

00575  
1  
20



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**  
División de Estudios de Posgrado

**NUEVOS COMPUESTOS EN LA  
FAMILIA DE  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$**

**T E S I S**

Que para obtener el Grado de  
**MAESTRA EN CIENCIAS EN QUIMICA  
INORGANICA (CERAMICA)**

**P R E S E N T A**

**Quím. MARGARITA CHAVEZ MARTINEZ**



México, D. F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1994



## **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.

**JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA**

**PRESIDENTE:** Prof. Dr. Liberto De Pablo.  
**VOCAL:** Prof. Dra. Cira Píña Pérez.  
**SECRETARIO:** Prof. Dr. Raúl Valenzuela.  
**1er. SUPLENTE:** Prof. Dra. Patricia Quintana Owen.  
**2o. SUPLENTE:** Prof. Dr. Alfonso Huanosta Tera.

**TEMA DESARROLLADO EN LA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE QUIMICA  
U. N. A. M.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**M. EN C. MARIA ASUNCION CASTELLANOS ROMAN**

**SUSTENTANTE:**

**Q. MARGARITA CHAVEZ MARTINEZ**

**A mi hija María Margarita, con Dios está y tendré  
siempre en mi corazón y en mi pensamiento a la niña  
más hermosa del cielo.**

**A mi esposo José De Alba, con todo mi amor porque día a día me bendice y siempre está al tanto de mí, ayudándome a encontrar los valores más bellos de la vida.**

**A mis Padres: Francisco Chávez Ruiz y María Candelaria Martínez de Chávez, porque mantuvieron siempre siempre en mí aquel propósito que hoy es una realidad y es lo más divino que Dios me ha dado.**

**A mis hermanos: María, Francisco, Alejandro, Ramón, Roberto, José de Jesús y Beatriz, porque en todo momento siempre están conmigo brindandome lo mejor.**

**A mis sobrinos: Alejandro, Francisco, Alonso, Aaron, David, Lupita y Alberto, en ellos encuentro la bondad, la ternura y el consuelo para mi espíritu.**

**A mi maestra María Asunción Castellanos Román, con todo cariño y respeto, porque en ella encontré el profesionalismo que siempre marcará mi camino.**

**A mis amigos por estar tan cerca de mí, los tendré conmigo para siempre.**

**Los agradecimientos a la realización de esta tesis son a:**

**M. en C. María Asunción Castellanos Román por su excelente dirección y sosiego.**

**Ph. D. Anthony R. West, por su importante contribución y apoyo.**

**Dr. Alfonso Huanosta Tera por su valiosa colaboración y ayuda.**

**CONACYT por su financiamiento a este proyecto de Investigación. PVT/EL/NAL/85/2711**

## C O N T E N I D O

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCION</b>	<b>3</b>
<b>CAPITULO 1. ANTECEDENTES</b>	
1.1 Estructuras relacionadas a las nuevas fases obtenidas.	5
1.1.1 Estructuras del $\text{LiFeO}_2$ .	6
1.1.2 Estructura de $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .	7
1.2. Mediciones de Conductividad con corriente alterna para el estudio de las propiedades dieléctricas en un material policristalino.	12
1.3 Características principales de los materiales dieléctricos.	26
1.4 Conductividad térmicamente activada.	29
1.5 Naturaleza del color en los sólidos inorgánicos.	31
1.6 Estabilidad del color de los pigmentos cerámicos a altas temperaturas.	33
1.6.1 Clasificación de los pigmentos cerámicos.	33
1.6.2 Técnicas de procesamiento.	34
1.6.3 Últimos avances en pigmentos cerámicos.	36
1.7 Polimorfismo.	36
1.7.1 Transiciones de fases polimórficas y control de las propiedades.	37



## CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1	Síntesis.	41
2.2	Estabilidad térmica.	49
2.3	Fabricación de pastillas.	49
2.4	Determinación de propiedades dieléctricas.	51
2.4.1.	Mediciones de impedancias en función de la temperatura.	51
2.5	Densidad.	51
2.6	Solubilidad.	53
2.7	Color.	53
2.8	Ensayos como pigmentos en vidriados de altas temperaturas.	54

## CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1	De la síntesis y de los datos obtenidos por difracción de rayos x mediante el método de polvos.	55
3.2	De las determinaciones de la propiedades dieléctricas.	73
3.3	De las mediciones de la densidad.	81
3.4	De las pruebas de solubilidad.	82
3.5	De los ensayos como pigmentos en vidriados de altas temperaturas.	84
3.6	Del estudio cristalográfico.	85
3.7	Del polimorfismo de $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ y $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ .	88
3.8	Del estudio de los campos de estabilidad.	91

CONCLUSIONES	101
APENDICE 1	104
APENDICE 2	107
APENDICE 3	110
APENDICE 4	115
BIBLIOGRAFIA	116

## R E S U M E N

En este trabajo se presenta la síntesis de 12 nuevos óxidos complejos con estructura de  $\alpha\text{-Li}_2\text{MgZrO}_4$ , que son: Siete fases alfa,  $\alpha\text{-Li}_2\text{MnZrO}_4$ ,  $\alpha\text{-Li}_2\text{NiZrO}_4$ ,  $\alpha\text{-Li}_2\text{ZnZrO}_4$ ,  $\alpha\text{-Li}_2\text{MnHfO}_4$ ,  $\alpha\text{-Li}_2\text{FeHfO}_4$ ,  $\alpha\text{-Li}_2\text{CoHfO}_4$ ,  $\alpha\text{-Li}_2\text{NiHfO}_4$ ; tres fases beta,  $\beta\text{-Li}_2\text{NiHfO}_4$ ,  $\beta\text{-Li}_2\text{CuHfO}_4$ ,  $\beta\text{-Li}_2\text{CuZrO}_4$ ; una fase denominada tetragonal F,  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ , y un polimorfo cúbico,  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ . Estas estructuras se caracterizan por contener los iones bivalentes y tetravalentes localizados estadísticamente sobre los sitios octaédricos del hierro en una estructura relacionada con la de la sal de roca como en la de  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ . Todas las fases alfa de esta familia son isoestructurales con  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , en tanto las fases beta están cercanamente relacionadas a esta estructura pero con la relación c/a mayor al de las fases alfa en sus celdas tetragonales. Las fases beta muestran un ordenamiento adicional de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , en el que estos iones ocupan una parte de los sitios octaédricos y los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Hf}^{4+}$ , la otra parte. La fuerza conductora de tal ordenamiento está asociada con una distorsión Jahn Teller involucrada con los subniveles  $d^8$  y  $d^9$ . En el  $\beta\text{-Li}_2\text{NiHfO}_4$ , la distorsión Jahn Teller es más evidente. En las fases tetragonales F y cúbica se encontró polimorfismo relacionado estructuralmente a  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , pero con mayor desorden catiónico. La longitud del enlace metal - oxígeno para estos iones es similar en el intervalo de 2.05 a 2.18 Å, de aquí, que el desordenamiento es posible sin incurrir en una gran distorsión de la celda unitaria. Se determinaron los datos cristalográficos, algunas de las propiedades físicas como la estabilidad térmica, la densidad, la solubilidad y el color. De la determinación de las propiedades dieléctricas podemos decir que a partir de las curvas de impedancias fue posible determinar que el tipo de conducción existente en estos materiales es básicamente electrónico. Del análisis

de las curvas de Arrhenius se determinó que la conductividad de los óxidos complejos estudiados fue muy baja, aún a temperaturas elevadas, de tal manera que estos materiales son dieléctricos. Las curvas  $\epsilon'$  vs. T no revelaron la presencia de un máximo característico, por tanto, no presentan un comportamiento ferroeléctrico. A partir de la investigación realizada como posibles pigmentos cerámicos de altas temperaturas, es posible que se puedan aplicar en vidriados de color de altas temperaturas, ya que estos óxidos resultaron ser solubles en vidrio pyrex. El trabajo realizado para los campos de estabilidad incluyó también el estudio de otras dos familias:  $\text{Li}_2\text{MGeO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ;  $\text{M}^{2+}$ : Be, Mg, Ca, Sr, Co, Zn, solamente que en ambas familias los iones  $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  y  $\text{Si}^{4+}$  se encuentran en coordinación tetraédrica con átomos de oxígeno. En tanto, los iones di y tetravalentes referentes a los compuestos de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , se encuentran en coordinación octaédrica. Esto manifestó una separación de los campos al graficar los radios catiónicos  $r_{\text{M}^{2+}}$  vs  $r_{\text{X}^{4+}}$ . De los diferentes tipos de estructuras encontradas en el total de los compuestos constituyentes de las familias se encontraron campos en traslape debido a la gran relación o derivación de las estructuras.

\* La estequiometría es  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ ,  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{X}^{4+}$  para las familias en estudio.

## I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo de investigación: "Síntesis de nuevos compuestos en la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ ", fue realizado en el Laboratorio de Rayos X de la División de Estudios de Posgrado de esta Facultad y forma parte del proyecto de investigación "Óxidos Complejos con estructura sal de roca y sus derivados".

Actualmente el interés por obtener nuevos materiales con ordenaciones atómicas nuevas, es con el fin de lograr un conocimiento más amplio en las estructuras cristalinas en las que estas ordenaciones se manifiesten, como lo es en los compuestos de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ . Esta familia de óxidos complejos que tiene estructuras derivadas de la sal de roca y sal de roca ordenada, mantienen un cierto orden entre sus cationes y aniones, lo cual hace posible que existan como una estructura tipo bien definida (Hauck, 1980), tal como ocurre en la estructura tetragonal  $\alpha$   $\text{LiFeO}_2$  (Posnjak, Bard, 1931). En 1986 se dió a conocer la existencia de un nuevo óxido complejo con mayor número de cationes en su estructura: se había sintetizado por primera vez un óxido cuya estructura era del tipo  $\alpha$   $\text{LiFeO}_2$  pero con fórmula  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , en la que los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  se encontraban desordenados en los sitios del  $\text{Fe}^{3+}$  (Castellanos, West, Reid, 1985). Se encontró así una nueva estructura derivada de la sal de roca, con celda unitaria tetragonal. Posteriormente se sintetizaron otros cuatro óxidos más con la estructura de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , (Chávez, M. 1987). Los cinco óxidos complejos obtenidos hasta ese entonces son  $\alpha$ - $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$ ,

motivo por el cual se continuó en la síntesis y obtención de nuevos compuestos con estequiometría  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ ,  $\text{M}^{2+}$ : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;  $\text{X}^{4+}$ : Zr, Hf. A la fecha, la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  la constituyen 17 óxidos complejos.

El estudio cristaloquímico en algunos de estos compuestos, tales como  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ , muestra básicamente la transición de fases que ocurre a temperaturas mayores de  $1400^\circ\text{C}$ , es decir, de la fase tetragonal a la fase cúbica. De aquí la importancia de este estudio ya que la estructura cúbica de sal roca se mantiene, pero exhibe desorden catiónico completo, de tal manera que los iones  $\text{Li}^+$ ,  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{X}^{4+}$ ;  $\text{M}^{2+}$ : Ni;  $\text{X}^{4+}$ : Zr, Hf, se encuentran en los sitios octaédricos de la estructura distribuidos estadísticamente o al azar. Aún queda por llevar a cabo el trabajo experimental de sus diagramas de fases para cada miembro de esta familia, con lo cual se lograría una caracterización completa, ya que puede haber la posibilidad de otras transiciones de fases muy importantes.

El interés por estudiar e investigar otras propiedades en estos compuestos fue creciendo, de tal manera que se procedió a la investigación de las propiedades dieléctricas para determinar el tipo de conducción presente, ya que se tiene la presencia del ion  $\text{Li}^+$ , con posibilidad de conducción iónica. También a probar su solubilidad en diferentes solventes, determinar su densidad, su color y algunas otras pruebas para su aplicabilidad como posibles pigmentos en vidriados de alta temperatura.

Toda investigación o estudio efectuado a estos materiales se hizo con el propósito de encontrar aplicaciones y usos, así como la contribución del estudio teórico que resultó de las diferentes formas estructurales.

# C A P I T U L O I

## A N T E C E D E N T E S

### 1.1. ESTRUCTURAS RELACIONADAS CON LAS NUEVAS FASES OBTENIDAS.

Las estructuras de las fases obtenidas en el presente trabajo están íntimamente relacionadas con la estructura tipo cloruro de sodio. (Hauck, 1980). La relación viene del hecho de que las fases del  $\text{LiFeO}_2$ , exhiben estructuras derivadas de la sal de roca y los óxidos complejos del tipo  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ , que se presentan aquí tienen la estructura de la ferrita denominada  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ , tetragonal. Estos óxidos complejos tienen su propia estructura tipo  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , que fue el primero de ellos que se sintetizó (Castellanos, West, Reid, 1985), mostrando una estructura novedosa en la que los iones de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  se encontraban desordenados en los sitios octaédricos del  $\text{Fe}^{3+}$  en la estructura del  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  tetragonal, (ver capítulo 3). Las fases de  $\text{LiFeO}_2$  presentan un fenómeno de *orden-desorden*, esto es, que puede exhibir dos formas: una de menor simetría con *orden* de sus átomos en una simetría tetragonal, obtenida a baja temperatura; la otra es la de mayor simetría, con un *desorden* atómico en una simetría cúbica, tal como la estructura del  $\text{NaCl}$ , ésta se obtiene desde luego a mayor temperatura que la tetragonal. La figura No. 1.1.1, muestra la estructura del cloruro de sodio,  $\text{NaCl}$ , en la que los átomos de  $\text{Na}$  que están en las aristas y el que está en el centro de la celda unitaria se encuentran ocupando todos los sitios octaédricos de tal estructura, condición necesaria que hace que las estructuras de  $\text{LiFeO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  sean derivadas de

aquella, al encontrarse todos los cationes ocupando todos los huecos octaédricos, ya sea en orden o en desorden.

La celda unitaria del NaCl tiene  $Z = 4$ , es decir, contiene 8 iones localizados en las siguientes posiciones espaciales:

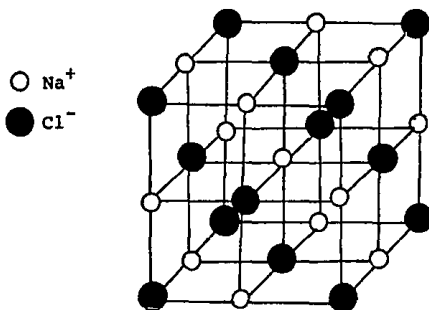
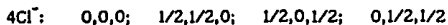


Figura No. 1.1.1. Celda unitaria cúbica centrada en las caras del NaCl, con todos sus sitios octaédricos ocupados.

### 1.1.1. Estructuras del $\text{LiFeO}_2$

Los trabajos relacionados con las estructuras del  $\text{LiFeO}_2$  de (Pojnjak y Bard, 1931), han resultado de gran interés debido a la presencia de transiciones que involucran desorden del tipo *sustitucional lento*, (West, 1984). Es decir, la transición correspondiente es: *baja*  $\text{LiFeO}_2 \rightleftharpoons$  *alta*  $\text{LiFeO}_2$ . Las estructuras ordenadas y desordenadas de los polimorfos de  $\text{LiFeO}_2$  son estables abajo y arriba de los  $700^\circ\text{C}$  respectivamente, esto es, la forma ordenada es estable aún a los  $650^\circ\text{C}$  y la transición ocurre pasando de los  $700^\circ\text{C}$  obteniéndose así la fase desordenada; la transición es reversible. La fase ordenada muestra una estructura tetragonal, a la cual se le llama *fase  $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2$* , en la que los cationes  $\text{Li}^+$  y  $\text{Fe}^{3+}$

se encuentran ordenados en huecos octaédricos que son formados por los  $O^{2-}$  y la fase desordenada es  $LiFeO_2$  cúbica con estructura de sal de roca, en donde los cationes  $Li^+$  y  $Fe^{3+}$  ocupan sitios octaédricos al azar. A esta transición se le conoce como *transición polimórfica*. La figura No. 1.1.1.1, muestra las estructuras (a) de  $LiFeO_2$  Cúbico y (b)  $\alpha$ - $LiFeO_2$  tetragonal.

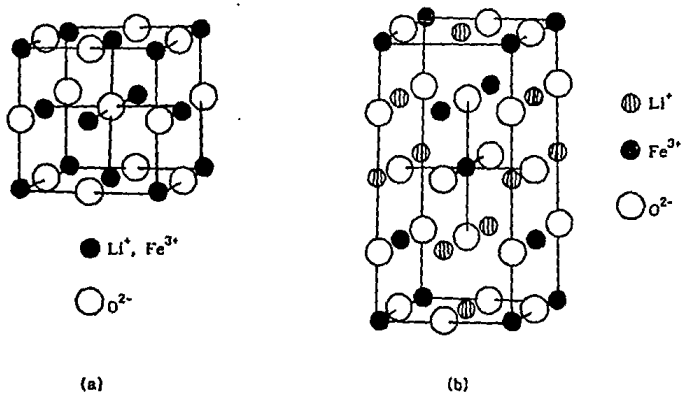


Figura No. 1.1.1.1. (a) Estructura del  $LiFeO_2$  cúbico, la estructura es desordenada en un arreglo cúbico tipo sal de roca, en la que los cationes están distribuidos estadísticamente. (b) Estructura del  $\alpha$ - $LiFeO_2$  tetragonal, la estructura es ordenada y también es derivada de la estructura sal de roca.

### 1.1.2. Estructura de $Li_2MgZrO_4$

Una nueva ordenación con estructura tipo  $\alpha$ - $LiFeO_2$  como la reportada por Posnjak y Barth, fue publicada en 1985, (Castellanos, West, Reid, 1985); se trata del óxido complejo  $Li_2MgZrO_4$ , con una estructura realmente novedosa, en una celda tetragonal, precisamente del tipo  $\alpha$ - $LiFeO_2$ , solo que en las posiciones del hierro



$\text{Fe}^{3+}$  se encontró una distribución estadística de los dos cationes  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ . Cabe hacer notar que en tal estructura los tres cationes  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ , se encuentran localizados llenando todos los huecos octaédricos que se van formando al irse acomodando los iones  $\text{O}^{2-}$  en la estructura tetragonal, como si fuesen dos celdas cúbicas centradas en las caras unidas, ya que los iones  $\text{O}^{2-}$  se encuentran en empaquetamiento compacto. La repulsión entre los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  que ocupan esos huecos octaédricos se manifiesta de forma directa en la elongación del eje  $c$ , ocasionando así una distorsión octaédrica en la estructura; además debido a la gran polarización de estos iones, provocan distancias de enlace iguales con el oxígeno, esto es  $(\text{Mg}, \text{Zr})\text{-O}$ :  $2.12 \pm 0.01 \text{ \AA}$  en las direcciones de  $a$  y  $b$ . En tanto en la dirección  $c$ , la repulsión entre los mismos iones causa que los oxígenos sean desplazados de su valor ideal  $\pm 0.125 \text{ \AA}$ , debido a esto y a la baja polarización de los iones  $\text{Li}^+$  vecinos se tiene un valor de enlace  $\text{Li-O}$  mayor de  $2.44 \text{ \AA}$  en la misma dirección  $c$ . La nueva estructura así lograda para  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  fue posible, debido a la similitud del tamaño de ambos iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$ , (Shannon y Prewitt, 1969), que típicamente tienen distancias de enlace octaédrico con el oxígeno de  $2.12 \text{ \AA}$ , por lo que tales iones pueden estar distribuidos en los sitios del  $\text{Fe}^{3+}$  sin dar lugar a una distorsión mayor en la estructura. La Figura No. 1.1.2.1. exhibe la estructura tetragonal del  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

El óxido  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , se obtuvo mediante una reacción en el estado sólido a partir de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  con  $\text{MgO}$   $1050^\circ\text{C}$  y en un tiempo de reacción de 24 horas. El producto de reacción se analizó mediante difracción de rayos X por el método de polvos y el patrón obtenido resultó muy semejante a las fases:  $\text{LiScO}_2$  y  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ , las cuales poseen una estructura derivada de la sal de roca. Se eligió la fase  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  para cotejarla con el patrón de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  por presentar una mayor similitud en su patrón de difracción que las del  $\text{LiScO}_2$  (PDF, 1984). Los datos de difracción de rayos X de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  fueron corregidos por computación en base a los datos de  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ , (Ahmed, F.R. et al, 1973). Las coordenadas atómicas finales se enlistan en la tabla No. 1.1.2.1, los parámetros de la celda y su proyección se presentan en la figura No. 1.1.2.2 y los datos de difracción de rayos X por el método de polvos en la tabla No.1.1.2.2.

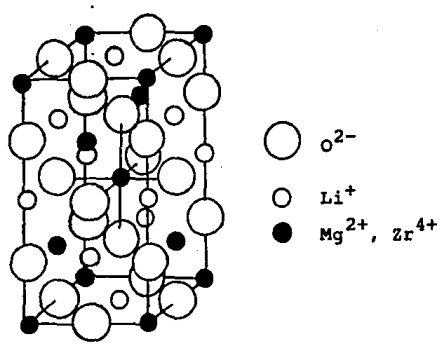


Figura No. 1.1.2.1. Estructura novedosa del tipo  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  tetragonal con los iones de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zr}^{4+}$  en los sitios del  $\text{Fe}^{3+}$  de la estructura  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  tetragonal. Observe que en la estructura del  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  hay cuatro cationes por celda unitaria ocupando los huecos octaédricos.

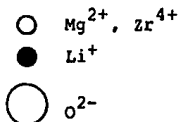
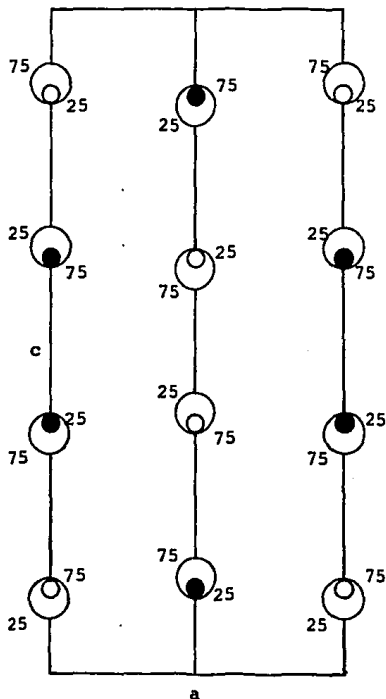
Tabla No. 1.1.2.1. Coordenadas atómicas del  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

Atomo	posición Wyckoff*	x	y	z
O	8c	0	1/4	0.108 ± 0.002
Zr, Mg	4c	0	3/4	1/8
Li	4b	0	1/4	3/8

\* International Tables for X ray Crystallography, 1983.

En el capítulo 3 con la figura No. 3.6.1, podemos calcular Z, que es el número de unidades formulares por celda unitaria y así determinar la fórmula de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

Con los valores de sus parámetros de red  $a$  y  $c$ , obtendremos su volumen y con su peso molecular podremos determinar la densidad teórica. Los cálculos relacionados a estas determinaciones se encuentran explicados en el *apéndice A1*.



$a = 4.209 \pm 0.001 \text{ \AA}$   
 $b = 9.145 \pm 0.002 \text{ \AA}$   
 Gpo. Espacial:  $I4_1/amd$   
 (No.141)

Figura No.1.1.2.2. Proyección en planta de la estructura de  $Li_2MgZrO_4$ .

Tabla No. 1.1.2.2. Datos de Difracción de Rayos X, método de polvos para  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

$2\theta_{\text{exp}}$	hkl	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$
23.21	011	3.829	3.824	100	100	-0.034
35.98	112	2.494	2.494	17	18	+0.006
36.36	013	2.469	2.469	17	16	-0.002
39.38	004	2.286	2.286	29	30	+0.005
42.97	020	2.103	2.105	51	47	+0.003
49.44	121	1.842	1.844	22	20	+0.048
54.68	015	1.677	1.677	11	10	+0.017
57.52	123	1.601	1.602	8	7	+0.014
59.68	024	1.548	1.548	25	26	+0.016
62.35	220	1.488	1.488	13	12	+0.005
67.47	031	1.387	1.387	3	3	-0.012
69.17	116	1.357	1.357	3	4	-0.022
71.90	125	1.312	1.312	7	7	-0.015
74.13	132	1.278	1.278	6	5	-0.003
	033	1.275			1	
	017	1.248			1	
76.22	224	1.248	1.247	10	10	-0.058
83.30	231	1.159	1.158	3	3	-0.090
	008		1.143		1	
	035		1.113		2	
	233		1.090		1	
	127		1.073		1	
	028		1.004		4	
	136		1.003		3	
	019		0.988		1	
	235		0.984		2	
	332		0.970		1	
	143		0.968		1	
	044		0.960		4	
	240		0.941		4	
	228		0.907		3	
	129		0.894		2	
	145		0.891		2	

La naturaleza polarizante de los iones ( $\text{Mg}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$ ) producen distancias de enlace iguales en ( $\text{Mg}, \text{Zr}$ )-O de  $2.12 + 0.01 \text{ Å}$  en las direcciones a y b. La repulsión electrostática neta entre los iones ( $\text{Mg}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$ ) en la dirección c causa que los oxígenos sean desplazados de su valor ideal  $\pm 0.125 \text{ Å}$ , debido a esto y a la baja polarización de los iones  $\text{Li}^+$  vecinos, éstos son forzados a aceptar dos

alargamientos anormales en los enlaces Li-O de 2.44 Å en la dirección c. Esta estructura fue posible debido al tamaño similar de  $Mg^{2+}$  y  $Zr^{4+}$ , que tienen distancias de enlace octaédrico con el oxígeno de 2.12 Å, lo cual permite distorsionarse octaédricamente, sin que ocurra deformación estructural mayor.

## 1.2. MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD CON CORRIENTE ALTERNA PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS EN UN MATERIAL POLICRISTALINO.

La corriente alterna es aquella que tiene cambios o alteraciones de sentido en su flujo a cada semiperíodo. La corriente alterna al producirse por inducción, su voltaje e intensidad no son constantes en ningún semiperíodo, comienzan en cero y crecen hasta llegar a un máximo, para volver a decrecer hasta cero nuevamente, cambiando el sentido en el siguiente semiperíodo, alcanzando los mismos valores pero con signo contrario. Gráficamente estas variaciones se representan con una curva llamada senoide o sinusoides, como la de la figura No. 1.2.1, donde un ciclo se muestra como una serie de valores positivos y negativos, formado por  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  y  $360^\circ$ , o bien,  $0$ ,  $\pi/2$ ,  $\pi$ ,  $3\pi/2$  y  $2\pi$ .

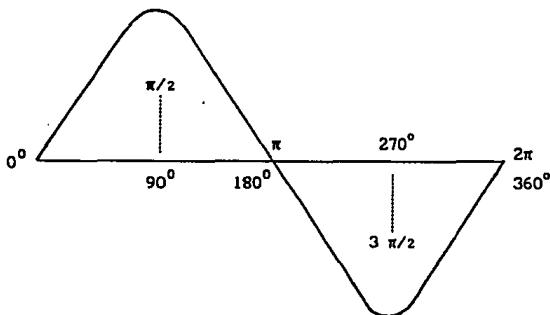


Figura No.1.2.1. Ciclo en la corriente alterna.

Las corrientes continuas no se pueden enviar a largas distancias como sucede con las corrientes alternas debido a la gran diferencia de potencial que se requiere.

La frecuencia de una corriente alterna es el número de ciclos efectuados en un segundo. Por ejemplo si la frecuencia de una corriente alterna es de 60 ciclos, quiere decir que es capaz de ser 60 veces positiva en un segundo y 60 veces negativa en el mismo tiempo. Existen corrientes de baja frecuencia, aproximadamente hasta 5000 ciclos por segundo y corrientes de alta frecuencia y poca intensidad que pasan de 5000 ciclos por segundo.

La frecuencia,  $f$ , está normalizada en 50 o 60<sup>\*</sup> Hz para los aparatos eléctricos domésticos de corriente alterna. En la industria se utilizan corrientes alternas de varias frecuencias, por ejemplo en motores de 400 a 2000 Hz, en hornos eléctricos de 500 Hz a 50 MHz. Las corrientes alternas de alta frecuencia son necesarias para las transmisiones sin cables de cantidades relativamente pequeñas de energía mediante ondas electromagnéticas en la radiotécnica, televisión -de hasta  $3 \times 10^{10}$  Hz- y en la mayoría de los dispositivos de electrónica industrial, (Kasatkin, A.S., 1980).

Para los dispositivos de alta frecuencia se emplea el concepto de longitud de onda, es decir, una magnitud inversamente proporcional a la frecuencia,  $f$ . Las oscilaciones periódicas de corriente alterna excitan un campo electromagnético que se propaga en el espacio a la velocidad finita,  $c$ , en forma de ondas electromagnéticas. Se llama longitud de onda,  $\lambda$ , a la distancia recorrida por la onda durante un período:

$$\lambda = cT = c/f$$

Al determinar la longitud de onda de la corriente alterna se considera la velocidad,  $c$ , igual a la velocidad de la luz en el vacío, es decir, de 300 000 Km/s, por lo tanto,  $\lambda = [300\ 000\ 000/f]$ m.

La disminución de la frecuencia por debajo de 40 Hz es inadmisibles, ya que con ello es perceptible para la vista el centelleo de las lámparas de incandescencia; el aumento de la frecuencia tampoco es deseable, ya que da lugar al crecimiento proporcional de la f.e.m. de autoinducción, lo que dificulta sustancialmente la transmisión de energía por los hilos de las líneas aéreas.

Para la frecuencia industrial de 60 Hz la longitud de onda es de 5 000 Km, pero para la frecuencia de  $30 \times 10^9$  Hz es igual a 1 cm.

El uso preferente de la corriente alterna en las instalaciones electromagnéticas e industriales se explica principalmente por el hecho de que con corriente alterna trabajan los transformadores. Los motores de corriente alterna son más sencillos,

\* En México se normalizo a 60 Hz en 1977.

resistentes y baratos que los motores de corriente continua. Tiene especial importancia la posibilidad de transformar la energía eléctrica con pequeñas pérdidas de la corriente de gran intensidad y baja tensión en corriente de pequeña intensidad y alta tensión o la transformación inversa. Desde el punto de vista matemático el proceso periódico de la corriente alterna son oscilaciones armónicas que se expresan por la ecuación de curva sinusoidal. Los valores instantáneos de la corriente alterna sinusoidal se expresan por la fórmula matemática:

$$i = I_m \text{ sen}(\omega t + \alpha),$$

donde,  $I_m$  es el valor máximo de la corriente sinusoidal

$\omega = 2\pi/T = 2\pi f$ , es la frecuencia angular de la corriente alterna

$\alpha$  es la fase inicial de la corriente alterna

La representación gráfica del diagrama de onda de la corriente alterna se muestra en la figura No. 1.2.2.

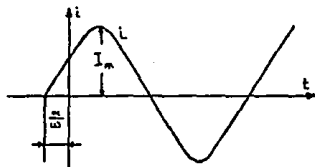


Figura No. 1.2.2. Diagrama de onda de corriente alterna sinusoidal

La construcción de la curva sinusoidal se muestra en la figura No. 1.2.3. El segmento  $I_m$  es el valor máximo de la corriente sinusoidal. Este es el vector de una magnitud sinusoidal, es decir, la intensidad de corriente. En el sistema de coordenadas cartesianas el vector de intensidad de corriente primero está dirigido por el eje horizontal, lo que es suposición inicial para  $t = 0$ , o sea, en el instante del comienzo de lectura de tiempo. El vector  $I_m$  gira con una velocidad angular constante,  $\omega$ , en el sentido opuesto a las manecillas del reloj. En el tiempo  $T$  gira  $2\pi$  radianes. Por tanto, su velocidad angular  $\omega = 2\pi/T = 2\pi f$ . Cuando  $\omega$  se aplica a la corriente alterna, se llama frecuencia angular.

