

00575  
2

24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO DIELECTRICO  
DE LA SERIE DE SOLUCIONES SOLIDAS EN EL  
SISTEMA  $TbTa_2O_5 - EuTa_2O_5$ .

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN QUIMICA INORGANICA  
(CERAMICA)

P R E S E N T A :  
Q. ALEJANDRO IBARRA PALOS

262624



MEXICO, D. F.

MAYO DE 1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis 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 SEGÚN EL TEMA**

**PRESIDENTE:** Dra. Cira Piña Pérez  
**VOCAL:** Dr. Alfonso Huanosta Tera  
**SECRETARIO:** M. en C. Gustavo Tavizón Alvarado  
**1er. SUPLENTE:** Dra. Elizabeth Chavira Martínez  
**2o. SUPLENTE:** Dra. Ma. de Lourdes Chávez García

**TEMA DESARROLLADO EN EL INSTITUTO DE  
INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
DE LA U.N.A.M.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**Dra. María Elena Villafuerte Castrejón.**

**SUSTENTANTE:**

**Q. Alejandro Ibarra Palos**

## EL PORVENIR DE MI PASADO

¿Que remoto corpúsculo de amor  
se abrirá paso entre las fobias de hoy?  
¿llegará como pájaro aterido?  
¿como nube moribunda de lluvia?  
¿como rayo sin trueno?  
¿como canción sin voces?

las palabras que dije alguna vez  
en un abrir y cerrar de odios  
¿volarán sobre el alma actualizada  
hasta posarse en la tristeza nueva?  
¿o pasarán de largo sin siquiera mirarme  
como si este servidor no las hubiera  
creado / pronunciado

los labios que besé o que me besaron  
¿recordarán la mística elemental del beso?  
¿traerán consigo un llanto atrasadísimo  
y lo echarán en mi buzón de tiempo?  
¿o vendrán solo como apariciones  
a reencontrarse con mi amor poquito?

las cicatrices que creí olvidadas  
¿se abrirán como ostras sin su perla?  
las cicatrices mías o de otros  
¿recordarán las gotas de su sangre?  
¿o cerrarán de nuevo y para siempre  
los acueductos del dolor insomne?

Hay una cosa al menos que está clara  
el breve porvenir de mi pasado  
tiene poco que ver con mi presente  
este presente que en definitiva  
es aún intocable y viene a ser  
sólo el pasado de mi porvenir.

## DEDICATORIA

*De manera muy especial a mis Padres, Emma y Roberto, esto no hubiera sido posible sin ustedes, gracias por estar conmigo y creer en mí.*

*A mis hermanos: Alicia, Oscar, Enrique, Roberto y Alfredo, porque este es otro momento compartido con ustedes y porque los que compartiremos sean siempre mejores.*

*A mis sobrinos: Diana, Javier, Carolina, Carlos, Roberto, Oscar, Ricardo, Lorena, Daniel, Jorge y Erik, porque muchas veces, aún sin ustedes saberlo, me han impulsado.*

*A mis cuñadas: Elia, Rosario, Viviana y Pilar, nuevamente por todos estos años y por seguir aguantando a mis hermanos.*

*Una vez más, a mis amigas y amigos, cuyos nombres no necesito mencionar, ya que quienes realmente lo son ya lo saben; pero muy especialmente a los que sin estar en un contacto cotidiano yo sé que siempre están y seguirán estando ahí.*

## AGRADECIMIENTOS

*A María Elena Villafuerte, Por la dirección de este trabajo, pero sobre todo por su invaluable apoyo en los momentos difíciles.*

*A todos los miembros del jurado, por su disponibilidad, por sus comentarios, su tiempo y por su interés en este trabajo.*

*A Alfonso Huanosta, quien asesoró y supervisó la parte de la caracterización eléctrica de este trabajo. Gracias por tu paciencia.*

*A Gonzalo González, con quien trabajé la parte de microscopía electrónica. Gracias por compartir tus conocimientos.*

*A Lauro Bucio, por su apoyo en el método de Rietveld. Gracias por tu trabajo desinteresado*

*A Leticia Baños, quien me enseñó y me entrenó en el manejo de los equipos de difracción de Rayos-X. Gracias por compartir tu experiencia.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular a la Facultad de Química y al Instituto de Investigaciones en Materiales*

*A DGAPA-UNAM; por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría, a través del proyecto PAPIIT-IN105895*

