

15
24.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRICAS DE LAS
SOLUCIONES SOLIDAS DE LiTaO_3 CON Mn^{2+} "**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

FRANCISCO CORREA MIRANDA



MEXICO, D. F.

JULIO 1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

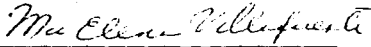
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

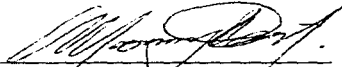
JURADO ASIGNADO


Presidente: Prof. Mercedes Meijueiro Morosini.
Vocal: Prof. María de Lourdes Chávez García.
Secretario: Prof. María Elena Villafuerte Castrejón.
1er. suplente: Prof. Margarita Chávez Martínez.
2do. suplente: Prof. María del Pilar Gutiérrez Amador.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales


Asesor
Dra. María Elena Villafuerte Castrejón


Supervisor Técnico
Dr. Alfonso Huanosta Terá


Sustentante
Francisco Correa Miranda

DEDICATORIA

A mis padres:

Verónica Miranda M. y Francisco Correa S. por estar en todos los momentos de mi vida (hasta en los difíciles) y por no cortar mis aspiraciones.

A mis hermanos:

Sabina, Juan, Lucila, Elsa, Esteban, Verónica y Javier por darme mucha lata, pero también muchos momentos gratos.

A todos mis AMIGOS:

Que por cierto, no son muchos, pero son los mejores.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. María Elena Villafuerte y al Dr. Alfonso Huanosta por compartir conmigo parte de su tiempo así como sus conocimientos.

A la I. Q. Leticia Baños por su enseñanza en el equipo de difracción de rayos-X, así como por su trato siempre cordial

A Esteban Amano y Raúl Reyes por su ayuda siempre oportuna.

A mis compañeros del laboratorio de Química de Materiales Cerámicos: Alejandro, Consuelo, Leonarda, Angel M, Casandra y J. Apuleyo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por las facilidades que me otorgo para realizar mi trabajo. Y una mención honorífica a su biblioteca y a todo el personal que labora en ella.

A la Facultad de Química-UNAM y a casi todos mis profesores.

A los miembros del jurado asignado; por su disponibilidad en la revisión de la tesis aquí presentada.

A DGAPA-UNAM; por la beca otorgada dentro del proyecto PAPIIT-IN105895.

*Hasta nosotros sube de los confines
del mundo el enhielo febril de la vida;
con el lujo la miseria confundida,
vaho sangriento de mil fúnebres festines,
espasmos de delirio, afanes, espantos,
manos de criminales, de usureros, de santos;
la humanidad con sus ansias y temores,
a la vez que sus cálidos y pútridos olores,
transpira santidades y pasiones groseras,
se devora ella misma y devuelve después lo tragado,
incuba nobles artes y bélicas quimeras,
y adorna de ilusión la casa en llamas del pecado;
se retuerce y consume y degrada
en los goces de feria de su mundo infantil,
a todos les resurge radiante y renovada,
y al final se les trueca en polvo vil.*

*Nosotros, en cambio, vivimos las frías
mansiones del éter cuajado de mil claridades,
sin horas ni días,
sin sexos ni edades.
Y vuestros pecados y vuestras pasiones
y hasta vuestros crímenes nos son distracciones,
igual que el desfile de tantas estrellas por el firmamento.*

Hermann Hesse

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en la III Reunión de Electrocerámica celebrada en Alcalá de Henares, Madrid, con el siguiente título:

" Comportamiento Dieléctrico y Ferroeléctrico de las soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} "

Además se envió a la Revista Española de Cerámica y Vidrio para su revisión el artículo con el título:

" Espectroscopia de Impedancias de las Soluciones Sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} "

INDICE

OBJETIVO.....	1
INTRODUCCION.....	2
FUNDAMENTOS TEORICOS.....	7
Soluciones Sólidas.....	8
Rayos-X.....	11
Espectroscopía de Impedancias. Principios Básicos.....	18
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	28
Síntesis.....	29
Caracterización por Difracción de Rayos-X, Método de Polvos.....	29
Preparación de las Muestras para su Medición de Propiedades Eléctricas.....	30
Medición de Propiedades Eléctricas.....	31
Cálculo de Parámetros.....	32
Simulación.....	34
ANALISIS DE RESULTADOS.....	35
Síntesis y Caracterización.....	36
Propiedades Eléctricas (Compuestos 5-40% Mn).....	39
Propiedades Eléctricas (Compuestos 40-60% Mn).....	54
Análisis de la Tc en Función de %Mn.....	59
CONCLUSIONES.....	61
BIBLIOGRAFIA.....	63
APENDICES.....	66

OBJETIVO:

Estudiar las propiedades eléctricas de las soluciones sólidas LiTaO_3 con Mn^{2+} .

Introducción

Desde las primeras civilizaciones el hombre ha hecho uso de los materiales (sólidos útiles [1]), siendo la piedra, el hueso, la madera, el cuero y las fibras los primeros que utilizó, ya que eran los que le dotaba la naturaleza.

Con el transcurso del tiempo se dio cuenta de que cada material tenía una utilidad diferente, por lo cual comenzó a seleccionarlos para aplicarlos a un requerimiento en particular, esto lo llevo a desear modificar y/o adaptar las propiedades de los materiales para satisfacer sus necesidades. Así se dio origen a lo que en la actualidad conocemos como Ciencia de Materiales.

La Ciencia de Materiales, en general, se dedica a la búsqueda de nuevas composiciones, con nuevas propiedades, enfatizando en el procesado paso a paso. La Química dentro de tal ciencia tiene gran importancia dado que las propiedades físicoquímicas del material dependen de la estructura y la composición de las especies químicas involucradas [2].

Tomando en cuenta su estructura los materiales se clasifican en: metales, cerámicos, polímeros y materiales compuestos y las propiedades que pueden presentar son: mecánicas, eléctricas, magnéticas, de superficie, térmicas, ópticas, etc. Algunos materiales dentro de esta clasificación se enlistan en la Tabla I.

Metales	Propiedades	Aplicaciones
Fe-30%Sn Cobre	Ferromagnetismo Alta conductividad eléctrica	Motores y generadores Alambres conductores eléctricos
Cerámicos BaTiO ₃ LiNbO ₃	Piezoelectrico que convierte las vibraciones en sonido Piezoelectricidad	Transductores de para reproductores de sonido (tocadiscos) TV a color
Polimeros Epóxicos	Aislantes eléctricos y resistentes a la humedad	Encapsulado de circuitos integrados.
Compuestos Acero-Titanio	Resistencia a la corrosión	Alojamiento de reactores

Tabla I. Clasificación estructural de los materiales y algunos ejemplos.

Los materiales cerámicos tienen especial importancia histórica en el inicio de la tecnología actual ya que la arcilla fue el primer material al que el hombre dio propiedades nuevas, haciendo un material duro a partir de uno blando y fuego.

Los cerámicos tradicionales, fabricados a partir de materias primas naturales, incluyen utensilios de uso diario como vasos y platos, así como decorativos. También se incluyen en este rubro los primeros cementos, vidrios y refractarios. Los cerámicos

avanzados o de alta tecnología se desarrollan a partir de rutas químicas sintéticas o por el refinamiento de materiales que existen en la naturaleza; con el fin de optimizar su(s) propiedad(es). En la Tabla II se ejemplifican algunos cerámicos avanzados.

Material	Propiedades características.
BaTiO ₃	Alta permitividad, alto coeficiente piezoelectrico.
Sialon	Cerámicas de alta temperatura
Al ₂ O ₃	Baja permitividad, alta conductividad térmica
Aluminosilicatos	De superficie, catalizadores
SnO ₂	Conductividad superficial controlada
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	Superconductores de alta temperatura
Fe ₃ Nd ₂ B	Imanes permanentes
ZrO ₂ ·SiO ₂	Resistencia a altas temperaturas
SiO ₂ ·Na ₂ O·CaO	Transparencia óptica y aislante térmico.
LiTaO ₃	Ferroelectricidad

Tabla II. Cerámicos avanzados y sus propiedades.

En general las propiedades de los materiales cerámicos cambian al introducir a la red cristalina un ion diferente (formación de soluciones sólidas). En particular, y como ejemplo, un cerámico ferroeléctrico, como el BaTiO₃, sufre una transformación de fase, ferroeléctrica → paraeléctrica, a la temperatura que ocurre tal transformación se le llama temperatura de Curie (T_c). La T_c para el BaTiO₃ es de 130°C, pero al contaminarlo con Sr²⁺ la T_c disminuye linealmente al aumentar la concentración de estroncio, mientras que al contaminarlo con Pb¹⁺ la T_c aumenta, linealmente también [3].

El Tantalato de Litio (LiTaO₃) también es un cerámico ferroeléctrico con T_c aproximada de 640°C para una muestra policristalina [4] y de 665°C para el monocristal [3].

Por las propiedades que posee el LiTaO₃ se ha estudiado desde 1949 [7] y se ha aplicado en diferentes campos (Tabla III), pero en la actualidad existe gran interés en el estudio de las propiedades de las soluciones sólidas que forma con muy diversos cationes.

Propiedad	Aplicaciones
Piezoelectricidad	Filtros de telecomunicaciones
Piroelectricidad	Radiómetro comercial que opera de 0°C a 600°C. Detectores de infrarrojo [5]
Electroóptica	Moduladores electroópticos y de guías de onda.
Optica no lineal	Generación de radiación del infrarrojo lejano [6].

Tabla III. Propiedades y aplicaciones del Tantalato de Litio (LiTaO₃)

En la Tabla IV se enlistan los cationes con los que forma soluciones sólidas, donde se puede observar que prácticamente no existe restricción en cuanto al estado de oxidación y en cuanto al tamaño, los radios iónicos abarcan un intervalo desde 67.5 pm para el más pequeño (Al^{3+}) hasta 116 pm para el más voluminoso de la serie (Na^+). Al conjugar estos dos factores, además de la concentración del catión, se espera una gran gama de nuevas propiedades para su posterior aplicación, por tal razón hay interés en su estudio.

Catión	Radio iónico (pm) [8]	Límite de solubilidad (% en mol) [9]
Na^+	116	3
Mg^{2+}	86	33.5
Zn^{2+}	88	42
Ca^{2+}	114	5
Ni^{2+}	83	5
Mn^{2+}	81	63
Fe^{3+}	75	12.5
Al^{3+}	67.5	14
Cr^{3+}	87	3.6
In^{3+}	94	3.6
Eu^{3+}	109	2
Tl^+	100	30.5
Zr^{4+}	86	11.1
Sn^{4+}	84	7.4
Nb^{5+}	86	s.s. continua
W^{6+}	80	40
Mo^{6+}	83	5.8

Tabla IV. Cationes con los que forma soluciones sólidas el LiTaO_3

La solución sólida que forma con Mn^{2+} es la que tiene mayor límite de solubilidad admitiendo en la red 63% en mol, se presenta como un interesante punto de estudio. Al ser tan amplia la zona se espera que las propiedades (en específico la ferroelectricidad) se modifiquen en el transcurso de esta. De hecho algunos estudios sobre propiedades eléctricas de soluciones sólidas ya se han realizado reportando el valor de Tc para el límite de solubilidad: Mg^{2+} (Tc 730°C) [10], Zn^{2+} (Tc 520°C) [11], Tl^+ (Tc 205°C) [12, 13] y Eu^{3+} (Tc 583°C) [14], además con Eu^{3+} el material adquiere propiedades luminescentes y se obtiene un convertidor de luz no visible a luz visible [9].

En la presente tesis se presenta el estudio de las propiedades eléctricas de las soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} , abarcando los siguientes puntos:

1. Revisión de fundamentos teóricos: Soluciones Sólidas, Difracción de Rayos-X y la técnica de Espectroscopia de Impedancias.

- ii. Síntesis y caracterización de las soluciones sólidas que varían en composición de 5 a 60% de Mn^{2+} .
- iii. Preparación de los compuestos para el estudio de sus propiedades eléctricas por medio de la técnica de Espectroscopía de Impedancias.
- iv. Determinación de un circuito equivalente que represente al sistema.
- v. Análisis de los siguientes parámetros dieléctricos: conductividad (σ), constante dieléctrica (ϵ''), energía de activación (E_a), susceptibilidad eléctrica (χ'') y temperatura de Curie (T_c).

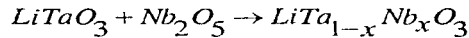
Fundamentos
Teóricos

SOLUCIONES SOLIDAS

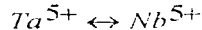
Las soluciones son generalmente relacionadas con mezclas de líquido-líquido, líquido-sólido y líquido-gas, en las cuales hay un componente mayoritario (solvente) capaz de distribuir homogéneamente en todo su volumen al componente minoritario (soluto). Macroscopicamente es imposible distinguir los componentes de una solución ya que ésta posee propiedades como color y densidad propios y a su vez diferentes a cada componente [15]. Pero, ¿Como se define una solución en estado sólido?

Una solución sólida es una fase cristalina que varía en composición. Haciendo analogía con los líquidos se puede decir que el solvente es la celda cristalina capaz de dar cabida a iones externos ya sea por un simple mecanismo de sustitución o por mecanismos más complejos. Por otra parte, en las soluciones sólidas se observan, también, cambios en lo que se refiere a sus propiedades (ópticas, eléctricas, térmicas, etc) y es en este punto donde radica su importancia ya que se pueden sintetizar una gran gama de nuevos materiales con propiedades específicas[16].

Las soluciones sólidas sustitucionales son las más simples ya que el ion que entra a la red ocupa el lugar de un ion de la misma carga. Esta se puede ejemplificar con la siguiente reacción:



en esta reacción los iones que se intercambian son :

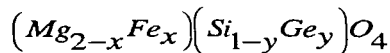


Como se observa ambos iones son de la misma carga y además sus radios iónicos son semejantes. Por lo tanto hay dos factores que influyen en la sustitución[9]:

- i) Carga del ion. Para que se realice el ion entrante y el saliente deben ser de la misma carga, ya que si no es así se infringe el principio de electroneutralidad y entonces otros mecanismos más complejos deben suceder para mantener dicha electroneutralidad.
- ii) Radio iónico. Cuando el ion entrante es muy pequeño en comparación con el saliente no es predecible saber que sitio ocupará dentro de la red ya que por su tamaño puede ocupar sitios pequeños los cuales eran prohibidos para el ion saliente. En el otro extremo cuando el ion es mucho más grande no puede entrar a substituir al ion saliente ya que rompería la red y por lo tanto cambiaría la estructura.

Otro tipo de soluciones sólidas son las intersticiales que se llevan a cabo cuando los componentes son de tamaño muy diferente, los pequeños se colocan en los

es substituido por el Fe^{2+} , mientras que el Si^{4+} por Ge^{4+} . Obteniéndose así la siguiente solución sólida:



CONDICIONES GENERALES PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES SOLIDAS

Los factores que determinan la formación de soluciones sólidas, aún no se determinan con precisión. No es posible para un sistema específico predecir si se forman o no una serie de soluciones sólidas, y esto actualmente solo se determina experimentalmente.

Hablando de equilibrio termodinámico representando un diagrama de fases apropiado, las soluciones sólidas se forman solamente si estas tienen menor energía libre que otra fase de la misma composición. Sin embargo, es posible también preparar soluciones sólidas termodinamicamente metaestables utilizando un método diferente al convencional, por ejemplo, sol-gel o intercambio iónico.