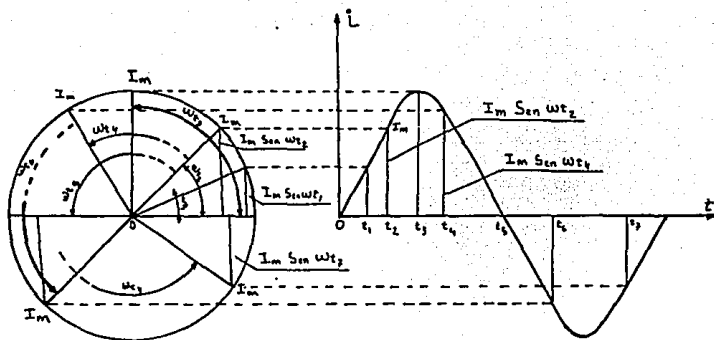


Figura No. 1.2.3. Construcción de una curva sinusoidal.

Las mediciones de corriente alterna para la investigación de las propiedades dieléctricas en un material policristalino o en un electrólito sólido, son llevada a cabo mediante la aplicación de una diferencia de potencial o campo eléctrico en dicho material, para provocar la migración o movimiento de los portadores de carga. Es decir, que se aplica un voltaje y se mide la corriente que pasa a través del material policristalino.

Las mediciones se efectúan generalmente con un puente de Wheatstone. Los materiales policristalinos pueden ser analizados en términos de circuitos equivalentes que contengan elementos dependientes de la frecuencia. Dichos elementos están relacionados al fenómeno de migración cooperativa de iones que se encuentran en este tipo de materiales, (Subbarao, 1980). En las mediciones de corriente alterna, el voltaje que se aplica varía sinusoidalmente con frecuencia variable, esto es:



$$E = E_0 \text{ Sen } \omega t, \text{ o bien, } i = I_m \text{ sen } \omega t$$

resultando un flujo de corriente de la misma frecuencia que el potencial aplicado. La relación que existe, entre el voltaje aplicado y la corriente que está pasando a través del material está en función del tiempo.

Ahora bien, las mediciones en este tipo de estudios se hacen tomando un intervalo amplio de frecuencias, experimentalmente se toma a la muestra como el dieléctrico de un capacitor de placas planas paralelas, lo que hace posible hacer el análisis de las curvas experimentales en un plano de impedancias complejas, en términos de circuitos equivalentes. Siendo en este caso el circuito equivalente el que describe la respuesta eléctrica involucrando elementos resistores y capacitores conectados en serie. En el puente de Wheatstone, la resistencia y capacitancia de la muestra están balanceados contra variables resisoras y capacitoras como se muestra en la figura No. 1.2.4.

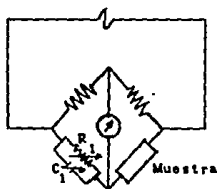


Figura No. 1.2.4. Mediciones de R y C con un puente de Wheatstone.

Para un puente de admitancias la resistencia R y la capacitancia C están en paralelo, en un puente de impedancias los elementos R y C están en serie.

El problema central con las mediciones de corriente alterna reside en la interpretación de datos. Esto es porque la muestra y el electrodo están eléctricamente en una *caja negra*, donde el circuito equivalente representado por

combinación de elementos  $R$  y  $C$ , es a menudo desconocido. Lo que significa que para cualquier frecuencia fijada, los valores de la resistencia y de la capacitancia que son obtenidos hacia el punto de balance del puente, no necesariamente corresponden a los valores de resistencia y capacitancia de la muestra. Por esta razón es necesario barrer un intervalo amplio de frecuencias, para encontrar el adecuado.

Las mediciones de corriente alterna en materiales sólidos policristalinos son efectuadas tomando a éstos en forma de pastillas, colocando en sus extremos opuestos unos electrodos, que deben seleccionarse para cada muestra en particular, con el fin de evitar efectos no deseados, como lo pueden ser las descargas hacia la interfase electrodo-electrólito. En materiales policristalinos, la resistencia total de la muestra puede ser una combinación de la resistencia intragranular o la resistencia del bulto del cristal, denominada  $R_b$  y la resistencia de la frontera de grano  $R_g$ . Ver figura No. 1.2.5.

Las resistencias de la frontera de grano tienen una capacitancia asociada  $C_{gb}$ , en paralelo con  $R_{gb}$ , cuyas magnitudes dependen inversamente del espesor de la frontera de grano superficial.

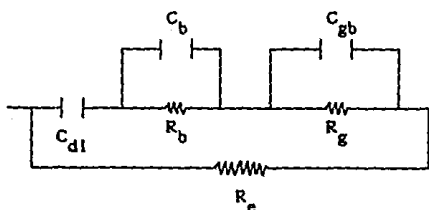


Figura No. 1.2.5. Circuito equivalente para un electrólito sólido policristalino.  $R_{gb}$ ,  $C_{gb}$  corresponden a las fronteras,  $R_b$  y  $C_b$  a el bulto del cristal,  $R_e$  es la resistencia electrónica y  $C_{dl}$  es la capacitancia de la superficie doble del electrodo.

Para un capacitor de placas planas paralelas, la capacitancia  $C$ , está dada por:

$$C = \epsilon' \epsilon_0 A d^{-1}$$

donde

$A$  = área de las placas paralelas

$d$  = la distancia que las separa

$\epsilon_0$  = permitividad en el espacio libre  $8.85 \times 10^{-14}$  F cm<sup>-1</sup>

$\epsilon'$  = constante dieléctrica o permitividad del material entre las placas planas.

Un valor común o típico de  $C_{gb}$ , capacitancia de la frontera de grano es de  $10^{-9}$  (nF). En tanto, para dar un valor a  $R_{gb}$  es más difícil, ya que generalmente la resistividad de la frontera de grano, es mayor que la del bulto del cristal  $R_b$ , pero la superficie de la frontera de grano puede ser de diferentes magnitudes, por lo que, pudiera ser que no necesariamente  $R_{gb}$  sea mayor que  $R_b$ .  $R_{gb}$  y  $R_b$  son generalmente dependientes de la temperatura, en tanto que las capacitancias, tienen un pequeño cambio cuando cambia la temperatura.

En la figura No. 1.2.5.,  $R_b$  se encuentra en paralelo con  $C_b$ .  $C_b$  corresponde al bulto o capacitancia geométrica de la muestra o celda y está relacionada con la constante dieléctrica,  $\epsilon'$  del material policristalino, esto es:

$$\epsilon' = \frac{C_b}{C_0}$$

donde,  $C_0$  es la capacitancia en el vacío de la celda, esto es, con vacío entre los electrodos.

La constante dieléctrica cuando se refiere a materiales que son conductores o aislantes, los cuales tienen sus propiedades eléctricas completamente opuestas, es el valor que ocurre en la ausencia de una gran migración de portadores de carga, esto se puede observar experimentalmente en mediciones de corriente alterna cuando la frecuencia es suficientemente alta, comprobándose así que existe una polarización de átomos y electrones, tal como ocurre en los dieléctricos normales.

Si el material policristalino tiene una conductividad electrónica tan buena como una conductividad iónica, entonces la conductividad electrónica se representa por una resistencia separada,  $R_e$ , en paralelo con el resto del circuito equivalente. Si la resistencia electrónica es bastante pequeña en magnitud, quedar fuera rápidamente del resto del circuito incluyendo la capacitancia de la superficie doble hacia la interfase electrodo-electrólito.

Durante el balance de un puente de admitancias a una cierta frecuencia, se obtienen valores simples de resistencia y capacitancia, pero en la práctica la representación de electrólitos sólidos puede requerir de un circuito equivalente complejo, tal como se muestra en la figura No. 1.2.4. Las lecturas del puente deben corresponder a la composición de valores de resistencia y capacitancia, los cuales cambian con la frecuencia. Lo crucial del problema en análisis de datos de corriente alterna es por lo tanto: Determinar la equivalencia apropiada del circuito y evaluar las diferentes componentes R y C en el circuito equivalente.

La corriente I, que pasa a través de un resistor R, bajo un campo aplicado E, está dada por la ley de Ohm:

$$I = \frac{E}{R}$$

y es independiente de la frecuencia.

Un capacitor puro no permite el paso de una corriente directa, pero permite una frecuencia dependiente de una corriente alterna que está dada por:

$$I = j\omega CE$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular,  $\omega = 2\pi f$  y  $j = \sqrt{-1}$ , estas ecuaciones para R y C pueden ser escritas en la forma:

$$I = \frac{E}{Z}$$

Z es la impedancia. La impedancia de la capacitancia es imaginaria, esto es, contiene al término  $\sqrt{-1}$ . En un circuito que contiene una resistencia y

capacitancia en serie como se exhibe en la figura No. 1.2.6, la caída del voltaje total a través del circuito está dada por:

$$E = E_1 + E_2$$

y por lo tanto, la impedancia total del circuito está dada por:

$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} = R - \frac{j}{\omega C}$$

esta impedancia contiene los términos real e imaginario, es decir,  $R$  y  $1/j\omega C$ , respectivamente y es por lo tanto llamada *impedancia compleja*  $Z^\circ$ , donde:

$$Z^\circ = Z' - jZ''$$

$$Z' = R$$

$$Z'' = 1 / \omega C$$

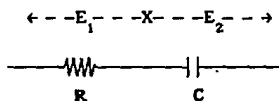


Figura No. 1.2.6. Resistencia y capacitancia en serie con sus respectivas caídas de voltaje  $E_1$  y  $E_2$ .

Para el circuito mostrado en la figura No. 1.2.7, la resistencia y la capacitancia están en paralelo, por lo que se representarían como  $1/R$  y  $j\omega C$  respectivamente, de tal forma que podemos escribir el recíproco de la impedancia compleja.

$$A^\circ = \frac{1}{Z^\circ} = \frac{1}{R} + j\omega C$$

donde  $A^\circ$  es la admitancia compleja.

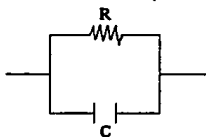


Figura No. 1.2.7. Resistencia y Capacitancia en paralelo.

Nuevamente la admitancia compleja se separa en componentes real e imaginaria, o sea:

$$A^{\circ} = A' + j A''$$

donde:

$$A' = 1 / R$$

$$A'' = \omega C$$

La impedancia compleja de la figura No. 1.2.7, puede entonces ser evaluada al tomar recíprocos, esto es:

$$\begin{aligned} Z^{\circ} &= A^{\circ -1} = [1/R + j\omega C]^{-1} \\ &= \frac{R}{1 + j\omega R C} \\ &= \frac{R (1 - j\omega R C)}{(1 + j\omega R C) (1 - j\omega R C)} \\ &= \frac{R}{1 + (\omega R C)^2} - R \frac{j\omega R C}{1 + (\omega R C)^2} \end{aligned}$$

por lo tanto:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega R C)^2} \quad \text{y} \quad Z'' = R \frac{\omega R C}{1 + (\omega R C)^2}$$

Las ecuaciones pueden ser escritas para impedancia y admitancia complejas de cualquier circuito construido de elementos R y C. Sin embargo las ecuaciones cambian rápidamente, presentando mayor complejidad al incrementarse el número de elementos del circuito. Para el circuito de la figura No. 1.2.8, representa el material cristalino entre los electrodos y en donde la impedancia se da por:

$$Z^{\circ} = [1/R + j\omega C_1]^{-1} + \frac{1}{j\omega C_2}$$

y la admitancia por:

$$A^{\circ} = [(1/R + j\omega C_1)^{-1} + \frac{1}{j\omega C_2}]^{-1}$$

y así para el circuito en la figura No. 1.2.8.

$$A^{\circ} = \frac{1}{R_e} + [ \frac{1}{j\omega C_{d1}} + (1/R_b + j\omega C_b)^{-1} + (1/R_{gb} + j\omega C_{gb})^{-1} ]^{-1}$$

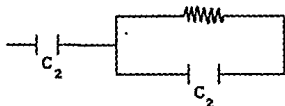


Figura No. 1.2.8. Circuito equivalente para un electrólito sólido sin resistencia de límite de grano y con electrodos.

El análisis de los datos de corriente alterna es a menudo llevado a un plano de impedancias complejas, que involucran diagramas de la parte imaginaria  $Z''$ , representada por  $Z''$  contra la parte real  $Z'$ , de tal manera que cuando graficamos en una escala lineal, los datos usualmente llevan la forma de semicírculos y/o picos. Por ejemplo los circuitos en serie mostrados en la figura No. 1.2.6. da un pico vertical en el plano complejo  $Z^{\circ}$ , dado que  $Z'$  es un valor fijo y R y  $Z''$  decrecen conforme  $\omega$  incrementa, tal representación es mostrada en la figura No.1.2.9.

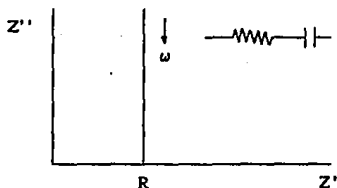


Figura No. 1.2.9. Representación lineal de un pico en un plano de impedancias complejas. Diagrama obtenido con elementos R y C conectados en serie.

En tanto las ecuaciones para un circuito con elementos R y C conectados en paralelo como los de la figura No 1.2.7, dan como resultado un semicírculo en el plano complejo  $Z'$ , representado en la figura No 1.2.10. Esto es calculado para  $R = 10^3$  Ohm y  $C = 10^{-6}$  F. El semicírculo tiene intersecciones en el eje  $Z'$  a cero y R; el máximo del semicírculo es igual a  $0.5 R$  y ocurre a una frecuencia tal que,  $\omega RC = 1$ , o sea,  $Z' = Z''$ .

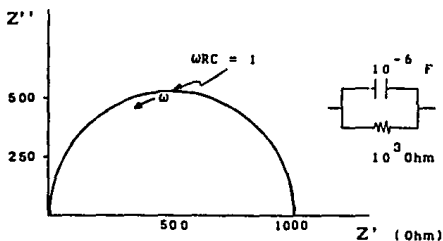


Figura No. 1.2.10. Semicírculo en un plano de impedancias complejas. Diagrama obtenido con elementos R y C conectados en paralelo.

Para circuitos más complejos en donde los elementos R y C están conectados en



paralelo, como los mostrados en la figura No. 1.2.5, una representación en el plano complejo de impedancias  $Z^{\circ}$  de estos dos elementos daría como resultado dos semicírculos, debido a la combinación de los elementos  $R_b$ ,  $C_b$  y  $R_{gb}$ ,  $C_{gb}$ . Para el circuito mostrado en la figura No. 1.2.8, los elementos  $R$  y  $C_1$  en paralelo dan un semicírculo y la capacitancia  $C_2$  que está en serie da un pico o línea vertical, tal como se muestra en la figura No. 1.2.11. El valor de  $R$  puede ser determinado por la intersección de la línea o pico y el semicírculo con el eje  $Z'$  relacionado.

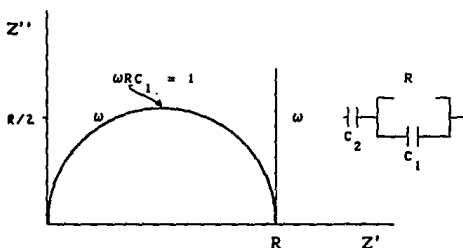


Figura No. 1.2.11. Intersección del semicírculo y la línea del pico en un plano de impedancias complejas  $Z^{\circ}$ . La gráfica se obtiene por la combinación de la conexión de los elementos  $R$  y  $C$  en paralelo seriado con un capacitor en un circuito.

Cuando se obtiene como señal un pico vertical a bajas frecuencias en el plano de impedancias complejas  $Z^{\circ}$ , indica la presencia de una gran capacitancia conectada en serie en el circuito. Esto quiere decir que los electrodos están bloqueados y por lo tanto la conducción electrónica en el material policristalino es pequeña o despreciable, comparada con la magnitud de la conductividad iónica.

El procedimiento experimental que implica la construcción de un plano de impedancias complejas, asumimos que los valores de las mediciones obtenidas mediante un puente de impedancias, corresponden a un circuito en el que la resistencia,  $R_s$  y la capacitancia  $C_s$  están conectadas en serie. Pero esta mediciones pueden ser convertidas en impedancias utilizando las siguientes relaciones:

$$Z^{\circ} = R_s + 1/j\omega C_s$$

$$Z' = R_s$$

$$Z'' = 1/\omega C_s$$

De tal manera que es posible construir una gráfica de un plano de impedancias complejas con las componentes real  $Z'$ , e imaginaria  $Z''$ . Así el método funciona porque a cada frecuencia el punto nulo es encontrado por ajuste de  $R$  y  $C$ . a un balance de:  $Z' = R_s$  y  $Z'' = 1/\omega C_s$ . trazando una variable con otra con el objeto de encontrar una ecuación apropiada para los datos experimentales.

Todos los ejemplos anteriores fueron para planos de impedancias complejas. Pero existen un total de cuatro formalismos básicos utilizados para representar y analizar datos de corriente alterna, éstos son:

$$\text{Impedancia compleja: } Z^{\circ} = R_s - \frac{j}{\omega C_s}, \text{ (s: series)}$$

$$\begin{aligned} \text{Admitancia compleja: } A^{\circ} \text{ (o } Y^{\circ}) &= (Z^{\circ})^{-1} \\ &= (R_p)^{-1} + j\omega C_p, \text{ (p: paralelo)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Permitividad compleja: } \epsilon^* &= \frac{A^*}{j\omega C_0} \\ &= \epsilon' - j\epsilon'' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Módulo eléctrico complejo: } M^* &= (\epsilon^*)^{-1} \\ &= j\omega C_0 Z^* \\ &= M' + jM'' \end{aligned}$$

Para cualquier circuito con elementos resistivos y capacitivos, los diferentes formalismos corresponden a diferentes maneras de escribir las ecuaciones para tal circuito y básicamente todas contienen la misma información. Sin embargo los diferentes formalismos pueden diferir en características de un circuito a otro. Por ejemplo, el formalismo de la impedancia compleja da relevancia a los elementos resistivos en un circuito equivalente. Así en un material policristalino que presente una gran resistencia en la frontera de grano y una pequeña resistencia del cristal, tal resistencia dominante del límite de grano corresponde a corriente alterna en el plano de impedancias complejas y puede en ocasiones enmascarar completamente el efecto de resistencia en el cristal. Por otra parte en el formalismo del módulo eléctrico complejo, la prominencia es dada para los elementos que tienen las capacitancias más pequeñas. En este caso la respuesta del cristal es dominante y los efectos de la frontera de grano pueden ser efectivamente enmascarados. Mediante una comparación de estos dos diferentes formalismos, sería posible entonces separar efectivamente los efectos de la frontera de grano y los efectos del cristal. (West, 1984).

### 1.3. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS MATERIALES DIELECTRICOS

Los materiales dieléctricos o aislantes tienen la característica única de poder almacenar carga electrostática. Con frecuencia se cargan por fricción como sucede

con una barra de vidrio al frotarla con lana seca. Se utilizan primordialmente como aislantes eléctricos y en capacitores. Sus principales propiedades son: la resistencia a altos voltajes sin degradación, es decir, sin que lleguen a ser conductores eléctricos. Presentan bajas pérdidas dieléctricas, esto es, bajo la influencia de un campo eléctrico, la pérdida de energía eléctrica que aparece como calor es mínima.

La diferencia de un potencial aplicado a través de un dieléctrico conduce a una polarización de carga dentro del material aunque la movilidad de los iones y electrones no ocurra. La polarización desaparece cuando hay un cambio de voltaje. Los materiales ferroeléctricos son un tipo especial de dieléctricos, retienen una gran polarización residual de carga después de haberlos puesto bajo la influencia de un campo eléctrico.

Las propiedades dieléctricas pueden ser definidas por el comportamiento de un material en un capacitor de placas paralelas, esto es, un par de placas conductoras separadas por una distancia  $d$ , la cual es más pequeña que la longitud de las placas. Observe la figura No. 1.3.1. Con un vacío entre las placas, la capacitancia  $C_0$  está definida como:

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d}$$

$\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío con un valor de  $8.854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$  y  $A$  es el área de las placas; como vemos  $\epsilon_0$ ,  $A$  y  $d$  son constantes, por lo tanto, la capacitancia depende solamente de las dimensiones del capacitor. Una diferencia de potencial aplicado,  $V$ , entre las placas; una cierta cantidad de carga,  $Q$ , puesta sobre ella, conducen a la siguiente relación:

$$Q_0 = C_0 V$$

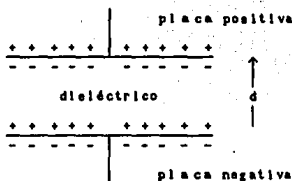


Figura No. 1.3.1. Un material dieléctrico entre las placas paralelas de un capacitor. (West, A. R, 1984).

Una vez puesto el material dieléctrico entre las placas de un capacitor y si la misma diferencia de potencial es aplicada, la cantidad de carga aumentará y por lo tanto la capacitancia se incrementa a  $C_1$ . La constante dieléctrica o permitividad relativa  $\epsilon'$ , del dieléctrico está relacionada con ese incremento en capacitancia por:

$$\epsilon' = \frac{C_1}{C_0}$$

La magnitud de  $\epsilon'$  depende de la degradación de la polarización o desplazamiento de carga que puede ocurrir en el material. Para el aire  $\epsilon' \approx 1$ . para muchos sólidos iónicos,  $\epsilon' \approx 5$  a 10. Para materiales ferroeléctricos tales como  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\epsilon' = 10^3$  a  $10^4$ . La polarizabilidad  $\alpha$ , del dieléctrico está definida por:

$$p = \alpha E$$

Donde  $p$  es la polarizabilidad, tiene cuatro posibles componentes y está dada por la suma de éstas:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_1 + \alpha_d + \alpha_s$$

$\alpha_e$ , *polarizabilidad electrónica*: Es causada por el desplazamiento de electrones ( $e^-$ ) al repelerse con la carga positiva del núcleo en un átomo. Esto ocurre en todos los sólidos.

$\alpha_1$ , *Polarizabilidad iónica*: Desplazamiento relativo a la separación de aniones y cationes en un sólido, es la principal fuente de polarización en cristales iónicos.

$\alpha_d$ , *polarizabilidad dipolar*: Se incrementa en materiales tales como HCl o  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O que contienen dipolos eléctricos permanentes, los cuales pueden cambiar su orientación ya que tienden a alinearse entre ellos cuando se les aplica un campo eléctrico. El efecto es usualmente muy dependiente de la temperatura por lo que los dipolos pueden ser congelados a bajas temperaturas.

$\alpha_c$ , *Polarizabilidad de carga espacial*: Presente en materiales que no son dieléctricos perfectos, en los que pueden ocurrir una migración de carga. En el NaCl, por ejemplo la migración de cationes se dirige hacia el electrodo negativo, debido a algunos defectos cristalinos, tales como vacantes, consecuentemente se origina una capa doble de electricidad en la interfase electrodo-NaCl. Tales efectos son apreciados en materiales conductores o electrólitos sólidos, pero no en dieléctricos.

#### 1.4. CONDUCTIVIDAD TERMICAMENTE ACTIVADA.

Generalmente para investigar las propiedades dieléctricas de los materiales, se efectúan mediciones de conductividad en función de la temperatura. La conductividad está dada por:

$$\sigma = cq\mu$$

donde;

c: concentración de los iones móviles

q: carga de los iones

$\mu$ : movilidad de los iones

Como en los electrólitos sólidos q varía muy poco, entonces  $\sigma$  estará en función de c y  $\mu$ . Cuando la movilidad es activada térmicamente, es necesario utilizar una ecuación tipo Arrhenius:

$$\mu = \frac{q d^2 v_0}{k T} \exp \left[ - \frac{\Delta G_m}{k T} \right]$$

donde;

$q$ : carga del ion

$d$ : distancia del salto del ion

$\nu_0$ : frecuencia vibracional del ion en su sitio de la red

$k$ : Constante de Boltzmann

$\Delta G_m$ : la barrera de energía libre para migración de iones

Ahora bien, la movilidad  $\mu$  se encuentra relacionada al *coeficiente de difusión iónica*,  $D$  y está dada por la relación Nernst-Einstein:

$$\mu = \frac{q D}{K T}$$

de tal modo que:

$$\sigma = \frac{\nu_0 d^2 q^2 C}{K T} \exp \left[ - \frac{\Delta G_m}{K T} \right]$$

Esta es la ecuación que seguiría un proceso de conducción iónica térmicamente activado. Con lo cual podremos elaborar una gráfica de  $\log \sigma$  vs  $T^{-1}$ , obteniendo líneas rectas inclinadas con pendientes negativas como lo muestra la figura No. 1.4.1.

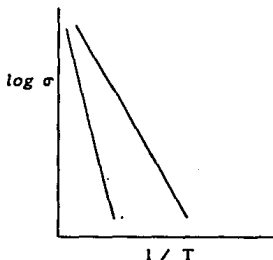


Figura No. 1.4.1. Representación gráfica de la conductividad iónica en función de la temperatura.

## 1.5. NATURALEZA DEL COLOR EN LOS SÓLIDOS INORGANICOS

Los diferentes colores que nosotros percibimos, es por la sensación que recibe la retina del ojo de la luz reflejada de los cuerpos. El color se debe a que éstos absorben una parte del espectro visible al ser irradiados con luz blanca, por lo que, el color que nosotros vemos corresponde a la radiación sin absorber.

Por lo general el color que presentan los sólidos cristalinos están asociados con los iones metálicos de transición. Dos efectos muy comunes ocurren cuando está presente algún metal de transición: Uno es dado por las transiciones electrónicas *d-d* de estos iones metálicos, por ejemplo, los varios matices de azul y verde en compuestos que contienen cobre. El otro efecto es debido a la transferencia de carga, en el que un electrón es transferido entre un anión y un catión, lo cual puede originar la intensidad de los colores, como el púrpura del permanganato de potasio. También existe la transferencia de carga entre cationes

En los compuestos sólidos inorgánicos existe una fuente adicional del color, que involucra la transición de electrones entre las bandas de energía. La posición de la banda de transición *gap* - banda prohibida - es importante, lo que obviamente influye en la conductividad de un sólido, lo cual además puede afectar al color y en ocasiones provee una frecuencia límite superior en la que el sólido ya no es más transparente a la radiación. Si la banda prohibida es muy grande la señal se encuentra dentro de la región ultravioleta, lo que podemos observar en la figura No. 1.5.1, tal sólido sería un conductor electrónico pobre, además no debería presentar color, a menos que las transiciones electrónicas involucren niveles discretos de energía existentes en la región del espectro visible. Algunos ejemplos son el  $\text{TiO}_2$ , - banda prohibida 3.2 eV - , el cual es blanco y el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , - banda prohibida 3.4 eV - , de color verde debido a la transición *d-d* del  $\text{Cr}^{3+}$ , similarmente el  $\text{NiO}$  - banda prohibida 3.7 eV - , es verde debido a las transiciones *d-d* también. En algunos sólidos, la banda prohibida cae en la región visible - 1.7 a 3.0 - y es directamente responsable del color, como en el sulfuro de cadmio - banda prohibida 2.45 eV - el cual es verde brillante . Si la banda prohibida es menor que 1.7 eV, el sólido es inevitablemente oscuro y absorbe la luz visible, por ejemplo el  $\text{PbS}$ , - banda prohibida 0.37 eV - , y el



CuO - banda prohibida 0.6 eV -, ambos son negros, presentando una apreciable conductividad eléctrica.

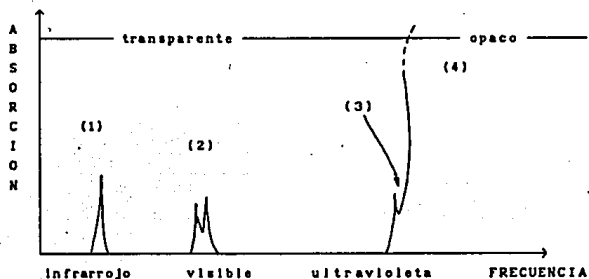


Figura No. 1.5.1. Espectro de absorción, (1) vibraciones de red, (2) absorción de impurezas, transiciones  $d-d$ , etc., (3) transiciones excitadas y (4) transición de banda prohibida.

La determinación de las bandas prohibidas, se lleva a cabo utilizando espectros como el mostrado en la figura No. 1.5.1. La dificultad que puede presentarse en los sólidos cristalinos con banda prohibida grande es en que las transiciones excitadas, ocurren a frecuencias menores a la banda prohibida de transición, por lo que entonces se dice que niveles discretos de energía caen en la banda de conducción. Algunos de los sólidos mencionados anteriormente, tienen aplicación como detectores de radiación. Así el PbS y el PbTe, ambos con banda prohibida de  $\approx 0.3$  eV, son utilizados como detectores de infrarrojo. Los calcogenuros de cadmio tienen banda prohibida en el visible, por lo que se emplean como detectores de centelleo. (West, 1984).

## 1.6. ESTABILIDAD DEL COLOR DE LOS PIGMENTOS A ALTAS TEMPERATURAS

Los pigmentos cerámicos deben ser estables al calor durante largos periodos. Generalmente son probados en un intervalo de temperatura desde 300 a 1300°C por tiempos de 1 a 12 horas. Los pigmentos pueden ser mezclados con un material silíceo o vídrioso, así el producto obtenido después de un tratamiento térmico puede ser utilizado como "vidriado", (Wildblood, 1973), es decir, la capa vídriosa colorida que protege a un material cerámico del tipo tradicional - vajillas, azulejos, porcelanas, aisladores, etc.-.

### 1.6.1. Clasificación de los pigmentos cerámicos.

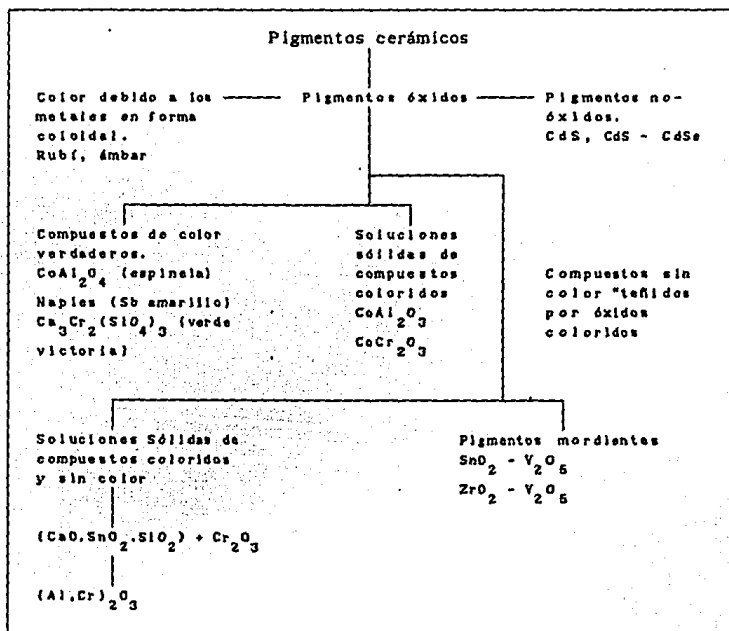
Podemos mencionar la clasificación de Evans, 1978, en base a lo expuesto anteriormente, esto es, por su disolución en la sílice amorfa o vidrio; por su insolubilidad en la misma, existe un tercer grupo de pigmentos, los cuales se disuelven en el vidrio a muy altas temperaturas pero que reprecipitan en el enfriamiento.

Como ejemplos del primer grupo están los óxidos simples de cobre, hierro, manganeso y cobalto. El mecanismo de los efectos de la pigmentación de tales óxidos ha sido explicado en detalle por el investigador Weyl, 1959, quien afirma: *"En principio éstos óxidos forman vidriados coloreados y el vidrio fundido es una fase simple continua"*.

