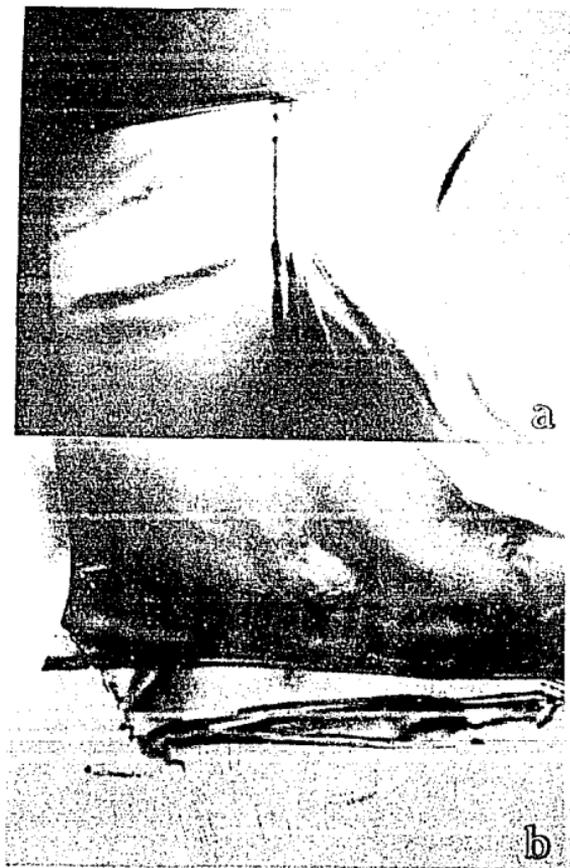


Fig. 22 a) Posible frontera de dominio de orden, interna a los granos, b) dislocaciones limitadas por una frontera de grano (β - LaNb_3O_9).

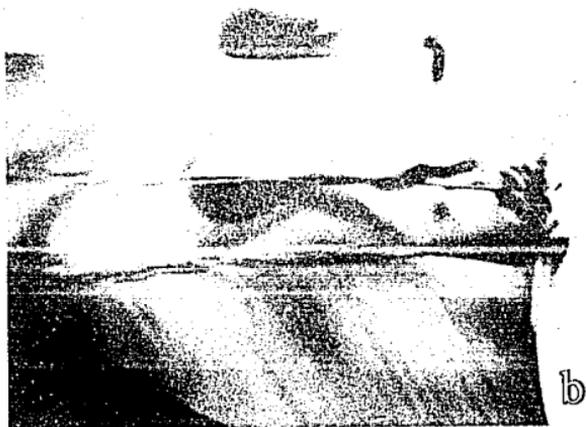
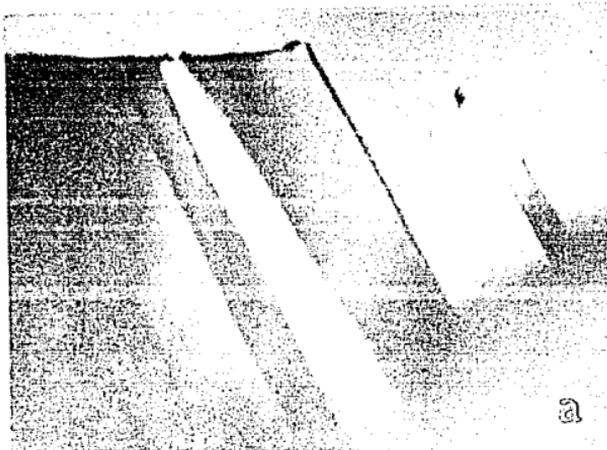


Fig. 23 a y b. Maclas en β -PrNb₃O₉.