Aunque hay que considerar las limitaciones que marcan los tamaños relativos de los cationes, la condición primordial para la formación de las soluciones sólidas es que se conserve la electroneutralidad, antes y después de la substitución.

Sin embargo este balance puede provocar defectos como vacantes o cambios en el factor de ocupación de sitios intersticiales, lo cual lleva a mecanismos de formación complejos ya mencionados.

Las soluciones sólidas son usualmente caracterizadas por difracción de rayos-X método de polvos. Dicho estudio consiste en comparar el compuesto base (puro) con los compuestos formando solución sólida y se observa que en los difractogramas se tienen los mismos máximos de difracción pero su posición con respecto a 2θ se modifica esto debido a que los tamaños de los iones cambia y por lo tanto las dimensiones de la celda cambian también.

Otros métodos de estudio de soluciones sólidas son: medición de densidades, análisis térmico diferencial y actividad térmica, microscopías, etc.

RAYOS-X

La evolución de nuestro entendimiento de la química del estado sólido ha dependido grandemente de la información estructural que se puede obtener a partir de diversos métodos físicos. Técnicas de espectroscopía y resonancia han tenido un papel importante, pero la mayoría de la información ha sido resuelta usando métodos de difracción. Por ejemplo, la determinación de distancias interatómicas y ángulos de enlace para sólidos inorgánicos se realiza exclusivamente por difracción de rayos-X de un monocristal, además es claro que para un entendimiento profundo de las propiedades electrónicas y de enlace en los sólidos se requieren bases estructurales, por lo que los métodos de difracción seguirán siendo una herramienta útil en la química del estado sólido.

En las primeras investigaciones acerca de la estructura de la materia a nivel micro se utilizaba la microscopía óptica, pero en el siglo XIX Abbé mostró que tal método estaba limitado debido al tamaño de la longitud de onda y que para mejorar la resolución debía usarse una radiación con una longitud de onda mucho menor. En particular, una longitud de onda de aproximadamente $1.4 \text{ (} 10^{-10} \text{ m)}$ es requerida para resolver una estructura a nivel atómico, y el descubrimiento de los rayos-X en 1895 proporcionó la radiación que cumple con este requerimiento [17,18,19].

PRODUCCION DE LOS RAYOS-X

Los rayos-X para experimentos de difracción se producen normalmente por el bombardeo a una lámina metálica, de cobre o molibdeno, con un haz de electrones emitido por un filamento calentado, de tungsteno normalmente (Fig. 1).

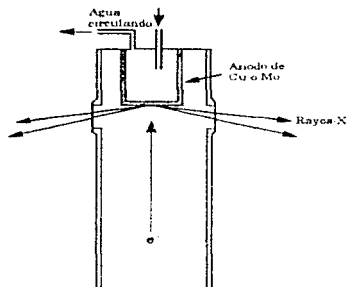


Figura 1. Tubo de producción de rayos-X

El haz incidente de electrones ioniza electrones de la capa K (1s) de los átomos de la lámina, y los rayos-X son emitidos cuando los sitios vacantes resultantes son llenados por electrones provenientes de los niveles L(2p) o M(3p), lo que da como resultado 2 líneas intensas en el espectro, $K\alpha$ y $K\beta$ (Fig. 2).

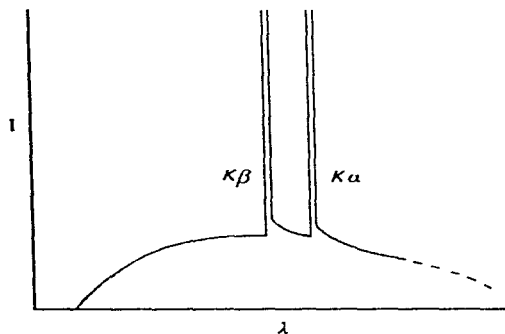
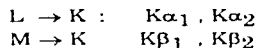


Figura 2. Espectro de emisión de rayos-X, mostrando las líneas características $K\alpha$ y $K\beta$

Se puede seleccionar un haz monocromático, es decir, sólo la longitud de onda de $K\alpha$, refractando el haz de rayos-X a través de un cristal monocromador. Un filtro de elementos (Z-1) o (Z-2) normalmente absorberá la emisión $K\beta$ de un elemento de número atómico Z. Para emisiones de rayos-X de cobre se utiliza un filtro de níquel (K-1) y para el molibdeno se usa uno de circonio (K-2)[17].

CRISTALES

Un cristal se puede definir como un cuerpo que posee un ordenamiento de sus partes fundamentales a largo alcance.

La celda unitaria es la unidad más simple de una estructura cristalina, que por repetición genera los cristales macroscópicos y esta definida por tres traslaciones a, b y c, y tres ángulos α , β y γ . Dependiendo de los parámetros de red se tienen 7 sistemas cristalinos:

Sistema cristalino	Parámetros de red
Triclinico	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclinico	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Ortorrombico	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rombohédrico	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Cúbico	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma$

El origen de cada celda es un punto de red y los planos de red pueden ser entendidos en términos de un ejemplo bidimensional. Un conjunto de planos de red pueden estar paralelos y a la misma distancia, y cada punto de red debe encontrarse con cada miembro del conjunto. Los planos cortan los ejes de la celda en partes fraccionales: $1/1, 1/2, 1/3, \dots, 1/n$, o hasta el infinito (Fig. 3). Los recíprocos de los números fraccionales obtenidos en las intersecciones son los índices de Miller, y en tres dimensiones cada plano está definido por tres índices, h, k, l . El espacio adyacente entre miembros de los planos hkl es denominado d_{hkl} (Fig. 4).

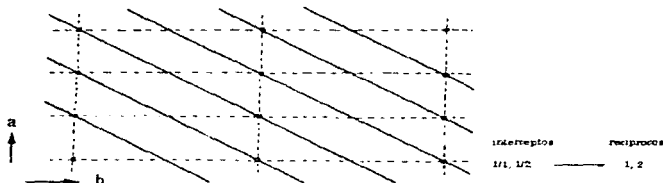


Figura 3. Índices de Miller para una red bidimensional.

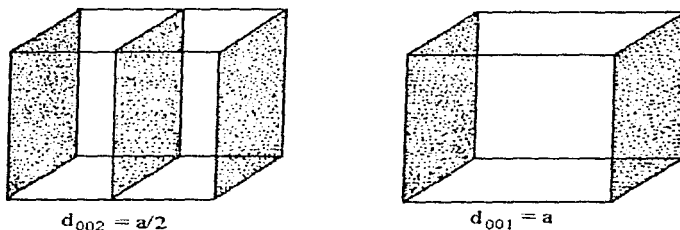


Figura 4. Índices de Miller para redes tridimensionales.

Ley de Bragg

La dispersión producida por un cristal puede ser descrita en términos de reflexiones a partir de un conjunto de planos de red (Fig. 5), donde:

$$\text{desviación del haz} = 2\theta$$

$$\text{diferencia de trayectoria} = 2X = 2d_{hkl} \sin\theta$$

$$\text{por interferencia constructiva, } n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

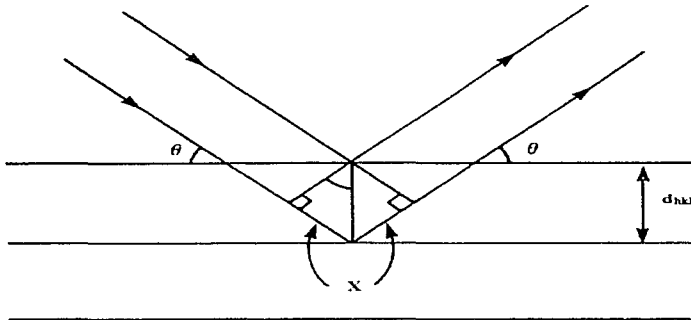


Figura 5. Reflexiones de Bragg, de los planos de un cristal con espaciamiento d_{hkl} .

La dispersión a partir de planos con $n > 1$ son indistinguibles de la dispersión de primer orden ($n=1$) y por lo tanto:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

la expresión anterior se conoce como la ecuación de Bragg y representa la condición para que se lleve a cabo la difracción.

Los resultados que se obtienen a partir de la ecuación son rigurosos y pueden ser aplicados a cristales de cualquier simetría. Tomando, por ejemplo, un material con simetría cúbica, se tiene la siguiente relación entre d_{hkl} , a , h , k , y l :

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right)^{1/2}$$

y al substituir en la ecuación de Bragg:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

DIFRACCION DE RAYOS-X POR EL METODO DE POLVOS

Una muestra en polvo trabajada por rayos-X deberá idealmente contener un número infinito de cristales orientados al azar [20]. Cada conjunto de planos hkl difractará a un ángulo 2θ , de acuerdo a la ecuación de Bragg, y puesto que todas las posibles orientaciones de el cristal deben estar presentes, un cono de difracción se formará por cada conjunto de planos (Fig. 6). Por ejemplo, un material cúbico simple con un parámetro de red $a=5\text{\AA}$ deberá difractar la emisión $K\alpha$ de rayos-X de Cu ($\lambda=1.54\text{\AA}$) a los siguientes ángulos (de acuerdo a la ecuación de Bragg):

hkl	d(Å)	2θ (grados)
100	5.00	17.72
110	3.54	25.15
111	2.89	30.94

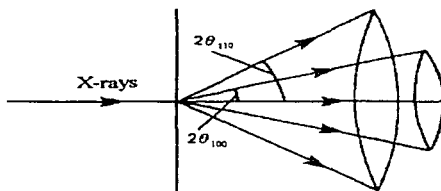


Figura 6. Dispersión de rayos-X de una muestra en polvos.

Todos los métodos de rayos-X en polvos se realizan con una longitud de onda fija y cambian dependiendo el tipo de detector que se use:

Muestra	Detector	Método
Polvos	Contador	Difractómetro
	Película	Debye-Scherrer
		Guiner

El método del Difractómetro en el cual un contador es utilizado para medir la intensidad de rayos-X difractados en función de el ángulo (Fig. 7) es uno de los más prácticos ya que nos proporciona información tanto del ángulo (2θ) como de la intensidad de cada reflexión.

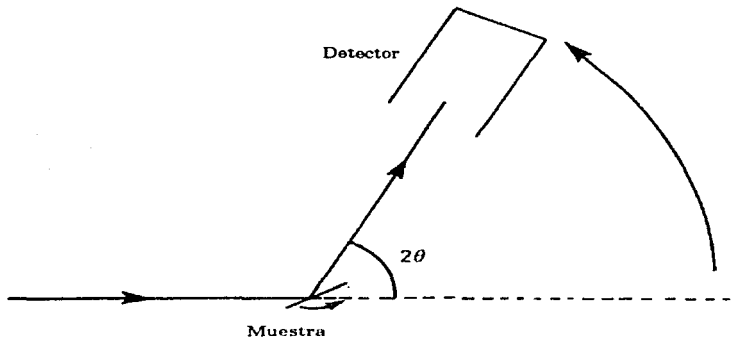


Figura 7. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X.

APLICACIONES DEL METODO DE POLVOS

Rutina de identificación de materiales

Los patrones de difracción de rayos-X por el método de polvos proveen de una huella digital característica la cual puede ser usada en análisis cualitativo. Los valores precisos de d (que es una propiedad del material, independiente de la longitud de onda de los rayos-X) y las intensidades relativas se comparan con un patrón reportado (JCPDS).

Análisis cuantitativo de mezclas

Para una mezcla, las fases pueden ser identificadas por comparación como se describe en el punto anterior y la proporción puede ser determinada por la relación de las intensidades de las líneas características, por lo regular se utiliza un patrón interno.

También es usado para determinar el tamaño del cristal y el grado de cristalinidad de materiales de rápida solidificación [21].

Limitaciones del método de polvos

La información obtenida por el método de polvos normalmente no es suficiente para determinar completamente la estructura del material. Por ejemplo, una medición de los parámetros de red de pirita cúbica, FeS_2 , no define las distancias de enlace Fe-S o S-S. Para determinar posiciones atómicas regularmente se usa la información de intensidad obtenida a partir de un monocristal.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS. PRINCIPIOS BASICOS

Una de las técnicas más frecuentemente usada, para caracterizar el comportamiento eléctrico de electrolitos sólidos es el conocido método de espectroscopía de impedancias o también llamado método AC. El aspecto importante de esta técnica es la conexión directa que, frecuentemente, existe entre el comportamiento de un sistema real y el de un modelo idealizado, el cual se construye a partir de componentes eléctricos discretos.

Aunque el modelo no intenta una descripción exacta del movimiento individual de los portadores de carga, se puede considerar que los parámetros manejados son promedios de los parámetros a nivel microscópico.

En especial esta técnica resulta ventajosa en sistemas cerámicos policristalinos debido a que la respuesta eléctrica de granos, fronteras de grano e interfase electrodo/material exhiben diferente dependencia de la frecuencia en cada caso [22,23].

CONDUCTIVIDAD EN SOLIDOS IONICOS

Un sólido iónico ideal es aquel que tiene un orden exacto de sus partes fundamentales, lo cual quiere decir que todos y cada uno de los iones presentes en la red tienen un mismo entorno como se ilustra con el cloruro de sodio (Fig. 8a).

Esta idealidad sólo se presenta a muy bajas temperaturas (0 K), por encima de esta temperatura prácticamente todos los sólidos iónicos o cristalinos presentan defectos (puntuales, lineales, complejos y/o extensos). Los defectos puntuales son los primeros responsables de la conductividad iónica. Los más comunes son [24]:

i) Desorden de Schottky. En este, posiciones que debieran estar ocupadas se encuentran vacías, generando vacantes (Fig. 8b).

ii) Desorden Frenkel: Aquí posiciones que debiendo estar vacías están ocupadas, por lo tanto se crean intersticios (Fig. 8c).

Analizando estos defectos podemos apreciar que se crean vacantes que interconectadas forman canales de conducción de iones. Así, si un ion gana suficiente energía de las fluctuaciones térmicas de la red como para salvar la energía entre los sitios de la red, se establecerá un movimiento a "saltos" del ion [25].

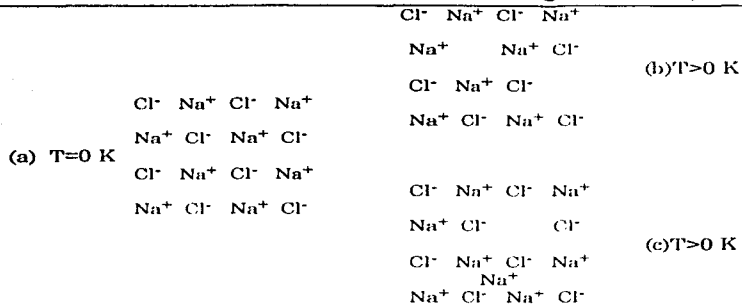


Figura 8. (a) Cristal Perfecto, (b) Desorden de Schottky,
(c) Desorden Frenkel

Se puede tener una idea de la capacidad conductora de un sólido iónico si se conoce la relación de iones móviles a la ocupación fraccional de los sitios de la red. En sólidos iónicos, como halogenuros alcalinos y de plata, la concentración de iones móviles podría ser muy pequeña. Por ejemplo, en el NaCl la ocupación de los sitios Na⁺ es casi uno, así, la conductividad es baja. En R₆Ag₄I₅, en cambio, la ocupancia de los sitios Ag⁺ es >1/4 y <1/2; esto permite alta conductividad, pues los iones móviles tienen disponible un mayor número de "huecos" que la cantidad de iones mismos.