El segundo grupo depende de su efecto resistente a fundirse en la sílice, Tales materiales incluyen a la alúmina, óxido de estaño, dióxido de titanio y carburo de silicio entre otros. El grado de solubilidad depende del tamaño de la partícula y la reactividad de ambos, es decir, del pigmento y la del polvo silíceo que actúa como disolvente, así como del tratamiento térmico y el tiempo de exposición a tal calentamiento cuando se recubre el material cerámico. Estos dos últimos factores están fuera de control en la manufactura del pigmento, por lo que, los dos primeros parámetros son puntos clave de partida para incrementar la estabilidad del pigmento.

En el tercer grupo, el pigmento puede disolverse completamente en el vidrio fundido pero puede reprecipitarse en el enfriamiento. Un ejemplo es la reprecipitación del sulfuro de cadmio y el sulfoseleniuro de cadmio aún en una composición apropiada de vidrio. Estos tres grupos de colorantes de alta temperatura han sido clasificados por el investigador Evans, 1978, lo cual es mostrado en la tabla No. 1.6.1.1.

Tabla No. 1.6.1.1. Clasificación de Evans de los pigmentos cerámicos



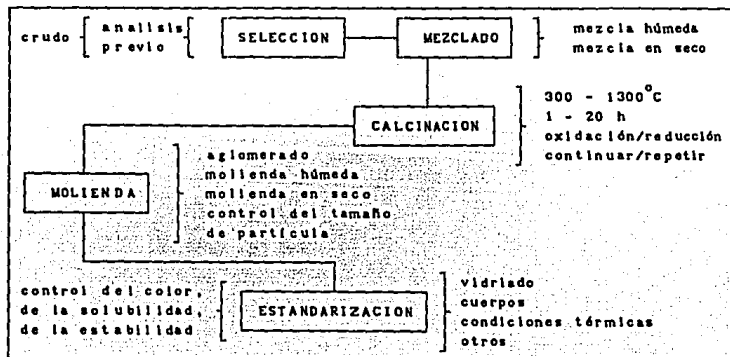
### 1.6.2. Técnicas de procesamiento.

Anteriormente se había mencionado que, todos los pigmentos cerámicos deben ser

estables a altas temperaturas y ser resistentes al ataque químico. Aunque los procesos de calcinación se lleven generalmente a temperaturas de 300 a 1300°C, debe tomarse en cuenta que se trabajan como reacciones individuales, puesto que el grado de mezclado entre sus componentes depende de la naturaleza de cada uno de los componentes, los cuales pueden presentar diferentes tamaños de partícula, desde una micra hasta un milímetro.

Desafortunadamente en los procesos de calcinación ocurre un crecimiento rápido de los granos, ocasionando mezclas no fundidas uniformemente, obteniéndose así una masa sólida amorfa de color opaco, es decir se aglomera antes de solidificar. Así el tono de coloración de un pigmento opaco es muy dependiente de su tamaño y de la distribución de partícula. Para controlar esto existe por tanto, un punto de balance óptimo y procesos de molienda necesarios para la obtención de vidrios coloreados transparentes, ya que teniendo un alto grado de finura de las partículas, rápidamente éstas se disolverán en el vidrio. Algunos ejemplos son: el silicato de cobalto azul, los colores del cobre verde y turquesa y los tonos ámbar a base de óxidos de hierro y manganeso. La tabla No. 1.6.2.1. presenta un procedimiento general y pasos auxiliares en la obtención de este tipo de vidriados (Wildblood, 1973).

Tabla No. 1.6.2.1 Procedimientos auxiliares en el procesamiento de vidrios coloreados



### 1.6.3. Últimos avances en pigmentos cerámicos.

En cuanto a los elementos naturales llamados  *Cromóforos*, también se han estado haciendo algunas investigaciones, tales como las combinaciones de éstos con ciertos óxidos para producir *bases sintéticas durables*, precisamente con la incorporación de estos grupos cromóforos, un ejemplo es el "Zircosil", el cual es un producto transparente de un intenso color azul turquesa, muy estable, refractario y resistente al ataque químico. (Eppler, R.A., 1970). Los pigmentos que son utilizados a temperaturas arriba de los 700°C, históricamente son conocidos como pigmentos cerámicos, éstos materiales son altamente estables, pero tienen un uso cerámico limitado, pues no pueden ser útiles en vidriados resistentes, obtenidos a esas o mayores temperaturas. Algunos ejemplos son los pigmentos a base de óxido de titanio, y otros que contienen cobalto, níquel y cromo, los cuales dan coloraciones, azul, verde y naranja respectivamente. De aquí la importancia de los pigmentos cerámicos estables arriba de los 1000°C. En la industria del cemento, el problema de *ataque por álcalis*, podría ser resuelto con el empleo de pigmentos cerámicos estables, si se toma en cuenta que éstos son resistentes a ácido y bases fuertes. Los pigmentos cerámicos son ampliamente utilizados en la industria metalúrgica, en los intervalos de temperatura más elevados para investigar la fusión, o bien el comienzo de la fusión, lo cual indica el tipo de aleación. Otras aplicaciones de estos pigmentos son: en ciertas partes de equipos de aire acondicionado, equipos nucleares y vehículos espaciales que han sido coloreados con *bases* de pigmentos cerámicos. Después de la destrucción de alguno de los anteriores, es posible aún identificar las partes debido al color, el cual ha resistido a la acción de la alta temperatura del fuego.

### 1.7. POLIMORFISMO

Se denomina polimorfo a un elemento o compuesto que tiene más de una forma cristalina. El ejemplo clásico son los polimorfos del carbono, *-alotropía del carbón-* diamante y grafito, (West, 1984). Los polimorfos presentan diferentes estructuras, densidades, y otras propiedades que caracterizan a cada uno de éstos.

Muchos materiales cerámicos, como el óxido de silicio,  $\text{SiO}_2$ , experimentan transformaciones de fase al calentarse o enfriarse, estas transformaciones pueden acompañarse de un cambio en el volumen, el cual de no ser controlado apropiadamente puede ocasionar que el material se agriete o falle.

A altas temperaturas la difracción de rayos X, es una técnica mediante la cual se obtiene información acerca de la estructura en polimorfos y fases que existen solamente a altas temperaturas, particularmente en estructuras que no pueden ser estables a temperatura ambiente por un enfriamiento brusco. Otras estructuras obtenidas a altas temperaturas pueden ser enfriadas bruscamente a temperatura ambiente cuando son cinéticamente estables y pueden por tanto ser estudiadas fácilmente utilizando técnicas normales. El  $\text{SiO}_2$  presenta varios polimorfos: Uno de alta temperatura que es el  $\beta$ -cuarzo, otro es el  $\text{SiO}_2$   $\alpha$ -cuarzo estable a temperatura ambiente, su transformación a  $\beta$ -cuarzo se obtiene arriba de los  $573^\circ\text{C}$ . Cuando  $\beta$ -cuarzo se enfría es reversible rápidamente a  $\alpha$ -cuarzo. La única manera de obtener información estructural sobre estos dos polimorfos es mediante la difracción de rayos X a altas temperaturas. Un ejemplo de un polimorfo de alta temperatura que puede ser estable a temperatura ambiente, en donde éste sea cinéticamente estable es el  $\alpha$ - $\text{CaSiO}_3$ , pseudo-wollastonita. Esta fase es termodinámicamente estable solamente arriba de los  $1125^\circ\text{C}$  pero puede ser estable a temperatura ambiente. El polimorfo que es estable a temperatura ambiente es  $\beta$ - $\text{CaSiO}_3$ , wollastonita (West, 1984)

### 1.7.1. Transiciones de fases polimórficas y control de las propiedades

Las transiciones de fase polimórficas pueden ser estudiadas fácilmente y con precisión mediante el análisis térmico diferencial, ATD. Muchas propiedades físicas o químicas de una muestra dada pueden ser modificadas completamente como consecuencia de una transición de fase, por ejemplo, si se desea evitar una transformación de un cierto material o modificar la temperatura en que la transición ocurre, las temperaturas de transición de fase varían generalmente con la composición de solución sólida y es cuando el DTA proporciona datos sobre las propiedades y la composición del material. Algunos ejemplos son:

(a) El ferroeléctrico  $\text{BaTiO}_3$ , que tiene una temperatura de Curie de  $120^\circ\text{C}$  y que al sustituirse los iones  $\text{Ba}^{2+}$  o  $\text{Ti}^{4+}$ , causa variación en la temperatura de Curie, esto se determina mediante ATD.

(b) En cementos, el polimorfo  $\beta\text{-CaSiO}_4$  posee propiedades superiores al polimorfo  $\gamma\text{-CaSiO}_4$ . En el proceso de enfriamiento del clinker, es cuando el polimorfo  $\alpha\text{-CaSiO}_4$ , se transforma más en la forma  $\beta$  que en la forma  $\gamma$ , por lo que se utilizan varios aditivos para favorecer la formación de la  $\gamma$ . Estas transiciones son estudiadas por ATD.

(c) En los refractarios, las transiciones tales como  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -cuarzo o cuarzo  $\rightleftharpoons$  cristobalita, tienen un efecto de deterioro en los refractarios de sílice porque los cambios de volumen asociados con cada transición reduce el esfuerzo mecánico del refractario. Estas transiciones son posible prevenirlas, ya que pueden ser monitoreadas por ATD.

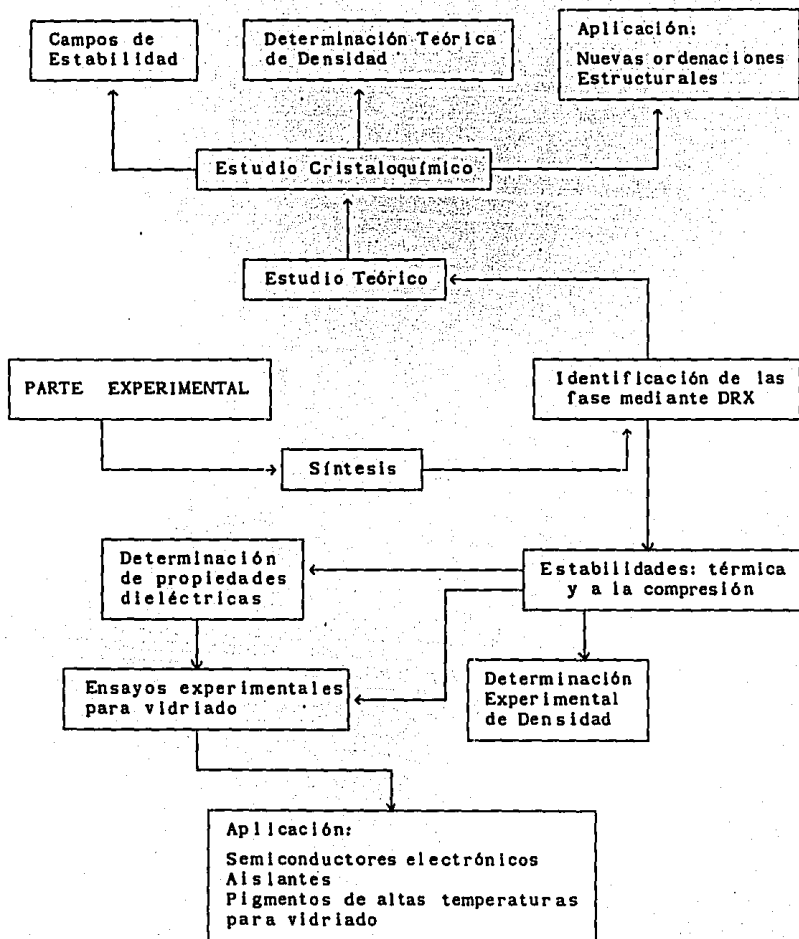
## C A P I T U L O 2

### PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo se inicia describiendo las reacciones y condiciones de síntesis de cada una de las nuevas fases de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ . Luego explica cómo se determinaron las estabildades térmica y a la compresión. Posteriormente se presenta el trabajo experimental de la determinación de propiedades dieléctricas para alguna de las fases, tales como, mediciones de impedancias, en función de la temperatura, con lo cual fue posible determinar los valores de sus constantes dieléctricas,  $\epsilon'$  y energías de activación,  $E_a$ . Por otra parte, también se describe su estudio preliminar experimental como posibles pigmentos de altas temperaturas para vidriados de cerámicas. Así mismo se presentan, las determinaciones experimentales de densidad y solubilidad. También se realizó un estudio sobre los campos de estabilidad en función de los radios iónicos de los cationes  $M^{2+}$  y  $X^{4+}$ , para esta y otras dos familias más bajo, la misma estequiometría de  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ .

A continuación se muestra un diagrama de bloques, explicativo y consecutivo, partiendo desde la síntesis, hasta sus posibles aplicaciones, con lo cual se logra una mejor descripción del trabajo total experimental y teórico realizado.





## 2.1 S I N T E S I S

En la obtención de las nuevas fases, de esta gran familia de zirconatos y hafnatos, las condiciones óptimas de síntesis para cada una de las nuevas fases obtenidas, fueron encontradas después de la realización de varios estudios experimentales preliminares a las reacciones de formación. En general estos nuevos óxidos complejos se formaron en dos etapas: La primera fue para obtener los óxidos  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ , a partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{HfO}_2$ . Chávez, M., 1987,. En la segunda etapa los óxidos de los metales divalentes MO, M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn; fueron mezclados en proporciones estequiométricas (1:1), con  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ . En estas dos etapas las reacciones químicas llevadas a cabo fueron en estado sólido.

Los tratamientos térmicos de las diferentes reacciones estuvieron vigilados cuidadosamente para evitar la menor pérdida posible de litio por volatilización, lo que estuvo confirmándose por diferencia de pesadas y mediante análisis de difracción de rayos X. Los reactivos analíticos utilizados fueron : Merck, Ventron, Analar, BDH Chemicals, de alto grado de pureza. Se prepararon diferentes mezclas en cantidades de 2 a 10 gramos, pesadas en cantidades estequiométricas en una balanza analítica Mettler, tipo H 6 de  $\pm 0.0005$  gramos de precisión. Para la homogeneización de las mezclas, se molieron en un mortero de ágata utilizando acetona como medio, a la vez esto ayudó a reducir el tamaño de partícula y elevó el área de contacto entre los granos de los componentes, facilitando así la sinterización y la síntesis de cada una de las nuevas fases. En los tratamientos térmicos se utilizaron hornos eléctricos Lindberg modelos 51848 y 1500, ambos con precisión de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Las temperaturas de formación de estas nuevas fases fueron desde los 1000 a los  $1475^\circ\text{C}$ . Ver tabla No. 2.1.1.

Algunas de las técnicas o alternativas para las síntesis de los diferentes compuestos obtenidos, fueron elegidas según el grado de dificultad particular de cada fase siguiendo el adecuado para su formación y a la vez para evitar la pérdida de litio por volatilización. Una de esas técnicas fue la de tapar el crisol de reacción con una lámina delgada de platino, para algunas de las fases que no presentaron tanta dificultad en su obtención. La segunda alternativa fue la

llamada "pastilla en el seno del polvo presinterizado de la misma composición". El tercer método alternativo fue el del templado en mercurio líquido frío o enfriamiento brusco, este último también sirve para obtener a temperatura ambiente las fases que existen a temperaturas muy altas. Otro método que se siguió, fué el de utilizar atmósferas de nitrógeno, ( $N_2$ ) y Oxígeno, ( $O_2$ ) para evitar la oxidación y la reducción respectivamente en aquellas fases que presentaron este tipo de fenómenos en su obtención.

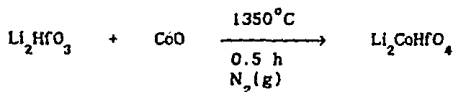
Después de cada tratamiento térmico, los productos de las reacciones fueron analizados por difracción de rayos X mediante el método de polvos, utilizando una cámara de Hägg-Guinier XDC 700 Junger Instrument con monocromador de grafito y un difractómetro Philips PW 1050/25, ambos con radiación  $CuK\alpha_1$  monocromática y con  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  y filtro de Ni en el difractómetro. Para las correcciones en las mediciones de las distancias interplanares  $d$ , se adicionó a cada nueva fase sintetizada, cloruro de potasio, (KCl) que fué en este caso el estándar interno o patrón empleado. Las condiciones de trabajo del equipo fueron 25 mA y 46 Kv. Las películas de los patrones de difracción fueron medidas mediante un lector marca Huber de películas para cámara Hägg-Guinier. Las gráficas obtenidas mediante el difractómetro de rayos X, fueron hechas empleando una velocidad de papel de 1200mm/h. Para el goniómetro las velocidades fueron:  $2^\circ 2\theta/\text{min}$  para el seguimiento de las reacciones y en las mediciones de las intensidades fue de  $1/8^\circ$ ,  $2\theta/\text{min}$ . Para realizar las mediciones de las áreas bajo la curva en los difractogramas, asimismo se utilizó un planímetro con compensación polar, de patente japonesa No. 481120. Las áreas también fueron medidas por el método de conteo de cuadros y en cada máximo del difractograma para esta determinación, se hizo por triplicado. Las intensidades relativas así determinadas, se anexan junto con las distancias interplanares  $d$ , en las tablas correspondientes a cada compuesto. Los tiempos de exposición en la cámara Hägg-Guinier fueron de 30 a 90 minutos dependiendo del compuesto. Los tiempos de revelado fueron de 3 a 5 minutos y los de fijado de 6 a 10 minutos según el tiempo de exposición.

A partir de los datos obtenidos por difracción de rayos X de las distancias interplanares  $d$ , se hizo la asignación de índices de Miller para las familias de planos presentes en los difractogramas, utilizando un programa de computación de

la Universidad de Aberdeen G.B.; asimismo se determinaron los parámetros de red  $a$  y  $c$  y la relación de radios  $c/a$ , para las celdas tetragonales de cada una de las nuevas fases obtenidas. Los datos se incluyen en las tablas correspondientes para cada una de estas fases. Tablas 2.1.1 y de la 3.1.1 a la 3.1.13. Los números de las tarjetas que ya han sido incluidos en el PDF del JCPDS-ICDD, también se encuentran en esas tablas, ver apéndice 3.

### Síntesis del óxido de litio, cobalto y hafnio, $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$ .

En la obtención del compuesto  $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$ , se hicieron reaccionar los óxidos de  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$  y  $\text{CoO}$ , llevándolos a temperatura de presinterización a  $850^\circ\text{C}$  durante un día y a otra de sinterización de  $1000^\circ\text{C}$  durante un día también, obteniéndose la fase pura a  $1250^\circ\text{C}$  en cinco horas aproximadamente. No obstante, fue un poco difícil la obtención por esta vía y por la llamada pastilla entre polvo presinterizado de la misma composición también, así que se eligió otra alternativa de síntesis, que fue la preparación en corriente gaseosa de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), como atmósfera inerte para evitar la oxidación del cobalto. Con este método fue suficiente un tiempo de 30 minutos, pero llevada a una temperatura más elevada, es decir de  $1350^\circ\text{C}$ . La reacción de síntesis de  $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$  es:

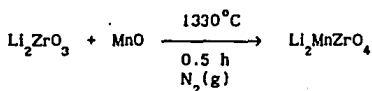
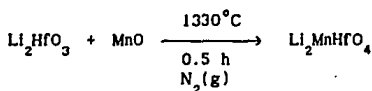


Estas últimas condiciones de síntesis, fueron las mejores y las que finalmente se eligieron, por ser una forma más efectiva, mucho más rápida, además se obtiene así una fase más pura.

Síntesis del los óxidos de: litio, manganeso y hafnio,  $\text{Li}_2\text{MnHfO}_4$ ,

litio, manganeso y zirconio,  $\text{Li}_2\text{MnZrO}_4$ .

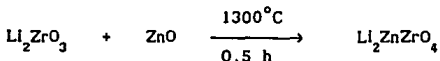
Para la síntesis de estos dos nuevos óxidos complejos, se siguió las última metodología descrita anteriormente para la fase  $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$ ; lográndose por este medio, fases muy puras. Las reacciones de obtención se representan mediante las siguientes reacciones:



Síntesis del óxido de litio, zinc y zirconio,  $\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$ ,

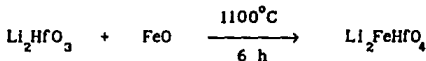
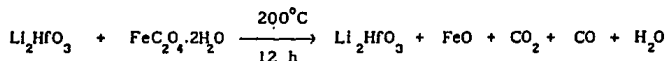
Se puede decir que este zirconato es altamente fácil de obtener, mediante el método convencional de reacción química en el estado sólido entre polvos de óxido a alta temperatura.

Este material se obtuvo, haciendo reaccionar directamente el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  con el  $\text{ZnO}$ , presinterizándose a  $850^\circ\text{C}$  durante un día aproximadamente y sinterizándose a  $1000^\circ\text{C}$  por unas 12 horas aproximadamente. La reacción de obtención se llevo a cabo en 30 minutos. Su síntesis fué mediante la reacción siguiente:



### Síntesis del óxido de litio, hierro y hafnio, $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$

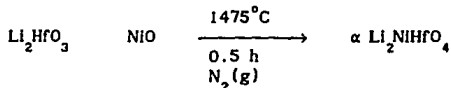
El compuesto  $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$  se preparó, descomponiendo primero el oxalato ferroso dihidratado ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), en la mezcla estequiométrica con  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$  para obtener de éste el óxido ferroso (FeO), a una temperatura cercana a los  $200^\circ$ , durante 12 horas aproximadamente. También en este caso, se llevó a cabo la reacción convencional en el estado sólido entre los polvos de óxidos a alta temperatura sin mayor dificultad. La presinterización fue a los  $850^\circ\text{C}$ , en un tiempo de 5 horas. La obtención de  $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$ , fue a los  $1100^\circ$  en un tiempo de 6 horas. Las siguientes reacciones muestran su formación:

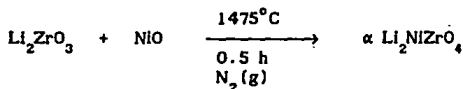


### Síntesis de las fases que contienen Ni/Zr y Ni/Hf

Tres fases diferentes de  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  y dos fases diferentes de  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  lograron obtenerse a temperaturas  $1400^\circ\text{C}$  y mayores a éstas con enfriamientos bruscos en mercurio líquido frío. Se realizaron pruebas a temperaturas menores a éstas, entre los  $1000 - 1400^\circ\text{C}$  con sus respectivos enfriamientos bruscos pero no se obtuvieron fases esperadas.

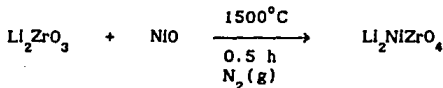
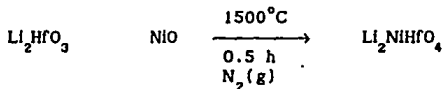
Dos fases obtenidas con tratamientos térmicos mayores a los  $1400^\circ\text{C}$  y con enfriamientos bruscos fueron muy similares a las fases tetragonales ( $\alpha$ ) con  $2a = c$ ,  $c/a = 2.0$ . Sus reacciones de síntesis son:





En los tratamientos térmicos de sus síntesis para estas dos fases, fue necesario emplear atmósfera de nitrógeno  $\text{N}_2(\text{gas})$ , y así evitar la posible oxidación del níquel. La temperatura y el tiempo fueron de  $1475^\circ\text{C}$  y 30 minutos para ambas fases, seguido por un enfriamiento brusco en mercurio líquido frío, obteniéndose de esta manera las fases alfa ( $\alpha$ ) tetragonales.

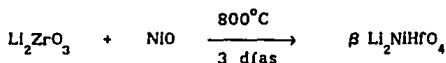
Dos fases más obtenidas mediante estas mismas técnicas de atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) y enfriamientos bruscos en mercurio, resultaron ser otras dos fases diferentes a las fases alfa ( $\alpha$ ) tetragonales, ambas son polimorfos. Estas dos fases se formaron mediante las reacciones:



Podríamos decir por el momento, que a temperaturas muy cercanas a los  $1500^\circ\text{C}$  se encuentran las fases cúbicas ya que se obtuvo una fase de  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  que es la denominada fase (F) casi cúbica por tener  $a \approx c$  y la otra  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  es la cúbica. con  $a \approx c$ .

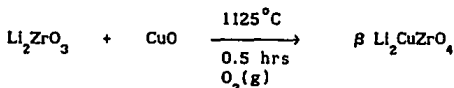
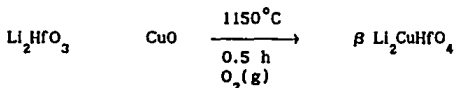
Una fase más que contiene níquel fué sintetizada a temperaturas más bajas que las anteriores, es la llamada *fase beta* ( $\beta$ ) tetragonal,  $\beta \text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ , la cual se obtuvo dejando reaccionar a los óxidos  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$  y NiO durante 3 días a  $800^\circ\text{C}$  con un

enfriamiento brusco en mercurio líquido frío, resultando de esta manera una fase ( $\beta$ ) bien definida, la reacción de su síntesis fue la siguiente:



Síntesis de los óxidos de: litio, cobre y zirconio,  $\beta \text{Li}_2\text{CuZrO}_4$   
litio, cobre y hafnio,  $\beta \text{Li}_2\text{CuHfO}_4$

Estas dos fases fueron obtenidas, llevando las mezclas de los óxidos correspondientes a un presinterizado de  $800^\circ\text{C}$  durante un día, después se fue elevando la temperatura un poco más allá de los  $1100^\circ\text{C}$  y cuando se estaba cerca de esa temperatura, ocurría la reducción del Cu, dando como resultado productos de polvos fundidos negros y duros. Después se eligió otro camino, que fue el de llevarlos a  $950^\circ\text{C}$  durante 12 horas aproximadamente y luego a la temperatura de reacción, pero con corriente de oxígeno, de esta manera fue como se evitó la reducción del cobre. Estas dos fases también resultaron ser *fases tetragonales beta* ( $\beta$ ). Las reacciones de síntesis para ambas son:



En la tabla No. 2.1.1, se resumen todas las condiciones experimentales de síntesis de estos nuevos óxidos complejos.



Tabla No.2.1.1. Condiciones de síntesis

PDF	fase	temperatura (°C)	tiempo (h)	Condiciones adicionales
40-367	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$	1140	0.6	Preparación en atmósfera de aire y en atmósfera de $\text{N}_2$ (g), con enfriamiento lento.
40-360	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{MnZrO}_4$	1330	0.5	Prep. en atm de $\text{N}_2$ (g)
36-308	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$	1060	24	
	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$	1300	0.5	
38-281	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$	1030	6	
40-368	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$	1326	0.5	Prep. en atm de $\text{N}_2$ (g)
	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{MnHfO}_4$	1330	0.5	Prep. en atm de $\text{N}_2$ (g)
38-279	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$	1400	0.5	
38-280	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$	1400	0.5	
	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$	1100	6	
40-364	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$	1400	0.5	Enfriamiento brusco en $\text{Hg}_{(l)}$ y en atm de $\text{N}_2$ (g)
40-361	$\alpha$ $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	1400	0.5	Enfriamiento brusco en $\text{Hg}_{(l)}$ y en atm de $\text{N}_2$ (g)
	$\beta$ $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	800	72	Enfriamiento brusco en $\text{Hg}_{(l)}$
	$\beta$ $\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$	1160	0.5	Prep. en atm de $\text{O}_2$
	$\beta$ $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$	1125	0.5	Prep. en atm de $\text{O}_2$
40-363	$\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ polimorfo cúbico			
40-362	$\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ polimorfo			

## 2.2 ESTABILIDAD TERMICA

Para las determinaciones de estabilidad térmica de cada una de las nuevas fases sintetizadas, se investigó el intervalo de temperatura a las que éstas fuesen estables; tomando una muestra de cada uno de estos óxidos complejos y llevándola a tratamientos térmicos desde baja temperatura, en la que fue obtenida y aún más alta. Esto se realizó en forma intermitente, lenta y gradualmente con la misma muestra y con análisis de difracción de rayos X en cada tratamiento con temperatura; de igual manera, se procedió cuando se efectuaron en las muestras tratamientos de templado con mercurio líquido frío. En la tabla No. 2.2.1, se presenta el intervalo de temperatura en el que estos compuestos fueron estables.

## 2.3 FABRICACION DE PASTILLAS

Después de la síntesis de estos nuevos óxidos complejos, se fabricaron pastillas de 1 a 2 milímetros de espesor y 13 mm de diámetro. Las pastillas fueron compactadas a temperatura ambiente aplicando una presión de 2 toneladas por  $\text{cm}^2$  durante 10 minutos como mínimo. Posteriormente las pastillas fueron sinterizadas en un horno de atmósfera libre, es decir de aire a  $900^\circ\text{C}$  en tiempos de 6 a 10 horas según el caso. Comprobando mediante difracción de rayos X la estabilidad de las fases a esa compresión y a ese tratamiento térmico. Una vez realizada esta experimentación las pastillas estarían listas para la siguiente etapa, que fue la de la determinación de algunas propiedades dieléctricas importantes.

Tabla No. 2.2.1 Estabilidad térmica de los nuevos compuestos en la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , en el intervalo de temperatura señalado.

Fases	$T_{\text{inicial}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{final}} (^{\circ}\text{C})$
$\alpha \text{Li}_2\text{CoHfO}_4$	25	1350
$\alpha \text{Li}_2\text{MnHfO}_4$	25	1350
$\alpha \text{Li}_2\text{MnZrO}_4$	25	1350
$\alpha \text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$	25	1350
$\alpha \text{Li}_2\text{FeHfO}_4$	25	1150
$\beta \text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	25	800
$\beta \text{Li}_2\text{CuHfO}_4$	25	1150
$\beta \text{Li}_2\text{CuZrO}_4$	25	1125
$\alpha \text{Li}_2\text{NiHfO}_4^{\bullet}$	25	1475
$\alpha \text{Li}_2\text{NiZrO}_4^{\bullet}$	25	1475
$\text{Li}_2\text{NiHfO}_4^{\bullet\bullet}$	25	1475
$\text{Li}_2\text{NiZrO}_4^{\bullet\bullet}$	25	1475

$\bullet$  fases  $\alpha$  parcialmente formadas

$\bullet\bullet$  polimorfos

## 2.4. DETERMINACION DE PROPIEDADES DIELECTRICAS

Las pastillas tratadas térmicamente mostraron gran estabilidad de sus fases lo que se comprobó por DRX. A estas pastillas se les colocaron electrodos de lámina de oro, pegados con pasta de oro. Se utilizó un solvente orgánico para adherir la pasta a la lámina, el cual se evaporó por calentamiento. Las muestras fueron llevadas lentamente desde 25°C hasta 700°C dentro de un horno, al cual se le conectó un controlador de temperatura de alta sensibilidad y un analizador de impedancias, Hewlett Packard modelo HP4192A, controlado por una microcomputadora, Hewlett Packard modelo HP85. Este dispositivo experimental utilizado se describe en la figura No. 2.4.1.

### 2.4.1 Mediciones de impedancias en función de la temperatura

Para la mayoría de las muestras las mediciones de conductividad se realizaron en el intervalo de temperatura de 250 - a 750°C. En dos de los casos  $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$ , el intervalo fue desde temperatura ambiente hasta 250°C, para lo cual se contó con un horno para bajas temperaturas, utilizando un foco de 150 W, como elemento calefactor. La precisión en las temperaturas es menor de  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Para comprobar el equilibrio térmico de las muestras en el momento de hacer las mediciones, éstas se hicieron a intervalos de 2 a 3 horas para cada una. Con el analizador de impedancias se trabajó en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 Mhz. El voltaje aplicado fue en todos los casos de 1 volt.

## 2.5 DENSIDAD

La determinación de la densidad experimental se realizó mediante el método pycnométrico, para lo cual se utilizó un pycnómetro de 10 ml a una temperatura promedio de 22°C. El disolvente requerido como vehículo fue tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), cuya densidad es de 1.5864 g/ml. La cantidad de muestra empleada para cada determinación fue de 0.2 g aproximadamente, Pratten, N. A. 1981. Para cada una de las nuevas fases las determinaciones se hicieron por triplicado. Los valores obtenidos se presentan en la tabla No. 3.3.1. Los cálculos aparecen en el Apéndice 2.