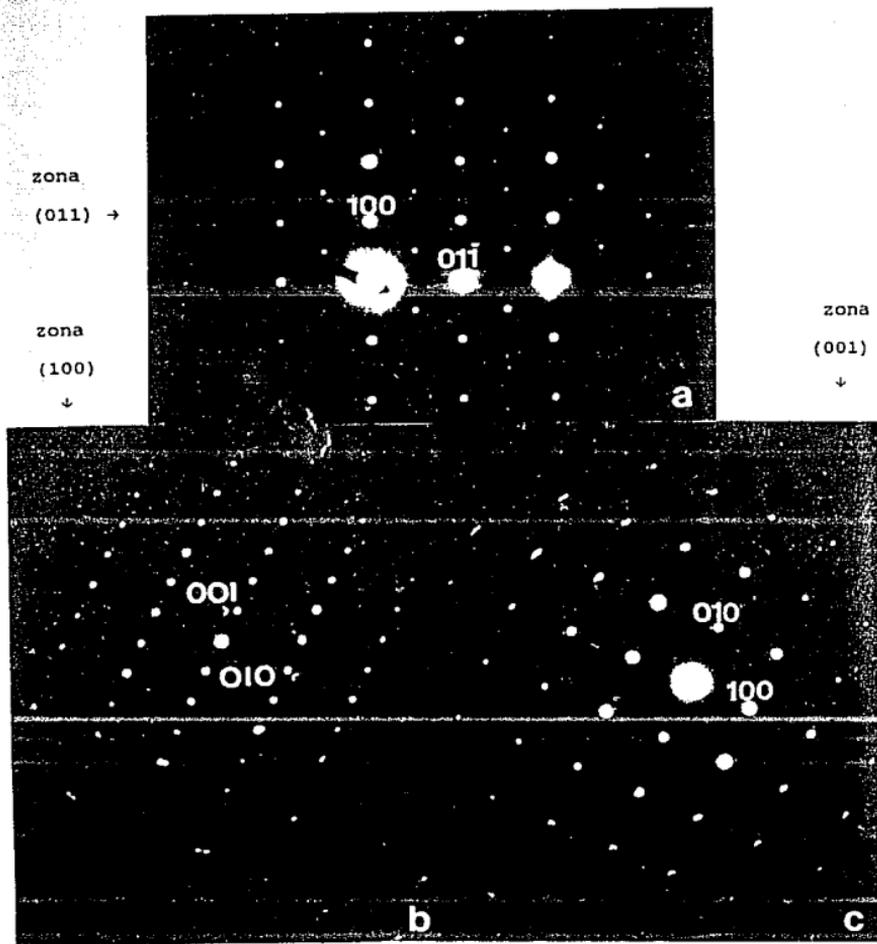
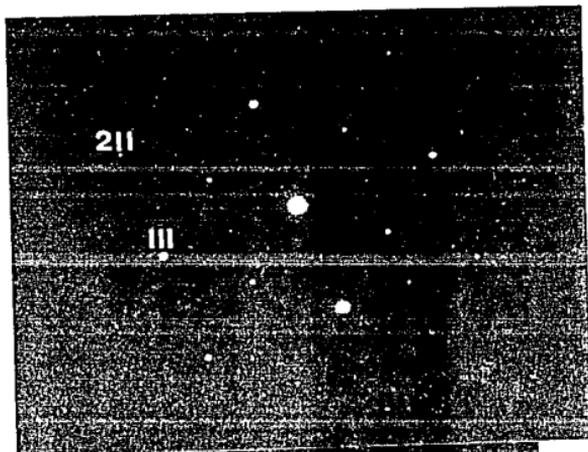


Fig. 24 a) Patrón de difracción de la matriz, b) patrón de difracción de la macla y c) patrón de difracción con puntos de orden en el compuesto $\beta\text{-PrNb}_2\text{O}_9$.



Fig. 25 a) (A→) frontera de dominio de orden, (B→) apilamiento de dislocaciones b) frontera de grano con dislocaciones en β -PrNb₃O₉.

zona
[011]



zona
[111]

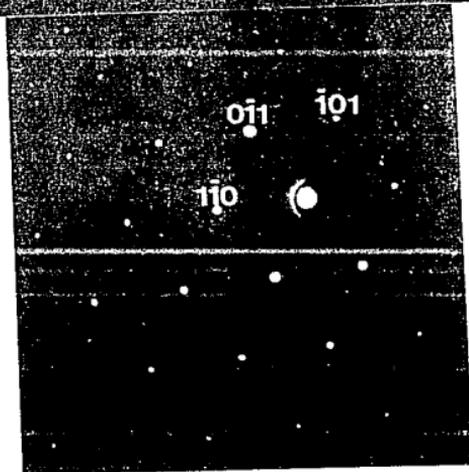


Fig. 26. Patrones utilizados para la identificación del compuesto β -PrNb₃O₉.

zona
[100]