La determinación de propiedades eléctricas de sólidos se realiza como función de la temperatura, cuya conductividad viene dada por $\sigma = cq\mu$, donde c es la concentración de iones móviles, q la carga de iones y μ la movilidad de los iones. Puesto que q varía poco entre electrólitos sólidos, σ será, función de c y de μ . Si la movilidad es activada térmicamente, esta vendrá dada por una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\mu = \frac{qd^2\nu_0}{KT} \exp\left(-\frac{\Delta Gm}{kT}\right)$$

donde q es la carga del ion, d la distancia del "salto", ν_0 la frecuencia vibracional del ion en su sitio de la red, ΔGm la barrera de energía libre para migración de iones y k la constante de Boltzman.

Por otro lado, la movilidad μ esta relacionada al coeficiente de difusión iónico D por la relación de Nernst-Einstein:

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

entonces:

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

esta es la ecuación de un proceso, de conducción iónica, activado térmicamente [22].

TEORÍA DE CORRIENTE ALTERNA (AC)

La teoría AC se refiere al análisis de la respuesta eléctrica de un material cuando se le aplica un voltaje dependiente del tiempo, $V = V_0 e^{j\omega t}$, donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular. En general la corriente I , a través de la muestra, no está en fase con el voltaje aplicado:

$$I = I_0 e^{j(\omega t + \phi)} \quad (\text{ec. 1})$$

La corriente aplicada es alterna lo cual reduce efectos de polarización en el sistema, principalmente en los electrodos, ya que la corriente fluye en ambos sentidos durante la medición. Actualmente es posible hacer este tipo de estudios en un intervalo de frecuencias muy amplio, desde mili-Hertz hasta frecuencias por encima de Giga-Hertz.

Otro punto importante, establecido por Bauerle [26], es que el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase puede describirse matemáticamente por una función compleja tal como la impedancia Z .

La impedancia viene dada por la siguiente ecuación compleja:

$$Z^* = Z' + jZ''$$

la cual es el equivalente a la ley de Ohm en corriente directa, donde Z^* es la impedancia total, Z' es la parte real de la impedancia que refiere a la resistencia efectiva del material, Z'' es la parte imaginaria llamada también reactancia y representa la parte de energía almacenada en la impedancia. Ambas (Z' , Z'') dependen de la frecuencia [27].

Se debe tomar en cuenta que al existir un desfaseamiento entre el voltaje y la corriente, y dado que la impedancia es una cantidad con magnitud y fase en función de la frecuencia, puede ser representada en un plano complejo (curvas de dispersión) o en sus componentes real e imaginaria en función de la frecuencia directamente (gráficas espectroscópicas).

El uso de una función compleja (Z^*) ofrece la posibilidad de pensar en proponer un modelo a base de circuitos eléctricos, elaborados con elementos RC, ordinarios, que simulen adecuadamente el comportamiento eléctrico de un sistema tan complejo como lo sería un sistema policristalino.

EL MODELO

En busca de una representación de una muestra de material policristalino Hsiu-Fung Cheng elaboró un modelo (modelo de capas) en el que considera al material en barras acomodadas compactamente, previamente sinterizado en forma de cilindro o paralelepípedo, (Fig. 9) [28].

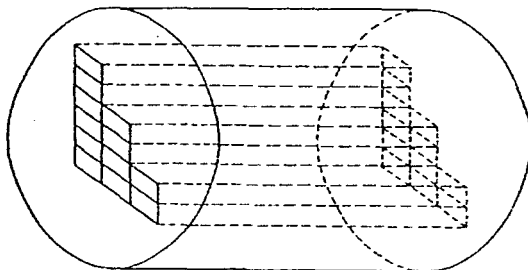


Figura 9. Modelo de una muestra policristalina formada por n barras arregladas compactamente.

Las barras a su vez estarán formadas por granos microcristalinos (g) que constituyen la muestra, además de las fronteras de grano (f_g), que en algunos casos juegan un papel importante ya que tienen una respuesta diferente que los granos mismos al aplicar el campo eléctrico (Fig. 10a). De hecho el modelo de capas es válido en el caso de que la conductividad de grano sea significativamente mayor a la de frontera de grano.

Así al aplicar un campo eléctrico externo el material se polarizará debido a que las fronteras de grano representan una barrera difícil de pasar por los portadores de carga. Se puede ver que las fronteras de bloqueo efectivo al paso de las cargas son las perpendiculares al eje de la barra. Así, se puede pensar que sólo la componente perpendicular bloqueará de manera efectiva el paso de cargas entre grano y grano; esto simplifica el problema ya que supone que la barra esta formada por capas que representan los granos cristalinos (Fig. 10b)

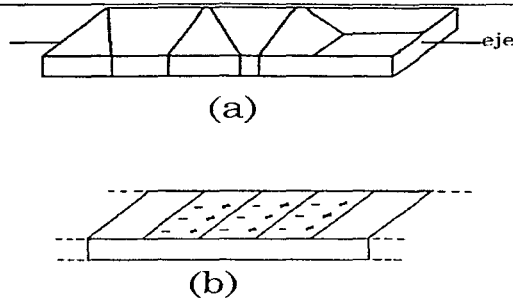


Figura 10. (a) Una de las n barras, formada por granos cristalinos. El eje de la barra es paralelo al eje del cilindro. (b) Simplificación de la barra en el modelo de capas

Entonces la respuesta eléctrica deberá incluir contribuciones debidas a transporte y polarización de cargas en el material, e incluso en la interfase electrodo/electrolito.

La conceptualización anterior nos permite elaborar un circuito equivalente que represente la respuesta eléctrica del material, en tal circuito participan entidades discretas: resistencias, capacitancias y/o inductancias. Una resistencia podría explicar la conductividad del cristal, o alguna transición química o cristalográfica. Las capacitancias se asocian a regiones de polarización de carga.

CIRCUITO EQUIVALENTE

El orden de la secuencia de procesos físicos en el material deberá reflejarse por el circuito equivalente, basado en una combinación de elementos RC en serie y/o en paralelo. Estos componentes RC representan el proceso microscópico involucrado en el transporte de carga, el efecto de electrodo/electrolito puede incluirse en el circuito propuesto, ya que forma parte del sistema medido. Algunas veces el circuito equivalente puede incluir también elementos inductivos[29].

Resistor Ideal

Si se aplica un voltaje, $V = V_0 e^{j\omega t}$, a un resistor ideal $R(\Omega)$, la corriente $I(A)$, a

través del elemento R , esta dada por la Ley de Ohm: $I = \frac{V}{Z}$ (ec. 2)

donde la impedancia resistiva es:

$$Z = R \equiv Z_R \quad (\text{ec. 3})$$

así

$$I = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{R} \quad (\text{ec. 4})$$

Si comparamos esta expresión con la (ec. 1) resulta que en este caso $\phi=0$, por lo tanto la corriente está en fase con el voltaje aplicado. La impedancia Z_R de el sistema con magnitud R , es un número real el cual puede ser representado en un gráfico de impedancia como un punto en el eje real Z' a una distancia R de el origen (Fig. 11) [30].

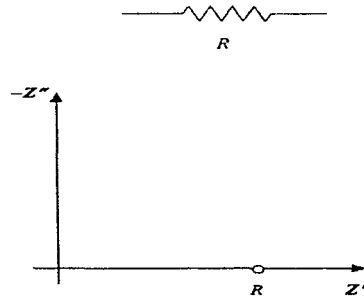


Figura 11. Representación de un resistor ideal en un gráfico de impedancias.

Capacitor Ideal

Si se suministra un voltaje dependiente del tiempo $V = V_0 e^{j\omega t}$, al capacitor, se almacenará una carga Q :

$$Q = CV \quad (\text{ec. 5})$$

así,

$$I = \frac{dQ}{dt} = j\omega CV \quad (\text{ec. 6})$$

es la corriente a través del capacitor. Un capacitor ideal bloquea toda la corriente directa, pero permite el flujo de una corriente alterna, proporcional en magnitud a la frecuencia del voltaje aplicado, la cual no está en fase con el potencial ($\phi=\pi/2$). La impedancia del capacitor, Z_C , es:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -j \frac{1}{\omega C}; \quad (\text{ec. 7})$$

la cual es un número complejo; a veces llamado reactancia capacitiva, X_C . Este es inversamente proporcional a la frecuencia y corresponde a la parte imaginaria de la impedancia. La gráfica en un plano de impedancias de la capacitancia es una línea vertical sobre el eje $-Z''$.

Resistor y Capacitor en Serie

Consiste en una resistencia R_s en serie con una capacitancia C_s , (Fig. 12a) cuya impedancia será:

$$Z^*_{tot} = Z_R + Z_C \quad (\text{ec. 8})$$

substituyendo 3 y 7 en 8 tenemos:

$$Z^*_{tot} = R_s + \frac{1}{j\omega C_s} = R_s - j\frac{1}{\omega C_s} \quad (\text{ec. 9})$$

La gráfica de impedancia para este arreglo muestra una línea vertical la cual intercepta el eje real Z' a una distancia R del origen (Fig. 12b).

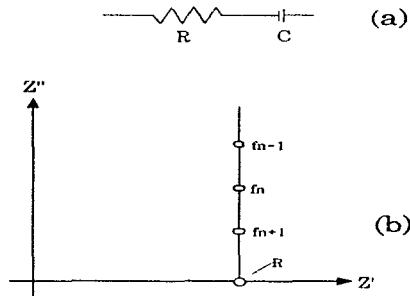


Figura 12. (a) Arreglo RC en serie. (b) Curva de dispersión para el caso RC en serie.

Resistor y Capacitor en Paralelo.

Los elementos RC en paralelo (Fig. 13a), tienen asociada una admitancia de la siguiente forma:

$$Y^*_{tot} = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p \quad (\text{ec. 10})$$

Como la admitancia es el inverso de la impedancia, esta se expresa así:

$$Z^*_{tot} = \frac{1}{Y^*_{tot}} = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (\text{ec. 11})$$

donde la parte real e imaginaria son:

$$Z' = R \left[\frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (\text{ec. 12})$$

y

$$Z'' = R \left[\frac{(\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (\text{ec. 13})$$

Una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas que intercepta el eje Z' en R , bajas frecuencias, y en el origen, altas frecuencias (Fig. 13b).

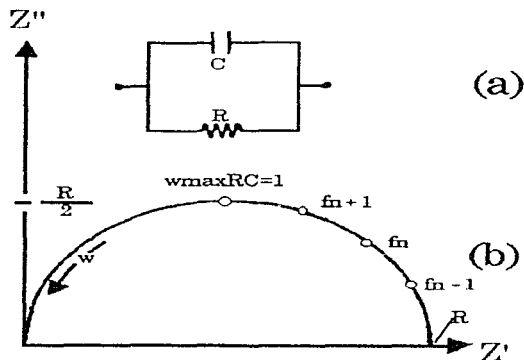


Figura 13. (a) Arreglo RC en paralelo. (b) Curva de dispersión para el caso RC en paralelo

En una gráfica espectroscópica de impedancias, la componente real Z' tiene valores límite de R a bajas frecuencias, $\omega \approx 0$, y valores de 0 a altas frecuencia, $\omega \rightarrow \infty$. La componente Z'' define un pico de Debye con el máximo en $R/2$ donde $\omega RC=1$ (Fig. 14).

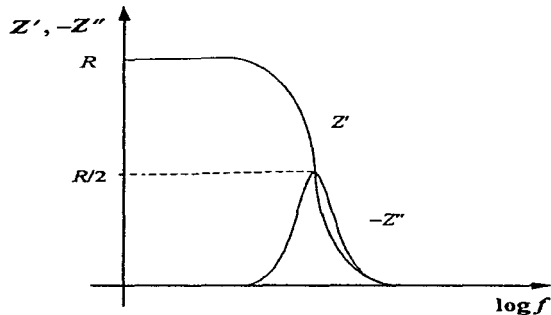


Figura 14. Gráficas espectroscópicas Z' , $-Z''$ contra $\log f$ para un arreglo ideal RC en paralelo

La representación esquemática de toda la muestra se presenta en la Figura 15a, donde existen n mallas RC conectadas en serie caracterizando cada barra y a su vez todas las barras conectadas en paralelo. Matemáticamente la impedancia total será la suma de la contribución de cada barra (Fig. 15b)

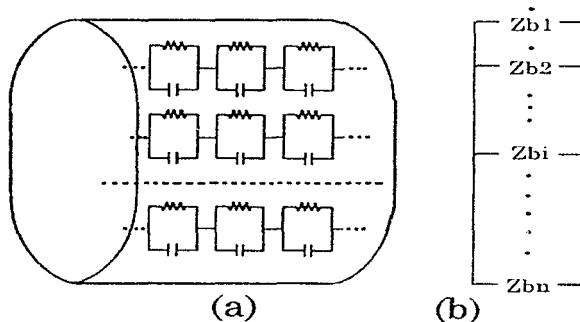


Figura 15. (a) Representación completa de la muestra. (b) Simplificación del sistema

Es importante mencionar que el arreglo RC en paralelo es el más simple, pero los materiales policristalinos pueden ajustarse a otros arreglos más complejos. Partiendo de la forma de la curva de dispersión en el plano de impedancias se elige el circuito que mejor la represente.

CALCULO DE PARAMETROS

En la Figura 13b se ejemplifica una curva ideal de una asociación RC en paralelo, en la práctica no es posible obtener tales curvas, sin embargo, la técnica ha rendido buenos resultados en un gran número de casos, de aquí su aceptación generalizada [31]. En la práctica se tiene que buscar la curva que mejor se ajuste a una ideal y de esta se extraen los parámetros requeridos como se describe a continuación.

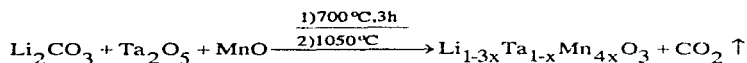
En la figura 13b el punto que intercepta el eje real a bajas frecuencias corresponde a la resistencia (R). En el máximo de la curva se satisface la relación $\omega_{\max}RC = 1$, cuya única incógnita es C, la cual puede ser calculada ($C = 1/\omega_{\max}R$). El valor de C determina el elemento del sistema del cual proviene tal semicírculo, pF para los granos, nF para las fronteras de grano y μF para los electrodos [32].

Con los valores de R calculados por lo regular en función de la temperatura se construyen gráficas de Arrhenius, $\log(R^{-1})$ vs $1/T$, para obtener los valores de energía de activación (E_a) para conducción. Mediante gráficas de C vs T es posible determinar si el material exhibe comportamiento ferroeléctrico, ya que en tal caso la gráfica presenta un punto máximo (pico) que corresponde a la temperatura de Curie (T_c).

Desarrollo
Experimental

SINTESIS

Esquema



En el diagrama ternario de los óxidos se localiza el punto que se quiere sintetizar, pesando los porcentajes molares correspondiente a cada óxido en proporciones tales que se obtengan aproximadamente 4g de muestra.

Los óxidos (carbonato en el caso de litio) se pesan exactamente, hasta la cuarta cifra significativa, en una balanza analítica (Sartorius BP 210s). La mezcla se vacía a un mortero de ágata, para homogeneizar la mezcla se muele con acetona hasta evaporarla totalmente.

La mezcla se transfiere a un crisol de platino y este a una mufla a 700°C por 3 horas (desprendimiento de CO₂), en este punto se eleva la temperatura a 1050°C (temperatura de reacción). A medida que aumenta la cantidad de manganeso, el tiempo de reacción es mayor también.

Finalizado el tiempo de reacción, se realiza un enfriamiento normal (temperatura de reacción → temperatura ambiente).