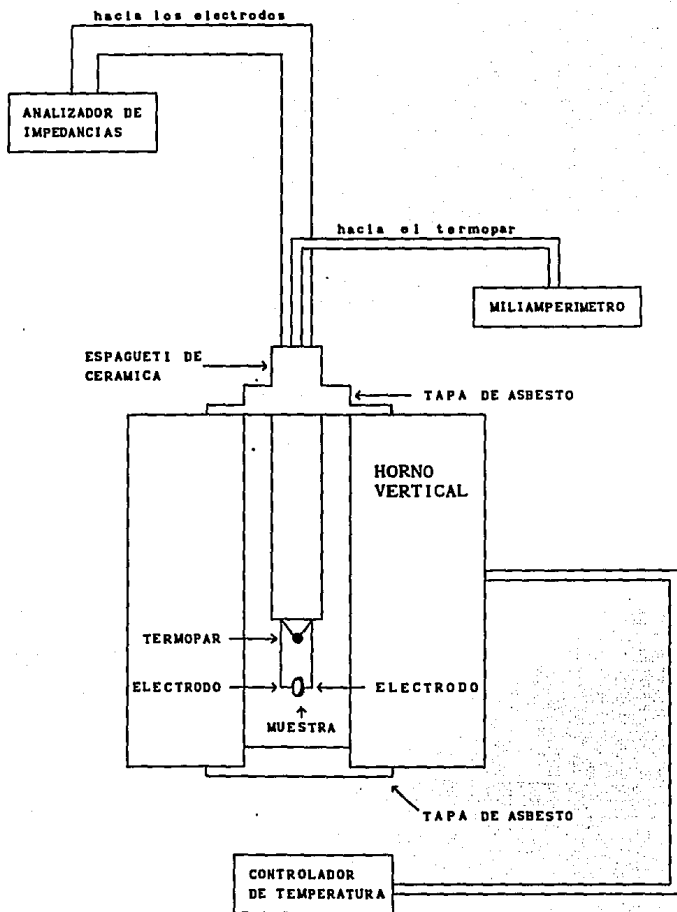


Figura No. 2.4.1. Equipo experimental utilizado para la caracterización eléctrica a través de mediciones de CA.

## 2.6 SOLUBILIDAD

Para el estudio de las diversas estructuras que presentan los compuestos de esta nueva familia, fue necesario e indispensable investigar su solubilidad para determinar si esto pudiese ser una alternativa para crecimiento de cristales y así obtener datos estructurales mediante el método de cristal único de Welssenberg, que consiste en la rotación del cristal sincronizada con el movimiento de la película de forma que en una fotografía sencilla se pueda obtener todas las reflexiones observadas para el cristal montado con un eje perpendicular al haz de rayos X, McLachlan, D.Jr. 1975. El cristal debe volver a montarse sobre el otro eje para obtener un completo registro de todas las reflexiones. Este método produce una fotografía a partir de la cual la asignación de índices a reflexiones particulares es relativamente sencilla. Las intensidades de los puntos en las película se obtienen experimentalmente y después se intenta reconstruir una estructura que produzca el modelo de difracción de rayos X observado, de tal manera que pueden obtenerse las dimensiones y simetría (grupo espacial) y el número de moléculas en la celda unitaria. En cuanto a la asignación de átomos individuales o moléculas a posiciones particulares en la red del cristal es generalmente mucho más difícil.

La solubilidad se determinó en diferentes disolventes orgánicos e inorgánicos, en diferentes concentraciones y temperaturas. En la tabla No. 3.4.1, se enlistan los resultados.

## 2.7 COLOR

El color se determinó en base al código de colores francés XXX Code Universel les couleurs, (Séguy, E. 1983). Los colores corresponden a los números indicados en la tabla No. 2.7.1.

Tabla No.2.7.1 colores de los oxidos complejos  
en la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

Fórmula	color	Número*
$\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$ $\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$ , $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$ }	blanco	680
$\text{Li}_2\text{MnZrO}_4$ , $\text{Li}_2\text{MnHfO}_4$	café	417
$\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ , $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$	ocre	247
$\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$ , $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$	negro	641
$\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ , $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	verde	530
$\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ , $\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$	verde	519

\* xxx code universel des couleurs

## 2.8 ENSAYOS COMO PIGMENTOS EN VIDRIADOS DE ALTAS TEMPERATURAS

Después de observar que el color de cada una de las nuevas fases de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , era estable a determinadas temperaturas elevadas, se decidió realizar algunas pruebas preliminares para tratar de buscar una posible aplicación de las mismas como pigmentos cerámicos. Se realizaron ensayos con mezclas (4:1), es decir, 4 partes de vidrio pyrex en polvo, por una parte en polvo también de cada uno de los óxidos complejos obtenidos. Las mezclas de ambos polvos fueron molidas en un mortero de ágata y se homogeneizaron utilizando acetona como vehículo para molienda en húmedo. Posteriormente se llevaron en un crisol de platino a un horno eléctrico para someterlos a diferentes tratamientos térmicos, esto es, las mezclas fueron calentadas inicialmente a  $900^\circ\text{C}$  y luego se llevaron desde los  $1000^\circ\text{C}$  hasta los  $1100^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos aproximadamente. Al término de estos tratamientos térmicos se obtuvieron diversos vidrios de colores. Los colores de los vidrios formados se muestran en la tabla No. 3.5.1.

## C A P I T U L O 3

## R E S U L T A D O S Y D I S C U S I O N E S

3.1 DE LA SINTESIS Y DE LOS DATOS OBTENIDOS POR DIFRACCION  
DE RAYOS X MEDIANTE EL METODO DE POLVOS

En el presente trabajo, se reporta la formación de una nueva gran familia de Zirconatos y Hafnatos. La mayoría de las fases que fueron sintetizadas, son *fases alfa* ( $\alpha$ ) estructuralmente relacionadas con  $\alpha$   $\text{LiFeO}_2$ ; otras que se obtuvieron son las llamadas *fases beta* ( $\beta$ ), las cuales están estructuralmente relacionadas con  $\beta$   $\text{LiFeO}_2$ ; también se lograron formar polimorfos de aquellas fases que contienen Ni/Zr y Ni/Hf, es decir,  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  respectivamente. Las nuevas fases obtenidas con la misma estructura ( $\alpha$ ), fueron identificadas por sus patrones de difracción de rayos X de polvos, por comparación con la primera fase obtenida  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , (Castellanos, West, 1985). En la determinación de las distancias interplanares se utilizaron las tablas internacionales de cristalografía (International tables for x ray crystallography, 1983). La afinación de los datos de distancias interplanares, Intensidades, parámetros de red y factores de estructura (hkl) se realizó mediante programas de computación. (Ahmed, F. R., 1973).

Para las síntesis de las nuevas fases de esta familia, fue de principal interés, evitar la pérdida de litio por volatilización, lo cual se controló mediante los



métodos descritos en la parte experimental que aparece en el Capítulo 2, de tal manera que fue posible que las reacciones de síntesis fueran llevadas a cabo completamente y por tanto los productos obtenidos resultaran de una pureza superior. Podemos observar en la tabla No. 2.1.1, que algunas de las fases requirieron de temperaturas arriba de los  $1300^{\circ}\text{C}$ , en estos casos, la pérdida de litio podría ser mayor aún y dichos métodos redujeron la pérdida de litio. Por otra parte los tiempos de reacción fueron reducidos al mínimo, necesarios para obtener fases puras, comprobándose por difracción de rayos X método de polvos. En general para temperaturas arriba de los  $1300^{\circ}\text{C}$ , 0.5 horas fueron suficientes y para temperaturas más bajas se necesitó más tiempo para las reacciones. Algunas condiciones adicionales fueron necesarias particularizándose según la fase a obtener, como lo fue con la atmósfera empleada en cada caso; las fases que contenían Mg, Fe, Co y Zn fueron obtenidas en atmósfera de aire, las que contenían Mn, Co y Ni en atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) y las de cobre en atmósfera de oxígeno ( $\text{O}_2$ ). Ver tabla No. 2.1.1, de condiciones de síntesis. Cabe aclarar que las fases de Co, pueden obtenerse en ambas atmósferas, aire y  $\text{N}_2$  (gas), solamente que el tiempo de reacción se reduce cuando es bajo la corriente de  $\text{N}_2$  (gas).

Para las fases alfa, las tablas No. 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4 y 3.1.5, muestran los datos obtenidos mediante difracción de rayos X y en la figura No. 3.1.1, presentan sus difractogramas.

### 3.1.1 Las fases que contienen níquel.

Dos de las cinco fases que contienen Níquel, pudieron ser obtenidas solamente mediante enfriamiento brusco en mercurio líquido frío, a  $1400^{\circ}\text{C}$  y en atmósfera de nitrógeno para evitar la posible oxidación del níquel, ya que a temperaturas más bajas y en atmósfera de aire no fue posible obtener las fases esperadas. Sin embargo, no se obtuvieron las mismas fases tetragonales como las de las otras fases ( $\alpha$ ), es decir, son fases parcialmente formadas, designadas bajo el mismo grupo espacial  $I4_1/amd$ , ambas con  $2a \approx c$ ,  $c/a \approx 2$ , PDF 40-361 y 40-364<sup>o</sup>, es decir,  $c/a$  es muy cercano a 2 en estas fases, en tanto las verdaderas fases alfa

tienen un valor de  $c/a > 2$ . Las tablas No. 3.1.6, 3.1.7, muestran sus valores de difracción y la figura No. 3.1.2, exhibe los patrones de difracción de estas dos fases.

Otras dos fases distintas a las fases alfa, fueron más desordenadas convertidas a fases polimórficas. Una de ellas tiene los siguientes parámetros de red:  $a = 4.225 \text{ \AA}$  y  $c = 4.351 \text{ \AA}$ , con estructura relacionada a la fase de  $\alpha \text{ LiF}_2\text{O}$ , pero con diferente grupo espacial, se trata de la fase  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  con  $a \approx c$  tetragonal, casi cúbica (F), PDF 40-362, sus valores de difracción de rayos X se presenta en la tabla No. 3.1.8 y en la figura 3.1.2 su diagrama de difracción. El otro polimorfo es cúbico con  $a = 4.259$  y presenta desorden catiónico completo, esta fase es  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ , PDF 40-363. En base a los resultados mediante difracción de rayos X, las líneas de difracción mostraron ser características de la forma cúbica y las líneas amplias de supercelda que podrían estar indexadas como el doble del parámetro  $c$ . Los valores de difracción están en la tabla No. 3.1.9 y su difractograma en la figura No. 3.1.2. Es probable que al templar en mercurio líquido frío, se hayan formado soluciones sólidas parciales de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$  con NiO, ya que los patrones de difracción de estos materiales fueron de baja cristalinidad, pero contenían líneas amplias, indicativas de cristales desordenados, además presentaron pequeñas regiones de estructura ordenada. Creemos que a altas temperaturas, mayores a los  $1400^\circ\text{C}$  ambos compuestos tienen estructura de sal de roca, es decir, cúbica con los cationes desordenados completamente, se puede inferir que a temperaturas muy cercanas a los  $1500^\circ\text{C}$  se encuentran las fases cúbicas de estos dos polimorfos, pero con un alto grado de desorden manifestado por todos los cationes dentro de la estructura, a esto se le conoce como *estabilidad de la estructura por entropía*. (West, 1984).

Por último la fase  $\beta \text{ Li}_2\text{NiHfO}_4$  tetragonal, se obtuvo a bajas temperaturas tal como se describe en la parte experimental, su relación  $c/a \approx 2.278$  es significativamente diferente, es decir, mayor a las obtenidas para las fases alfa. La fase  $\beta$  se encuentra a temperaturas menores de los  $1000^\circ\text{C}$ , dando como resultado patrones de difracción con cuatro líneas adicionales muy significativas (002), (110) (022) y (114) y una inversión de las intensidades relativas (013) y (112). La tabla No. 3.1.10 da los valores obtenidos por difracción de rayos X y en la

figura No. 3.1.3 se muestra su difractograma.

### 3.1.2 Las fases que contienen cobre.

Como anteriormente habíamos mencionado, la atmósfera durante la reacción tuvo un papel particularmente importante para algunas de las fases sintetizadas. Las fases que contienen cobre, reaccionaron mejor en atmósfera de oxígeno, pues al efectuarse la reacción en el aire el cobre se reducía, obteniéndose un producto de color negro y duro como una piedra difícil de moler. Los patrones de difracción de rayos X de polvos revelaron un exceso de líneas nada fáciles de definir, pues no pertenecían a  $\text{CuO}$ ,  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ , ni a  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , lo que llevaba lejos de las estructura tetragonal esperada, además al llegar a los  $1200^\circ\text{C}$  éstas fundían, por lo cual no se investigaron más estas muestras negras, sino que se prefirió cambiar el método que ya fue descrito en la parte experimental. Obteniéndose de esta manera polvos muy finos de color verde y difractogramas de fases  $\beta$  bien ordenadas como la que presenta  $\beta \text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ . Estas otras dos fases  $\beta$  tetragonales:  $\beta \text{Li}_2\text{CuHfO}_4$  y  $\beta \text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ , están relacionadas estructuralmente a la fase  $\beta \text{LiFeO}_2$  tetragonal también, asimismo presentaron las mismas cuatro líneas de difracción adicionales (002), (110), (022) y (114) y con inversión de (112) y (013), (Castellanos, Chávez, West, 1990). Observe los valores de difracción de rayos X en las tablas No. 3.1.11 y 3.1.12, así como sus difractogramas presentados en la figura 3.1.3 de estas dos fases. Sus valores de la relación c/a son 2.276 y 2.259, desde luego mayores a las de las fases  $\alpha$  como la de  $\alpha \text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ . Es muy probable que el incremento de la relación c/a se deba en parte a una distorsión Jahn Teller de alargamiento en estas tres fases  $\beta$ .

En la tabla No. 3.1.13, se muestra una compilación de datos cristalográficos de cada una de las fases hasta hoy reportadas de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

Tabla No. 3.1.1. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $\alpha$  Li<sub>2</sub>CoHfO<sub>4</sub>. PDF 40-368

$2\theta_{exp}$	$d_{obs}$ (Å)	$I_{obs}$ (Å)	hkl
23.2746	3.8185	76	011
36.2328	2.4771	100	112
36.9256	2.4322	12	013
40.3091	2.2355	17	004
42.9085	2.1059	68	020
49.4484	1.8416	19	121
55.8916	1.6436	62	015
57.8761	1.5919	12	123
60.3718	1.5319	34	024
62.3157	1.4887	18	220
74.2899	1.2756	45	132
76.9279	1.2383	45	224

Tabla No. 3.1.2. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $\alpha$   $\text{Li}_2\text{MnHfO}_4$ .

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs}} (\%)$	hkl
23.1382	3.8407	100	011
35.7564	2.5090	18	112
35.9923	2.4931	34	013
38.8245	2.3175	22	004
42.8210	2.1100	47	020
48.1766	1.8872	13	121
53.9732	1.6974	6	015
56.9323	1.6160	4	123
59.1664	1.5602	20	024
62.1625	1.4920	3	220
67.2642	1.3907	2	031
71.2356	1.3226	6	125
73.8102	1.2827	<2	132
75.7571	1.2545	<2	224

Tabla No. 3.1.3. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $\alpha$   $\text{Li}_2\text{MnZrO}_4$ . PDF 40-360

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs}} (\text{\AA})$	hkl
23.0142	3.8611	100	011
35.5801	2.5210	17	112
35.9714	2.4945	32	013
38.9205	2.3120	21	004
42.5166	2.1244	45	020
48.9129	1.8605	12	121
54.0904	1.6940	7	015
56.9016	1.6168	4	123
59.0416	1.5632	18	024
61.6986	1.5021	3	220
66.7855	1.3995	2	031
71.1241	1.3244	6	125
73.3968	1.2889	<2	132
75.4177	1.2593	<2	224

Tabla No. 3.1.4. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $\alpha$   $\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$ .

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$l_{\text{obs}} (\text{\AA})$	hkl
23.1853	3.833	100	011
36.0087	2.492	20	112
36.6322	2.451	20	013
40.0753	2.248	31	004
42.6513	2.118	52	020
49.1805	1.851	22	121
55.3642	1.658	12	015
57.4760	1.602	9	123
59.9785	1.541	25	024
62.0701	1.494	13	220
67.1383	1.393	5	031
70.1131	1.341	5	116
72.4753	1.303	8	125
74.1270	1.278	7	132
76.2942	1.247	9	224

Tabla No. 3.1.5. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $\alpha$   $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$ .

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs}} (\text{\AA})$	hkl
23.3583	3.805	100	011
36.2343	2.477	15	112
36.8659	2.436	12	013
40.0568	2.249	8	004
43.1645	2.094	16	020
49.6960	1.833	10	121
55.5097	1.654	6	015
58.0307	1.588	5	123
60.4110	1.531	14	024
62.7234	1.480	7	220
67.8562	1.380	3	031
70.4143	1.336	3	116
72.9296	1.296	4	125
74.6731	1.270	4	132
77.0236	1.237	7	224



Tabla No. 3.1.6. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $^{\circ} \text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ . PDF 40-361

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs}} (\text{\AA})$	hkl
23.3272	3.81	43b	011
36.4781	2.461	100	112
37.3263	2.407	5b	013
41.4215	2.178	<5	004
42.7548	2.115	94	020
49.2657	1.848	7b	121
54.3681	1.686	5b	123
61.1167	1.515	<5	024
62.1163	1.493	23	220
74.1948	1.277	13	132
77.4688	1.231	<5	224

b. es línea ancha

Tabla No. 3.1.7. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $^{\circ} \text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ . PDF 40-364

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs}} (\text{\AA})$	hkl
23.0815	3.85	22b	011
36.4016	2.466	58	112
42.5040	2.125	100	004
48.9269	1.860	5b	121
61.6577	1.503	23	024
77.4688	1.231	<5	222

$^{\circ}$  fases parcialmente formadas 2a  $\approx$  c; c/a  $\approx$  2

Tabla No. 3.1.8. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ . PDF 40-362

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs}} (\text{\AA})$	hkl
36.4781	2.461	100	111
41.4215	2.178	<5	002
42.7148	2.115	94	020
61.1167	1.515	<5	022
62.1163	1.493	23	220
74.1948	1.277	13	131
77.4688	1.231	<5	222

Tabla No. 3.1.9. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ . PDF 40-363

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs}} (\text{\AA})$	hkl
36.4016	2.466	58	111
42.4050	2.126	100	200
61.6577	1.503	23	022
77.4688	1.231	<5	222

Tabla No. 3.1.10. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $\beta$  Li<sub>2</sub>NiHfO<sub>4</sub>.

$2\theta_{exp}$	$d_{obs}$ (Å)	$I_{obs}$ (Å)	hkl
18.8122	4.713	22	002
23.4652	3.7896	100	011
30.5199	2.9265	9	110
35.8525	2.5025	19	013
36.0956	2.4862	28	112
38.1568	2.3565	18	004
43.7039	2.0694	24	020
47.9712	1.8948	5	022
49.6267	1.8354	2	114
50.1874	1.8162	11	121
53.3550	1.7156	8	015

Tabla No. 3.1.11. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $\beta$   $\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$ .

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs}} (\text{\AA})$	hkl
18.8182	4.7115	24	002
23.4477	3.7909	100	011
30.5060	2.9278	11	110
35.8539	2.5024	21	013
36.0866	2.4868	30	112
38.1686	2.3558	20	004
43.6839	2.0703	26	020
47.9578	1.8953	7	022
49.6267	1.8354	4	114
60.1667	1.8169	13	121
53.3651	1.7163	10	016

Tabla No. 3.1.12. Datos de difracción de rayos X, método de polvos para  $\beta$   $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ .

$2\theta_{\text{exp}}$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I_{\text{obs}} (\%)$	hkl
18.8566	4.702	24	002
23.3476	3.8067	100	011
30.3372	2.9437	11	110
35.8288	2.5041	21	013
35.9624	2.4951	30	112
38.2496	2.3510	20	004
43.4369	2.0815	26	020
47.436	1.9039	7	022
49.5805	1.8370	4	114
49.8908	1.8263	13	121
53.4088	1.7140	10	015

Tabla No. 3.1.13. Compilación de datos cristalográficos de cada una de las fases de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

PDF	fase	a, Å	c, Å	c/a	color	grupo espacial	radio octaédrico
40-367	$\alpha\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$	4.2342	8.934	2.110	café	$I4_1/amd$	2.05
40-360	$\alpha\text{Li}_2\text{MnZrO}_4$	4.2470	9.241	2.176	café	$I4_1/amd$	2.10
36-308	$\alpha\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$	4.209	9.146	2.173	blanco	$I4_1/amd$	2.12
	$\alpha\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$	4.2364	9.004	2.125	blanco	$I4_1/amd$	2.15
38-281	$\alpha\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$	4.193	9.003	2.147	ocre	$I4_1/amd$	2.18
40-368	$\alpha\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$	4.2101	8.929	2.121	café	$I4_1/amd$	2.05
	$\alpha\text{Li}_2\text{MnHfO}_4$	4.220	9.227	2.197	café	$I4_1/amd$	2.10
38-279	$\alpha\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$	4.1871	9.159	2.187	blanco	$I4_1/amd$	2.12
38-280	$\alpha\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$	4.206	9.129	2.171	blanco	$I4_1/amd$	2.15
	$\alpha\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$	4.188	8.987	2.146	ocre	$I4_1/amd$	2.18
	$\beta\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	4.1387	9.426	2.278	verde		2.10
	$\beta\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$	4.1405	9.423	2.276	verde		2.13
	$\beta\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$	4.1630	9.404	2.259	verde		2.13
40-364	$^*\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$	4.266	8.497	1.992	verde	$I4_1/amd$	2.10
40-361	$^*\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	4.225	8.702	2.060	verde	$I4_1/amd$	2.10
40-363	$\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$	4.259	(polimorfo)		verde	cúbico	2.10
40-362	$\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	4.225	4.351	1.030	verde,	Tet.F	2.10

\* fases alfa ( $\alpha$ ) parcialmente formadas,  $2a \approx c$ ;  $c/a \approx 2$

Tet.: tetragonal, F: centrado en las caras

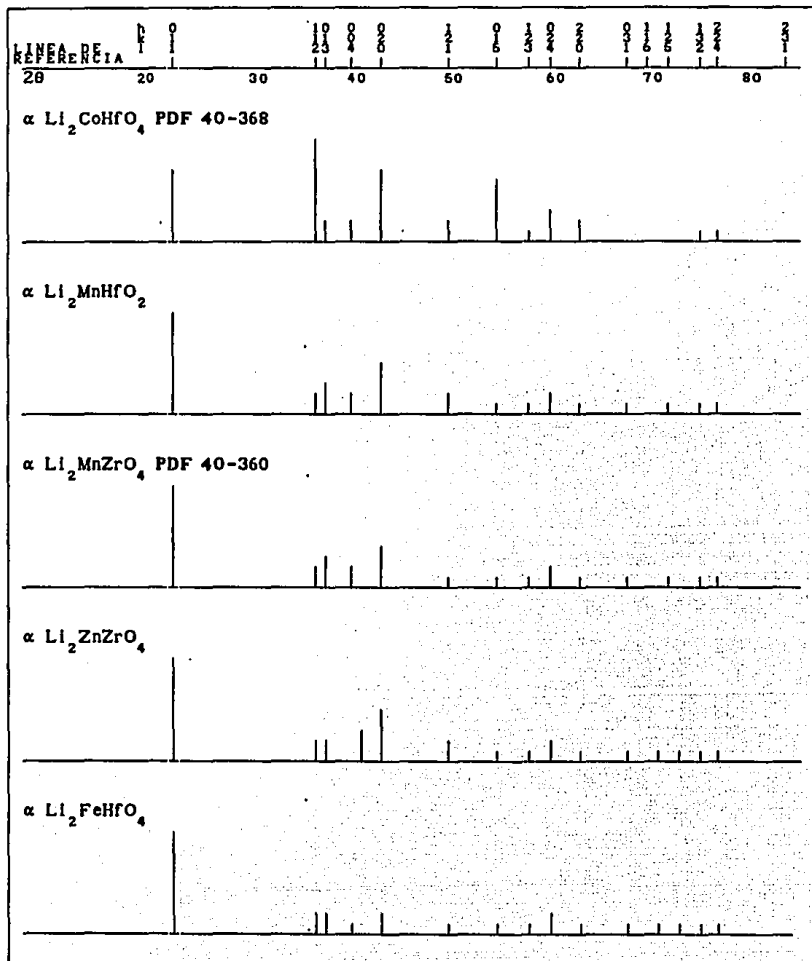
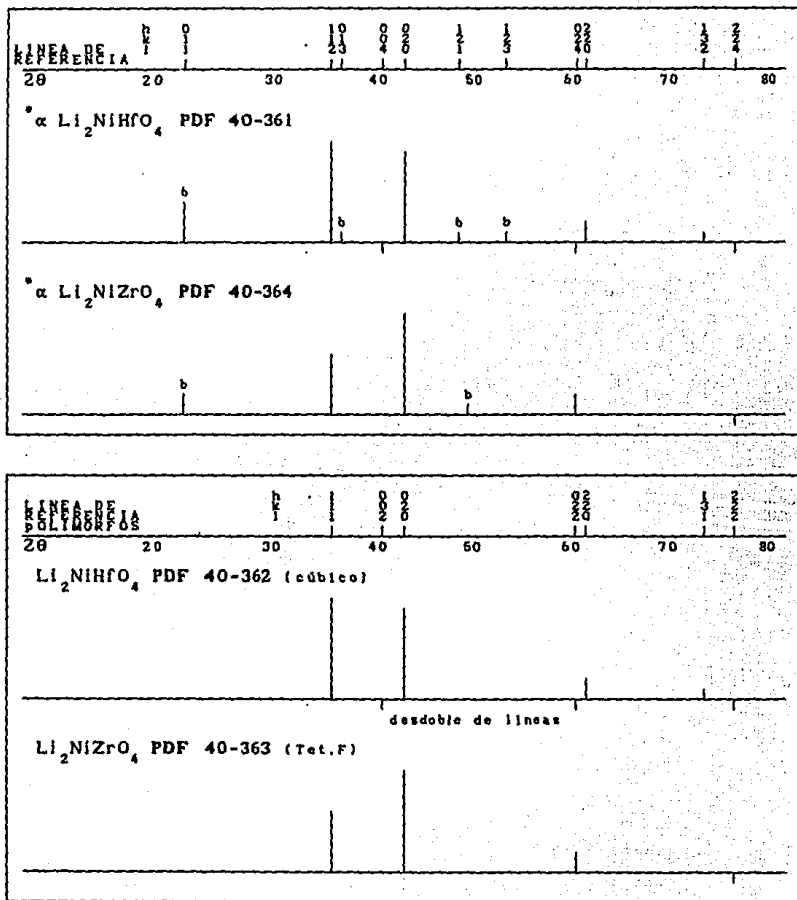
Figura No. 3.1.1. Líneas de difracción de rayos X para las fases Alfa ( $\alpha$ )

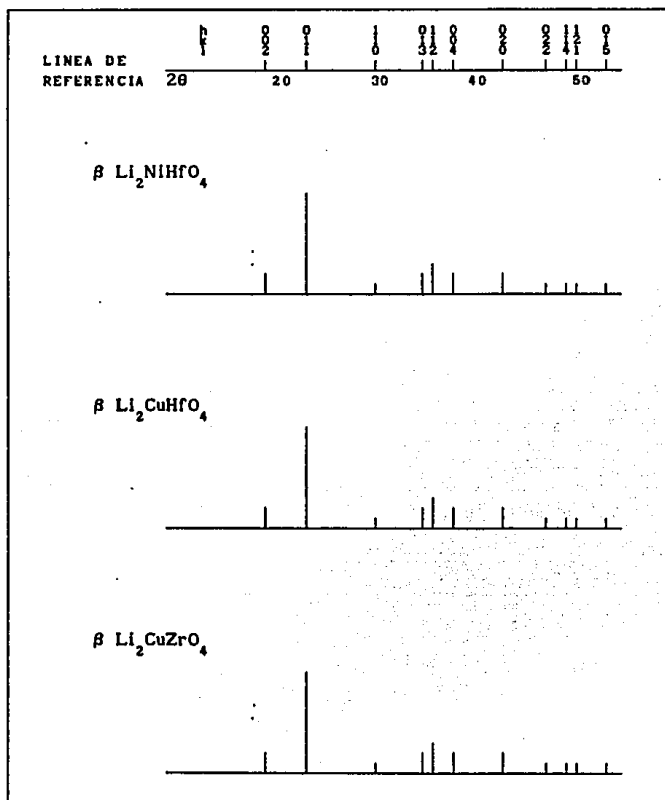
Figura No. 3.1.2. Líneas de difracción de rayos X para las fases que contienen Niquel



\* Fases alfa ( $\alpha$ ) parcialmente formadas,  $2\theta \approx c$ ,  $c/a \approx 2$   
 b: bandas anchas



Figura No. 3.1.3. Líneas de difracción de rayos X para las fases Beta ( $\beta$ )



### 3.2 DE LAS DETERMINACIONES DE LAS PROPIEDADES DIELECTRICAS

Para determinar las propiedades dieléctricas en las nuevas fases de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , se utilizó el método de impedancias para corriente alterna y de esta manera fue posible caracterizar el comportamiento eléctrico y portadores de carga de estos materiales.

En la determinación de las propiedades dieléctricas de estas fases se midió su conductividad en función de la temperatura, en la que la conductividad viene dada por  $\sigma = cq \mu$  donde  $c$  es la concentración de los portadores de carga,  $q$  es la carga y  $\mu$  la movilidad de los portadores de carga. Ahora bien,  $q$  varía muy poco, por lo que fundamentalmente,  $\sigma$  es función de  $c$  y  $\mu$  y como la movilidad fue activada térmicamente fue necesario introducir la ecuación de Arrhenius del tipo:

$$\mu = \frac{qd^2 v_0}{kT} \exp\left[-\frac{\Delta G_m}{kT}\right],$$

donde  $q$  es la carga del portador,  $d$  la distancia del "salto" del portador,  $v_0$  la frecuencia vibracional del portador en su sitio de la red,  $\Delta G_m$  la barrera de energía libre para migración de portadores de carga y  $k$  la constante de Boltzmann.

Por otro lado, la movilidad  $\mu$  está relacionada al coeficiente de difusión del portador de carga,  $D$ , por la relación de Nernst-Einstein:

$$\mu = \frac{qD}{kT}$$

Entonces:

$$\sigma = \frac{v_0 d^2 q^2 C}{kT} \exp\left[-\frac{\Delta G_m}{kT}\right]$$

Siendo esta ecuación la que se aplicó para seguir el proceso de conducción de los portadores de carga térmicamente activado.

Como experimentalmente se tomó el material a investigar como si fuera el dieléctrico de un capacitor de placas paralelas, entonces fue posible hacer el análisis de las curvas experimentales, en el plano de impedancias complejas en términos de circuitos equivalentes, (Huanosta, A., 1988). En este caso se consideró que el circuito equivalente que podría describir mejor la respuesta eléctrica de las muestras debía involucrar sólo elementos RC conectados en paralelo. Esto es, un semicírculo en el plano complejo descrito por una ecuación de la forma:

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} ;$$

donde:

$$j = \sqrt{-1} ; \quad \omega = 2 \pi f ,$$

$f$  es la frecuencia y  $R$  puede obtenerse como el valor de la intersección en la región de bajas frecuencias del semicírculo con el eje real. El cálculo de  $C$  puede hacerse utilizando la condición  $\omega_{\max} RC = 1$ , que satisface el máximo del semicírculo. En todos los casos el valor de  $C$ , calculado a partir del máximo del semicírculo, es del orden de pF/cm, siendo éste el valor característico para los granos del material policristalino, (Huanosta, A., West, A., 1987).