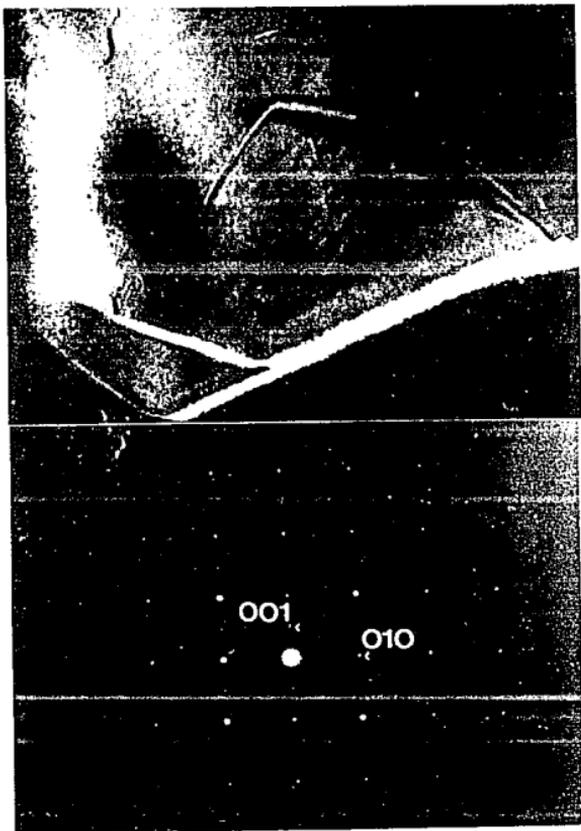


Fig. 27 Frontera (A→) de dominio y patrón de difracción del compuesto β -PrNb₃O₉.

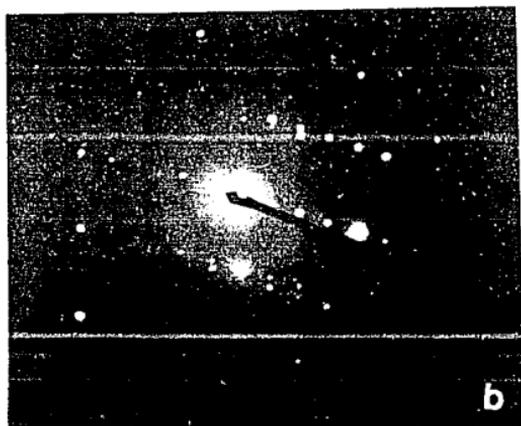


Fig. 28 a) Compuesto β -NdNb₃O₉ b) en este patrón se observa la difracción de dos cristales ligeramente girados (5°), que corresponde probablemente a una frontera de bajo ángulo.



Fig. 29 a) Frontera de grano, b) dislocaciones y (A→) frontera de dominio de orden del compuesto de β -CeNb₃O₉.

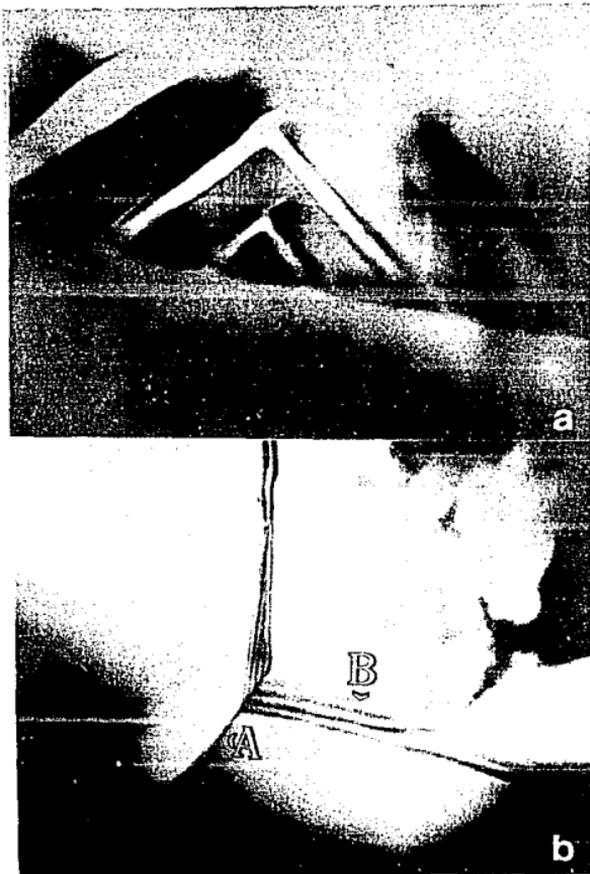
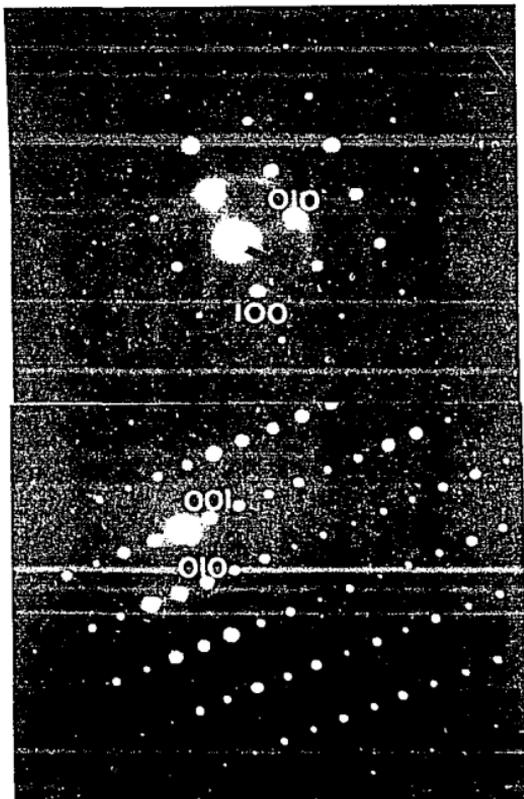