CARACTERIZACION POR RAYOS-X, METODO DE POLVOS.

La muestra se analiza en un Difractómetro Siemens D5000, utilizando radiación de rayos-X de cobre ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) con filtro de níquel, barriendo desde 5º hasta 70º.

El difractograma obtenido se compara con el patrón de LiTaO₃, # 29-836 JCPDS: en este punto se pueden seguir dos caminos, para este caso en particular:

- i) Si en el difractograma aparecen picos extras a los del patrón, quiere decir que la fase no es pura todavía y necesita más tiempo de reacción.
- ii) Si el difractograma únicamente se ven los picos de la fase pura, el compuesto esta listo para sinterizarse.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS PARA SU MEDICION DE PROPIEDADES ELECTRICAS

i) Sinterizado

Sinterizar se refiere a someter a altas temperaturas y presiones polvos o fibras, sin llegar a su punto de fusión, para obtener una masa compacta.

Experimentalmente se vierte suficiente muestra en un pastillador de acero, para obtener una pastilla de aproximadamente 1mm de espesor y 13mm de diámetro, aplicando, con una prensa hidráulica (Carver modelo C), una presión de 5 tons/cm³ por espacio de 5 minutos.

Ya formada la pastilla se transfiere a una mufla a 1050°C permaneciendo en esta por 4 días y posteriormente se realiza un enfriamiento lento (descendiendo 100°C por hora). Se enfría de esta manera porque un choque térmico brusco puede fracturar la pastilla.

ii) Electrodo

A la pastilla sinterizada se le colocan electrodos, en las caras, utilizando lámina y pasta de oro (Fig. 16), calentando a 600°C para evaporar el disolvente orgánico de la pasta.

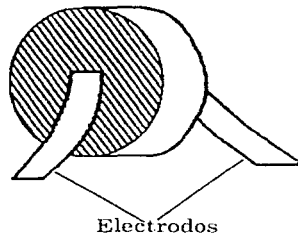


Figura 16. Colocación de los electrodos en la muestra.

Se le mide el factor geométrico: $F/G = \frac{d}{A}$

d = Espesor de la pastilla (distancia entre los electrodos) en cm.

A = Área de los electrodos en cm².

MEDICION DE PROPIEDADES ELECTRICAS.

La pastilla con electrodos se coloca en el horno vertical del sistema acoplado (Fig. 17).

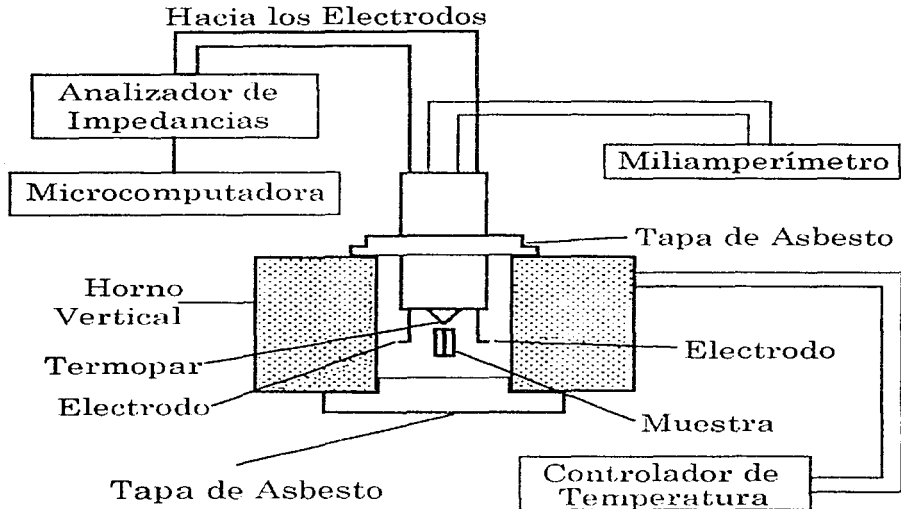


Figura 17. Arreglo experimental utilizado en propiedades eléctricas.

La muestra se barre en un intervalo de temperaturas de 50°C a 800°C y en cada temperatura de medición se espera cierto tiempo para la estabilización del sistema: a $T \leq 200^{\circ}\text{C}$ 2 horas, a $200^{\circ}\text{C} < T \leq 300^{\circ}\text{C}$ 1.5 horas y a $T > 300^{\circ}\text{C}$ 1 hora.

Ya estabilizado el sistema se conectan los electrodos del horno vertical al puente de impedancias (HP 4192A LF), realizando la medición en presencia de un campo eléctrico de 1 volt y haciendo pasar una corriente alterna que varía de 5 Hz a 13 MHz. se recolectan 94 datos (d , Z' , Z'') que conforman la respuesta eléctrica del material y partiendo de la curva de dispersión (Z'' vs Z') se calculan los parámetros eléctricos.

CALCULO DE PARAMETROS

Debido a los límites de detección del equipo, las señales eléctricas de los compuestos con un contenido de Mn mayor al 40% no definen una curva en el plano de impedancias, por lo cual el tratamiento de los resultados es diferente.

i) Compuestos con composición en $Mn \leq 40\%$.

En la figura 13b se ejemplifica una curva ideal de una asociación RC en paralelo, pero en la práctica se presentan no tan definidas. la Figura 18 muestra una curva representativa a las obtenidas experimentalmente en este trabajo, además del circuito equivalente asociado a dicha curva.

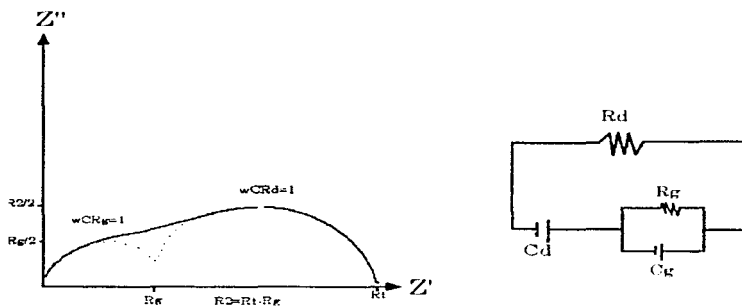


Figura 18. Curva obtenida en el plano de impedancias y el circuito equivalente asociado.

En este caso se busca la curva que mejor se ajuste a una ideal y de esta se extraen los parámetros requeridos como se describe a continuación.

Directamente de la gráfica obtenemos R_g , mientras que R_d se calcula con la siguiente fórmula:

$$R_d = \frac{R_2}{R_t^2}$$

Las capacitancias se calculan con las siguientes fórmulas:

$$C_g = \frac{1}{2\pi f_{1\max} R_g} \quad C_d = \frac{R_2}{2\pi f_{2\max} R_t^2}$$

donde:

$f_{1\max}$ = valor de la frecuencia en el máximo de el primer semicírculo.
 $f_{2\max}$ = valor de la frecuencia en el máximo del segundo semicírculo
 $R_2 = R_t \cdot R_g$

Con los valores de las resistencias calculados, en función de la temperatura, se construyen gráficas de Arrhenius, $\log(R^{-1})$ vs $1/T$, para obtener los valores de energía de activación (E_a) para conducción.

Con las capacitancias se calcula la constante dieléctrica:

$$\epsilon' b = \frac{C_n \cdot F \cdot G}{E_0}$$

donde:

$C_n = C_g$ o C_d (F)
 $F \cdot G = d/A$ (cm^{-1})
 $E_0 =$ Constante de la permitividad en el vacío = $8.85 \cdot 10^{-14}$ F/cm

Las gráficas de $\epsilon' b$ vs T exhiben un máximo que corresponde a la temperatura de Curie (T_c) en la cual el material pasa de ser ferroeléctrico a paraeléctrico (de menor a mayor orden).

ii) Compuestos con composición en $Mn \geq 40\%$

En estos compuestos se calcula la temperatura de Curie por dos métodos distintos:

En el primero se calcula la susceptibilidad eléctrica (χ'):

$$\chi' = \frac{-Z''}{\omega C_0 (Z''^2 + Z'^2)}$$

donde:

Z' = parte real de la impedancia
 Z'' = parte imaginaria de la impedancia
 $\omega = 2\pi f$
 $C_0 = F \cdot G \cdot E_0$

Se construye la gráfica $\log \chi'$ vs $\log f(\text{Hz})$, a varias temperaturas cercanas a la T_c . Finalmente se reúnen todas gráficas en el mismo cuadrante y la temperatura que corresponda a la línea de valores máximos es la más cercana a el valor de T_c .

En el segundo método se calcula la capacitancia en función de la frecuencia:

$$C' = \frac{-1}{\omega Z''(1+(Z'/Z'')^2)}$$

substituyendo C' en $\epsilon'b$:

$$\epsilon'b = \frac{F \cdot G \cdot C'}{E_0}$$

entonces se construye la gráfica $\epsilon'b$ vs $T(^{\circ}C)$ y el punto máximo corresponde a T_c .

SIMULACION

Para comprobar si el circuito equivalente propuesto era el adecuado se usó el programa EQUIVALENT CIRCUIT (EQUIVCRT.PAS) creado por Bernard A. Boukamp.

Este programa utiliza una técnica basada en ajuste por mínimos cuadrados no lineales para aplicarse especialmente en sistemas electroquímicos. Todos los parámetros de el circuito equivalente son ajustados simultáneamente, obteniéndose los valores óptimos para cada dato medido.

El procedimiento consiste en alimentar el programa con la codificación del circuito equivalente [33,34], posteriormente se le dan los valores obtenidos de la gráfica experimental los cuales ajusta mediante un cierto número de iteraciones, que varían dependiendo de la discrepancia de valores.

Finalmente se obtienen los valores ajustados de cada parámetro y su porcentaje de error, así como la gráfica comparativa entre los valores medidos y los ajustados.

Análisis de Resultados

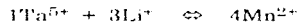
SINTESIS Y CARACTERIZACION

Se sintetizaron 11 compuestos con la siguiente fórmula general $\text{Li}_{1-3x}\text{Ta}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_3$, los cuales se presentan en la siguiente tabla:

#	Compuesto	Contenido de Mn
1	$\text{Li}_{0.960}\text{Ta}_{0.990}\text{Mn}_{0.050}\text{O}_3$ $x=0.0127$	5%
2	$\text{Li}_{0.940}\text{Ta}_{0.980}\text{Mn}_{0.080}\text{O}_3$ $x=0.0200$	8%
3	$\text{Li}_{0.922}\text{Ta}_{0.974}\text{Mn}_{0.104}\text{O}_3$ $x=0.0260$	10%
4	$\text{Li}_{0.888}\text{Ta}_{0.962}\text{Mn}_{0.150}\text{O}_3$ $x=0.0375$	14%
5	$\text{Li}_{0.815}\text{Ta}_{0.938}\text{Mn}_{0.217}\text{O}_3$ $x=0.0616$	22%
6	$\text{Li}_{0.760}\text{Ta}_{0.922}\text{Mn}_{0.312}\text{O}_3$ $x=0.0779$	27%
7	$\text{Li}_{0.730}\text{Ta}_{0.912}\text{Mn}_{0.352}\text{O}_3$ $x=0.0879$	30%
8	$\text{Li}_{0.627}\text{Ta}_{0.875}\text{Mn}_{0.500}\text{O}_3$ $x=0.1250$	40%
9	$\text{Li}_{0.499}\text{Ta}_{0.833}\text{Mn}_{0.668}\text{O}_3$ $x=0.1670$	50%
10	$\text{Li}_{0.430}\text{Ta}_{0.810}\text{Mn}_{0.760}\text{O}_3$ $x=0.1900$	55%
11	$\text{Li}_{0.358}\text{Ta}_{0.786}\text{Mn}_{0.856}\text{O}_3$ $x=0.2140$	60%

Tabla V. Compuestos sintetizados de la solución sólida de LiTaO_3 con Mn^{2+} .

Todos estos compuestos se encuentran dentro de la línea estequiométrica que se muestra en la Figura 19. El mecanismo de reacción para estos compuestos es [9]:



donde 4 cationes substituyen a otros 4 manteniéndose la electroneutralidad y el número de cationes permanece constante, más no es una substitución tan simple ya que tanto las cargas como los radios de los cationes involucrados difieren.

Al formarse la solución sólida los parámetros de la red aumentan, esto se observa al caracterizar la muestra por difracción de rayos-X, como un corrimiento a menores ángulos de los picos en el difractograma (Fig. 20), en especial los últimos dos picos (61°) observan un corrimiento de 1° .

Todas las muestras fueron sinterizadas y preparadas para la medición de sus propiedades eléctricas, cuyos resultados se presentan en 3 secciones:

- i) Compuestos de composición de 5 a 40% de Mn.
- ii) Compuestos de composición de 40 a 60% de Mn.
- iii) Análisis final de la Tc en función del contenido de Mn para todas las muestras.

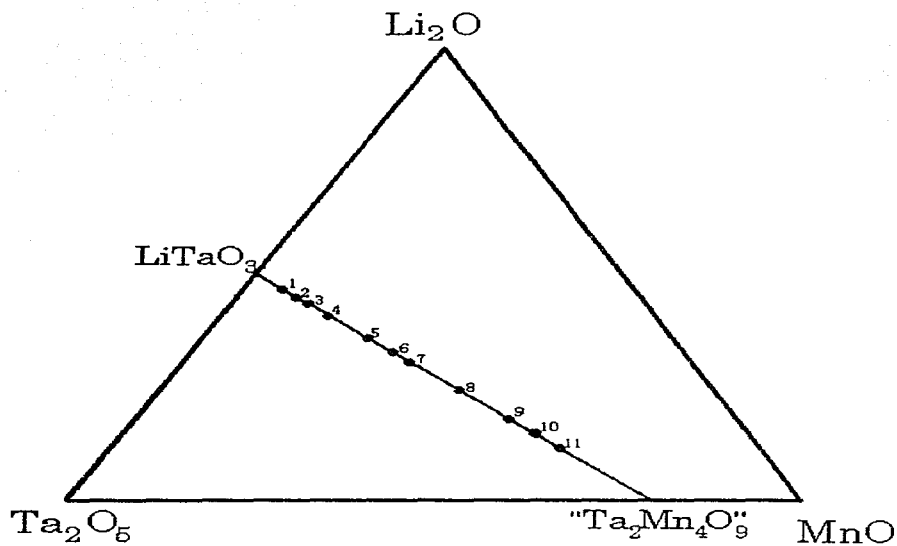


Figura 19. Diagrama de fases ternario mostrando la zona de soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} .