La figura No. 3.2.1, exhibe las curvas obtenidas experimentalmente de cuatro fases: (a)  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , (b)  $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ , (c)  $\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$  y (d)  $\text{Li}_2\text{ZrHfO}_4$ , en el plano de impedancias complejas,  $Z''$  vs  $Z'$ , de las cuales se observa la existencia de un solo semicírculo. Las fases en (a) y (b) tienen en común el catión tetravalente  $\text{Zr}^{4+}$ , en tanto las fases en (c) y (d) tienen en común el ión bivalente  $\text{Zn}^{2+}$ , de tal manera que podemos observar un comportamiento similar en estos compuestos de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ . El cálculo para obtener el valor de la capacitancia involucrada, reveló que este semicírculo describe el comportamiento eléctrico de los granos del material policristalino.

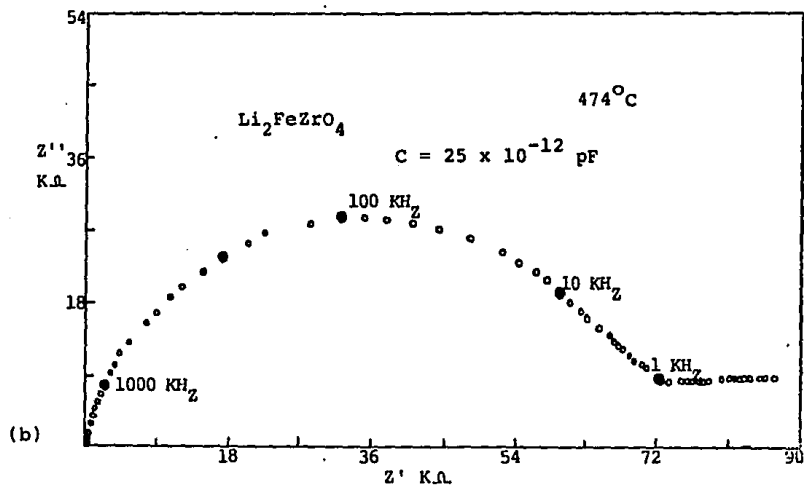
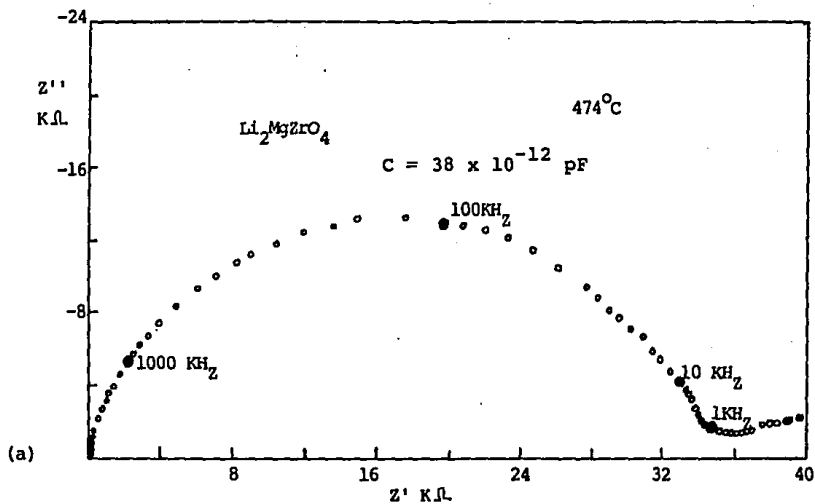


Figura No. 3.2.1. Curvas experimentales en el plano de impedancias complejas  
 (a)  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  y (b)  $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ , ambas a  $474^\circ\text{C}$ .

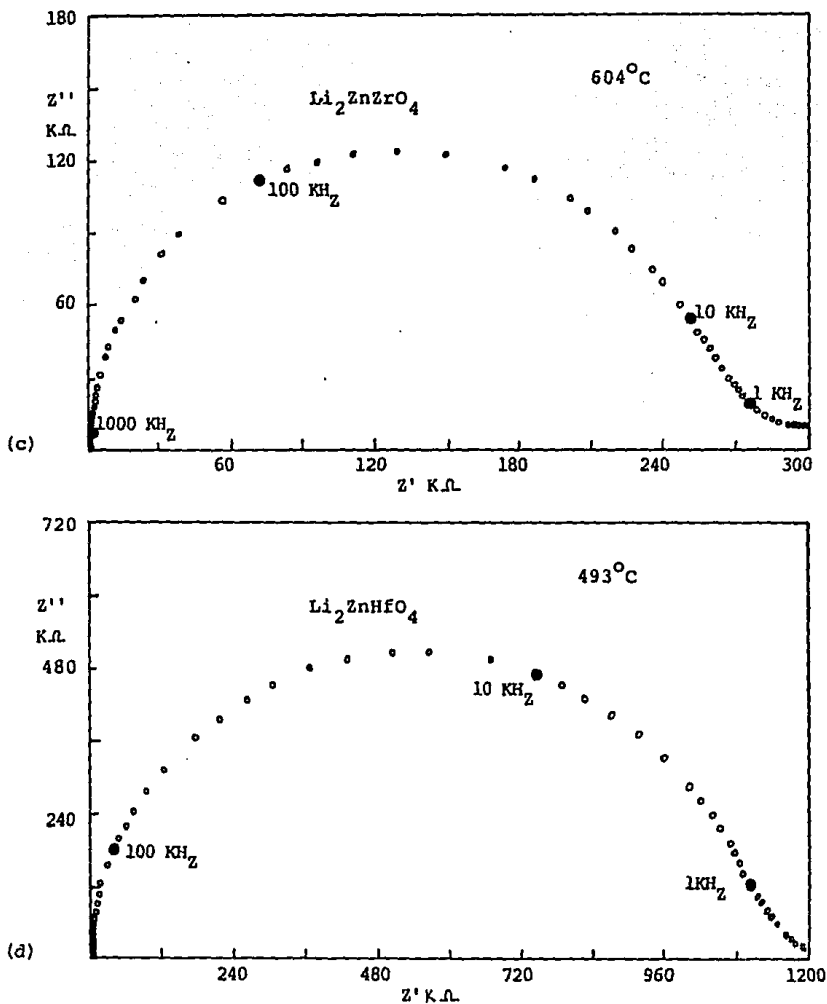


Figura No. 3.2.1. Curvas experimentales en el plano de impedancias complejas  
(c)  $Li_2ZnZrO_4$ , 604°C y (d)  $Li_2ZnHfO_4$ , 493°C.

Los valores de la constante dieléctrica de estas nuevas fases están enlistadas en la tabla No. 3.2.1, la cual fue calculada con la ecuación:

$$e' = \frac{C}{c_0}, \quad c_0 = 8.854 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$$

C en pF/cm es la capacitancia obtenida del máximo de las curvas de impedancias.

De la tabla No. 3.2.1, podemos concluir que las dos fases que contienen hierro, su constante dieléctrica es mayor a las fases que contienen Mg, Co y Zn.

Tabla No. 3.2.1 Constante dieléctrica, energía de activación y la constante de Arrhenius, A.

compuesto	e' relativa	Ea (eV)	A ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}$ )
$\text{Li}_2 \text{MgZrO}_4$	44	1.236	5.55
$\text{Li}_2 \text{FeZrO}_4$	100	0.969	4.36
$\text{Li}_2 \text{FeHfO}_4$	140	0.767	3.46
$\text{Li}_2 \text{CoZrO}_4$	80	0.307	2
$\text{Li}_2 \text{CoHfO}_4$	60	0.631	5.24
$\text{Li}_2 \text{ZnZrO}_4$	30	2.261	9.9
$\text{Li}_2 \text{ZnHfO}_4$	88	1.107	3.92

En ningún caso las curvas experimentales en el plano de impedancias complejas mostraron tendencia a distribuirse sobre una línea vertical en la región de bajas frecuencias, que pudiera atribuirse a un efecto de polarización hacia los electrodos, lo cual sería indicio de la presencia de portadores de carga de tamaño atómico. Este hecho lleva a concluir que los portadores de carga son principalmente electrones. Es decir, la conducción iónica en las fases analizadas hasta el momento para esta familia no es considerable.

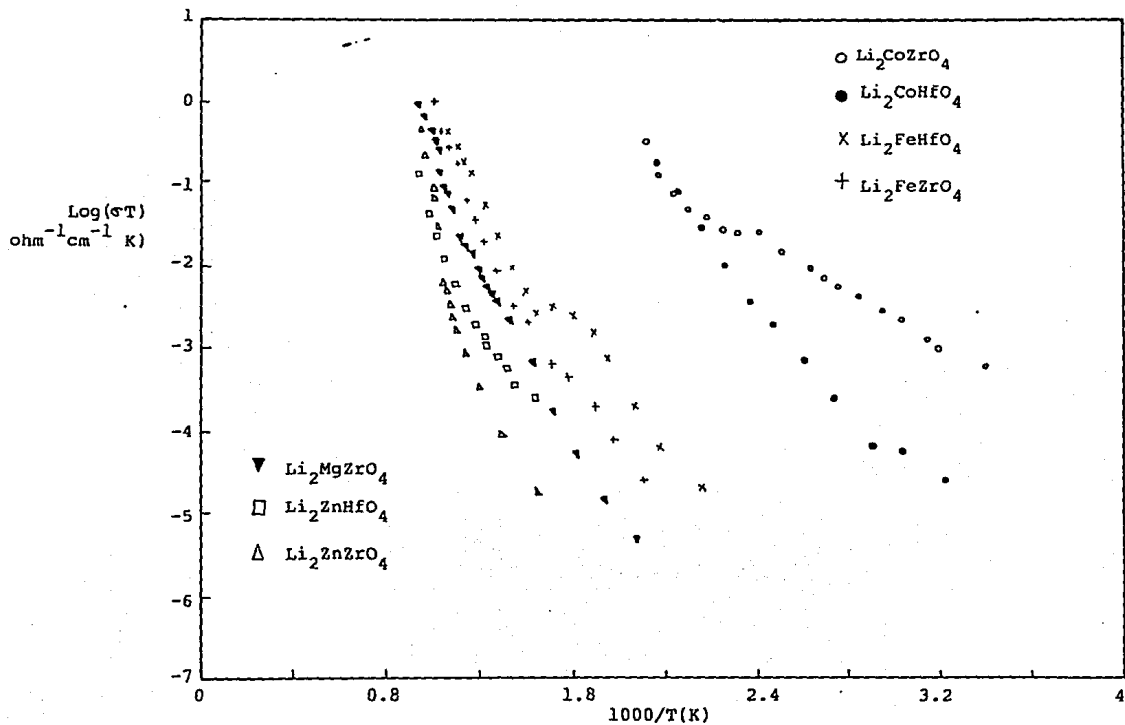


Figura No. 3.2.2. Gráficas experimentales de Arrhenius para algunas de las fases de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

La figura No. 3.2.2, exhibe la representación de Arrhenius en la que puede apreciarse el comportamiento experimental de los valores crecientes de la conductividad al aumentar la temperatura. Estas curvas experimentales muestran dos intervalos de comportamiento *cuasi* lineal, aunque hay una notable desviación en los casos de las fases  $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$ . Podría pensarse que este cambio de pendiente, indicaría un cambio en los mecanismos de conducción o una transformación del tipo cristalográfico. No es el caso, ya que anteriormente se mencionó que el mecanismo de conducción es básicamente por electrones. La posibilidad de una transformación cristalográfica también queda descartada porque hemos comprobado la estabilidad térmica de las fases a las temperaturas en las que fueron determinadas estas propiedades dieléctricas. Con la información que tenemos hasta el momento, podemos decir que la razón de la desviación experimental de un comportamiento de Arrhenius ideal, se debe a que los portadores de carga electrónicos necesitan una cierta energía para ser excitados y con mayor energía comienza la conducción.

Para el cálculo de las energías de activación se adoptó el criterio de excluir los puntos extremos en cada caso y se aproximó a una distribución lineal. Consideramos que esta es una buena aproximación debido a que aquí se ha calculado la energía de activación para la conducción y ciertamente el mecanismo de conducción es el mismo en todo el intervalo de temperaturas investigado. En términos analíticos, esta distribución lineal de datos puede describirse por una relación de la forma:

$$\sigma_T = A \exp [-E_a/kT] ,$$

donde  $\sigma$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> es la conductividad,  $E_a$  es la energía de activación para la conducción,  $A$  constante de proporcionalidad,  $k$  constante de Boltzmann y  $T$  temperatura absoluta. En la tabla No. 3.2.1. se enlistan los valores experimentales obtenidos para  $E_a$  y la constante  $A$  obtenidos con esta aproximación.

Observando la figura No. 3.2.2. podemos deducir que el valor de la conductividad de la fase de  $\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$ , aumenta en la región de los 625°C y  $\sigma$  es del orden de  $10^{-8}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>, mientras que para la fase  $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$  su magnitud es de  $10^{-6}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> a los 340°C. A temperaturas elevadas de 1000°C todos los compuestos alcanzaron valores de  $\sigma$  del orden de  $10^{-4}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>. Por lo tanto la semiconductividad observada en estas condiciones es mínima.



Para la investigación de las propiedades ferroeléctricas en estos materiales se graficaron los valores de la constante dieléctrica instantánea  $\epsilon'$ , a diferentes frecuencias fijas y en función de la temperatura, (Eloudi, B., Mouahid, F., 1988). Esto fue posible listando para cada temperatura las componentes real y compleja de la impedancia, el valor instantáneo de la capacitancia y la frecuencia, obteniéndose así una gráfica, la cual se presenta en la figura No. 3.2.3, en donde se puede apreciar que la fase  $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$  muestra la ausencia de un máximo en las curvas  $\epsilon'$  vs  $T$ , por lo tanto no hay evidencia de un comportamiento ferroeléctrico en estos materiales en el intervalo de 20 a  $700^\circ\text{C}$ .

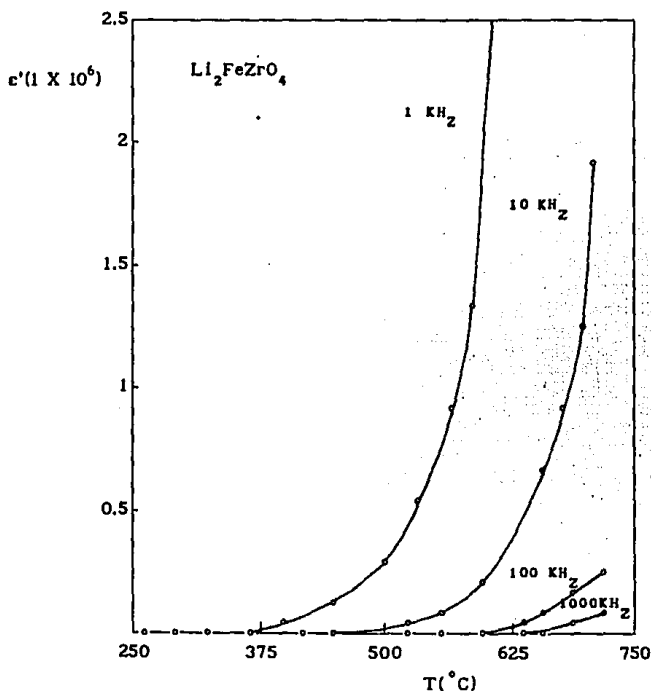


Figura No. 3.2.3. Gráfica experimental de la constante dieléctrica  $\epsilon'$  en función de la temperatura para la fase  $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ .

De acuerdo a los resultados obtenidos en las determinaciones de las propiedades dieléctricas de algunos de los compuestos de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , podemos concluir que a partir de las curvas de impedancias no se encontró conducción de tipo iónica. En tanto de las curvas de Arrhenius también se comprueba que la conductividad de los óxidos estudiados es muy pobre aún a temperaturas elevadas, lo cual sitúa a estos materiales prácticamente como aislantes. Por otra parte las curvas de  $c'$  vs.  $T$  no revelan la presencia de un máximo característico, por lo cual no existe el comportamiento ferroeléctrico en estos óxidos complejos. (Huanost, Castellanos, Chávez, West, 1990).

### 3.3 DE LAS MEDICIONES DE LA DENSIDAD

Las densidades pueden ser medidas mediante varias técnicas simples. En este caso el volumen de unos cuantos miligramos de material pudo ser medido por desplazamiento del líquido  $-\text{CCl}_4-$  de una gravedad específica: 1.586 g/ml, el volumen del picnómetro fue de 10 ml. A partir de la diferencia de pesos del picnómetro con muestra más el tetracloruro de carbono se logró calcular el volumen del sólido. Este método fue elegido ya que la cantidad sintetizada de los nuevos compuestos no fue mayor a 10 g y de los cuales se tomaron muestras de 0.2 aproximadamente para cada determinación. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

De las densidades determinadas, notamos que los valores son menores para aquellos que contienen  $\text{Zr}^{4+}$  comparándolos con los que tienen  $\text{Hf}^{4+}$ , lo cual es debido a la diferencia de pesos moleculares. Se intentó hacer un ordenamiento de menor a mayor densidad entre ellos correlacionándolos con el metal bivalente, por ejemplo  $\text{Mg/Zr}$  o  $\text{Mg/Hf}$ , pero no se logró ya que los parámetros de red son variables y por lo tanto el volumen es el que varía aunque el peso molecular no. Si hacemos una relación para las fases alfa ( $\alpha$ ), tenemos que la densidad del compuesto  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  es menor a todas aquellas que contienen zirconio; mientras que la densidad del  $\text{Li}_2\text{MnHfO}_4$  es menor a todas aquellas que contienen hafnio. Por lo que se concluye que la densidad de cada una de estas fases depende directamente del tamaño de su celda.

En la tabla No. 3.3.1, se presentan las densidades determinadas experimentalmente así como las calculadas teóricamente.

Tabla No. 3.3.1. Densidades teórica y experimental de las fases de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

PDF	fase	$D_X$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$D_{\text{Teo}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
40-367	$\alpha \text{Li}_2\text{CoZrO}_4$	4.0477	4.0491
40-360	$\alpha \text{Li}_2\text{MnZrO}_4$		4.4629
36-308	$\alpha \text{Li}_2\text{MgZrO}_4$	3.9710	3.9700
	$\alpha \text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$	4.8169	4.8177
38-281	$\alpha \text{Li}_2\text{FeZrO}_4$	4.7147	4.7130
40-368	$\alpha \text{Li}_2\text{CoHfO}_4$	6.6159	6.6149
	$\alpha \text{Li}_2\text{MnHfO}_4$		6.2613
38-279	$\alpha \text{Li}_2\text{MgHfO}_4$	6.6629	6.6612
38-280	$\alpha \text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$	6.7195	6.723
	$\alpha \text{Li}_2\text{FeHfO}_4$	6.5708	6.5767
	$\beta \text{Li}_2\text{NiHfO}_4$		6.4796
	$\beta \text{Li}_2\text{CuHfO}_4$		6.5753
	$\beta \text{Li}_2\text{CuZrO}_4$		6.7396
40-364	$\circ \text{Li}_2\text{NiZrO}_4$		
40-361	$\circ \text{Li}_2\text{NiHfO}_4$		
40-363	$\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$		3.9488
40-362	$\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$		6.7349

\* fases alfa parcialmente formadas,  $2a \approx c$ ;  $c/a \approx 2$ .

### 3.4 DE LAS PRUEBAS DE SOLUBILIDAD

Las pruebas de solubilidad se realizaron con diferentes tipos de ácidos, bases, solventes, orgánicos e inorgánicos y algunos compuestos aromáticos, (Chávez 1987), No se obtuvo una solubilidad importante en ninguna de las fases, La tabla No.

3.4.1, muestra de manera general dicho comportamiento. En general todas las fases fueron solubles en ácido fluorhídrico. Algunas como  $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ , y  $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$ , presentaron baja solubilidad en la mezcla sulfonítrica. Otros como  $\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnZrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnHfO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ , y  $\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$ , resultaron tener cierta solubilidad en  $\text{HNO}_3$  diluido y caliente. En NaOH caliente, los compuestos de  $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$ , fueron ligeramente solubles.

Tabla No. 3.4.1. Solubilidad de las fases de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$

Disolvente	frío	caliente	conc.	diluido
<b>Ac. Inorgánicos</b>				
HCl	-	-	-	-
$\text{HNO}_3$	-	α	-	-
$\text{H}_2\text{SO}_4$	-	-	-	-
HF	+	+	+	+
agua regia	-	-	-	-
mezcla sulfonítrica	α	α	α	α
<b>Ac. Orgánicos</b>				
acético, benzílico	-	-	-	-
<b>Bases Inorgánicas</b>				
NaOH, $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{H}_2\text{O}$ .	-	α	-	-
<b>Bases Orgánicas</b>				
piridina, hidracina anilina	-	-	-	-
<b>Disolventes orgánicos</b>				
acetona, acetato de etilo, cloroformo, etanol, hexano, metanol, propanol y tetracloruro de carbono	-	-	-	-
<b>Compuestos Aromáticos</b>				
Cíclicos y Heterocíclicos. benceno, ciclohexano cloruro de bencilo y THF	-	-	-	-

Los signos +, - y α, representan: soluble, insoluble y parcialmente soluble respectivamente.

### 3.5 DE LOS ENSAYOS COMO PIGMENTOS EN VIDRIADOS DE ALTAS TEMPERATURAS

En la tabla No. 3.5.1, se listan los posibles pigmentos cerámicos de altas temperaturas de los compuestos de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ . Su color, aspecto y la temperatura de la mezcla se encuentran en la misma tabla.

Tabla No. 3.5.1. Colores de los vidriados a base de los compuestos de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

Compuesto	Color y aspecto	Temperatura de la mezcla ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$ $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$	azul transparente	1100
$\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ $\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$	verde opaco	1000
$\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$	ocre opaco	1000
$\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$	blanco opaco	1100
$\text{Li}_2\text{MnZrO}_4$ $\text{Li}_2\text{MnHfO}_4$	café transparente	1100
$\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	verde opaco	1100
$\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$ $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$	blanco opaco	1100

Todos estos óxidos resultaron ser solubles en el vidrio. El vidrio en el que se hicieron las pruebas fue pyrex, así que las mezclas pudieron ser llevadas a temperaturas más elevadas aún. A la temperatura de estas pruebas no se obtuvo transparencia en todos los compuestos, ver tabla No. 3.5.1, pero si se mezclaron (Glasser, Potter, 1977).

El origen del color producido en los sólidos inorgánicos puede deberse a las transiciones electrónicas d-d de los iones metálicos, dando muchos de los colores familiares de los compuestos metálicos de transición d; la otra causa seguramente se debe a los efectos de transferencia de carga en los que los electrones son transferidos entre un anión y un catión, esto frecuentemente es responsable de los colores intensos; en sólidos hay una fuente adicional de color, involucra la transición de electrones entre las bandas de energía y la posición de la banda de transición, es decir, el tamaño de la brecha de energía es importante, lo que obviamente influye en la conductividad de un sólido, lo que puede afectar o influir en el color (West, 1984).

Los colores presentados en los compuestos de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , son los esperados de acuerdo al tipo de catión metálico bivalente:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ; en tanto, los de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  fueron blancos.

### 3.6 DEL ESTUDIO CRISTALOQUIMICO

Los datos de las celdas unitarias, las relaciones de c/a, grupo espacial y radios octaedrales se encuentran reportados en la tabla No. 3.1.13, para los compuestos de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , algunos de los cuales ya han sido incluidos en el archivo PDF del JCPDS-ICDD. En esta tabla han sido clasificadas las fases  $\alpha$ , las fases  $\beta$ , polímorfos de las fases  $\alpha$  y algunas fases parcialmente formadas. Para

las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se encontró que los átomos  $M^{2+}$ ,  $X^{4+}$  referidos en la figura No. 3.6.1, se encuentran desordenados en los sitios octaédricos del Fe en las estructuras de  $\alpha$   $\text{LiFeO}_2$  y  $\beta$   $\text{LiFeO}_2$  respectivamente. Este desorden es posible sin causar distorsiones estructurales esenciales, pues los radios octaédricos de los iones involucrados son similares. Esto se aprecia de la comparación de las distancias típicas en Å de enlace del metal con el oxígeno (Shannon, Prewitt, 1970) ; en  $M^{2+}$ : Co-O = 2.05, Ni-O = 2.10, Mn-O = 2.10, Mg-O = 2.12, Cu-O = 2.13, Zn-O = 2.15, Fe-O = 2.18; en  $X^{4+}$ : Hf-O = 2.11, Zr-O = 2.12 y en Li-O = 2.14. Esto podría explicar por qué en los óxidos correspondientes de titanio (Castellanos 1979; Castellanos, West, 1980), Ti-O = 2.01 y de germanio (West, 1975), Ge-O = 1.94. , No se formaron con la estructura de  $\alpha$   $\text{LiFeO}_2$ , debido a que las distancias son más cortas. Sin embargo, posiblemente sí pudieran obtenerse con estaño (IV)- O = 2.09, plomo (IV)- O = 2.18, y quizás en los de renio (IV)-O = 2.03 y ruthenio (IV) = 2.02, cuya estequiometría sea del tipo  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ .

Las fases  $\alpha$  tienen el valor de la relación  $c/a$  en el intervalo de 2.11 a 2.20. Las fases  $\beta$  que contienen Cu y un polimorfo de Ni tienen los valores de  $c/a$  significativamente más grandes, en el rango de 2.25 a 2.42, así como diferentes grupos espaciales del tetragonal centrado en el cuerpo. Esto conduce a que los patrones de difracción de rayos X de polvos sean diferentes. Las fases  $\beta$ , presentan el efecto Jahn Teller activo en los iones Ni y Cu. Se propone que los requerimientos de coordinación distorsionada de estos iones, causen un ordenamiento de Zr, Hf, y Ni, Cu en conjuntos separados de sitios octaédricos. En la dirección  $c$ , las capas de Li,(Zr,Hf) y Li,(Ni,Cu) se alternan y son responsables de la aparición de reflexiones extra, tales como 002. La elongación de enlaces Cu-O, Ni-O en la dirección  $c$ , asociadas con la distorsión de Jahn Teller son los responsables del aumento en las relaciones  $c/a$ . La estructura propuesta para este tipo de fases  $\beta$  será posible confirmarla mediante un estudio cristalográfico.

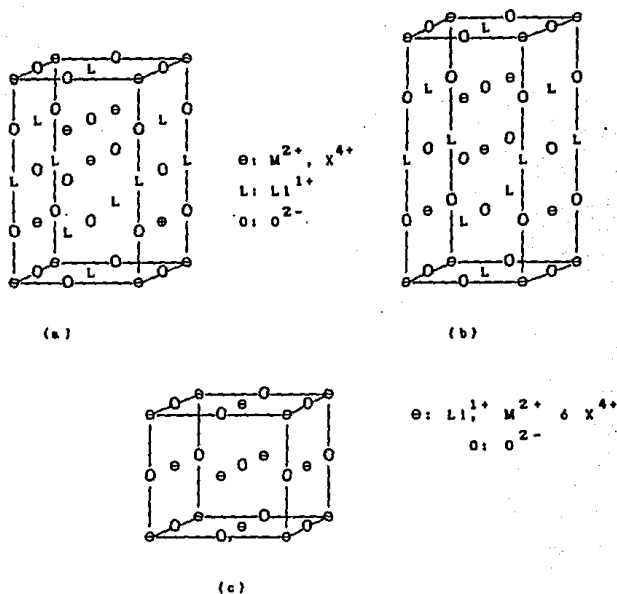


Figura No. 3.6.1..

- (a) Estructura tipo  $LiFeO_2$   $\alpha$  tetragonal, adoptada por todas las fases  $\alpha$  de la familia de  $Li_2MgZrO_4$ .
- (b) Estructura de las fases  $\beta$  de la familia de  $Li_2MgZrO_4$ .
- (c) Estructura tipo NaCl adoptada por los polimorfos cúbicos de las fases  $\alpha$  en la familia de  $Li_2MgZrO_4$ .



### 3.7 DEL POLIMORFISMO DE $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ y $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$

Las fases  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  se distinguen de las otras fases de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , en que para la obtención de la fase pura fue necesario trabajar a temperaturas mayores a  $1400^\circ\text{C}$  haciendo enfriamientos bruscos, en mercurio líquido frío. En calentamientos a más bajas temperaturas o con enfriamientos lentos no se lograron obtener, es probable que las mezclas de  $\text{Li}_2(\text{Zr, Hf})\text{O}_3$  y  $\text{NiO}$  formen solución sólida parcial. Los patrones de difracción de los materiales templados presentaron bandas claras indicativas de cristales con desorden que contienen regiones pequeñas de estructura ordenada. Se puede suponer que a altas temperaturas, mayores a  $1400^\circ\text{C}$ , los dos materiales tengan estructura cúbica sal de roca con desorden catiónico completo. Durante el enfriamiento, aún con el enfriamiento brusco, hubo ordenamiento parcial del catión. En las muestras enfriadas bruscamente, el tamaño de los dominios ordenados fue pequeño y dió origen a las líneas anchas en el patrón de rayos X.

En el caso del  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ , la muestra templada tuvo líneas de difracción angostas y definidas pertenecientes a la forma cúbica, de una celda de sal de roca, con  $a = 4.259 \text{ \AA}$ ; además líneas adicionales de supercelda que podrían estar indexadas como el doble del parámetro  $c$ . Los datos de esta fase tetragonal se muestran en la tabla No. 3.1.13, en donde reporta un valor de la relación  $c/a \approx 2$ .

Parece que esta fase tiene la estructura básica de  $\alpha \text{LiFeO}_2$ , pero con un desorden considerable en la posición de los cationes. Esto es evidente por el gran valor del parámetro  $a$  y la relación de  $c/a \approx 2$ . En las estructuras del tipo del  $\text{LiFeO}_2$  bien ordenadas hay una elongación a lo largo de  $c$ , lo cual se puede deducir a partir de la relación  $c/a$ , ver tabla 3.1.13. Esto causa una pequeña distorsión del octaedro y una contracción efectiva de  $a$ . Por lo tanto las posiciones del oxígeno se desplazan del arreglo simétrico ideal esperado, el ordenamiento simétrico esperado para una estructura cúbica relacionada a la de la sal de roca. En el

$\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  cúbico no se presenta esta distorsión. En el material  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  templado, se presenta ordenamiento de cationes en dominios pequeños, pero las posiciones de los oxígenos continúan desordenadas dando una relación c/a casi ideal.

Para mejorar la calidad de los patrones del material templado se hicieron varios intentos tratando las muestras a temperaturas menores entre 700-900°C, sin tener buenos resultados en contraste a los tratados a mayores temperaturas como los obtenidos con la fase  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ , posteriormente explicada.

El polimorfo que se encontró en las muestras templadas anteriormente mencionadas de  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ , en algunas ocasiones dió como resultado un patrón de difracción diferente, indicando un mecanismo diferente de ordenación. En este caso el patrón de polvos típico de sal de roca se obtuvo pero con las líneas desdobladas para indicar la simetría tetragonal y sin muchos indicios de ninguna línea de superestructura. Parece que en esta estructura el arreglo catiónico no muestra un orden de gran alcance ; sin embargo, los octaedros deben estar distorsionados en una forma cooperativa para dar lugar a la disminución de simetría de la cúbica a la tetragonal.

Lo que se conoce del polimorfismo del  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  esta resumido en la figura No. 3.7.1, en donde el polimorfo I, tiene desorden catiónico completo y es termodinámicamente estable a alta temperatura. Durante el templado, hay dos vías de ordenación posibles: En II los cationes de Li y los de Ni, Zr se ordenan pero las posiciones del oxígeno retienen un poco del desorden. En III las posiciones del oxígeno se ordenan, pero se retiene el desorden catiónico de largo alcance. En principio, debería ser posible convertir II o III tetragonal  $\alpha$  con la estructura de  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  o el polimorfo ordenado  $\beta$ , pero esto no se logró.