*A todas las personas que han contribuido a mi formación académica*

*Partes de este trabajo se presentaron en la Reunión de Invierno 1998 "New Horizons in Materials Science" del Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM*

*celebrada en Juriquilla, Querétaro del. 27 al 30 de enero de 1998*

*Enviándose un trabajo para su publicación en un número especial de la Revista Mexicana de Física como:*

*A. Ibarra-Palos, M.E. Villafructe-Castrejón y A. Huanosta-Tera  
"Comportamiento dieléctrico de los compuestos:  $TbTa_3O_9$ ,  $EuTa_3O_9$  y  
 $Eu_{0.5}Tb_{0.5}Ta_3O_9$  "*

*Actualmente en prensa*

## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN.</b>	1
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS.</b>	5
<i>Rayos-X.</i>	6
El Método de Polvos	6
<i>Método de Rietveld</i>	7
<i>Microscopía Electrónica</i>	10
Formación del Haz de Electrones	10
Formación de Imágenes	11
Microscopía Electrónica de Barrido	13
Microscopía Electrónica de Transmisión	13
<i>Espectroscopía de Impedancias</i>	15
Conductividad en Sólidos Iónicos	15
Teoría de la Corriente Alterna (AC)	17
Características del Modelo Teórico	18
Circuitos Equivalentes	19
Cálculo de Parámetros	24
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	25
<i>Método de Síntesis</i>	26
<i>Difracción de Rayos-X</i>	27
<i>Refinamiento de Estructuras</i>	27
<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	28
<i>Preparación de Muestras para Espectroscopía de Impedancias</i>	28
<i>Cálculo de Parámetros Eléctricos</i>	30



<b>RESULTADOS.</b>	31
<i>Refinamiento de la Estructura (Método de Rietveld)</i>	32
<i>Microscopía Electrónica de Transmisión (Difracción de Electrones)</i>	41
<i>Espectroscopía de Impedancias</i>	49
<i>Análisis y Discusión de Resultados</i>	59
<b>CONCLUSIONES.</b>	62
<b>REFERENCIAS.</b>	65
<b>ANEXO.</b>	69

## ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO DIELECTRICO DE LA SERIE CONTINUA DE SOLUCIONES SÓLIDAS EN EL SISTEMA $TbTa_3O_9$ - $EuTa_3O_9$ .

### RESUMEN

Los compuestos  $TbTa_3O_9$  y  $EuTa_3O_9$  presentan estructura tipo perovskita. Una característica especial de su celda unitaria es que los lantánidos ocupan estadísticamente  $2/3$  de los sitios dodecaédricos típicos de esa estructura, además de presentar huecos vacantes en otras posiciones. Esto favorece la posibilidad de que ocurra movimiento de portadores de carga iónicos a través de estos sitios, por lo que resulta interesante realizar estudios de conductividad en este tipo de sistemas. Estos compuestos presentan solución sólida continua con fórmula  $Tb_xEu_{1-x}Ta_3O_9$ , para estudiar el efecto de la substitución de los iones de tierra rara en las propiedades eléctricas se estudiaron las fases con diferentes valores de  $x$ .

En este trabajo se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancias y circuitos equivalentes para la determinación de los principales parámetros eléctricos. Para la caracterización estructural se emplearon las técnicas de difracción de rayos-x por el método de polvos y la microscopía electrónica de transmisión. La dependencia de la conductividad respecto a la temperatura se discute en términos de gráficas de Arrhenius. Se reportan y discuten otros parámetros dieléctricos, energías de activación para conducción, etc. Las condiciones experimentales fueron: calentamiento de las muestras en hornos de atmósfera normal en un intervalo de temperaturas de ambiente a  $850^{\circ}C$ , el intervalo de frecuencias utilizado fue de 5Hz a 13MHz y el voltaje aplicado de 1V.

# *INTRODUCCIÓN.*

*Me parezco al que llevaba el ladrillo consigo  
para mostrar al mundo cómo era su casa.*

*Bertolt Brecht.*

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años la Ciencia de Materiales ha cobrado una gran importancia, convirtiéndose en una nueva rama de la Ciencia, que se encarga del estudio de diferentes tipos de materiales como son los metales, las cerámicas, los polímeros y los materiales compuestos. Aunque vale la pena recordar que el empleo de los materiales no es algo nuevo, ya que desde las primeras civilizaciones el hombre ha hecho uso de ellos, teniendo que aprovechar, como era lógico, primero aquellos que le proveía la naturaleza, como piedras, huesos, pieles, fibras, arcillas y otros minerales.