2-Theta - Scale

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 29-Jan-1997 15:12

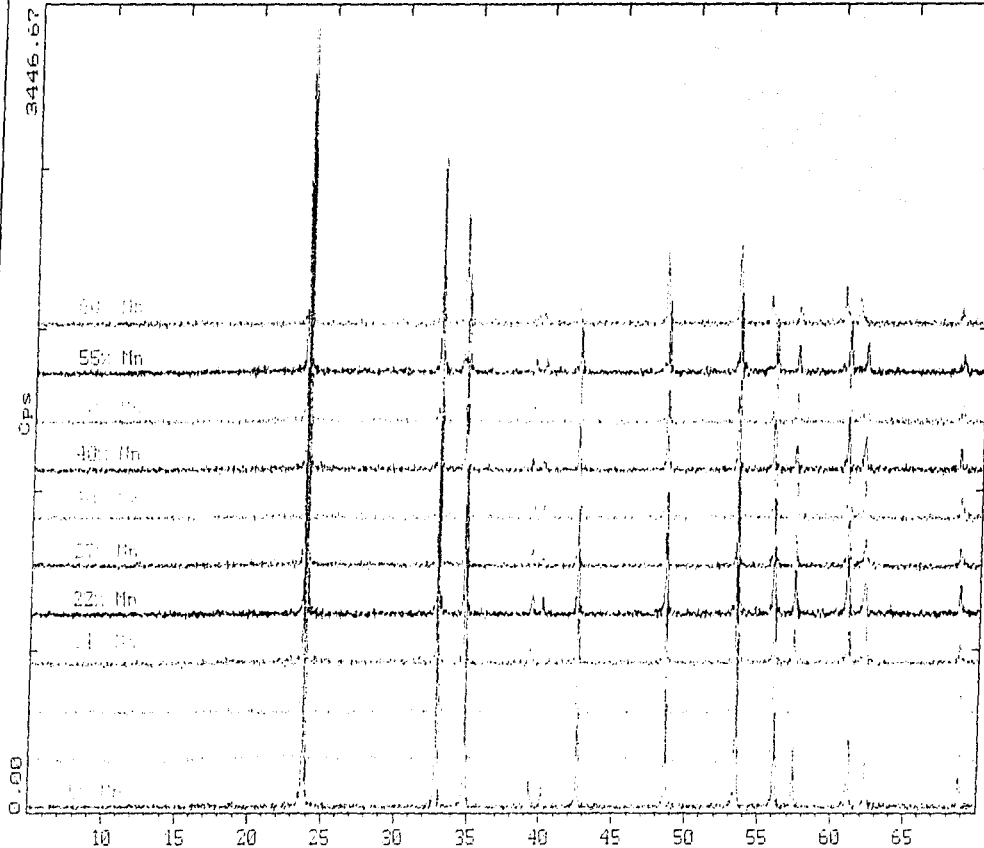


Figura 20. Espectros de difracción de rayos-X de la serie de soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} .

PROPIEDADES ELECTRICAS (COMPUESTOS 5-40% Mn).

Gráficas en el Plano de Impedancias (Z' vs Z'').

Para las mediciones hechas en el intervalo de 200°C a 600°C los compuestos muestran una curva compuesta por dos semicírculos.

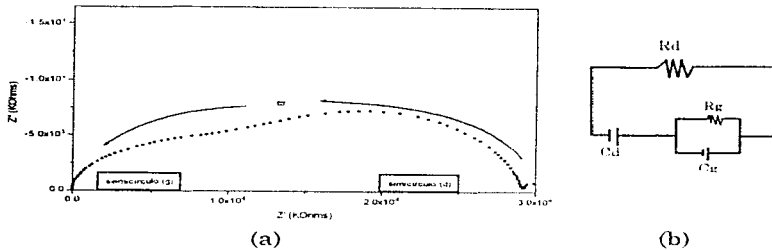


Figura 21. (a) Curva en el plano de impedancias para el compuesto con 8% Mn a 300°C (b) Circuito equivalente asociado a la curva.

La Figura 21 es la curva experimental para el compuesto #2 (8%Mn) a 300°C donde se observan claramente dos semicírculos. Al semicírculo a altas frecuencias (g) se le atribuye el comportamiento ferroeléctrico del grano mientras que el semicírculo a bajas frecuencias (d) surge como una manifestación de la dinámica de dominios ferroeléctricos que ocurren en el interior de los granos como respuesta a cambios de temperatura (Fig. 22). A cada semicírculo se le asocia una resistencia y una capacitancia que integran el circuito equivalente que describe el comportamiento eléctrico de la muestra.

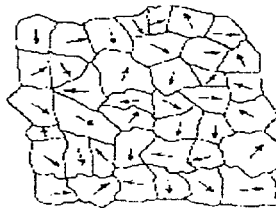


Figura 22. Dinámica de dominios ferroeléctricos dentro del grano.

Por otra parte a temperaturas mayores de 600°C el semicírculo (d) no tiene un efecto importante por lo que se observa únicamente el semicírculo (g). En la Figura 23 se muestran las curvas Z' vs Z'' para todas los compuestos a temperaturas representativas.

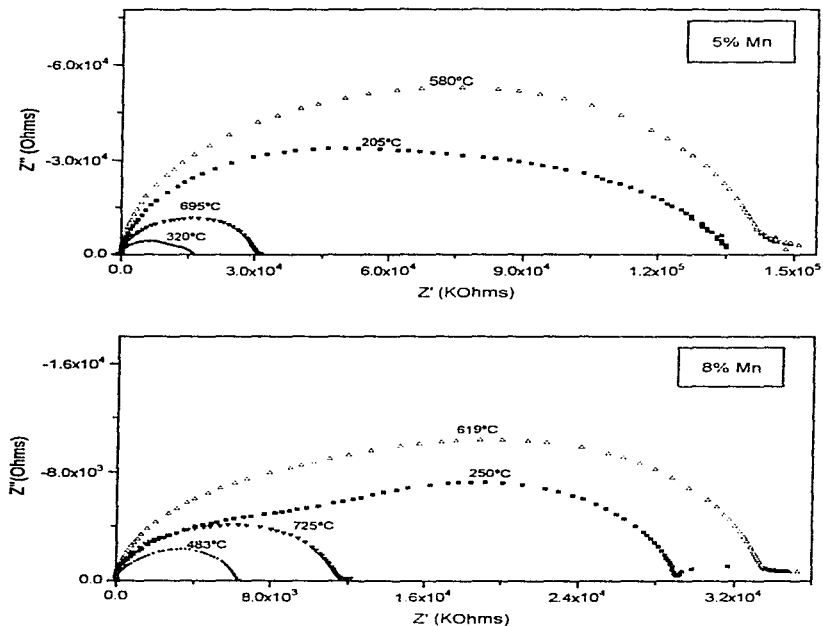


Figura 23. Gráficas en el plano de impedancias para las soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} .

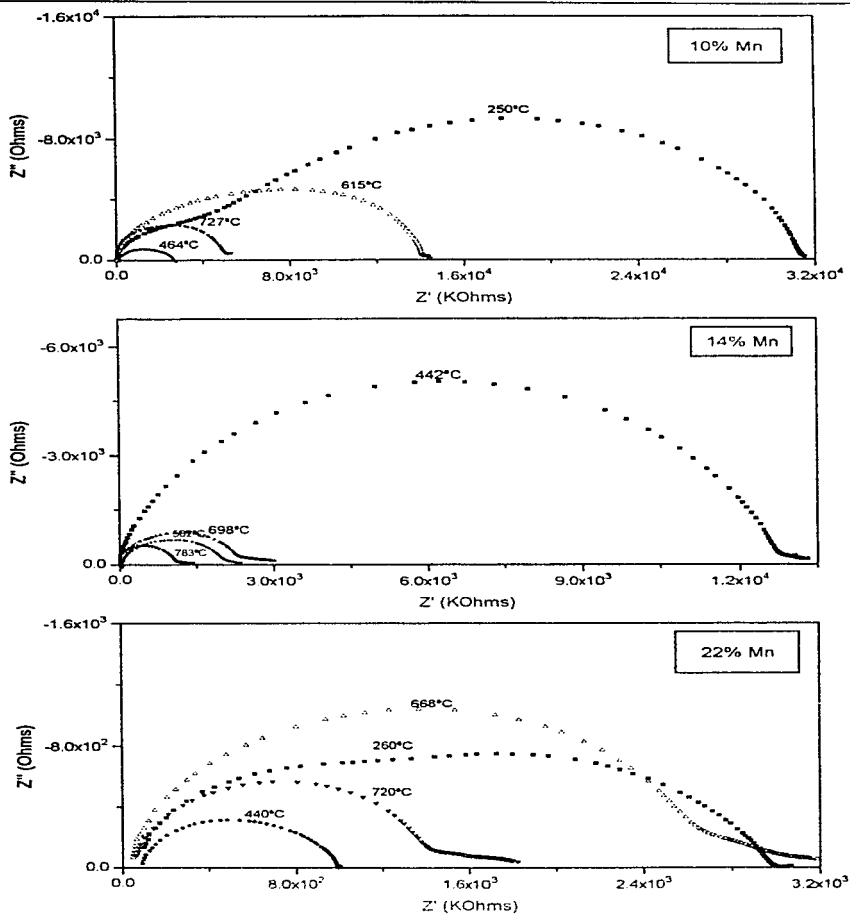


Figura 23 (cont.). Gráficas en el plano de impedancias para las soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} .

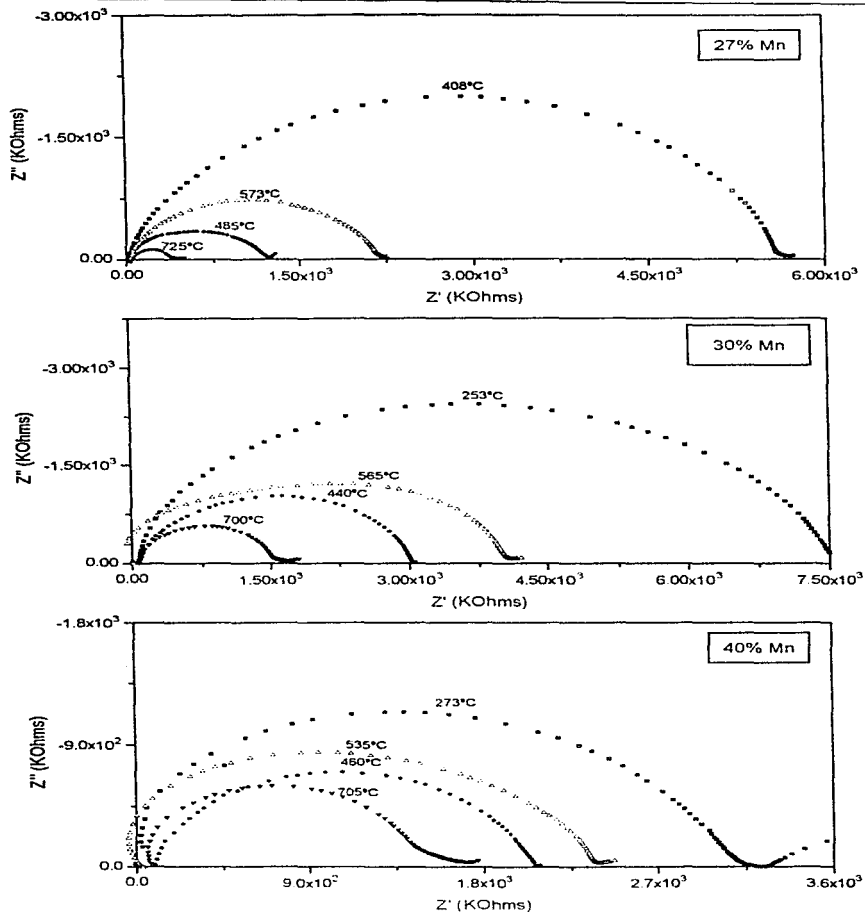


Figura 23 (cont.). Gráficas en el plano de impedancias para las soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} .

Un punto importante de análisis es que todas las muestras se comportan como dieléctricos hasta temperaturas alrededor de los 500°C (la resistividad del material disminuye con la temperatura), a partir de esta temperatura y hasta alrededor de 650°C exhibe un aumento en la resistividad con la temperatura y finalmente, por encima de 650°C vuelve a comportarse como dieléctrico.

El comportamiento anterior se atribuye a que las soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} tienen comportamiento ferroeléctrico, que se traduce como un ligero desorden dentro de la estructura, pero la ferroelectricidad se pierde al aumentar la temperatura y entonces presenta propiedades paraeléctricas que indica que la estructura se ha ordenado.

Para que se de tal transición en la estructura, esta hace uso de la energía suministrada al sistema, por lo que la energía disponible para conducción (iónica en este caso) se reduce y por lo tanto la resistividad aumenta disminuyendo el número de portadores. Cuando el material llega a un estado de orden, la energía suministrada es nuevamente utilizada para la conducción y vuelve a disminuir la resistividad con respecto a la temperatura.

Conductividad y Gráficas de Arrhenius.

La conductividad (σ) se calcula con la siguiente fórmula: $\sigma = \frac{F \cdot G \cdot (cm^{-1})}{R(Ohm)}$, por lo que para cada compuesto se obtienen dos conductividades (σ_g , σ_d). En la Tabla VI se muestran los valores de conductividad para todos los compuestos a diferentes temperaturas.

#	% Mn	σ_g (Ohm-cm) ⁻¹		σ_d (Ohm-cm) ⁻¹	
		(200°C)	(700°C)	(200°C)	(700°C)
1	5	7×10^{-7}	4×10^{-5}	2×10^{-6}	3×10^{-6}
2	8	9×10^{-6}	3×10^{-5}	3×10^{-6}	1×10^{-5}
3	10	3×10^{-5}	1×10^{-4}	3×10^{-6}	4×10^{-5}
4	14	6×10^{-5}	2×10^{-4}	2×10^{-6}	5×10^{-5}
5	22	2×10^{-4}	5×10^{-3}	4×10^{-5}	2×10^{-4}
6	27	1×10^{-5}	6×10^{-4}	3×10^{-6}	1×10^{-4}
7	30	3×10^{-6}	3×10^{-4}	6×10^{-6}	8×10^{-5}
8	40	8×10^{-6}	8×10^{-5}	2×10^{-6}	2×10^{-5}

Tabla VI. Valores de conducción iónica para la serie de soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} .

En general se observa que la conductividad aumenta con la temperatura y en cuanto a composición, el compuesto #5 (22% Mn) muestra un aumento en conductividad con respecto a las demás composiciones. Por otra parte se manifiesta que la conductividad se debe al grano principalmente.

Con los valores de conductividad se construyeron las gráficas de Arrhenius (\log_e vs $1/T$), para todos los compuestos (Fig. 24).

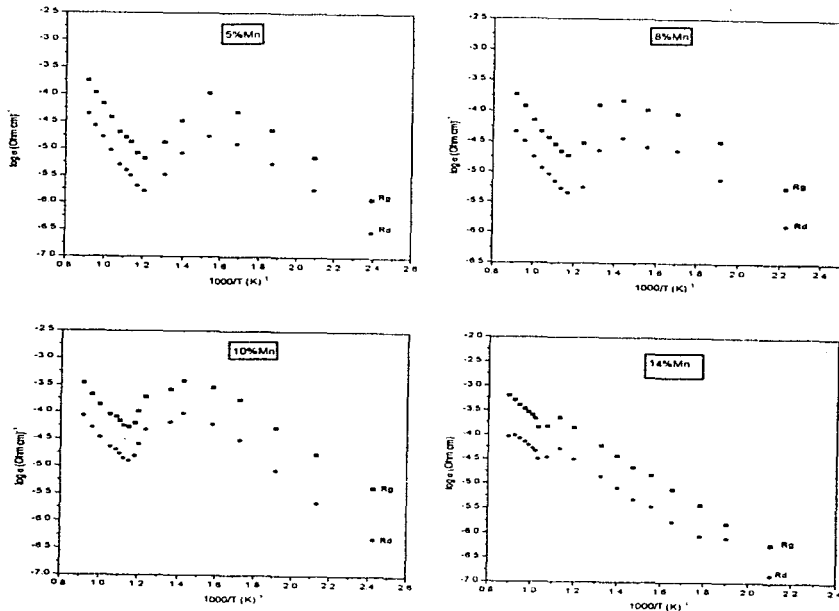


Figura 24. Gráficas de Arrhenius para la serie de soluciones sólidas de $LiTaO_3$ con Mn^{2+} .