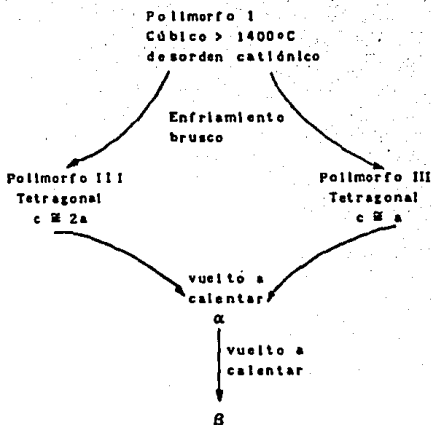


Figura No. 3.7.1. Polimorfismo de  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ .

El polimorfismo de  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  también puede ser descrito en términos de la figura No. 3.7.1. El material enfriado bruscamente corresponde al polimorfo III, con  $a = 4.225$  y  $c = 4.351$  Å. Las líneas de difracción de rayos X fueron bastante anchas, indicando que la distorsión tetragonal del desdoblamiento de las líneas se habían presentado durante el templado. Consecuentemente I parece ser la forma estable a alta temperatura. Aunque no se ha visto directamente. Con velocidad de enfriamiento ligeramente lento, templado en aire en vez de mercurio, aparecieron las líneas anchas de supercelda que podrían ser indexadas en base al doble del valor del eje  $c$ ,  $2a \approx c$ . Por lo tanto parece ser una fase  $\alpha$ . La anchura de las líneas indicó que los dominios ordenados de la fase  $\alpha$  eran muy pequeños del tamaño de unos cuantos cientos de Å. La relación  $c/a = 2.06$ , es la más pequeña que la de

todas las otras fases con estructura tipo  $\alpha$   $\text{LiFeO}_2$ , ver tabla No. 3.1.13 . Probablemente debido al ordenamiento incompleto del catión y el oxígeno.

En las muestras con tratamiento térmico de  $800^\circ\text{C}$  durante tres días y enfriadas bruscamente, se obtuvieron patrones de fases  $\beta$  bien ordenados, con diferentes dimensiones de la celda y relación  $c/a$  diferentes respecto a las de las fases  $\alpha$  templadas en aire, con un valor mayor.

Una explicación estructural más para diferenciar entre las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se dió anteriormente. Parece que la transformación de  $\alpha \longrightarrow \beta$  se realiza durante el tratamiento térmico, involucrando ordenamiento del Ni y el Hf en conjuntos separados de sitios octaédricos. Este ordenamiento es causado por el efecto Jahn Teller, en el níquel dando como consecuencia la baja simetría y la elongación del eje  $c$ .

### 3.8 DEL ESTUDIO DE LOS CAMPOS DE ESTABILIDAD

En la investigación de las estructuras cristalinas de los óxidos complejos, se utilizan las relaciones de radios iónicos como argumentos para obtener guías cualitativas acerca del tipo de estructura, que los óxidos ternarios o cuaternarios que contienen cationes polivalentes, podrían adoptar; mientras que en los óxidos binarios simples se encuentran fases con iones en sitios de alta simetría, en los óxidos complejos es más difícil encontrarla. Los óxidos cuaternarios del tipo  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$  (West, Glaser, 1970, Castellanos, West, 1985), contienen iones óxido y tres cationes diferentes, muy pocos se encuentran en la naturaleza, la mayoría son sintéticos. Con el fin de estudiarlos mejor, aquí se presenta una primera clasificación de ellos, de acuerdo a los radios catiónicos  $r_{M^{2+}}$   $r_{M^{4+}}$ . Esta clasificación se describe mediante un diagrama de regiones o campos de estabilidad, para cada tipo de estructura conocida en la estequiometría  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ .

Al investigar todos los tipos de estructuras que presentan estos compuestos fue necesario estudiar el por qué pueden permitirse varias formas estructurales y relacionarlas con los tamaños atómicos; esto condujo a una revisión bibliográfica exhaustiva acerca del comportamiento del tamaño de los átomos catiónicos hexacoordinados y tetracoordinados por átomos de oxígeno.

Los resultados que se presentan en este trabajo se dan en función del tamaño de los radios iónicos efectivos de (Shannon, Prewitt, 1970), en coordinaciones tetraédrica y octaédrica para los compuestos de estequiometría  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{MZrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MHfO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MGeO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ .

### 3.8.1 Nueva familia de compuestos $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ ; $\text{M}^{2+}$ : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; $\text{X}^{4+}$ : Zr, Hf.

En la nueva familia de compuestos con estructura de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , se encuentran en total 17 compuestos, diez de estos compuestos:  $\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnZrO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnHfO}_4$ , son isoestructurales con  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , el cual encabeza a esta gran familia de óxidos complejos y fue el primer compuesto sintetizado (Castellanos, West, 1985). Estas diez fases están relacionadas a la forma tetragonal  $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2$ , en las cuales los cationes bivalentes  $\text{M}^{2+}$  y tetravalentes  $\text{X}^{4+}$ , están desordenados en los sitios octaédricos ocupados por el  $\text{Fe}^{3+}$  de la estructura tipo  $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2$ ; es por esto que a estas fases les llamamos *fases alfa* ( $\alpha$ ). Todas presentan una relación  $c/a > 2$  y grupo espacial  $\text{I4}_1/\text{amd}$ . Pero hay dos fases tetragonales  $\alpha$  más  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  dentro de esta familia, con  $c/a \approx 2$  y con el mismo grupo espacial.

Existen otras tres fases denominadas *fases beta* ( $\beta$ ):  $\beta$   $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$ ,  $\beta$   $\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$  y  $\beta$   $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ ; cuya estructura está relacionada a la forma tetragonal de  $\beta$   $\text{LiFeO}_2$ , su relación de  $c/a$  es mayor a la de las fases tetragonales  $\alpha$ .

Hay otras dos fases  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  polimorfos de las fases  $\alpha$ , con  $c/a \approx 2$  que se formaron a altas temperaturas y estructuralmente están relacionadas a la estructura tipo sal de roca, es decir, la primera es cúbica y la segunda tetragonal denominada F, esta última con parámetros de red casi iguales,  $a \approx c$ .

Las fases de la nueva familia de compuestos con estructura de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , se muestran en la figura No. 3.8.1.

$\text{Li}_2\text{MXO}_4$  $\text{M}^{2+}$ : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn $\text{X}^{4+}$ : Zr, Hf	Tetragonal	{	$\alpha \text{Li}_2\text{MgZrO}_4$	Todas relacio- nadas con la estructura $\alpha \text{LiFeO}_2$ , grupo espacial $I4_1/amd$ y $c/a = 2.110$ a 2.197
			$\alpha \text{Li}_2\text{MnZrO}_4$	
			$\alpha \text{Li}_2\text{FeZrO}_4$	
			$\alpha \text{Li}_2\text{CoZrO}_4$	
			$\alpha \text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$	
			$\alpha \text{Li}_2\text{MgHfO}_4$	
			$\alpha \text{Li}_2\text{MnHfO}_4$	
			$\alpha \text{Li}_2\text{FeHfO}_4$	
			$\alpha \text{Li}_2\text{CoHfO}_4$	
			$\alpha \text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$	
			$\alpha \text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ $\alpha \text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	$I4_1/amd, c/a \approx 2$
	Tetragonal	{	$\beta \text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ $\beta \text{Li}_2\text{CuHfO}_4$ $\beta \text{Li}_2\text{CuZrO}_4$	Todas relacio- nadas con la estructura $\beta \text{LiFeO}_2, c/a =$ 2.259 a 2.278
	Tetragonal	{	$\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$	$c/a \approx 1$
	Cúbico	{	$\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	$c/a = 1$

Figura No. 3.8.1. Clasificación de los compuestos de la familia  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

### 3.8.2. Familia de $\text{Li}_2\text{MGeO}_4$ ; $\text{M}^{2+}$ : Be, Co, Mg, Zn, Ca, Sr

Esta familia presenta una gran variedad de estructuras para las celdas ortorrómbicas, ya que exhibe dos formas: Una de baja temperatura y otra de alta temperatura. Las de baja temperatura manifiestan una estructura tipo Wurtzita, con grupo espacial  $\text{Pmn}2_1$  y están relacionadas estructuralmente a la forma  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  de baja temperatura  $\beta_{11}$  (ICDD 1966) de las cuales tres son ortorrómbicas:  $\text{Li}_2\text{CoGeO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ ; y dos son pseudo-ortorrómbicas:  $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ . Existen dos formas de alta temperatura, una de éstas está relacionada estructuralmente a la forma  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  de alta temperatura  $\gamma_{11}$  (ICDD 1964) como la del compuesto  $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$  con grupo espacial  $\text{Pmnb}$  (West 1971, West, Glasser 1972) y existe otra que es  $\text{Li}_2\text{MgGeO}_4$  con grupo espacial  $\text{Pn}2_1a$  (Monnaye 1976).

Dentro de esta familia, también se encuentran dos compuestos pertenecientes al sistema tetragonal con grupo espacial  $142m$ , isoestructurales con  $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ , ellos son:  $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$  (Gard, West 1973) y  $\text{Li}_2\text{SrGeO}_4$  (Larson 1986).

De las formas monoclinicas, se tienen tres diferentes:  $\beta$   $\text{Li}_2\text{BeGeO}_4$  con grupo espacial  $\text{Pn}$ ,  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  con grupo espacial  $\text{Pc}$  y otro polimorfo de  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  con grupo espacial  $\text{P}2_1/n$ . Cabe destacar que  $\beta$   $\text{Li}_2\text{BeGeO}_4$  (West 1975) es isoestructural a la liberita natural, cuya fórmula es  $\beta$   $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$  (Howe, West 1974) estructura ordenada de la Wurtzita.

Al ordenar todos los compuestos de la familia  $\text{Li}_2\text{MGeO}_4$ , basándose en sus formas cristalinas, tenemos la clasificación que muestra la figura No. 3.8.2.

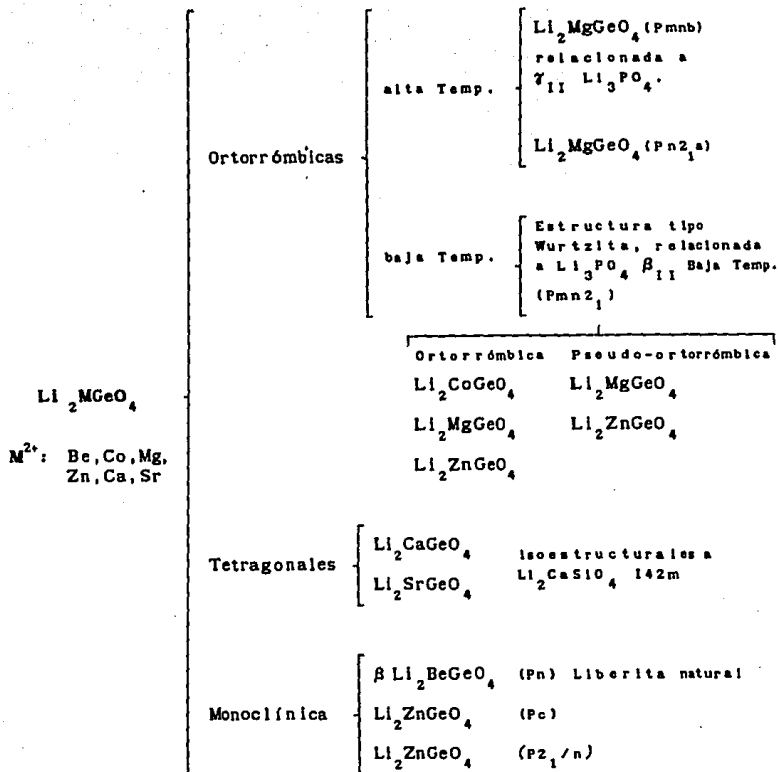


Figura No. 3.8.2. Clasificación de los compuestos de la familia de  $\text{Li}_2\text{MGeO}_4$ .



### 3.8.3 Familia de compuestos $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ; $\text{M}^{2+}$ : Be, Co, Mg, Zn, Ca

De las formas ortorrómbicas y pseudo-ortorrómbicas de esta familia, se presentan también dos formas: una de baja temperatura y otra de alta temperatura. Para las de baja temperatura hay dos compuestos:  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  que están estructuralmente relacionados a la forma  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  de baja temperatura  $\beta_1$ . También hay otros dos polimorfos:  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ , que se encuentran estructuralmente relacionados con  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  de baja temperatura  $\beta_{II}$ , (ICDD, 1966) estos dos compuestos tienen el mismo grupo espacial  $\text{Pmn}2_1$ . Todos los anteriores son ortorrómbicos. Para las formas de alta temperatura, están estructuralmente relacionadas a la forma  $\text{Li}_3\text{PO}_4$   $\gamma_{II}$  (ICDD, 1964) de alta temperatura también, de las cuales dos compuestos son ortorrómbicos:  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ , con grupo espacial  $\text{Pmnb}$  y  $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ . Otros compuestos de esta familia son pseudo-ortorrómbicos:  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  que es ( $\gamma_0$ ) derivada de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$  que es de la forma  $\gamma_{II}$  y  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$  (West, Glasser, 1970). En total se tienen 4 polimorfos para cada uno de los óxidos  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ .

En esta familia existe el compuesto  $\gamma$   $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$  con forma ortorrómbica y grupo espacial  $\text{C}222_1$ , directamente relacionada a las estructuras  $\text{LiAlO}_2$ , (Marezio 1965).

Dentro de esta familia encontramos dos compuestos con celda tetragonal, uno de ellos es  $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$  con grupo espacial  $\text{I}42\text{m}$ , isoestructural con  $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$  y el otro es  $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ .

En esta familia hay dos compuestos con forma monoclinica  $\beta$   $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$  y  $\gamma$   $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$ , el primero tiene grupo espacial  $\text{Pn}$ , ambos están relacionados a la forma de la Wurtzita (West, 1975).

Los compuestos de las dos familias  $\text{Li}_2\text{MGeO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ , con grupos espaciales  $\text{Pmn}2_1$  y  $\text{Pmnb}$ , corresponden a las formas de baja y alta temperatura respectivamente del  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ .

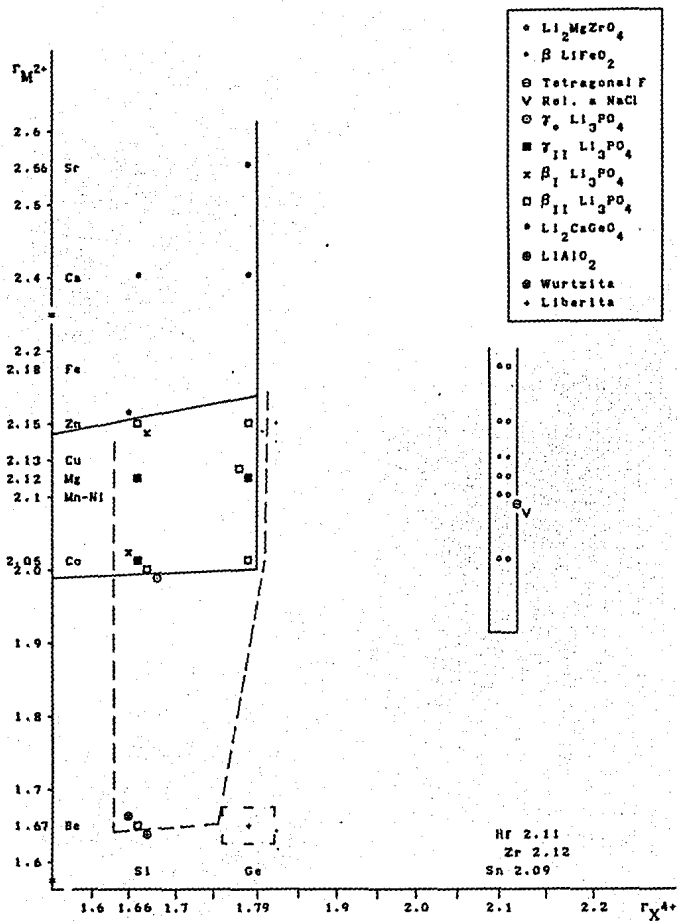
Ordenando todos los compuestos de la familia  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ , mediante sus múltiples formas, obtenemos un diagrama como el mostrado en la figura No. 3.8.3.

$Li_2MSiO_4$ $M^{2+}: Be, Co, Mg,$ $Zn, Ca$	<span style="font-size: 4em;">}</span>	Ortorrónica	alta Temp	$Li_2CoSiO_4$ (Pmnb) $Li_2MgSiO_4$	<span style="font-size: 2em;">}</span> ambas relacionadas con forma ( $\gamma$ ) de $Li_3PO_4$ de alta temp.	
			baja temp	$Li_2CoSiO_4$ $Li_2ZnSiO_4$ $Li_2CoSiO_4$ $Li_2ZnSiO_4$	<span style="font-size: 2em;">}</span> relacionadas a $Li_3PO_4$ $\beta_I$ baja temp. <span style="font-size: 2em;">}</span> relacionadas a $Li_3PO_4$ $\beta_{II}$ baja temp. y $Pm2_1$	
		Pseudo-ortorrónica			$Li_2CoSiO_4$ ( $\gamma_o$ ), $Li_2MgSiO_4$ ( $\gamma_{II}$ ), $Li_2ZnSiO_4$	
		Ortorrónica			$\gamma Li_2BeSiO_4$ (c222 <sub>1</sub> ) relacionada a $LiAlO_2$	
		Tetragonal			$Li_2CaSiO_4$ [(142m) isoestructural con $Li_2CaGeO_4$ ] $Li_2ZnSiO_4$	
		Monoclínica			$\beta Li_2BeSiO_4$ [(Pn) relacionada a la Wurtzita]. $\gamma Li_2BeSiO_4$	

Figura No. 3.8.3. Clasificación de los compuestos de la familia  $Li_2MSiO_4$ .

De los datos cristalográficos de todas las estructuras que estas cuatro familias de óxidos complejos, fue posible elaborar un diagrama que pusiera de manifiesto los diversos campos de estabilidad en relación a los tamaños de los radios de los cationes bivalentes y tetravalentes. A partir de la gráfica No. 3.8.1, podemos decir que para la estructura tipo  $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$  el campo es definido y no presenta traslape en la región de radios para átomos  $\text{M}^{2+}$  mayores de  $2.15 \text{ \AA}$ . Las estructuras tipo  $\beta_{\text{II}} \text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\beta_{\text{I}} \text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\gamma_{\text{II}} \text{Li}_3\text{PO}_4$  y Wurtzita coexisten en una misma región, por tanto, es posible que cualesquiera de estas cuatro estructuras con cationes bivalentes con radios de  $1.67$  a  $2.15 \text{ \AA}$  se ubiquen en esta zona. Para las estructuras de Wurtzita, liberita y  $\text{LiAlO}_2$  es muy probable que la zona ocupada por éstas esté definida para átomos con radios tetraedrales entre  $1.6$  y  $1.7 \text{ \AA}$  para  $\text{M}^{2+}$ . La Estructura  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  ocupa el campo para átomos con radios de  $2.0$  a  $2.2 \text{ \AA}$ . En cuanto a la estructura tipo  $\beta \text{LiFeO}_2$  es factible que ocupen una zona para átomos bivalentes con radios de similares. Las estructuras que se encuentran en traslape, tales como la tetragonal F derivada de la  $\alpha \text{LiFeO}_2$  y la de NaCl también podrían situarse en estas últimas zonas, ya que sus cationes  $2+$ , están hexacoordinados. Puede notarse una división amplia de los campos de acuerdo a su situación de coordinación ya sea tetraedral u octaedral.

Las familias de  $\text{Li}_2\text{MZrO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{MHfO}_4$ , en donde los cationes M, Zr y M, Hf que están octaédricamente coordinados con un promedio de seis electrones de valencia por dos átomos que se encuentren ocupando estadísticamente esos sitios, se puede decir que es una familia prototipo con electrones en hibridación  $d^2sp^3$  o  $sp^3d^2$ . Asimismo, en cuanto a las familias  $\text{Li}_2\text{MGeO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ , cuyos cationes M, Ge y M, Si; están tetraédricamente coordinados, con promedio de cuatro electrones de valencia por átomo, serían miembros de una familia prototipo con electrones en hibridación  $sp^3$ . Tomando en consideración, que las distancias de enlace generalmente se incrementan con el número atómico del catión y decrecen con el incremento del estado de oxidación del catión, por ejemplo en el caso de dos parejas M, X:  $\text{Sn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{4+}, \text{Fe}^{3+}$ , la primera tiene mayor distancia de enlace que la segunda. Recientemente se sintetizó  $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$  (De León, 1993) y la determinación de su



Grafica No.3.8.1. Campos de estabilidad de las estructuras tipo del recuadro superior para compuestos con estequiometría  $Li_2MXO_4$ .

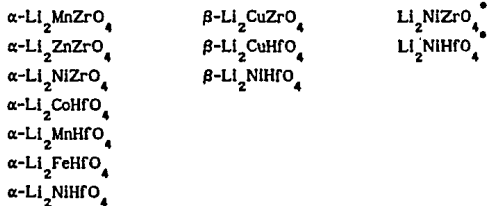
estructura está en proceso, aunque todo parece indicar que se encontrará a los cationes en posiciones octaedrales; al llevar los datos de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{4+}$  al diagrama, queda en las proximidades del campo de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

Se encontraron cuatro campos de estabilidad definidos para ciertas estructuras tipo, esto es, uno sin traslapos, para la estructura de  $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$ . Otro en donde se encuentran en traslapo 4 estructuras tipo:  $\beta_{\text{I}} \text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\beta_{\text{II}} \text{Li}_3\text{PO}_4$  y  $\gamma_{\text{II}} \text{Li}_3\text{PO}_4$  y la Wurtzita. La Wurtzita, la Liberita y la estructura de  $\text{LiAlO}_2$  forman otro campo con traslapo, pero esto es de esperarse ya que todas éstas guardan relación entre sí. Lo mismo sucedió con las estructuras  $\alpha \text{LiFeO}_2$ ,  $\beta \text{LiFeO}_2$ , Tetragonal F de la forma  $\alpha \text{LiFeO}_2$  y  $\text{NaCl}$ , las cuales formaron otro campo en traslapo. Por otra parte también se observó que en los campos de estabilidad presentan separación para las estructuras de compuestos en coordinaciones octaédricas y tetraédricas de los cationes que estuvieron bajo este estudio.

Este tipo de estudio es una buena guía cualitativa en la predicción de tipos de estructura para nuevos óxidos  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ , por ejemplo el  $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$  (De León, 1993), preparado recientemente.

## C O N C L U S I O N E S

Se sintetizaron 12 nuevas fases en la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ ; 7 fases tetragonales  $\alpha$ , 3 fases tetragonales  $\beta$  y 2 polimorfos uno denominado tetragonal F y otro cúbico:



Anteriormente se habían obtenido 5 óxidos complejos con estructura de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , más los 12 que se presentan en este trabajo, se tienen en total una familia de 17 compuestos: 12 fases con celda tetragonal  $\alpha$  como la del primero de esta familia,  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , de los cuales 2 tienen la relación de  $c/a \approx 2 \text{ \AA}$ , en tanto los otros 10 tienen valores de 2.110 a 2.197  $\text{\AA}$ . Tres fases  $\beta$  con un valor de la relación  $c/a$  significativamente mayor, 2.259 a 2.278  $\text{\AA}$ . Por último 2 polimorfos de las fases tetragonales  $\alpha$  con estructura de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , uno es cúbico con  $a = 4.259 \text{ \AA}$ , el otro es denominado tetragonal F y casi es cúbico ya que la relación de  $c/a \approx 1$  (Castellanos, Chávez, West, 1989).

Estos nuevos óxidos complejos se caracterizaron por análisis de difracción de rayos X, obteniéndose un registro de patrones que presentan máximos de intensidad, iguales a los de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , para todas las fases  $\alpha$ . En Tanto en las fases  $\beta$  Hubo cuatro líneas adicionales: (002), (110), (022) y (114) e intercambio entre dos líneas también: (112) y (013). Estas fases también presentaron el efecto Jahn Teller activo en los iones de Ni y Cu. Con lo cual proponemos que los requerimientos de coordinación distorsionada de estos iones causen ordenamiento de Zr, Hf, Cu y Ni respectivamente, en lugares separados de sitios octaédricos. En la dirección  $c$ , las capas Li(Zr, Hf) y Li(Cu, Ni) alternadas son las responsables de la aparición de reflexiones extra antes mencionadas. La elongación de enlaces Cu-O, Ni-O en la dirección  $c$  asociadas con la distorsión Jahn Teller son responsables del incremento en la relación  $c/a$ .

Con el fin de realizar una caracterización más completa de los nuevos óxidos, queda abierta la posibilidad para el estudio de los diagramas de fases binarios o ternarios que se involucren en cada uno de los nuevos óxidos aquí presentados

La investigación de las propiedades dieléctricas determinadas a 7 de los compuestos, mostró que estos materiales son básicamente semiconductores electrónicos, con pequeña evidencia de conducción iónica mediante el ion  $\text{Li}^+$ . Se encontró que el nivel de conductividad depende de la naturaleza del ion metálico  $\text{M}^{2+}$ , siendo esta más grande para el Co y menor para el Zn. Con estos resultados obtenidos podemos decir que una posible aplicación de éstos óxidos sería como materiales aislantes. Algunos compuestos tuvieron muy alta su constante dieléctrica, por ejemplo para el  $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$  fue de 140.

La comprobación de una estabilidad térmica alta en estos óxidos hizo posible obtener vidrios coloreados, lo que hace factible su uso como pigmentos cerámicos para vidriados de alta temperatura. Los colores presentados en estos vidriados son los esperados de acuerdo al tipo de catión metálico  $\text{M}^{2+}$ . De acuerdo a los factores que originan el color en sólidos inorgánicos cristalinos como en estos compuestos, las transiciones electrónicas d-d de los iones metálicos  $\text{M}^{2+}$  son responsables del color.

De la determinación de las densidades para este tipo de materiales se comprobó que son menores para aquellos que contienen  $Zr^{4+}$  y mayores para los que contienen  $Hf^{4+}$ , debido a la diferencia de pesos moleculares y al tamaño de sus celdas.

Del estudio de los campos de estabilidad para compuestos con estequiometría  $Li_2MXO_4$  conocidos, se realizó entonces una revisión bibliográfica exhaustiva, encontrando otras dos familias, una con  $X^{4+}$ : Ge y la otra con  $X^{4+}$ : Si, ambas con diferentes cationes  $M^{2+}$ . Como resultado de este estudio se hallaron en total 43 fases con la estequiometría mencionada, distribuidas en 12 tipos de estructuras distintas. Al investigar todos los tipos de estructuras que presentan estos compuestos fue necesario estudiar el por qué pueden permitirse varias formas estructurales y relacionarlas en una primera aproximación con los tamaños atómicos. Luego de consultar varias tablas de radios iónicos, el trabajo se hizo en función del tamaño de los radios iónicos efectivos de (Shannon, Prewitt, 1976), en coordinaciones octaédrica y tetraédrica, basados en  $O^{2-}$ . Los diagramas elaborados teniendo en cuenta los radios de  $M^{2+}$  y  $X^{4+}$  definen varios campos de estabilidad según el tipo de estructura y ofrecen orientación respecto al tipo de estructura que adoptará un nuevo óxido de esta estequiometría. De esta manera se construyó el primer diagrama de campos de estabilidad para óxidos complejos de fórmula  $Li_2MXO_4$ . Por la proximidad en los valores de los radios cationicos octaedrales en relación al oxígeno para  $Sn^{4+} = 2.09 \text{ \AA}$ ,  $Ti^{4+} = 2.01 \text{ \AA}$ ,  $Ru^{4+} = 2.02 \text{ \AA}$  y  $Re^{4+} = 1.97 \text{ \AA}$ , deja abierta la posibilidad para continuar en la búsqueda de nuevos compuestos con la estequiometría  $Li_2MXO_4$ .



## A P E N D I C E A 1

### CALCULO DE Z. NUMERO DE UNIDADES FORMULARES POR CELDA UNITARIA DE $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

A partir de la celda unitaria de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , la cual se presenta en la figura No. A.1.1, podemos calcular el número de átomos que la constituyen, esto es, Z, número de unidades formulares por celda unitaria.

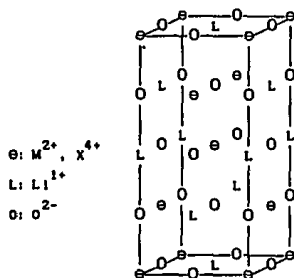


Figura No. A.1. Estructura tipo  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

Para determinar el número real de átomos en la celda unitaria tetragonal de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , debemos tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- (a) Los átomos que se encuentren en las caras de la celda contribuyen con  $1/2$  de átomo.
- (b) Los átomos que se encuentren en las aristas de la celda contribuyen con  $1/4$  de átomo.
- (c) Los átomos que se encuentren en los vértices de la celda contribuyen con  $1/8$  de átomo.

#### Átomos de litio

En las caras hay  $6 \times 1/2 = 3$  átomos  
 en las aristas hay  $4 \times 1/4 = 1$  átomo  
 en total hay 4 átomos de litio en la celda unitaria.

#### Átomos de $\text{M}^{2+}$ , $\text{X}^{4+}$

En las caras hay  $4 \times 1/2 = 2$  átomos  
 en los vértices hay  $8 \times 1/8 = 1$  átomo  
 en el centro de la estructura se encuentra 1 átomo  
 en total hay 4 átomos, es decir, 2 de  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{X}^{4+}$  en la celda unitaria.

#### Átomos de oxígeno

En las caras hay  $4 \times 1/2 = 2$  átomos  
 en las aristas hay  $16 \times 1/4 = 4$  átomos  
 dentro de la celda hay 2 átomos  
 en total hay 8 átomos de oxígeno en la celda unitaria

De tal manera que la fórmula empírica es  $\text{Li}_4\text{M}_2\text{X}_2\text{O}_8$ , pero dividiendo entre el mínimo común, la fórmula verdadera es  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ , por lo que podríamos creer que el valor de  $Z = 2, 1, 1, 4$ ; pero no es así, ya que son 8 átomos metálicos y 8 átomos de oxígeno, 8 átomos de oxígeno haciendo el empaquetamiento y 8 átomos metálicos alojados en todos los huecos octaédricos de la estructura, por lo tanto, el valor verdadero de  $Z = 2$ .

Por otra parte los huecos octaédricos en esta estructura son 8 y 16 huecos tetraédricos, estos últimos están vacíos. Para contar los huecos octaédricos en esta estructura se debe tener presente lo siguiente:

- (a) En las caras se tiene 1/2 de hueco.
- (b) En las aristas se tiene 1/4 de hueco.
- (c) En los vértices se tiene 1/8 de hueco.

Huecos en las caras:

$$10 \times 1/2 = 5 \text{ huecos}$$

Huecos en las aristas:

$$4 \times 1/4 = 1 \text{ hueco}$$

Huecos en los vértices:

$$8 \times 1/8 = 1 \text{ hueco}$$

Huecos dentro de la estructura:

$$1 \text{ hueco entero}$$

Los huecos tetraédricos son  $8T_1$  y  $8T_2$ , todos se encuentran dentro de la estructura.

Se determinó  $Z$  de la estructura  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  con el interés de calcular su densidad teórica. Esto se discute en el apéndice A.2.