Fig. 30 a) Maclas, b) fronteras de grano (A→) y de dominio (B→) del compuesto compuesto $\beta\text{-CeNb}_3\text{O}_9$.

zona
[001]



zona
[100]

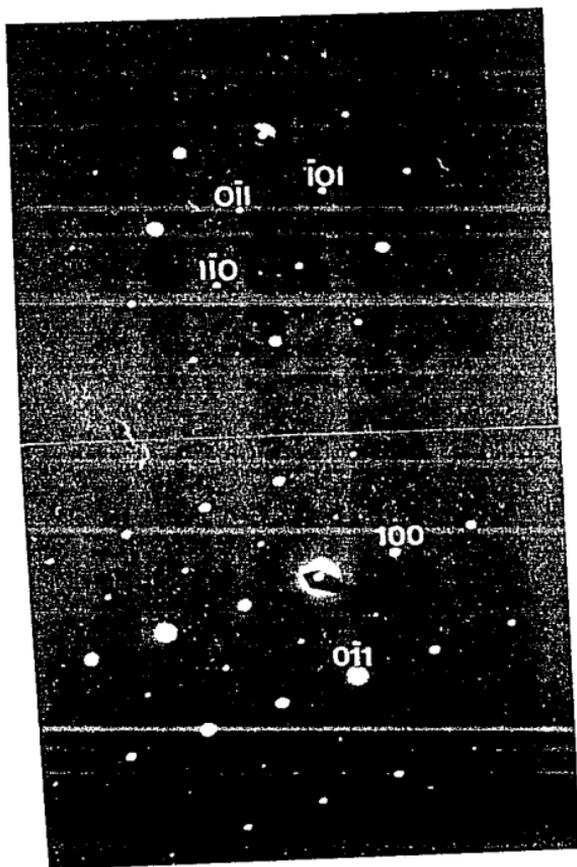
Fig. 31. Patrones de difracción utilizados para la identificación del compuesto β - CeNb_3O_9 .



Fig. 32 a) Dislocaciones y b) fronteras de dominio de β - CeNb_3O_9 .

zona

[111]



zona

[011]

Fig. 33. Patrones de difracción utilizados para la identificación del compuesto $\beta\text{-CeNb}_3\text{O}_9$.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Los defectos cristalinos ejercen una influencia apreciable, y a veces determinante, en propiedades de los sólidos tales como la conductividad eléctrica, la fotoconductividad, la luminiscencia, la resistencia mecánica, la plasticidad y aún el color de los cristales.

Así, dado que las propiedades eléctricas macroscópicas de los materiales dieléctricos dependen de los procesos microscópicos que ocurren en ellos, cuando se les aplica un campo eléctrico, el estudio de los defectos internos tienen una gran importancia.

El estudio realizado con microscopía electrónica de transmisión permitió determinar algunas características microestructurales de la fase estudiada. En particular, se estableció la existencia de dislocaciones en baja densidad, fronteras de grano, de fronteras de dominio de orden y maclas.