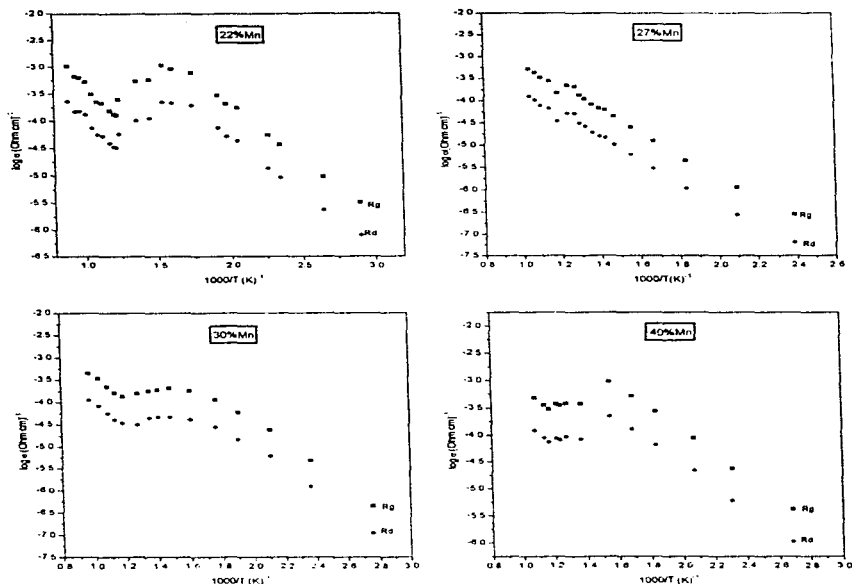


Figura 24 (cont). Gráficas de Arrhenius para la serie de soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} .

En todas las gráficas de Arrhenius se observan 2 rectas de pendiente negativa separadas por una inflexión que se manifiesta de diferente forma en cada sistema y que corresponde a las temperaturas donde se manifiesta la disminución en el número de portadores en las gráficas en el plano de impedancias. Las causas microscópicas de tales efectos no se pueden estudiar por esta técnica ya que los parámetros manejados son promedios de los parámetros a niveles microscópicos.

Para cada recta se calcula la energía de activación con la siguiente fórmula: $\Delta G = Ea = -mk(1000)$; donde m es la pendiente y k la constante de Boltzman ($8.61442 \times 10^{-5} \text{ eV}$).

Los valores de energía de activación, tanto para el grano (g) como para la contribución de dominios (d), se muestran en la Tabla VII. A $T < 550^{\circ}\text{C}$ se dan los valores para la fase ferroeléctrica y a $T > 550^{\circ}\text{C}$ para la fase paraeléctrica.

% Mn	$E_a(\text{eV})$ (g)		$E_a(\text{eV})$ (d)	
	$T < 550^{\circ}\text{C}$	$T > 550^{\circ}\text{C}$	$T < 550^{\circ}\text{C}$	$T > 550^{\circ}\text{C}$
5	0.446	0.975	0.415	0.980
8	0.459	0.782	0.464	0.803
10	0.441	0.670	0.503	0.679
14	0.523	0.753	0.486	0.694
22	0.398	0.580	0.399	0.549
27	0.485	0.503	0.488	0.500
30	0.455	0.514	0.453	0.514
40	0.417	0.438	0.412	0.446

Tabla VII. Valores de energía de activación para la conducción iónica.

Para los dos efectos (g y d) la E_a es menor en la fase ferroeléctrica lo cual es coherente ya que en esta hay una polarización intrínseca del material que facilita la conducción iónica. En la Figura 25 se muestran las gráficas E_a vs % Mn donde se manifiesta que en fase ferroeléctrica la E_a varía poco alrededor de 0.5eV, mientras que en la fase paraeléctrica disminuye la E_a al aumentar el contenido de Mn.

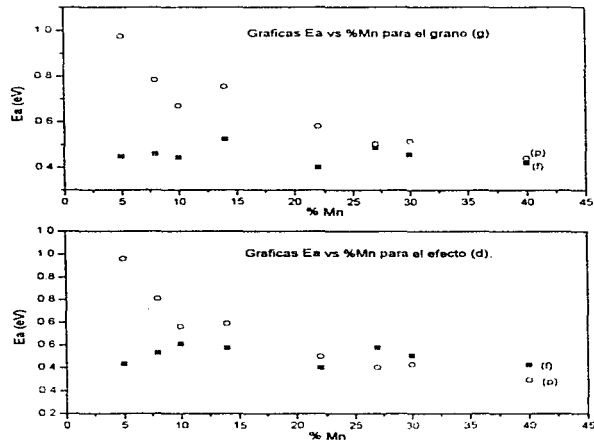


Figura 25. Gráficas de energía de activación en función de la cantidad de Mn

Gráficas de Constante Dieléctrica (ϵ'' vs $T(^{\circ}\text{C})$).

La constante dieléctrica es una medida de que tan polarizado esta el material, que se calcula a partir de la capacitancia que en todos los casos y para los dos efectos (g y d) es del orden de pF, lo que indica que ambos son respuesta del grano [32].

Las gráficas (ϵ'' vs $T(^{\circ}\text{C})$) se muestran en la Figura 26 donde se observa el comportamiento ferroeléctrico de las muestras al alcanzar un máximo que corresponde a la T_c (transición ferroeléctrica \rightarrow paraeléctrica) la cual disminuye al aumentar la concentración de Mn. El análisis completo del comportamiento de la T_c con respecto a la composición de Mn se presenta mas adelante.

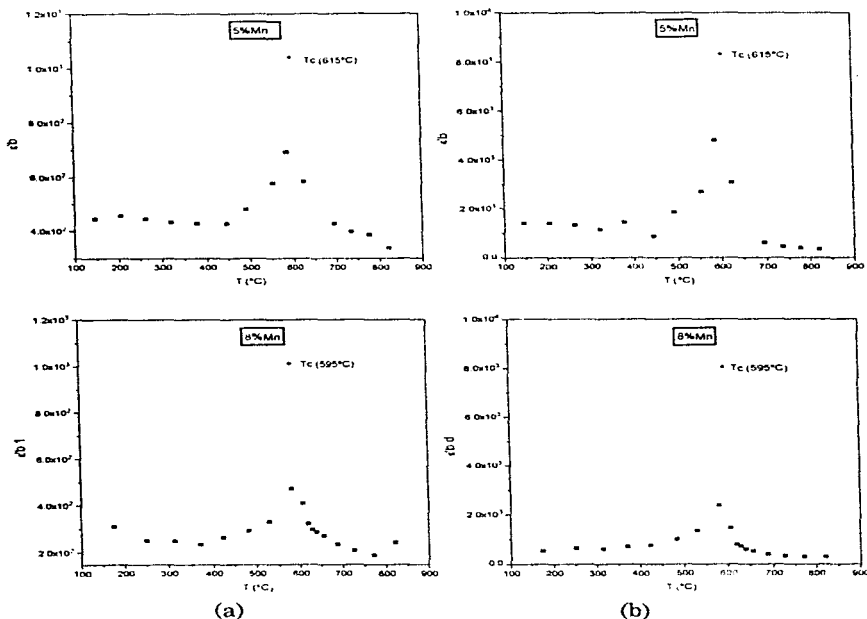


Figura 26. Gráficas ϵ'' vs $T^{\circ}\text{C}$ para la serie de soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+}
a) efecto de grano (g); b) efecto (d).

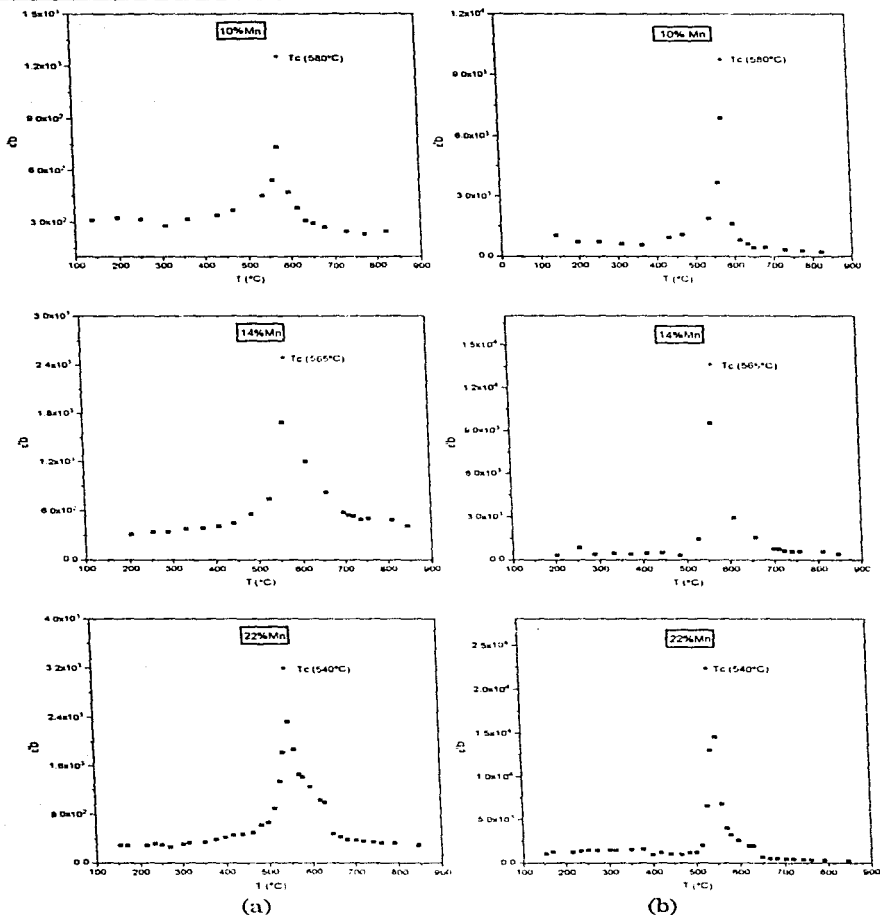


Figura 26 (cont.). Gráficas E' vs T °C para la serie de soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} . a) efecto de grano (g) ; b) efecto (d).

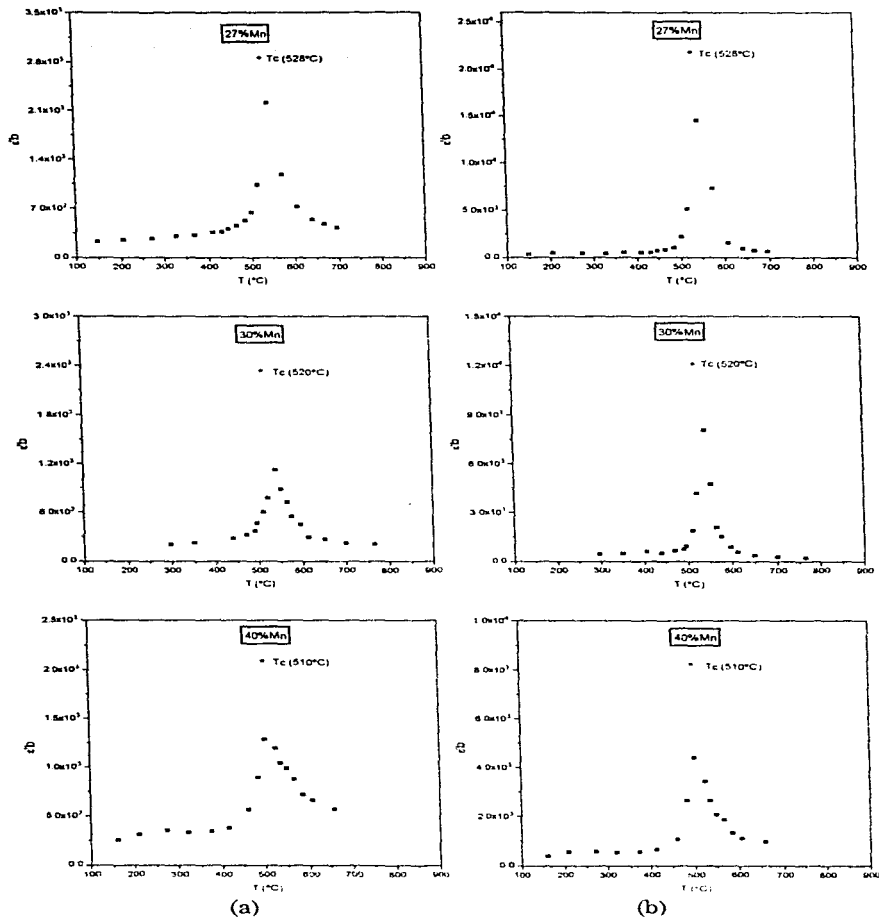


Figura 26 (cont.). Gráficas ϵ'' vs $T^{\circ}\text{C}$ para la serie de soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} . a) efecto de grano (g) ; b) efecto (d).

Simulación del Circuito Equivalente.

El programa EQUIVCRT.PAS. se alimentó con los valores experimentales (R_g , R_d , C_g , C_d) codificando el circuito equivalente (Fig. 21b) como:

$$(R_1(R_2C_3)C_4)$$

donde: $R_1=R_g$; $R_2=R_d$; $C_3=C_d$; $C_4=C_g$

Los resultados que se muestran para tres compuestos representativos (8%Mn, 22%Mn, 40%Mn) son: Gráficas en el plano de impedancias (Fig. 27) ; Gráficas de Arrhenius (Fig. 28) y finalmente Gráficas e^b vs $T^\circ\text{C}$ (Fig. 29).

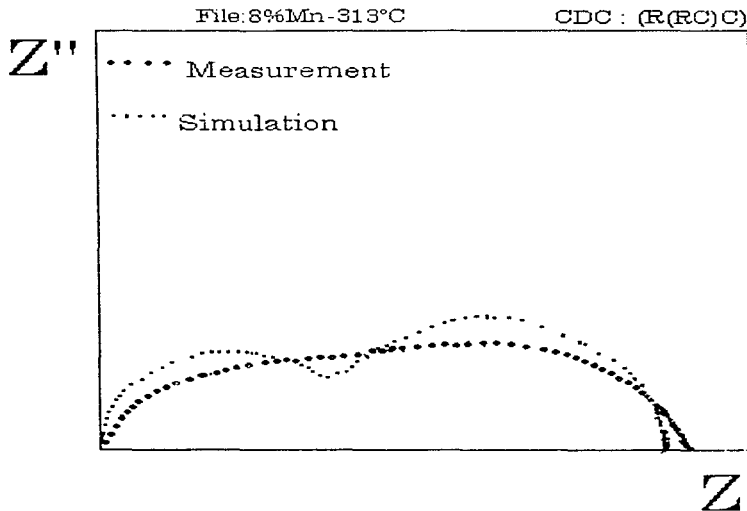


Figura 27. Gráficas en el plano de impedancias, simuladas por el programa EQUIVCRT.PAS.