## A P E N D I C E A 2

### CALCULO DE LAS DENSIDADES TEORICA Y EXPERIMENTAL

#### A.2.1 Densidad teórica

Con los valores de los parámetros de red  $a$  y  $c$ , fue posible calcular el volumen de la celda unitaria, además, con los valores del peso molecular y  $Z$ , se calculó la densidad teórica de todos los compuestos de la Familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

Para ejemplificar el cálculo se tomó al compuesto  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

El volumen se determinó multiplicando  $a \times b \times c$ . Tomando los valores para  $a = b = 4.209 \text{ \AA}$ , y para  $c = 9.145$ , de tal forma que el valor del volumen es  $162.0099$ . Sabemos que la densidad está dada por:

$$D = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{\text{peso fórmula}}{\text{volumen molar}} \quad (\text{A.2.1.1})$$

entonces si la celda unitaria contiene un número de unidades formulares,  $Z$ , por celda unitaria, el volumen se debe multiplicar por el número de Avogadro,  $6.023 \times 10^{23}$ .

vacío ya que se tabajó con décimas de gramo. Se utilizó un picnómetro con termómetro. El disolvente fué  $\text{CCl}_4$  de densidad 1.586 g/ml. Las pesadas se realizaron en una balanza analítica con  $\pm 0.0001\text{g}$  de precisión. Para ejemplificar tomaremos al compuesto  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

Primero se pesa el picnómetro a peso constante vacío, después el picnómetro con  $\text{CCl}_4$ . Nuevamente el picnómetro vacío, luego el picnómetro con la muestra. Posteriormente se agrega  $\text{CCl}_4$ , se agita suavemente y se lleva al desecador durante 15 minutos conectado al vacío, esto es para desalojar el aire. Se desconecta el vacío, se llena el picnómetro con  $\text{CCl}_4$ , se tapa y se pesa. En este paso, si se derrama, se evapora, pero cuidando que el capilar del tapón del picnómetro quede lleno. De aquí los resultados fueron los siguientes:

- (1) Peso del picnómetro vacío 16.9624g
- (2) Peso del picnómetro más  $\text{CCl}_4$  32.7612g
- (3) Peso del picnómetro más la muestra 17.1640g
- (4) Peso del picnómetro más la muestra, más  $\text{CCl}_4$  32.8823g

Con lo cual obtenemos lo siguiente:

$$V = \frac{P_2 - P_1}{\rho_{\text{CCl}_4}} = 9.9624\text{g}$$

$$V' = \frac{P_4 - P_3}{\rho_{\text{CCl}_4}} = 9.9107\text{g}$$

$$D_{\text{exp}} = \frac{P_3 - P_1}{V - V'} = 9.9624\text{g}$$

$$D_{\text{exp}} = 3.9710 \text{ g/cc}$$

El resultado de la diferencia de  $P_2 - P_1$  entre la densidad del  $\text{CCl}_4$ , nos da el

volumen,  $V$ , del picnómetro. El resultado de la diferencia de  $P_4 - P_3$  entre la densidad del  $\text{CCl}_4$ , nos da el volumen,  $V'$ , del  $\text{CCl}_4$ . Por lo que la diferencia de  $V - V'$ , es el volumen de la muestra en centímetroscúbicos. En tanto, el valor de la diferencia de  $P_3 - P_1$ , es la masa en gramos de la muestra. Con estos datos obtenidos de la masa y el volumen, se determina la densidad de la muestra con la fórmula  $\rho = m/V$ . Así en el caso del compuesto  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , su densidad experimental es,  $D_{\text{exp}} = 3.9710 \text{ g/cc}$ .

Para las determinaciones de densidad experimental, como en este caso, en que la cantidad de muestra es de décimas de gramo, la metodología llevada a cabo resultó ser la más conveniente.

La cantidad de muestra empleada depende del peso molecular, si se trata de una muestra de una sola fórmula química. Cuando se trata de un material, cuya composición química la constituyen diferentes compuestos químicos, puede emplearse 1 gramo. En tanto, en otros casos resultará mejor si la experiencia se realiza con una probeta de Le Chatelier o una probeta convencional como se efectúa en la determinación de densidad en cementos, en donde la cantidad de muestra es de mayor peso.

El medio líquido empleado en las determinaciones de densidad, por cualquiera de los métodos mencionada, deberán tener las principales características como lo son: La de no disolver la muestra, es decir, que no sea solvente y la de tener una presión de vapor moderada, para poder controlar la determinación, esto es, que no sea muy elevada, pues se evaporaría tan rápido, ocasionando errores en las pesadas. En algunas determinaciones realizadas con picnómetro, el líquido utilizado puede ser agua, como en la determinación de densidad en refractarios.

## A P E N D I C E A 3

1.1. GENERALIDADES SOBRE LOS REACTIVOS QUIMICOS UTILIZADOS  
EN LAS SINTESIS

A continuación se presenta una breve descripción de los reactivos utilizados en las síntesis de los nuevos óxidos complejos obtenidos, para establecer la no existencia de polimorfos, conocer cuáles son sus otras formas y sus puntos de fusión. Los patrones obtenidos mediante difracción de rayos x de cada uno de estos materiales, así como el empleo del archivo (Powder Diffraction File, PDF) Archivo de difracción de Rayos X de Polvos del JCPDS-ICDD Joint Committee on Powder Diffraction standards-International Centre for Diffraction Data y otras fuentes relacionadas como el Crystal Data (Donnay, Ondik, 1972), (Chemical Abstracts, 1960-1993), (Merck Index, 1982-1993) y el Diccionario de Química y Productos Químicos (Gessner, 1985), ayudaron a su identificación.

Oxidos MO.  $M^{2+}$ : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn.

Oxido de manganeso (II), MnO. La única forma que se conoce es la cúbica, mineralógicamente es conocida como *manganosita*, El protóxido o monóxido es un polvo color verde hierba, soluble en ácidos, insoluble en agua. Su punto de fusión

es de  $1650^{\circ}\text{C}$ , pero se convierte a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  si se calienta en aire, es poco tóxico. Este reactivo se utilizó en las síntesis de dos nuevos compuestos:  $\alpha\text{-Li}_2\text{MnZrO}_4$  y  $\alpha\text{-Li}_2\text{MnHfO}_4$ .

**Oxido de hierro (II), FeO.** Este óxido se obtuvo a partir del oxalato de hierro  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , por descomposición térmica a  $195^{\circ}\text{C}$ . Presenta dos formas polimórficas: la cúbica es la *wustita* y la otra es la romboédrica, la primera fue la que se empleó en la síntesis de la nueva fase  $\alpha\text{-Li}_2\text{FeHfO}_4$ . El FeO es un polvo café cristalino, con punto de fusión de  $1420^{\circ}\text{C}$ . Es soluble en ácidos e insoluble en agua. La tolerancia para el FeO suspendido en el aire es de 10 mg por metro cúbico.

**Oxido de cobalto (II), CoO.** La forma cúbica es la única que se conoce. Es un polvo negro cristalino, soluble en ácidos e hidróxidos, excepto en el de amonio, es insoluble en agua, su punto de fusión es de  $1935^{\circ}\text{C}$ . Es ligeramente tóxico. Con este reactivo fue posible sintetizar el óxido complejo  $\alpha\text{-Li}_2\text{CoZrO}_4$ .

**Oxido de níquel (II), NiO.** Hay dos formas de este óxido, la cúbica y la hexagonal. Siendo en este caso la cúbica la utilizada en la síntesis de todas las fases que contienen níquel, es decir,  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  cúbico,  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  denominado tetragonal F, una fase  $\beta\text{-Li}_2\text{NiHfO}_4$  y dos fases  $\alpha\text{-Li}_2\text{NiZrO}_4$  y  $\alpha\text{-Li}_2\text{NiHfO}_4$ . Este óxido es un polvo verde cristalino, en contacto con la atmósfera se vuelve amarillo, se encuentra en la naturaleza en forma del mineral *bunsenita*, es soluble en  $\text{NH}_4\text{OH}$  y ácidos, es insoluble en agua. En el punto de fusión absorbe  $\text{O}_2$  a  $400^{\circ}\text{C}$ , formando  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , el cual se reduce a NiO a  $600^{\circ}\text{C}$ .

**Oxido de cobre (II), CuO.** La forma monoclinica es la única que se conoce. Se utilizó en la obtención de dos fases  $\beta\text{-Li}_2\text{CuZrO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_2\text{CuHfO}_4$ . Se le conoce como *óxido negro nativo* o *tenorita*. Es un polvo cristalino opaco, soluble en ácidos e insoluble en agua. Su punto de fusión es de  $1326^{\circ}\text{C}$ . Es muy nociva su ingestión, en su presentación aparece la etiqueta de veneno.

**Oxido de zinc (II), ZnO.** Las tres formas polimórficas que se conocen de este óxido son: la hexagonal llamada *zincita*, otra tiene estructura sal de roca y una



más que se obtuvo en autoclave a 600 atmósferas de la cual aún no se reporta su estructura. Con la forma hexagonal se preparó el compuesto  $\alpha\text{-Li}_2\text{ZnZrO}_4$ . El ZnO hexagonal es un polvo blanco cristalino, soluble en ácidos y álcalis e insoluble en alcohol y agua. Su punto de fusión es de  $1975^\circ\text{C}$ . Los vapores de ZnO son perjudiciales por inhalación. Los compuestos que contienen zinc exhiben en algunos casos propiedades semiconductoras para aplicaciones electrónicas.

#### Oxidos $\text{XO}_2$ . $\text{X}^{4+}$ : Zr, Hf

**Oxido de zirconio (IV),  $\text{ZrO}_2$ .** Tiene seis formas polimórficas: La cúbica, la monoclinica *badeleyita*, dos ortorrómbicas y dos tetragonales. La monoclinica fue la utilizada en la formación del compuesto  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , con el cual fue posible sintetizar las fases:  $\alpha\text{-Li}_2\text{MnZrO}_4$ , las  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ ,  $\beta\text{-Li}_2\text{CuZrO}_4$  y  $\alpha\text{-Li}_2\text{ZnZrO}_4$ . El  $\text{ZrO}_2$  es un polvo blanco cristalino con punto de fusión de  $2700^\circ\text{C}$ , es el material refractario comercial más resistente a la corrosión, por esta propiedad en ocasiones sustituye al  $\text{SiO}_2$  y es componente de cuerpos dieléctricos. El valor de su dureza en la escala de Mohs es de 6.5.

**Oxido de hafnio (IV),  $\text{HfO}_2$ .** Sus cuatro formas polimórficas reportadas hasta hoy son: la cúbica, la ortorrómbica, la tetragonal y la monoclinica. Para la obtención del óxido ternario  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ , la forma monoclinica fue la que se empleó, el cual a su vez sirvió para sintetizar las otras nuevas fases:  $\alpha\text{-Li}_2\text{CoHfO}_4$ ,  $\alpha\text{-Li}_2\text{FeHfO}_4$ ,  $\alpha\text{-Li}_2\text{MnHfO}_4$ , las de  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_2\text{CuHfO}_4$ . El  $\text{HfO}_2$  monoclinico es un polvo blanco cristalino con punto de fusión de  $2812^\circ\text{C}$ . Insoluble en agua y se emplea como óxido metálico refractario.

#### Los Oxidos $\text{Li}_2\text{XO}_3$ ; $\text{X}^{4+}$ : Zr, Hf

Para lograr preparar las nuevas fases del tipo  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ , fue necesario preparar previamente las fases del tipo  $\text{Li}_2\text{XO}_3$ , de los cuales a continuación se dan algunas características y propiedades.

**Oxido de litio (I) y zirconio (IV),  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .** Se conocen cuatro formas polimórficas. En 1961 se logró obtener una con un punto de fusión de  $1620^\circ\text{C}$ , un

valor de  $1/\rho$  de 100 % en  $d = 2.13 \text{ \AA}$  (PDF, 1961). En 1962 se publicó una modificación metaestable con  $1/\rho$  de 100% en  $d = 3.13 \text{ \AA}$  (PDF, 1962). Una forma tetragonal fue reportada en 1965 con una densidad de 3.62 g/cc y punto de fusión de  $1530^\circ\text{C}$  (PDF, 1965). La monoclinica que se obtuvo en 1969 con una densidad de 4.15 g/cc, no reportando punto de fusión (PDF, 1969), (Donnay, Ondik, 1972). En 1982, aparece la afinación de los datos de la fase anterior comprobándose así la forma monoclinica, la cual fue llevada a los  $1400^\circ\text{C}$  pero no se reporta como temperatura de fusión, (PDF, 1982). La forma monoclinica fue la fase que se sintetizó en el laboratorio para la obtención de los nuevos óxidos complejos:  $\alpha\text{-Li}_2\text{MnZrO}_4$ , las de  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ ,  $\beta\text{-Li}_2\text{CuZrO}_4$  y  $\alpha\text{-Li}_2\text{ZnZrO}_4$ . El  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  monoclinico es un polvo blanco cristalino insoluble en agua, es un fundente muy eficiente en vidrios que contengan  $\text{ZrO}_2$  y también para porcelanas y esmaltes fabricados con zirconio.

**Oxido de litio (I) y hafnio (IV),  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ .** Tres fases polimórficas son las que se conocen hoy en día. Una fue sintetizada en 1961 con punto de fusión de  $1650^\circ\text{C}$  y un valor de  $1/\rho$  de 100% en  $d = 4.33 \text{ \AA}$  (PDF, 1961). En 1962 se publicó una modificación metaestable, con  $1/\rho$  de 100% en  $d = 2.13 \text{ \AA}$  (PDF, 1962) En 1969 se reportó la fase monoclinica con una densidad de 6.54 g/cc,  $a = 5.416$ ,  $b = 8.984$ ,  $c = 5.394$ , un valor de  $1/\rho$  de 100% en  $d = 4.36 \text{ \AA}$ . No se da el valor del punto de fusión, (PDF, 1969), (Donnay, Ondik, 1972), (Gessner, 1985). La fase monoclinica fue la que se obtuvo en el laboratorio para utilizarlo como materia prima en la síntesis de las otras nuevas fases a base de este óxido ternario, éstas son:  $\alpha\text{-Li}_2\text{CoHfO}_4$ ,  $\alpha\text{-Li}_2\text{FeHfO}_4$ ,  $\alpha\text{-Li}_2\text{MnHfO}_4$ , las de  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  y  $\beta\text{-Li}_2\text{CuHfO}_4$ . El  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$  monoclinico es un polvo cristalino blanco insoluble en agua y es también un buen fundente.

### Las sales

**Carbonato de litio,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .** La forma monoclinica es la única que se conoce. Fue necesaria para la obtención de los óxidos  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$ . El  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es un polvo blanco cristalino, su punto de fusión es de  $1200^\circ\text{C}$ , es soluble en ácidos y se utiliza en cerámica y vidrios.

**Carbonato de cobalto (II),  $\text{CoCO}_3$ .** La forma trigonal es la que se conoce, su nombre mineral es la *esferocobaltita*, se descompuso para obtener el  $\text{CuO}$  cúbico. El  $\text{CoCO}_3$  trigonal es un polvo rosa púrpura cristalino, soluble en ácidos e insoluble en agua y amoníaco, se descompone a los  $150^\circ\text{C}$ . Se utiliza en pigmentos y sales de cobalto.

**Oxalato de hierro (II),  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .** De esta sal existen dos formas conocidas, la ortorrómbica y la monoclínica, la monoclínica fue la que se empleó descomponiéndola para obtener el  $\text{FeO}$  cúbico. El  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  monoclínico es un polvo cristalino amarillo pálido que descompone a los  $190^\circ\text{C}$ , desprendiendo anhídrido carbónico, por lo que resulta muy tóxico a esa temperatura.

## A P E N D I C E A 4

## A.3.1 INFORMACION DE LOS ARTICULOS PUBLICADOS EN ESTE TRABAJO DE INVESTIGACION.

(1) New family of phases,  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ ; X = Zr, Hf; M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, with  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  and related structures. M. Castellanos, M. Chávez Martínez and A. R. West. Zeitschrift für Kristallographie 190, 161 - 169 (1990). München.

(2) Propiedades dieléctricas de una nueva familia de óxidos complejos del tipo  $\text{Li}_2\text{ABO}_4$ . A. Huanosta, María A. Castellanos R., Margarita Chávez M. y A. R. West. Revista Mexicana de Física 36, No. 2 (1990) 258 - 265.

## A.3.2 REGISTRO EN EL PDF DEL JCPDS - ICDD

En el Powder Diffraction File, del Joint Comité of Powder Diffraction Standard - International Center of Diffraction Data, se encuentran registrados los siguientes compuestos de la familia de  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ .

PDF	PDF	PDF
36-308 $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$	38-279 $\text{Li}_2\text{MgHfO}_4$	38-280 $\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$
38-281 $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$	39-277 $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$	40-360 $\text{Li}_2\text{MnZrO}_4$
40-361 $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	40-362 $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$	40-363 $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$
40-364 $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$	40-367 $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$	40-368 $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$

## **New family of phases, $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ : $\text{X} = \text{Zr, Hf}$ ; $\text{M} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ with $\alpha\text{-LiFeO}_2$ and related structures**

M. Castellanos, M. Chavez Martinez

Division Estudios de Posgrado, Facultad de Quimica,  
Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico DF 04510, Mexico

and A. R. West

University of Aberdeen, Department of Chemistry,  
Meston Walk, Aberdeen AB9 2UE, UK

Received: November 3, 1988; in revised form August 29, 1989

### *$\text{Li}_2\text{MXO}_4$ phases / Preparation of $\alpha\text{-LiFeO}_2$ type structures*

**Abstract.** Thirteen new phases,  $\text{Li}_2\text{MXO}_4$ , have been synthesised. Nine of these, labelled  $\alpha$ , with:  $\text{M} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Zn}$ , have the tetragonal  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ , rock salt-related structure and are isostructural with previously reported  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ . In their structures, M and X ions are disordered over the octahedral Fe sites of  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ . Three phases, labelled  $\beta$ , with:  $\text{MX} = \text{NiHf, CuZr, CuHf}$ , have closely related structures but with a lower symmetry space group and significantly different  $c/a$  ratios for their tetragonal unit cells. A structural model involving ordering of M and X ions is proposed in which the driving force for ordering is a Jahn-Teller distortion associated with Ni and Cu. Two phases:  $\text{X} = \text{NiHf, NiZr}$ , form other high temperature polymorphs which are also related structurally to rock salt but with varying degrees of cation disorder.

### **Introduction**

In the family of complex oxides that have rock salt and ordered rock salt structures, various cation ordering sequences are possible (Hauck, 1980). One such structure occurs in tetragonal  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  (Posnjak and Barth, 1931). We recently synthesised  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , which also has the  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  structure but with Mg and Zr disordered over the Fe sites (Castellanos et

al., 1985). Here we report the formation of a large family of zirconate and hafnate phases, some with the same structure ( $\alpha$ ) and others with a more ordered structure ( $\beta$ ).

## Experimental

The new phases were prepared by solid state reaction of oxide starting materials. Preparations were carried out in two stages: first, stock quantities of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$  were prepared by reacting equimolar mixtures of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  in Pt crucibles in a muffle furnace. Initial temperatures were 600–700°C for a few hours to expel  $\text{CO}_2$ , followed by 900°C for 1–2 days. In the second stage, divalent oxides, MO, were mixed with  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{HfO}_3$  and reacted in Pt foil boats or envelopes. For each phase, optimum conditions of temperature, time, atmosphere and cooling rate were found by trial and error; details are given in Table 1 and the results section. Care was required to ensure that lithia loss by volatilisation was not a serious problem; this was confirmed by separate weight loss checks.

Reaction products were analysed by X-ray powder diffraction using either a Philips PW 1050/25 diffractometer with  $\text{CuK}\alpha$  radiation or a Philips Hägg Guinier camera,  $\text{CuK}\alpha_1$  radiation. KCl was added as an internal standard for accurate  $d$ -spacing measurements. Intensities were taken as peak heights on the diffractometer traces.

## Results

### (a) Synthesis

The  $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2$  structure has a relatively small tetragonal unit cell and consequently, its associated X-ray powder pattern contains only a small number of lines. New phases with the same structure were easily recognised from their powder patterns, therefore and by comparison with that of previously-reported  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  (Castellanos et al., 1985).

For the synthesis of pure samples of the new phases, it was essential to avoid loss of lithia by volatilisation. It was found early on that the two-stage method described above usually gave a more pure product than did single stage reaction of the three component oxides or carbonates; this two-stage method was therefore adopted for all subsequent work. Some phases required temperatures > 1300°C for their synthesis, Table 1. In cases where loss of lithia was suspected, the approach used was to make pelleted samples from prereacted powders and heat these pelleted samples. This greatly reduced lithia loss, due to the effective reduction in surface area of the samples. As an additional precautionary measure, some pellets were covered by powder of the same composition prior to reaction; only the pellets were then used for subsequent work.

**Table 1.** Synthesis conditions.

Phase	Temperature, °C	Time, h	Comments
Li <sub>2</sub> MgZrO <sub>4</sub>	1050	24	
Li <sub>2</sub> MgHfO <sub>4</sub>	1400	0.5	
Li <sub>2</sub> MnZrO <sub>4</sub>	1330	0.5	prepared in N <sub>2</sub>
Li <sub>2</sub> MnHfO <sub>4</sub>	1330	0.5	prepared in N <sub>2</sub>
Li <sub>2</sub> FeZrO <sub>4</sub>	1030	6	
Li <sub>2</sub> FeHfO <sub>4</sub>	1100	6	
Li <sub>2</sub> CoZrO <sub>4</sub>	1140	0.5	prepared in N <sub>2</sub> ; cooled slowly
Li <sub>2</sub> CoHfO <sub>4</sub>	1325	0.5	prepared in N <sub>2</sub>
Li <sub>2</sub> NiZrO <sub>4</sub>	> 1400	0.5	prepared in N <sub>2</sub> ; quenched
Li <sub>2</sub> NiHfO <sub>4</sub>	> 1400	0.5	prepared in N <sub>2</sub> ; quenched
Li <sub>2</sub> CuZrO <sub>4</sub>	1125	0.5	prepared in O <sub>2</sub>
Li <sub>2</sub> CuHfO <sub>4</sub>	1150	0.5	prepared in O <sub>2</sub>
Li <sub>2</sub> ZnZrO <sub>4</sub>	1300	0.5	
Li <sub>2</sub> ZnHfO <sub>4</sub>	1400	0.5	

Reaction times were reduced to the minimum necessary to obtain single phase products, as determined by X-ray powder diffraction. For temperatures > 1300°C, 0.5 h was sufficient. For lower temperatures, several hours were often needed, Table 1.

The two Ni-containing phases could be prepared only by quenching from > 1400°C. Using either lower reaction temperatures or slower cooling rates, single phase samples were not obtained. The phases that were obtained by quenching were, however, not the same tetragonal phases as were obtained for the other compositions. Instead, they were more disordered. On annealing quenched Li<sub>2</sub>NiHfO<sub>4</sub> at lower temperatures, it converted to a polymorph with a structure closely related to that of  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> but with different space group. More details of the polymorphism and crystal chemistry of the Ni-containing phases is given later.

The atmosphere during reaction was found to be particularly important for several of the phases. The Cu-containing phases were reacted in flowing O<sub>2</sub>; if, instead, static air was used, reduction of the Cu occurred, yielding black samples. These black samples were not analysed further. The Mn-, Co- and Ni-containing samples were prepared in flowing N<sub>2</sub> to avoid oxidation of the transition metal components. On heating Mn and Ni samples in air, dark-coloured products were obtained, indicating that some oxidation had occurred. The Mg-, Fe- and Zn-containing samples were all prepared in air.

### (b) Crystal chemistry

The new phases with the  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> structure were identified by X-ray diffraction and their powder patterns indexed. Unit cell data are given in

Table 2. Crystallographic data.

Phase	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>c/a</i>	Colour
<b>α Phases</b>				
Li <sub>2</sub> MgZrO <sub>4</sub>	4.209(1)	9.145(2)	2.173	white
Li <sub>2</sub> MgHfO <sub>4</sub>	4.187(1)	9.159(3)	2.187	white
Li <sub>2</sub> MnZrO <sub>4</sub>	4.2470(6)	9.241(3)	2.176	brown
Li <sub>2</sub> MnHfO <sub>4</sub>	4.220(3)	9.270(10)	2.197	brown
Li <sub>2</sub> FeZrO <sub>4</sub>	4.193(1)	9.003(3)	2.147	ochre
Li <sub>2</sub> FeHfO <sub>4</sub>	4.188(1)	8.987(4)	2.146	ochre
Li <sub>2</sub> CoZrO <sub>4</sub>	4.2342(8)	8.934(3)	2.110	brown
Li <sub>2</sub> CoHfO <sub>4</sub>	4.2101(6)	8.929(3)	2.121	brown
Li <sub>2</sub> ZnZrO <sub>4</sub>	4.2364(6)	9.004(2)	2.125	white
Li <sub>2</sub> ZnHfO <sub>4</sub>	4.206(1)	9.129(5)	2.171	white
<b>β Phases</b>				
Li <sub>2</sub> NiHfO <sub>4</sub>	4.1387(4)	9.426(2)	2.416	green
Li <sub>2</sub> CuZrO <sub>4</sub>	4.1630(6)	9.404(2)	2.259	green
Li <sub>2</sub> CuHfO <sub>4</sub>	4.1405(4)	9.423(2)	2.276	green
<b>Partially ordered phases</b>				
Li <sub>2</sub> NiZrO <sub>4</sub>	4.266(6)	8.497(18)	1.992	green
Li <sub>2</sub> NiHfO <sub>4</sub>	4.225(1)	8.702(2)	2.060	green

Table 2; included also are the *c/a* ratios for the tetragonal unit cells. Indexed powder patterns, available from the authors on request, have been submitted to the JCPDS for inclusion in the Powder Diffraction File.

So far, nine new phases with the  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> structure have been synthesised in addition to Li<sub>2</sub>MgZrO<sub>4</sub>. These are given by all the MX combinations, X = Zr, Hf; M = Mg, Mn, Fe, Co, Zn. Their powder patterns are similar to that of Li<sub>2</sub>MgZrO<sub>4</sub>, other than small *d*-spacing shifts to accommodate the different sized ions. A line diagram for one example is shown in Figure 1.

Structure refinements on these phases have not been carried out since they appear to be isostructural with Li<sub>2</sub>MgZrO<sub>4</sub>, whose structure is shown in Figure 2. The M and X atoms are therefore disordered over the octahedral Fe sites of the  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> structure. This disordering is possible without causing major structural distortions since the octahedral radii of the ions involved are similar. This is seen by comparing typical bond distances to oxygen (Shannon and Prewitt, 1969, 1970), in Å: Zr—O, 2.12; Hf—O, 2.11; Mg—O, 2.12; Mn—O, 2.10; Fe(II)—O, 2.18; Co—O, 2.05; Ni—O, 2.10; Cu—O, 2.13; Zn—O, 2.15; and Li—O, 2.14. This may also explain why the corresponding titanates (Castellanos, 1979; Castellanos and West, 1980) and germanates (West, 1975) do not form the  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> structure since the distances, Ti—O, 2.01 and Ge—O, 1.94, are rather short. It would be interesting to try and synthesise the corresponding stannates, Sn(IV)—O, 2.09 and plumbates, Pb(IV)—O, 2.18 and perhaps the rhenates,



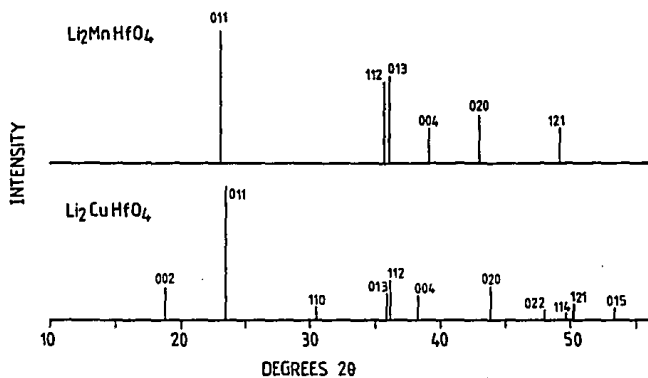


Fig. 1. X-ray line diagrams for  $\text{Li}_2\text{MnHfO}_4$  with the  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> structure and  $\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$  with a related  $\beta$  structure.

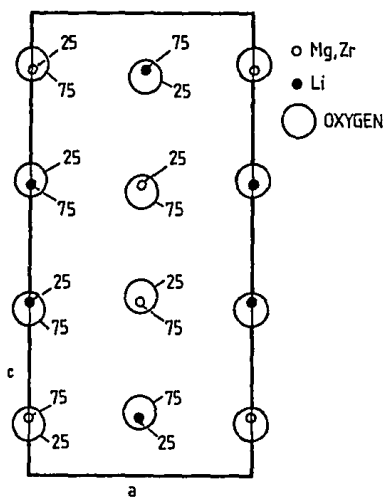


Fig. 2. Projection of the  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  structure.

Re(IV)-O, 2.03 and ruthenates, Ru(IV)-O, 2.02, to obtain yet more new phases in this family.

These phases, labelled the  $\alpha$  phases, all have  $c/a$  ratios in the range 2.11 to 2.20. The two Cu-containing phases and one polymorph of  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$  have significantly larger  $c/a$  ratios, in the range 2.25 to 2.42, as well as different body-centred tetragonal space groups. This leads to distinctly different X-ray powder patterns, shown for one example in Figure 1, with both significant line shifts and the presence of extra lines such as 002.

These phases, labelled  $\beta$ , contain the Jahn-Teller-active ions Ni and Cu. We propose that the distorted coordination requirements of these ions causes an ordering of Zr, Hf and Cu, Ni onto separate sets of octahedral sites. In the  $c$  direction, layers of Li, (Zr, Hf) and Li, (Cu, Ni) alternate and are responsible for the appearance of extra reflections such as 002. Elongated Cu-O, Ni-O bonds in the  $c$  direction, associated with the Jahn-Teller distortion, are responsible for the increased  $c/a$  ratios. Crystallographic studies are required to confirm this proposed structure.

### (c) Polymorphism of $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ and $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$

These two materials were distinguished from the others in that it was necessary to quench them from  $> 1400^\circ\text{C}$  in order to obtain a single phase sample. On heating at lower temperatures, or with cooling at slower rates, mixtures of  $\text{Li}_2(\text{Zr, Hf})\text{O}_3$  and NiO were obtained, although it is probable that these end-member phases had, in fact, formed partial solid solutions with each other. The powder patterns of these quenched materials were not of good quality but contained broad lines indicative of disordered crystals containing small regions of ordered structure. We believe that at high temperatures,  $> 1400^\circ\text{C}$ , both these materials have the cubic rock salt structure with complete cation disorder. During cooling, even at the fast rates associated with dropping samples into Hg, partial cation ordering occurred. In the quenched samples, the size of the ordered domains was small and gave rise to broadened X-ray lines. Details are as follows:

#### $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$

The quenched material had sharp X-ray powder lines that fitted a cubic, rock salt-like unit cell,  $a = 4.259(3) \text{ \AA}$ , and broad supercell lines that could be indexed by a doubling of  $c$ . Unit cell data for this tetragonal phase, Table 2, give a  $c/a$  ratio very close to 2.

It appears that this phase has the basic  $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2$  structure, but that considerable disorder is present in the positions of the cations. This is evidenced by the unusually large value of the  $a$  parameter and the  $c/a$  ratio close to 2. In the well-ordered,  $\alpha$ - $\text{LiFeO}_2$ -type structures, an elongation along  $c$  is seen to be present from the  $c/a$  ratios, Table 2. This causes a small

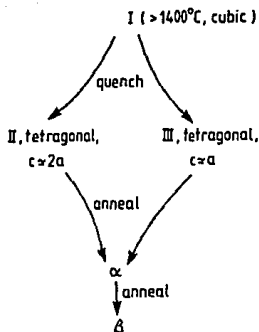


Fig. 3. Polymorphism of  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ .

distortion of the metal oxygen octahedra and also, an effective contraction of  $a$ . Oxygen positions therefore become displaced from the ideal, symmetric array expected for a rock salt-related structure. In high temperature, cubic  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ , such distortion is either not present or is randomised within the unit cell. In quenched  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ , cation ordering occurs, within small domains, but the oxygen positions are still disordered, giving an almost ideal  $c/a$  ratio.