Con respecto a la relación entre las mediciones eléctricas en estos compuestos, mencionados en el capítulo I, y nuestras observaciones microestructurales, podemos adelantar algunas conclusiones:

Aunque en las curvas de impedancia de las figuras 2a, b, c y d

no se observa claramente el efecto en la conductividad debido a las fronteras de grano, la probable presencia de éstas en la conducción podría tomarse en cuenta. Esto sería razonable dado el tipo y número de fronteras de grano observadas en este trabajo. Además como ya se mencionó en el capítulo I, (principalmente en las figuras 2a y 2c, la distorsión presentada en las curvas puede ser debida a las fronteras de grano.

Por consiguiente, sería interesante seguir realizando estudios sobre el comportamiento eléctrico de los compuestos de la serie β - LnNb_3O_9 .

Cabe señalar que las fronteras de maclas internas a los granos, son altamente coherentes por lo que no debería de esperarse que intervinieran en la conducción eléctrica.

La observación de apilamientos de dislocaciones resultó muy interesante, porque a pesar de que los materiales cerámicos pueden contener dislocaciones e incluso endurecerse un poco por deformación, los cerámicos son tan frágiles que no es posible lograr un incremento significativo de su resitencia. En general la densidad de dislocaciones en los cuatro compuestos fue baja, en cambio el número de fronteras de grano fue alto.

Resulta interesante notar la gran similitud microestructural de los cuatro diferentes compuestos. En todos ellos se observó la presencia de dislocaciones en baja densidad, maclas y fronteras de dominio de orden.

También podemos concluir que la técnica utilizada para la preparación de las muestras (adelgazamiento por bombardeo iónico),

nos proporciona una superficie de estudio muy limpia, pero muy delicada, ya que si no se tiene el cuidado necesario en su manejo después de su preparación, ésta puede adquirir impurezas que entorpecen su estudio, como el caso de la pastilla de $\beta\text{-NdNb}_3\text{O}_9$.

El tamaño de grano promedio según la gráfica de la figura 14 fue de 10 μm .

Es digno de mencionar el hecho de que, dadas las características cristalográficas de la celda unitaria de las fases $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$, queda abierta la posibilidad de incorporar diferentes cationes (tales como Li) en la estructura. Tal incorporación de cationes podría modificar las propiedades químicas, físicas y tal vez microestructurales de estas fases. En particular, estos cationes podrían incrementar la conductividad iónica de estos compuestos. Esto significa que hay un campo de estudio atractivo en este tipo de fases perovskitas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Huanosta Tera, Alfonso. Estudio de Propiedades de Transporte Eléctrico y Microestructural de los compuestos β -LnNb₃O₉ (Ln=La,Ce,Pr,Nd). Tesis Doctoral, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada. Septiembre 1992.
- (2) Iyer, P.N. and A.J. Smith, Acta Cryst. 23 (1967). 23,740.
- (3) Nadiri, A., G. Le Flem and C. Delmas, J. of Solid State Chemistry 73 (1988) 338.
- (4) Torardi, C.C., L.H. Brixner and C.M. Faris, J. of Solid State Chemistry 58 (1985) 204.
- (5) Verhaar, H.C.G., H. Donker, G. Dirksen, M.J.J. Lammers, G. Blasse, C.C. Torardi and L.H. Brixner, J. of Solid State Chemistry 60 (1985) 20.
- (6) Huanosta Tera, Alfonso. Revista Mexicana de Física 38, No. 4 (1992) 677-689.
- (7) Barrio Paredes, R. A., Formación de imágenes en el Microscopio Electrónico. México, D.F., UNAM, 1982.
- (8) Edington, J. W., Monograph Two. Electron diffraction in the electron Microscope. Eindhoven, the Macmillan Press LTD, 1975.
- (9) Pávlov, P.V., Física del estado sólido. Ed. MIR, Moscú, 1987.
- (10) Tablas JCPDS 1985 y 1986. Tarjetas No. 35-1298, 36-353,

36-126 ,23-145 y 16-826.

- (11) Ichinose, N., Introduction to Fine Ceramics, Applications in Engineering. John Wiley and Sons LTD 1987.
- (12) Askeland, Donald R., The Science and Engineering of Materials. Wadsworth Inc. USA 1985.
- (13) Orgaz, E., Huanosta, A., J. of Solid State Chemistry 97, 65-73 (1992).