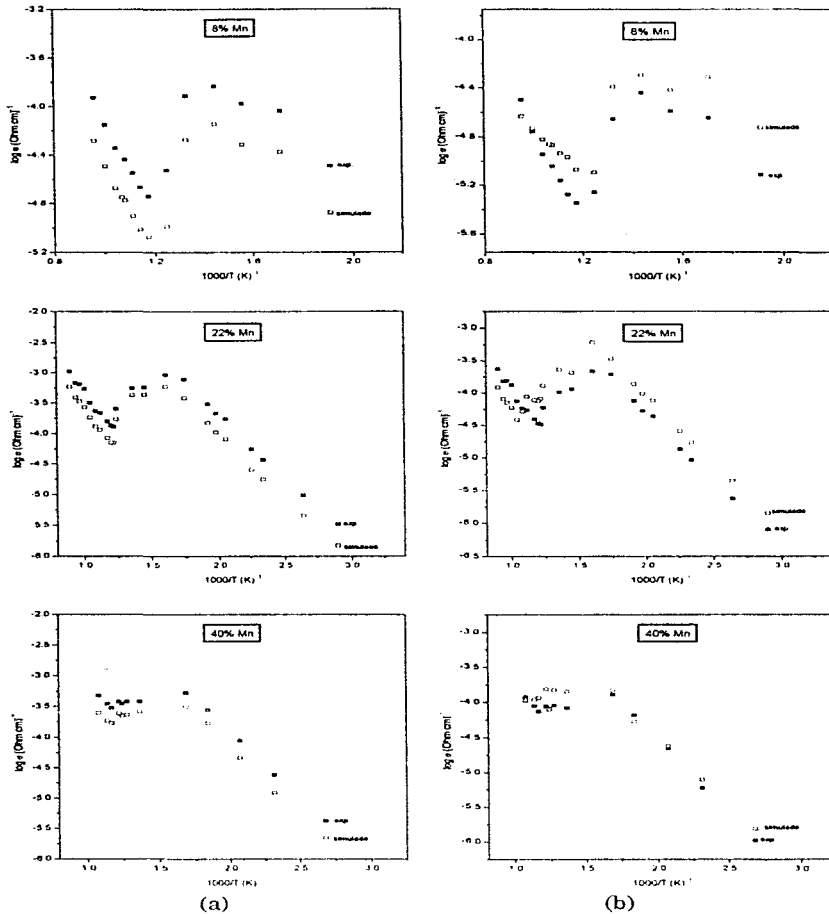


Figura 28. Gráficas de Arrhenius comparando valores experimentales (■) y valores simulados (□). a) efecto de grano (g); b) efecto (d)

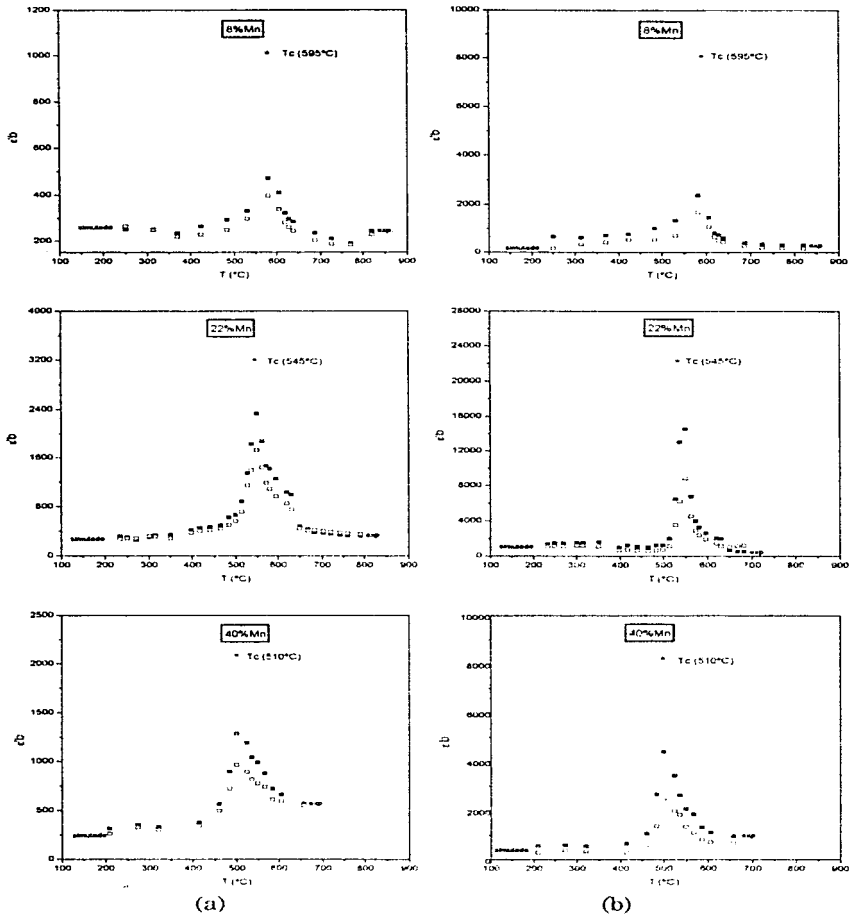


Figura 29. Gráficas e'b vs T°C comparando valores experimentales (■) y valores simulados (□). a) efecto de grano (g); b) efecto (d).

En la gráfica en el plano de impedancias (Fig. 27) los 2 semicírculos que forman la curva se definen mejor al ajustar los parámetros con el programa. Los parámetros simulados (R1, R2, C3, C4) reportan errores por ajuste alrededor del 2%.

Por otra parte las gráficas de Arrhenius con parámetros simulados presentan las mismas características que las experimentales: 2 rectas de pendiente negativa separadas por una inflexión. Los valores de E_a calculadas experimentalmente y por simulación son del mismo orden (Tabla VIII); lo cual era de esperarse ya que prácticamente las curvas son paralelas.

%	Mn	Ea (eV) (g)		Ea (eV) (d)	
		T<550°C	T>550°C	T<550°C	T>550°C
8	experimental	0.459	0.782	0.464	0.803
	simulado	0.486	0.740	0.399	0.383
22	experimental	0.398	0.580	0.399	0.549
	simulado	0.403	0.611	0.398	0.607
40	experimental	0.417	0.438	0.412	0.446
	simulado	0.441	0.379	0.362	-----

Tabla VIII. Valores de E_a experimentales y simulados.

Finalmente las gráficas de $\epsilon''b$ vs $T^\circ C$ se presentan los máximos en las mismas temperaturas (T_c) que en las experimentales, con la diferencia de que los valores de $\epsilon''b$ son menores en general.

Todo lo anterior confirma que el circuito equivalente elegido (Fig. 21b) es el que mejor representa el sistema estudiado, ya que los resultados experimentales y los obtenidos por ajuste son prácticamente los mismos.

PROPIEDADES ELECTRICAS (COMPUESTOS 40-60% Mn)

El inconveniente que representa el límite de detección del equipo de medición (puente de impedancias), se presentó para las muestras con contenido mayor a 40% de manganeso. En la Figura 30 se puede observar como a bajas temperaturas se obtiene una curva normal, pero a temperaturas mayores a 400°C la respuesta casi desaparece, y de tal curva no es posible hacer los cálculos de σ y ϵ'' . Por lo tanto, en esta sección, el tratamiento de los resultados se realizó con parámetros en función de la frecuencia (gráficas espectroscópicas).

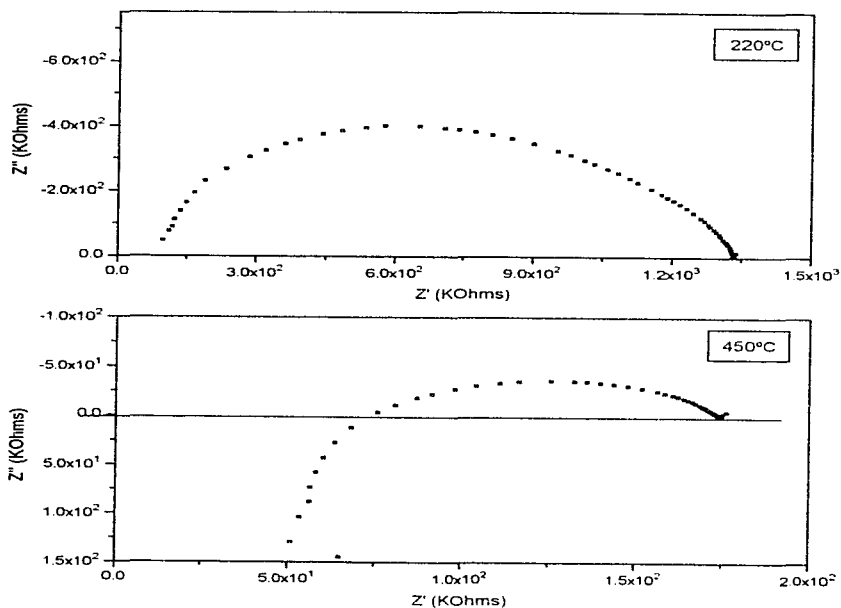


Figura 30. Curvas en el plano de impedancias para el compuesto con 50% Mn.

Gráficas de Susceptibilidad Eléctrica ($\log \chi'$ vs $\log f$)

En el apéndice 1 se deduce la susceptibilidad eléctrica (χ), con la parte real de esta se construyeron las gráficas $\log \chi'$ vs $\log f$, con lo cual obtenemos una curva para cada temperatura y al construir varias curvas correspondientes a temperaturas cercanas a la T_c se observa el comportamiento característico (en un intervalo de frecuencias, Fig. 31) en que la curva de valores máximos corresponde a la T_c . En la Figura 32 se muestran tales gráficas para los 4 compuestos estudiados en esta sección.

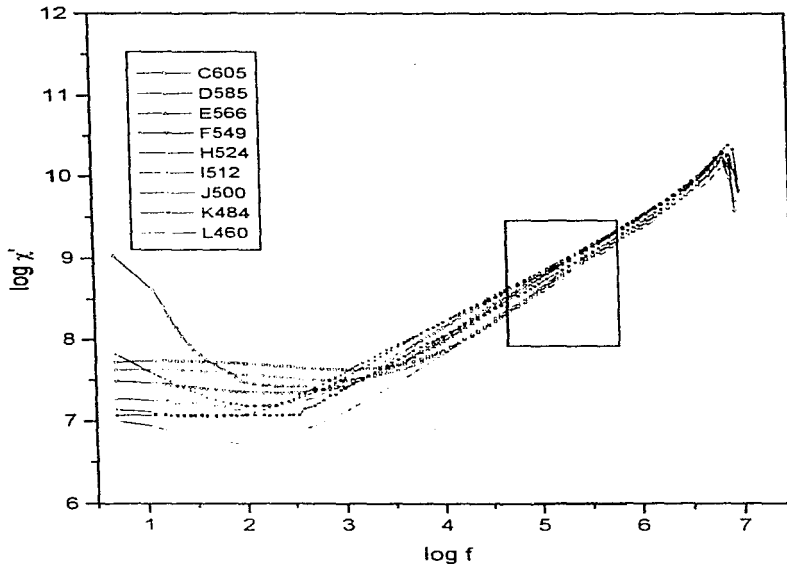


Figura 31. Gráfica $\log \chi'$ vs $\log f$ para la muestra con 40% de Mn, mostrando el intervalo de frecuencias en que se puede determinar la T_c

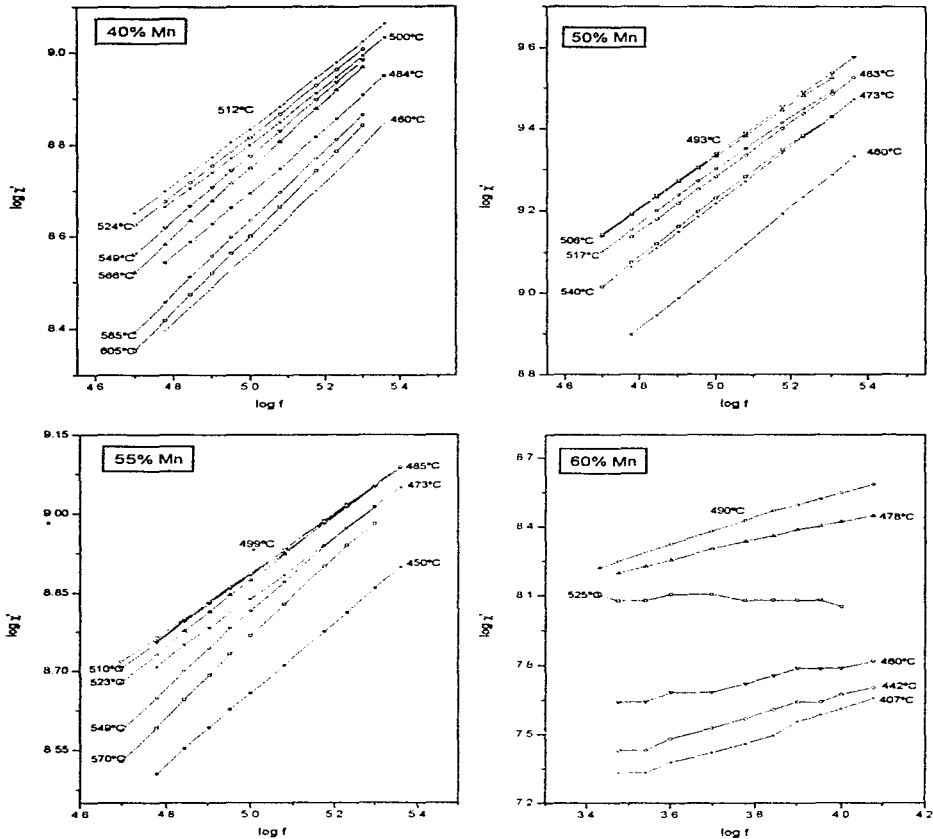


Figura 32. Gráficas $\log \chi'$ vs $\log f$ para los compuestos con composición de Mn mayor a 40%. La temperatura aproximada a la T_c es la que corresponde a la curva de valores máximos.

Constante Dieléctrica calculada en función de la frecuencia ($\epsilon''(f)$ vs $T(^{\circ}\text{C})$).

Se calculó la constante dieléctrica (apéndice 1) a diferentes frecuencias ($12, 1e2, 1e3, 1e4, 1e5, 1e6$ Hz), y del análisis de estos datos se determinó que a $1e4$ y $1e5$ Hz se definían mejor las gráficas que se presentan en las Figuras 33 y 34, las cuales muestran un máximo que corresponde a la T_c .

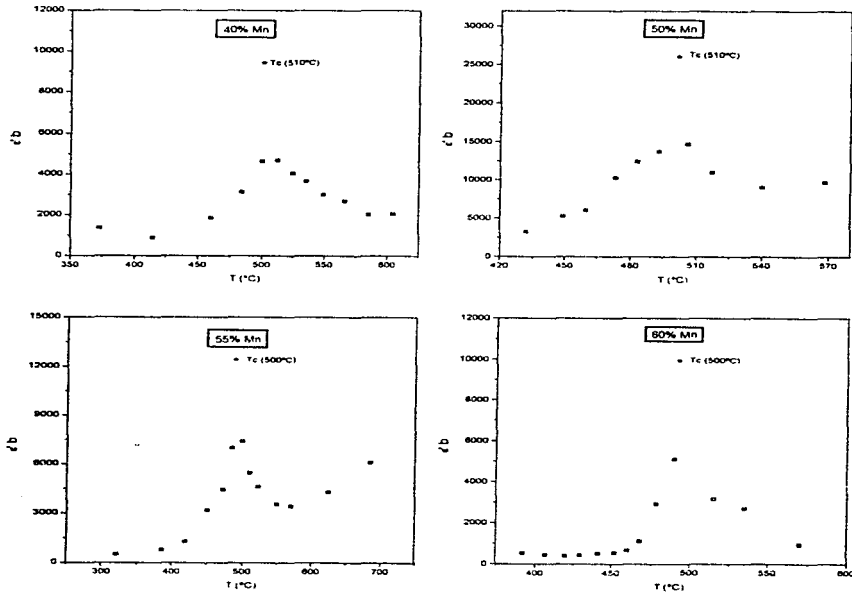


Figura 33. Gráficas ϵ'' vs $T^{\circ}\text{C}$ tomando los valores a 1×10^4 Hz.