Attempts were made to improve the quality of the powder pattern of the quenched material, by annealing at lower temperatures, 700–900°C, but these were unsuccessful, in contrast to the results obtained with  $\text{Li}_2\text{NiHfO}_4$ , discussed later. Either no change in the X-ray pattern occurred on annealing (at e.g. 700°C) or decomposition to give a mixture of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  and NiO occurred on annealing at higher temperature.

The above polymorph was that which was usually found in quenched samples of  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$ . Sometimes, however, a different pattern was obtained, indicating a different ordering mechanism. In this, the basic rock salt-like powder pattern was obtained, but with the lines split to indicate tetragonal symmetry, and without much evidence of any superstructure lines. It appears that in this structure, the cation arrangement shows no long range order; nevertheless, the octahedra must be distorted in a cooperative manner and give rise to a lowering of symmetry from cubic to tetragonal.

Our present understanding of the polymorphism of  $\text{Li}_2\text{NiZrO}_4$  is summarised in Figure 3. Polymorph I has complete cation disorder and is thermodynamically stable at high temperature. During quenching, two ordering pathways are possible: in II, the Li and Ni, Zr cations order but the oxygen positions retain some disorder; in III, the oxygen positions

order, but long range cation disorder is retained. In principle, it should be possible by appropriate annealing to convert either II or III to the tetragonal  $\alpha$  polymorph with the  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> structure, or to the ordered  $\beta$  polymorph, but as yet this has not been achieved.

### Li<sub>2</sub>NiHfO<sub>4</sub>

The polymorphism of Li<sub>2</sub>NiHfO<sub>4</sub> can also be described in terms of Figure 3. Quenched material corresponds to polymorph III with  $a = 4.225(1)$ ,  $c = 4.351(3)$  Å. The X-ray lines were rather broad, indicating that the tetragonal distortion and line splitting had occurred during quenching. Consequently, I appears to be the stable form at high temperature, although we have not seen it directly. With slightly slower cooling rates (air quench instead of Hg quench), broad supercell lines appeared that could be indexed on the basis of a doubled  $c$  axis. This appears to be an  $\alpha$  phase, therefore. The broadness of the lines indicated that the ordered domains of  $\alpha$  phase were small, only a few hundred angstroms in size. The  $c/a$  ratio, 2.06, is smaller than that of all other phases with the  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> structure, Table 2, probably due to incomplete cation and oxygen ordering.

On annealing quenched samples at 800°C for 3 days, a well-ordered  $\beta$  pattern was obtained with significantly different cell dimensions and  $c/a$  ratio, to that of the air-quenched  $\alpha$  phase, Table 2. A structural explanation for the difference between  $\alpha$  and  $\beta$  phases has been given above. It appears that the  $\alpha \rightarrow \beta$  transformation, which takes place on annealing, involves ordering of Ni and Hf onto separate sets of octahedral sites. This ordering, caused by the Jahn-Teller effect in Ni, gives rise to the lowering of symmetry and the elongated  $c$  axis.

### Conclusions

A large family of new phases with the  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> structure has been synthesised. Their structures are somewhat unusual in that they contain a range of divalent ions and either Zr or Hf disordered over one set of octahedral sites. There is no evidence of a superstructure which could indicate cation ordering. The metal-oxygen bond lengths for these ions are similar, in the range 2.05 to 2.18 Å and hence the disordering is possible without incurring large strains due to size mismatch.

Related phases containing Ni or Cu as the divalent cation do appear to show additional cation ordering in which these ions occupy one set of octahedral sites and Zr, Hf another set. The driving force appears to be associated with a cooperative Jahn-Teller distortion involving these d<sup>8</sup> and d<sup>9</sup> ions. In Li<sub>2</sub>NiHfO<sub>4</sub>, the Jahn-Teller distortion is evident only in well annealed samples. In less well-annealed and quenched samples, several

structures with increasing amounts of both cation and oxygen disorder are formed.

*Acknowledgements.* We thank the British Council for supporting the Aberdeen-Mexico collaboration programme. A.R.W. thanks the Royal Society of Edinburgh for a Support Fellowship. M.C. thanks CONACyT for a research grant, PVT/EL/NAL85/2711.

## References

- Castellanos, M.: Crystal chemistry of some oxides with rock salt derivative structures. MSc thesis, Aberdeen University, 1979
- Castellanos, M., West, A. R.: Deviations from Vegard's law in oxide solid solutions; the systems Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>-MgO and Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>. *J. Chem. Soc., Faraday I*, **76** (1980) 2159-2169.
- Castellanos, M., West, A. R., Reid, W. B.: Dilithium magnesium zirconium tetroxide with an  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> structure. *Acta Crystallogr.* **C41** (1985) 1707-1709.
- Hauck, J.: Short range order and superstructure of ternary oxides AMO<sub>2</sub>, A<sub>2</sub>MO<sub>3</sub> and A<sub>3</sub>MO<sub>6</sub> of monovalent A and multivalent M metals related to the NaCl structure. *Acta Crystallogr.* **A36** (1980) 228-237.
- Posnjak, E., Barth, T. F. W.: A new type of crystal fine-structure: lithium ferrite (Li<sub>2</sub>O · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Phys. Rev.* **38** (1931) 2234-2239.
- Shannon, R. D., Prewitt, C. T.: Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr.* **B25** (1969) 925-946; **B26** (1970) 1046-1048.
- West, A. R.: Crystal chemistry of some tetrahedral oxides. *Z. Kristallogr.* **141** (1975) 422-436.

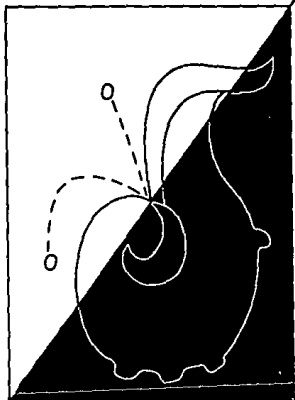
CODEN: RMXFAT

ISSN 0035-001X

# REVISTA MEXICANA DE FISICA

PUBLICADA TRIMESTRALMENTE POR LA SOCIEDAD MEXICANA DE FISICA

VOLUMEN 36 • NUMERO 2 • ABRIL-JUNIO 1990



PATROCINADA POR EL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA  
Y LA DIRECCION GENERAL DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y SUPERACION ACADEMICA, SESIC-SEP

# Propiedades dieléctricas de una nueva familia de óxidos complejos del tipo $\text{Li}_2\text{ABO}_4$

A. Huanosta

*Instituto de Investigaciones en Materiales,  
Universidad Nacional Autónoma de México,  
04510 México, D.F.*

María A. Castellanos R., Margarita Chávez M.

*División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química,  
Universidad Nacional Autónoma de México,  
04510 México, D.F.*

A.R. West

*University of Aberdeen,  
Department of Chemistry,  
Meston Walk, Aberdeen AB92UE, Scotland.*

(Recibido el 23 de mayo de 1989; aceptado el 14 de diciembre de 1989)

**Resumen.** En este trabajo fueron investigadas las propiedades dieléctricas de la nueva familia de óxidos complejos  $\text{Li}_2\text{ABO}_4$ : A = Zn, Mg, Fe, Co; B = Zr, Hf. La caracterización se llevó a cabo utilizando el método de análisis ac. Para el análisis de datos, de la respuesta eléctrica del material, se usó la técnica de impedancias complejas. Prácticamente todas las gráficas de impedancias complejas se ajustaron a arcos circulares y por otra parte, la conductividad en función de la temperatura mostró un comportamiento de Arrhenius aceptable. Las mediciones se hicieron en el intervalo de frecuencias 5 Hz-13 MHz, desde temperatura ambiente hasta 750°C. El análisis mostró que estos materiales son básicamente semiconductores electrónicos, con pequeña evidencia de conducción iónica a base de  $\text{Li}^+$ . Por otra parte se encontró que el nivel de conductividad depende de la naturaleza del ion metálico B; ésta es más grande para el Co y menor para el Zn.

PACS: 72.20.Dp

## 1. Introducción

A partir de la síntesis del compuesto  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$  [1], quedó abierta la posibilidad para una investigación amplia de síntesis y caracterización de compuestos que pudieran integrar una familia completa del tipo  $\text{Li}_2\text{ABO}_4$ . El óxido  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ , de celda unitaria tetragonal, es isoestructural con el  $\text{LiFeO}_2\alpha$ . Una investigación sistemática ha permitido sintetizar varios compuestos del tipo  $\text{Li}_2\text{ABO}_4$ , donde A:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,

Compuesto	a (Å)	c (Å)	c/a	Color
Li <sub>2</sub> CoHfO <sub>4</sub>	4.2101	8.929	2.121	Negro
Li <sub>2</sub> FeHfO <sub>4</sub>	4.188	8.996	2.148	Ocre
Li <sub>2</sub> MgZrO <sub>4</sub>	4.209	9.145	2.173	Blanco
Li <sub>2</sub> FeZrO <sub>4</sub>	4.193	9.003	2.147	Ocre
Li <sub>2</sub> ZnHfO <sub>4</sub>	4.206	9.129	2.17	Blanco
Li <sub>2</sub> ZnZrO <sub>4</sub>	4.208	8.952	2.127	Blanco
Li <sub>2</sub> CoZrO <sub>4</sub>	4.2342	8.934	2.11	Negro
Li <sub>2</sub> CuZrO <sub>4</sub>	4.1630	9.404	2.259	Verde
Li <sub>2</sub> CuHfO <sub>4</sub>	4.1405	9.4229	2.276	Verde

TABLE I. Fórmula completa de los óxidos complejos y sus parámetros de red.

Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y B: Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, el trabajo de síntesis y análisis cristalográfico de esta nueva familia de óxidos complejos será reportado por separado [2].

El interés en la determinación de las propiedades físicas de estos compuestos surge de la posibilidad de que estas propiedades se modifiquen cuando las distintas parejas, A<sup>2+</sup>/B<sup>4+</sup>, de cationes sean intercambiados en la estructura Li<sub>2</sub>ABO<sub>4</sub>.

Particularmente, en este trabajo se han investigado las propiedades dieléctricas de varios de los compuestos de esta familia de óxidos complejos. Las características de conducción eléctrica de estos nuevos compuestos fueron determinadas a través de su respuesta a un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable, es decir, a través de la técnica de análisis ac.

Mediante el análisis de espectroscopia de impedancias, como también se conoce, es posible saber si los portadores de carga son electrones o iones y también es posible separar el comportamiento eléctrico de los granos cristalinos y fronteras de grano, cuando los materiales se investigan en forma de pastillas o tabletas sinterizadas. Los experimentos fueron realizados en función de la temperatura. También se investigó aquí la posibilidad de que estos materiales presentaran comportamiento ferroeléctrico.

## 2. Parte experimental

Los compuestos se sintetizaron por reacciones comunes de estado sólido. La síntesis se realizó a partir de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reactivo analítico BDH, ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> y un óxido metálico, MO, (M: Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>...) reactivos Ventron de 99% de pureza. Inicialmente se prepararon los óxidos Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>HfO<sub>3</sub>, luego cada uno de ellos se mezcló, en proporciones equimolares, con los distintos óxidos metálicos. Después de homogeneizadas las muestras se llevaron a reaccionar en crisoles de platino a temperaturas de 1100-1200°C por 2 a 6 horas. En la Tabla I se muestran los óxidos complejos obtenidos y sus parámetros de red.

Los productos de reacción fueron analizados por difracción de Rayos X, utilizando una cámara de Hägg-Guinier XDC700 Junger Instrument y radiación CuKα<sub>1</sub>.



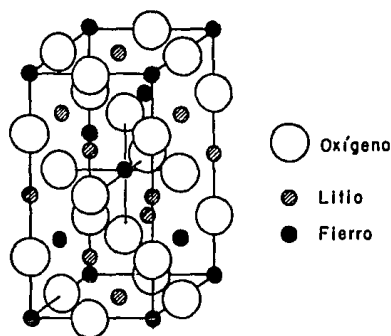
El estándar interno para la corrección de distancias interplanares,  $d$ , fue KCl. Después de la síntesis se fabricaron pastillas de 1 a 2 mm de espesor y 13 mm de diámetro. Las pastillas fueron compactadas a temperatura ambiente aplicando una presión de 2 toneladas por  $\text{cm}^2$  durante 10 minutos como mínimo. Posteriormente las pastillas fueron sinterizadas en horno de atmósfera libre a  $900^\circ\text{C}$  durante 6 a 10 horas.

A las pastillas sinterizadas se les colocaron electrodos de lámina de oro pegados con pasta de oro. El solvente orgánico de la pasta fue eliminado calentando lentamente las muestras hasta  $700^\circ\text{C}$ , permaneciendo a esta temperatura por más de una hora. Las mediciones de impedancias, en función de la temperatura, para la mayoría de las muestras se realizaron en el intervalo de  $250^\circ$  a  $750^\circ\text{C}$ , pero en dos casos las mediciones se hicieron desde temperatura ambiente hasta  $250^\circ\text{C}$ . Para el segundo caso se construyó un horno para bajas temperaturas utilizando un foco de 150 W como elemento calefactor. En todos los casos se garantiza un error no mayor de  $\pm 3^\circ\text{C}$  en las temperaturas reportadas. Para garantizar el equilibrio térmico de las muestras en el momento de hacer las mediciones, éstas se hicieron a intervalos de 2 a 3 horas. El control de temperaturas se hizo con un controlador de alta sensibilidad [3]. El dispositivo experimental utilizado se describe en la Ref. [4]. El analizador de impedancias es el modelo HP4192A de Hewlett Packard controlado por una microcomputadora HP85. El intervalo de frecuencias utilizado fue de 5 Hz a 13 Mhz. El voltaje aplicado fue en todos los casos de 1 volt.

### 3. Resultados y Discusión

El análisis de rayos X permitió determinar que la estructura cristalina de los compuestos  $\text{Li}_2\text{ABO}_4$  es del tipo de óxidos de litio y fierro alfa,  $\text{LiFeO}_2\alpha$ , el cual posee celda unitaria tetragonal y estructura derivada de la estructura de la sal de roca (Fig. 1). En la estructura de estos nuevos óxidos complejos los iones metálicos  $\text{A}^{2+}$  y  $\text{B}^{4+}$  se encuentran distribuidos estadísticamente en las posiciones correspondientes al  $\text{Fe}^{3+}$  del  $\text{LiFeO}_2\alpha$ , mientras que los iones de  $\text{Li}^+$  y  $\text{O}^{2-}$  permanecen ocupando los mismos sitios que ocupan en el  $\text{LiFeO}_2\alpha$ . Por otra parte, vale la pena hacer notar que esta familia de nuevos óxidos complejos tiene la peculiaridad de ser la primera que se conoce con tres cationes ocupando la estructura tipo  $\text{LiFeO}_2\alpha$ .

Respecto a la determinación de las propiedades dieléctricas, en la Fig. 2 se muestran curvas experimentales características en el plano de impedancias complejas,  $Z''$  vs.  $Z'$ . La existencia de un solo semicírculo y 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. Experimentalmente se toma el material que se va a caracterizar como si fuera el dieléctrico de un capacitor de placas paralelas. Así, será posible hacer el análisis de las curvas experimentales, en el plano de impedancias complejas, en términos de circuitos equivalentes [4]. En este caso se consideró que el circuito equivalente que podría describir cercanamente la respuesta eléctrica de las muestras debía involucrar sólo elementos  $RC$  conectados en paralelo. Es decir, un semicírculo en el plano complejo

FIGURA 1. Estructura de  $\text{LiFeO}_2\alpha$ .

quedará descrito por una ecuación de la forma

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2},$$

donde  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$  y  $f$  es la frecuencia instantánea;  $R$  puede obtenerse como el valor de la intersección, en la región de bajas frecuencias, del semicírculo con el eje real. El cálculo de  $C$  puede hacerse utilizando la condición  $\omega_{\max} RC = 1$ , que satisface el máximo del semicírculo. En todos los casos el valor de  $C$ , calculada del máximo del semicírculo, es del orden de pF/cm. Este es el valor característico para los granos del material policristalino [6].

Existen dos casos,  $\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$ , en los que las curvas de impedancia muestran efectos de frontera de grano, sin embargo, para la caracterización dieléctrica masiva de estos materiales no es necesario considerar el comportamiento eléctrico de las fronteras de grano.

En la Tabla II se dan los valores de la constante dieléctrica para todos los casos. La constante dieléctrica se calculó de  $\epsilon' = C/\epsilon_0$ ,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$  F/cm y  $C$  pF/cm es la capacitancia obtenida del máximo de las curvas de impedancias.

En ningún caso las curvas experimentales en el plano de impedancias complejas mostraron tendencia a distribuirse sobre una línea vertical, en la región de bajas frecuencias, que pudiera atribuirse a un efecto de polarización a los electrodos, lo cual sería indicio de la presencia de portadores de carga de tamaño atómico. Este hecho lleva a concluir que los portadores de carga son principalmente electrones. No existe conducción iónica considerable en esta familia de óxidos complejos.

El comportamiento experimental de las conductividades se muestra en la Fig. 3, la cual es una representación de Arrhenius. En este esquema puede apreciarse que la distribución de los datos experimentales muestra valores crecientes de la con-

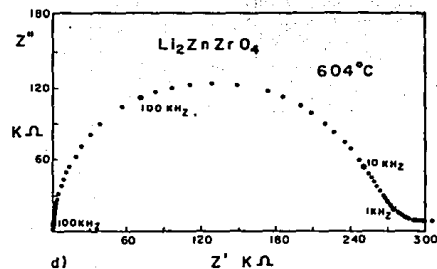
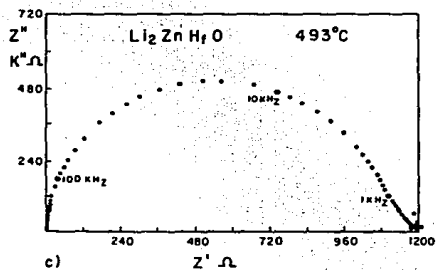
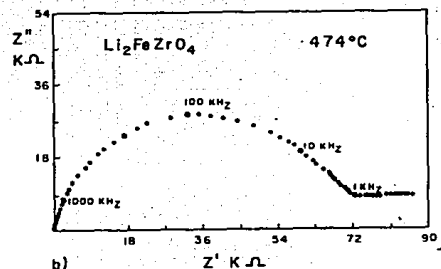
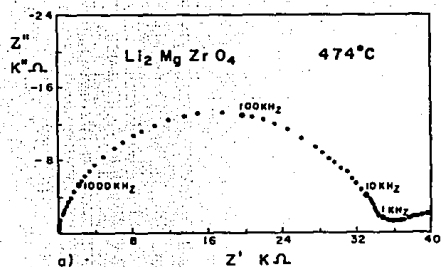


FIGURA 2. Curvas experimentales en el plano de impedancias complejas. En cada curva aparece el compuesto y la temperatura correspondiente.

Compuesto	$\epsilon'$	$E_a$ (eV)	$A$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}$ )
$\text{Li}_2\text{CoHfO}_4$	60	0.631	5.24
$\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$	140	0.767	3.46
$\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$	44	1.236	5.55
$\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$	100	0.969	4.36
$\text{Li}_2\text{ZnHfO}_4$	88	1.107	3.92
$\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$	30	2.261	9.9
$\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$	80	0.307	2
$\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$			
$\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$			

TABLA II.

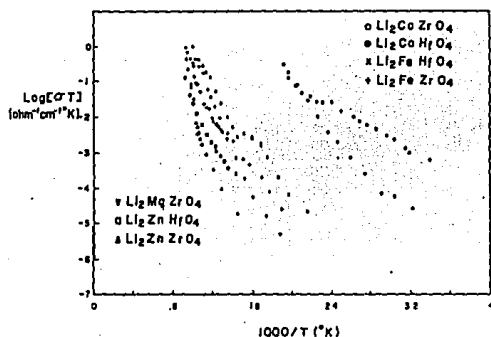


FIGURA 3. Gráficas de Arrhenius de todos los compuestos estudiados.

ductividad, al aumentar la temperatura. Las curvas experimentales muestran dos intervalos de comportamiento *cuasi* lineal, aunque hay una notable desviación en los casos de  $\text{Li}_2\text{CoZrO}_4$  y del  $\text{Li}_2\text{FeHfO}_4$ . Podría pensarse que el cambio de pendiente indicaría un cambio en los mecanismos de conducción o una transformación de tipo cristalográfico. No es el caso, ya se mencionó en un párrafo anterior que el mecanismo de conducción es básicamente por electrones. La posibilidad de una transformación cristalográfica también queda descartada porque hemos comprobado la estabilidad de las fases a las temperaturas de investigación. Así, con la información que tenemos al momento no podemos decir cuál es la razón de la desviación experimental de un comportamiento de Arrhenius ideal. Para el cálculo de la energía de activación adoptamos el criterio de excluir los puntos extremos, en cada caso, y aproximamos a una distribución lineal. Consideramos que esta es una buena aproximación debido a que aquí se ha calculado la energía de activación para conducción y ciertamente el

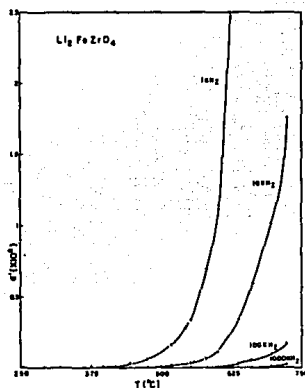


FIGURA 4. Gráfica de la constante dieléctrica  $\epsilon'$  en función de la temperatura, para el  $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ .

mecanismo de conducción es el mismo en todo el intervalo de temperaturas investigado. En términos analíticos, esta distribución lineal de datos puede describirse por una relación de la forma  $\sigma T = A \exp[-E_a/KT]$ , donde  $\sigma$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> es la conductividad,  $E_a$  energía de activación para conducción,  $A$  constante de proporcionalidad,  $K$  constante de Boltzman y  $T$  (°K) temperatura absoluta. En la Tabla II se listan los valores experimentales obtenidos para  $E_a$  y la constante  $A$ , obtenidos en esta aproximación.

A partir de la Fig. 3 se puede deducir que el valor de la conductividad aumenta a partir de la gráfica de Arrhenius del  $\text{Li}_2\text{ZnZrO}_4$ . En este caso, en la región de bajas temperaturas  $\sigma$  es del orden de  $10^{-8}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>, mientras que para  $\text{LiCoZrO}_4$  la conductividad es del orden de  $10^{-6}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup> a bajas temperaturas. Para temperaturas elevadas todos los compuestos alcanzan valores de  $\sigma$  del orden de  $10^{-4}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>. Esto implica que esta familia de óxidos complejos podría clasificarse como semiconductores pobres.

Ahora, los datos experimentales se obtienen en forma de listado. Para cada temperatura, en él aparecen las componentes real y compleja de la impedancia, el valor instantáneo de la capacitancia y la frecuencia. Para investigar las características ferroeléctricas en estos materiales se graficaron los valores de la constante dieléctrica instantánea,  $\epsilon'$ , a diferentes frecuencias fijas y en función de la temperatura [7]. Para el caso de  $\text{Li}_2\text{FeZrO}_4$ , este tipo de gráfica se muestra en la Fig. 4. La ausencia de un máximo en las curvas  $\epsilon'$  vs.  $T$  significa que no existe comportamiento ferroeléctrico en estos materiales en el intervalo de temperaturas 20 a 700°C.

En la Tabla II aparecen los compuestos  $\text{Li}_2\text{CuZrO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$ , de los cuales no se presentan datos experimentales respecto a sus características dieléctricas. Se

les ha incluido en este trabajo debido a que consideramos que sus propiedades dieléctricas deben ser semejantes al del resto de la familia.

#### 4. Conclusiones

A partir de las curvas de impedancias fue posible concluir que no existe conducción de tipo iónico. A partir del análisis de las curvas de Arrhenius se sigue que la conductividad de los óxidos complejos estudiados es muy pobre, aún a temperaturas elevadas, lo cual situaría a estos materiales prácticamente como buenos aislantes. Puesto que las curvas  $\epsilon'$  vs.  $T$  no revelan la presencia de un máximo característico, entonces no existe el comportamiento ferroeléctrico en estos óxidos complejos.

#### Agradecimientos

Agradecemos el apoyo otorgado por el Programa de Colaboración Aberdeen-México a través del Consejo Británico, el apoyo por CONACYT/PVT/EL/NAL/85/271, y la ayuda técnica de E. Amano Toyomoto.

#### Referencias

1. M. Castellanos, A.R. West and W.B. Reid, *Acta Cryst.* C41 (1985) 1707-1709.
2. Enviado a *Z. Kristallogr.*
3. E. Cabrera, R. Espejel y R. Toca, *Rev. Mex. Fis.* 26 (1980) 413.
4. A. Huanosta, *Rev. Mex. Fis.* 34 (1988) 279-295.
5. Hsiu-Fung Cheng, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 1831-1837.
6. A. Huanosta and A. R. West, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 5386-5391.
7. B. Eloudi and F. E. Mouahid, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988) 241-248.

**Abstract.** Using the ac method, dielectric properties of the new family of complex oxides  $\text{Li}_2\text{ABO}_4$ : A = Zn, Mg, Fe, Co; B = Zr, Hf were investigated. Complex impedance technique was used to analyze the electrical response of these materials. All the complex impedance plots fit well with circular arcs and the temperature dependence of the conductivity showed acceptable Arrhenius type behaviour. The measurement has been made over the frequency range 5 Hz-13 Mhz, from room temperature to 750°C. The materials are essentially electronic semiconductors with little evidence of  $\text{Li}^+$  ion conduction. The level of conductivity depends on the nature of the transition metal ion, B; it is least for Zn and greatest for Co.

## B I B L I O G R A F I A

Ahmed, F. R., Hall, S. R., Pippy, M. E. And Huber, C. P., 1973. NRC Crystallographic Programs for de IBM/360 System. National Research Council, Ottawa, Canada Modified For use on the Honeywell 66/80 machine of the Computing Centre, University of Aberdeen by Knowles S. J. Taylor, H. F. W. and Howie, R. A.

Anderson, Shieber., 1964. J. Phys. Chem. Solids 25 961-68.

Castellanos, M., 1979. Crystal chemistry of some oxides with rock salt derivative structures. MSc. Thesis, Aberdeen University.

Castellanos, M., West, A. R., 1980. Deviations from Vegard's law in oxide solid solutions; the systems Li TiO - MgO and Li TiO - Na TiO . J. Chem. Soc., Faraday I 76 2159-2169.

Castellanos, M., West, A. R. Reid, W. B., 1985. Dillitium Magnesium Zirconium Tetroxide, With an  $\alpha$  LiFeO Structure. Acta cryst. C41, (1985) 1707-1709.

Castellanos, M., Chávez, M., West, A. R., 1990. New family of phases  $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ : X = Zr, Hf; M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn With  $\alpha$  LiFeO<sub>2</sub> and related structures. Zeitschrift für Kristallografie, München 190 161-169.

Chávez, M., 1987. Nueva familia de compuestos con estructura LiFeO- $\alpha$ . Tesis de estudios profesionales. Facultad de Química UNAM, C.U. México, D.F.

Chemical Abstracts, 1960-1993. Published by the American Chemical Society. Columbus, Ohio, U.S.A.,

Donnay, J.D.H., Ondik, H. M., 1972. Crystal Data. Determinative Tables Inorganic Compounds NSRDS National Standars Reference Data Sistem U.S. Departament Bureauw of Standards and The JCPDS III edition.

De León, G. A. M., 1993. Estudio de óxidos complejos del tipo  $Li_2MSnO_4$  ( $M^{2+} = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ ). Tesis de Maestría en Química Inorgánica (Cerámica).

Eppler, R. A., 1970. J. Amer. Ceram. Soc., 53 453-465.

Elouidi, B., Mouahid, 1988. Mat. Res. Bull. 23 241-248.

Evans, W. E. J., 1968. Trans. Brit. Ceram. Soc. 67 397.

Gard, J. and West, A. R., 1973. J. Solid State Chem., JCPDS-ICDD.

Glaser, F. P., Potter, P.E., 1977. High temperature chemistry of inorganic an ceramic materials. The Chem. Soc. 35 354-365.

Gessner, G.H., 1985

Diccionario de Química y Productos Químicos

Editorial Omega

Barcelona, España.

Hannay, N.B., 1975

Treatise on solid state chemistry

Vol. I

Plenum press

New Jersey, USA.

Hauck, J., 1980. Short range order and superstructure of ternary oxides  $AMO_2$ ,  $A_2MO_3$  and  $A_5MO_6$  of monovalent A and multivalent M metals related to the NaCl. Acta Crystallogr. A 36 228-237.



Howle, R. A., West, A. R., 1974. Acta Crystallogr. Danem., B 30 2434.

Huanosta, A., West, A. R., 1987. J. Appl. Phys 61 5386-5391.

Huanosta, A., 1988. Mediciones AC en electrólitos sólidos policristalinos. Revista Mexicana de Física 34 No.2, 279-295.

Huanosta, A., Castellanos, M.Á., Chávez, M. y A. R. West, 1990. Propiedades dieléctricas de una nueva familia de óxidos complejos del tipo LIABO. Revista Mexicana de Física 36 No. 2, 258-265.

International Tables for X ray Crystallography, 1983. Vol III. Birmingham: Kynoch Press (Present Distributor D. Reidel, Dordrecht.)

Kasatkin, A. S., 1980

Fundamentos de electrotecnia

Ed. Mir, Moscú

U.R.S.S.

Larson, F., McCarty, G., 1986. JCPDS-ICDD.

Marezio, 1985. Acta Cristallograf. 18 481.

McLachlan, D. Jr., 1975. X ray crystal structure (new York: McGraw-Hill Book company.

Monnaye, B., 1976. Rev. Chim. Miner., 13 422, JCPDS-ICDD.

Posnjak, E., Barth, 1931. T.F.W.: A New Type of crystal fine-structure: lithium ferrite ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Phys. Rev. 38 2234-39.

Powder Diffraction File, PDF, Archivo de patrones de difracción de polvos del JCPDS-ICDD --Joint Committee on Powder Diffraction Standard - International Centre for Diffraction Data--].

Pratten, N.A., 1981. Precise Mesurement of the Density of Small Sample. Journal of Materials Science, 16 1737-47.

Seguy, E., 1938. XXX Code Universel Dés Couleurs. Encyclopedie Practique du Naturaliste, Editions Le Chevalier, 1938.

Shannon, R. D. and Prewitt., 1969. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. Acta Crystallogr. B25, 925-46.

Shannon, R. D., 1976. Revised Effective Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallogr. A32, 751-767.

Subarao, E. C., 1980  
Solid Electrolits and Their Applications  
Plenum Press  
New York, EUA

The Merck Index. 1991. An Encyclopedia of Chemical, Drugs an Biologicals.  
Published by Merck and Co. Inc. Rahway  
Tenth Edition  
New Jersey, U.S.A.

West, Glasser, 1970. J. Mat. Sci., JCPDS- ICDD.

West, Glasser, 1972. J. Solid State Chem. 4 20-28.

West, A. R., 1971. Ph. D Thesis, University of Aberdeen. JCPDS-ICDD.

West, A. R., 1975. Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr., 98 6, JCPDS-ICDD.

West, A. R., 1975. Crystal Chemistry of some tetrahedral oxides. Z. Kristallogr. 141 422-436.

West, A. R., 1975. Crystal Chemistry of Iberite,  $\text{Li BeSiO}_3$  y  $\text{Li BeGeO}_3$ . Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 98 6-10.

West, A. R., 1984

Solid State Chemistry and Its Applications

Editions John Wiley and Sons Ltd

New York.

Wildblood, N. C., 1973. Stable colorants for High Temperatures, J. Amr. Ceram. Soc. 35 12-20.