Si pensamos en los materiales como sólidos útiles [1], era de esperarse que el hombre empezara un estudio sistemático para poder aprovecharlos optimizando su empleo, comenzando por clasificarlos de acuerdo a las características que le hacían útil para una aplicación específica; posteriormente se dio cuenta que era capaz de modificar algunas de las propiedades de los materiales para adaptarlos en aplicaciones más especializadas y de esta forma satisfacer sus necesidades. De esta forma es que nace la Ciencia de Materiales, que obviamente ha ido evolucionando para convertirse en una rama del conocimiento tal y como la conocemos actualmente. Y es por esto que se dice que nos encontramos en la era de los materiales.

Dentro de esta rama de la Ciencia, en este trabajo, nos interesa particularmente la parte concerniente a los materiales cerámicos. Ha habido una tendencia a dividirlos en dos grandes grupos, la cerámica tradicional y la cerámica moderna o avanzada; esta clasificación como todas las divisiones es muy arbitraria, pero resulta útil para hacer un análisis más específico dependiendo del material que se tiene bajo estudio. Dentro de la cerámica tradicional se cuentan todos aquellos materiales que se obtienen básicamente a partir de arcillas como son los productos de la alfarería, la manufactura de ladrillos, el cemento y el vidrio. La obtención de estos productos continúa siendo en la actualidad una de las industrias más importantes. Por otra parte, en la cerámica moderna o avanzada se han desarrollado y estudiado en los últimos años una gran variedad de nuevos materiales cerámicos a partir de diferentes óxidos, carburos, nitruros, etc. que son de gran interés por sus diversas propiedades y aplicaciones, tales como su gran resistencia a la temperatura, al choque térmico, propiedades mecánicas excepcionales, propiedades eléctricas muy especiales, gran resistencia al ataque químico etc.

Como bien se sabe, el secreto de las propiedades de las cerámicas radica en su estructura interna, en su composición y enlace químico. Y es por esto que uno de los grandes retos de la Ciencia de Materiales consiste en encontrar la relación de las propiedades de los materiales con su estructura y su composición; por lo que un estudio completo de cualquier nuevo material cerámico, debe incluir la síntesis, la caracterización de su estructura cristalina y el estudio de sus principales propiedades químicas y físicas.

Una de las familias de compuestos cerámicos más fascinantes por sus múltiples aplicaciones, es la de las perovskitas [2]. Entre estas se encuentran una gran parte de las cerámicas superconductoras, materiales ferroeléctricos, piezoeléctricos, así como materiales con propiedades de luminiscencia. Dentro de los compuestos con estructura tipo perovskita,

se conoce la familia con fórmula general:  $RE M_2 O_9$ , en donde RE representa cualquier tierra rara trivalente y M puede ser tántalo o niobio. El primer compuesto que se sintetizó en 1961 de esta familia fue el  $LaNb_3O_9$  [3], posteriormente se estableció la existencia de una serie de fases tipo perovskita, cuya celda unitaria contiene dos octaedros de igual tamaño en los cuales el átomo M se coordina con seis oxígenos dentro de un paralelepípedo en cuyas esquinas están localizados los átomos de tierras raras (RE). Además se da la circunstancia de que los sitios correspondientes a los átomos RE, están ocupados, estadísticamente por 2/3 de RE, quedando 1/3 de dichos sitios vacantes. Estos huecos o vacancias característicos de esta familia de compuestos y la relativa facilidad con la que algunos de ellos se pueden sintetizar hacen deseable investigar sus propiedades físicas y químicas y aún pensar en la posibilidad de modificar algunas de ellas incorporando diferentes iones en estos sitios vacantes y formar series de soluciones sólidas.

Existen estudios de la síntesis de otros tantalatos de la misma familia en los que se prepararon compuestos con otras tierras raras [4,5]. Por otra parte, en estudios espectroscópicos de procesos de transferencia de energía no-radiativa en los que se involucran iones de lantánidos trivalentes en sólidos inorgánicos, de gran interés en los últimos años, la mayor parte de las veces los iones  $Ln^{3+}$ , se localizan en sitios de baja simetría [6,7]. Entre la familia  $LnTa_3O_9$  se optó por los compuestos con terbio y europio por su comportamiento en los procesos de transferencia de energía [7].