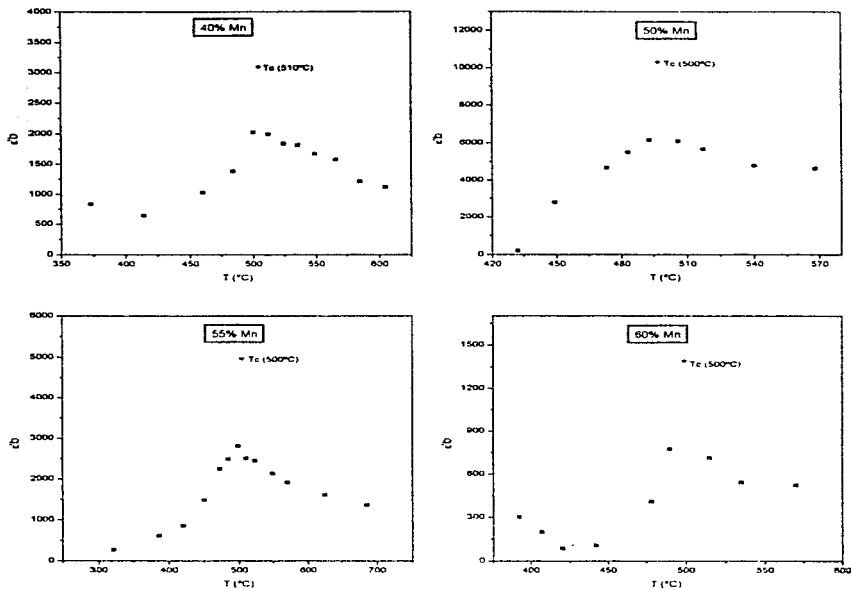


Figura 34. Gráficas $e'b$ vs $T^\circ\text{C}$ tomando los valores a 1×10^5 Hz.

Como se puede observar en los puntos anteriores se obtienen los mismos resultados (Tabla IX), considerando que en el análisis de χ' la línea de valores máximos corresponde a la más aproximada al valor de la T_c .

% Mn	T_c (χ')	T_c ($e'b(f)$)
40	$\cong 512^\circ\text{C}$	510°C
50	$\cong 493^\circ\text{C}$	500°C
55	$\cong 499^\circ\text{C}$	500°C
60	$\cong 490^\circ\text{C}$	500°C

Tabla IX. Valores de T_c para compuestos de 40% a 60% de Mn

ANÁLISIS DE LA Tc EN FUNCION DE %Mn

En el transcurso de toda la serie de soluciones sólidas los valores de temperatura de Curie decrecen al aumentar la concentración de Mn. Tal decremento se debe a que el ion Mn^{2+} es más voluminoso que los iones Li^+ y Ta^{5+} , por lo tanto al incorporarse a la red hay mayor repulsión entre los cationes de octaedros vecinos (ver Apéndice 2), lo cual provoca que se sitúen en una posición más centrosimétrica dentro del octaedro.

Al estar los cationes en una posición más centrosimétrica contribuyen menos a la polarización del material, por lo que la energía requerida para la transición ferroeléctrica \rightarrow paraeléctrica disminuye, dado que la estructura en fase ferroeléctrica al aumentar el contenido de Mn aumenta también su ordenamiento.

En la Tabla X se reúnen los valores de Tc para cada composición y en la Figura 35 se presenta la gráfica Tc vs %Mn, donde se observa que a Tc decae exponencialmente con respecto a la concentración de Mn y se ajusta a la siguiente ecuación:

$$T_c = 490 + 154e^{-(\%Mn/20)}$$

% Mn	Tc (°C)
0	640
5	615
8	595
10	580
14	565
22	540
27	528
30	520
40	510
50	500
55	500
60	500

Tabla X. Valores de Tc para todos los compuestos (0-60% Mn)

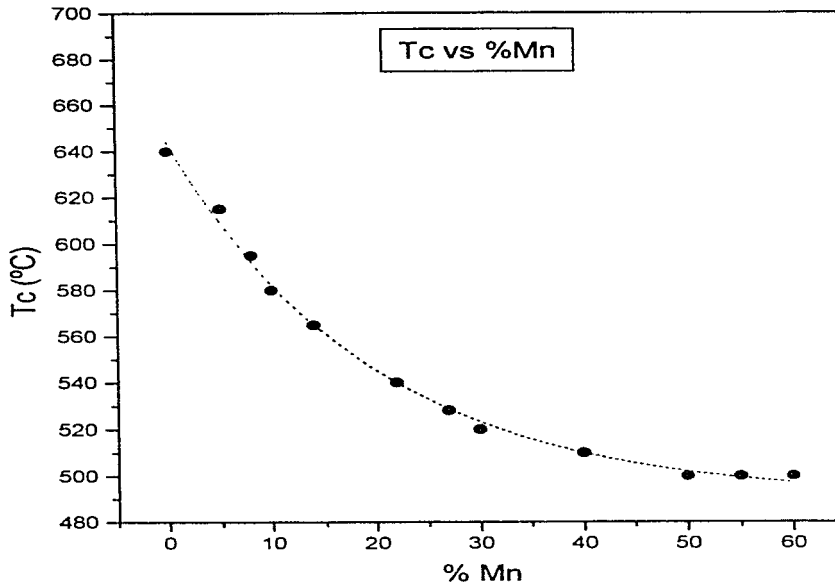


Figura 35. Gráfica T_c vs % Mn para la serie de soluciones sólidas de LiTaO_3 con Mn^{2+} .

Conclusiones

- En el presente trabajo se estudiaron las propiedades ferroeléctricas, por medio de la técnica de Espectroscopía de Impedancias, de las soluciones sólidas del sistema LiTaO_3 con Mn^{2+} que manifestaron una conductividad principalmente iónica.
- Los principales efectos que ocasiona el Mn^{2+} al incorporarse en la red del LiTaO_3 son: el aumento en los parámetros de la red y la disminución de la temperatura de Curie.
- El aumento en los parámetros de la red se debe a que el ion Mn^{2+} es más voluminoso que los iones a los que substituye: Li^+ y Ta^{5+} lo cual provoca una mayor repulsión entre cationes de octaedros vecinos y que en consecuencia aumenten las dimensiones de la red.
- La repulsión entre cationes (inciso anterior) también fuerza a los cationes a ocupar sitios "mas centrosimétricos" dentro de los octaedros (fase ferroeléctrica), por lo tanto el proceso para llevarlos a ocupar exactamente el sitio centrosimétrico dentro del octaedro (fase paraeléctrica) requiere de menor energía, lo cual implica la disminución en la temperatura de Curie (T_c) desde 640°C para la fase pura hasta 500°C para el compuesto con 60% de Mn.
- El decremento de la T_c se ajusta a la siguiente ecuación exponencial:
$$T_c = 490 + 154e^{-(\% \text{Mn}/20)},$$
con la cual se pueden sintetizar compuestos en los que se requiera una T_c específica, por ejemplo si se desea un compuesto con $T_c = 550^\circ\text{C}$, por la ecuación obtenemos que el contenido de Mn en tal muestra debe ser de 18.85%.
- Como extensiones de este trabajo se proponen:
 - i) Estudio de las propiedades eléctricas en dos líneas paralelas a la ya estudiada, para determinar los efectos con exceso de Li^+ en una y los efectos de exceso de Ta^{5+} en la otra.
 - ii) Estudio de microscopía electrónica de barrido en la serie de soluciones sólidas para entender mejor la dinámica de dominios ferroeléctricos.
 - iii) Utilizar vías alternas de síntesis, como sol-gel y/o intercambio iónico, para estudiar si existe alguna relación entre el proceso de síntesis y las propiedades eléctricas.

Bibliografía

1. M. A. Alario y Franco, *De Superconductores y Otros Materiales*. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, (1993)
2. D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Materials*. Cambridge University Press, (1989).
3. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*. Chapman & Hall, (1990).
4. A. Huanosta and A. R. West.
Appl. Phys. **61**, 5386-5391 (1987).
5. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*. North Holland, (1991).
6. H. Yang, J. R. Morris, P. L. Richards and Y. R. Shem.
Appl. Phys. Lett. **23**, 669-671 (1973).
7. B. T. Matthias and J. P. Remuka.
Phys Rev. **76**, 1886-1891 (1949).
8. D. Cruz, J. A. Chamizo y A. Garritz, *Estructura Atómica. Un Enfoque Químico*. Addison-Wesley Iberoamericana, (1991).
9. M. E. Villafuerte-Castrejon, *Caracterización de Soluciones Sólidas de Niobato y Tantalato de Litio Contaminadas con iones Eu^{3+} y Mn^{2+}* . Tesis Doctoral. UAM-I, (1991).
10. M. Zrioui, J. Senegas, B. Eloudi and B. J. Goodenough.
Mat. Res. Bull. **20**, 679-686 (1985).
11. G. T. Joo, J. Senegas, J. Raves and P. Hagenmuller.
Sol. St. Chem. **68**, 247-254 (1987).
12. B. Eloudi and M. Zriouil
Sol. St. Chem. **64**, 22-29 (1986).
13. B. Eloudi and M. Zriouil, J. Raves and P. Hagenmuller.
Ferroelectrics **38**, 793-796 (1981).
14. V. M. Sánchez Salcedo, *Estudio Comparativo de las Propiedades Dielectricas de las Soluciones Sólidas de $LiTaO_3$ y $NaTaO_3$ con Eu^{3+}* . Tesis de Licenciatura. Facultad de Química-UNAM, (1993).
15. J. C. Hoog and C. L. Bickel, *Química un Enfoque Moderno*. Reverte Mexicana S.A. de C.V., (1967).
16. A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*. John Willey & Sons, (1984).
17. A. K. Cheetam and P. Day, *Solid State Chemistry. Techniques*. Oxford University Press, (1987).

18. Kirk-Otmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 24. (1978).
19. W. D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering an Introduction*. John Wiley & Sons, (1994).
20. *Material Science and Technology*, vol. 2A, *Characterization of Materials*. VCH, (1988).
21. J. P. Sibila, *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*. VCH, (1988).
22. A. Huanosta.
Rev. Mex. Fis. **34**, 279-295 (1988).
23. E. Perea-Bedolla, E. Amano-Toyomoto y A. Huanosta.
Ciencia **46**, 183-196 (1995).
24. A. Huanosta.
Rev. Mex. Fis. **38**, 677-689 (1992).
25. B. Jene, H. Wulff and Rosse, *Fundamentos de Ciencia de Materiales*. Limusa, (1991).
26. J.E. Baule.
J. Phys. Chem. Solids, **30**, 2657-2662 (1969).
27. O. Coge, *Electronic Measurements and Instrumentation*. Wiley & Sons, (1971).
28. Hsiu-Fung Cheng.
Appl. Phys. **56**, 1831-1836 (1984).
29. E. Amano-Toyomoto y A. Huanosta.
Ciencia **47**, 93-106 (1996)
30. J. A. Chávez-Carvayar, *Synthesis and Characterization of New Calcium-Ferrites Based Phases*. A Thesis presented for the degree of Doctor in Philosophy at the University of Aberdeen, (1995).
31. J. Ross MacDonald, *Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons, (1987).
32. J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair and A. R. West.
Ad. Mater. **2**, 132-138 (1990).
33. B. A. Boukamp, *Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS). User Manual*. University of Twente, (1989).
34. B. A. Boukamp.
Sol. St. Iones. **20**, 31-44 (1986).

Apéndices

APÉNDICE 1

i) Deducción de la susceptibilidad eléctrica

La susceptibilidad en función de la impedancias es:

$$\chi^* = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*}$$

y como $Z^* = Z' + jZ''$

$$X^* = \frac{1}{\omega C_0 (Z' + jZ'')}$$

multiplicando por -1:

$$X^* = \frac{-1}{\omega C_0 (Z'' - jZ')}$$

para eliminar j se eleva al cuadrado:

$$X^* = \frac{-(Z'' + jZ')}{\omega C_0 [(Z'')^2 + (Z')^2]}$$

y como $X^* = X' + jX''$, la parte real se expresa así:

$$X' = \frac{-Z''}{\omega C_0 [(Z'')^2 + (Z')^2]}$$

ii) Deducción de la constante dieléctrica en función de la frecuencia $\varepsilon'(\omega)$

La capacitancia en términos de impedancia es:

$$C^* = \frac{1}{j\omega Z^*} = \frac{1}{-\omega Z'' + j\omega Z'}$$

al multiplicar por el binomio conjugado $(-\omega Z'' - j\omega Z')$:

APÉNDICE 1

$$C^* = \frac{-(\omega Z'' + j\omega Z')}{(\omega Z'')^2 + (\omega Z')^2}$$

y como $C^* = C' + jC''$, la parte real se expresa a continuación:

$$C' = \frac{-(\omega Z'')}{(\omega Z'')^2 + (\omega Z')^2}$$

al dividir todo entre $\omega Z''$:

$$C' = \frac{-1}{\omega Z'' [1 + (Z'/Z'')]^2}$$

Por otra parte constante dieléctica es:

$$\epsilon' b = \frac{FG \cdot C'}{E_0}$$

donde $FG=d/A$ =distancia entre electrodos/área de electrodos y E_0 es la cte de la permitividad en el vacío= 8.85×10^{-12} F/cm.

Al substituir C' , FG y E_0 en la $\epsilon' b$:

$$\epsilon' b = \frac{-d}{\omega Z'' \left[1 + (Z'/Z'')^2 \right] \cdot E_0 \cdot A}$$

ESTRUCTURA DEL TANTALATO DE LITIO (LiTaO_3)

El LiTaO_3 presenta una estructura pseudo-ilmenita, que esta formada por cadenas de octaedros que comparten las caras a lo largo de el eje polar C.

Los cationes de la red ocupan dos tercios de los sitios octaédricos formados por los oxígenos en un arreglo compacto hexagonal, de acuerdo en la siguiente secuencia: Li-Ta-sitio vacante-Li-Ta-sitio vacante (Fig.A). La vista correspondiente a lo largo del eje polar C se muestra en la Figura B, donde se puede observar la cadena de octaedros compartiendo caras.

El arreglo de los oxígenos está idealizado por simplicidad, realmente estos se encuentran ligeramente distorsionados y no forman columnas paralelas al eje trigonal como en el arreglo compacto hexagonal ideal.

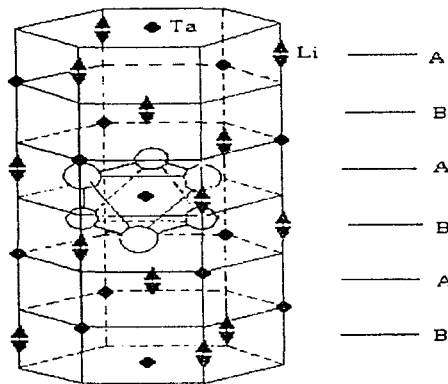


Figura A

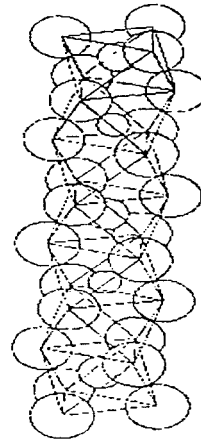


Figura B