En compuestos de la misma familia, pero en los que el metal es niobio (niobatos) en vez de tántalo, como por ejemplo:  $LnNb_3O_9$  ( $Ln = La, Ce, Pr$  y  $Dy$ ); se han llevado a cabo estudios de su comportamiento eléctrico [8,9]. Por otra parte se conocen también las propiedades ópticas (luminiscencia) de compuestos de esta familia [10,11].

En un estudio de otro compuesto (Y. Tabira et. al.) de la misma familia ( $La_{1/3}NbO_3$ ), mostró que podía presentar una superestructura [12], estos estudios los realizaron en Japón por difracción de Rayos-X con monocristal y empleando radiación de sincrotrón en un difractómetro horizontal de cuatro círculos y la ayuda de la difracción de electrones. A partir de esos estudios, surgió la duda de si nuestros compuestos presentaban o no superestructura, por esto se realizaron experimentos de microscopía electrónica de transmisión para analizar los patrones de difracción de electrones. Por otra parte se efectuaron también análisis de difracción de Rayos-X por el método de polvos, modificando las condiciones experimentales, en busca de máximos de difracción que pudieran poner en evidencia la existencia de la superestructura. Como se verá en los resultados, tales reflexiones no se logran observar por el método de polvos. Posteriormente el refinamiento por el método de Rietveld de la estructura nos indicaría que efectivamente los patrones de difracción de Rayos-X, se pueden explicar a partir de un modelo de supercelda, confirmando así, lo ya observado por difracción de electrones.

El presente trabajo, es la continuación de trabajos anteriores [13-15], en los que se llevó a cabo, primero la síntesis por reacción en estado sólido; posteriormente un análisis de la serie continua de soluciones sólidas, el cambio en los parámetros de celda y densidad en función

de la composición; además del refinamiento por el método de Rietveld de la estructura de los dos extremos de la solución sólida.

Es así que en la presente tesis se pretende cubrir con un análisis más detallado la caracterización estructural que se había ya empezado a plantear así como el estudio del comportamiento dieléctrico de la solución sólida con fórmula  $Tb_xEu_{1-x}Ta_3O_9$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Por otra parte, en cuanto al estudio de las propiedades eléctricas, en este trabajo se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancias y circuitos equivalentes para la determinación de los principales parámetros eléctricos. Se determinó el tipo de circuito eléctrico equivalente (RC) que representa el comportamiento del sistema, se analizó la dependencia de la conductividad como función de la temperatura, discutiéndose en términos de gráficas tipo Arrhenius. También se reportan y se discuten otros parámetros dieléctricos, como la energía de activación para conducción, el tiempo de relajación y la constante dieléctrica. Además, como entre estos compuestos, existe una solución sólida continua con fórmula general:  $Tb_xEu_{1-x}Ta_3O_9$ . Nuestro interés inmediato es determinar el efecto de la participación mixta de las dos tierras raras en las propiedades eléctricas del compuesto dependiendo de su composición.

En el presente trabajo, se presentan también, los principales fundamentos teóricos, como son, producción y difracción de Rayos-X, refinamiento de estructuras por el método de Rietveld, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de impedancias; para el mejor entendimiento de las técnicas empleadas y los resultados obtenidos en el trabajo experimental.

Con los resultados obtenidos en el desarrollo de esta tesis, es posible que se llegue también a tener una mejor explicación de otras de las propiedades físicas que presentan estos compuestos, como por ejemplo su comportamiento en estudios de luminiscencia, que ya se han empezado a realizar [16].

# *FUNDAMENTOS TEÓRICOS.*

*Me gustan los conceptos que no pueden ser reducidos a la física.  
No hay que avergonzarse de contar electrones en público,  
porque saber hacerlo es una de las ventajas que tenemos  
los químicos sobre los físicos.*

*R. Hoffman.*

## RAYOS-X.

A finales del siglo pasado, en noviembre de 1895, un físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen, descubrió este tipo de radiación electromagnética de longitud de onda de aproximadamente  $1 \text{ \AA}$  ( $10^{-10} \text{ m}$ ), que los sitúa dentro del espectro electromagnético en la zona entre los Rayos- $\gamma$  y el ultravioleta. A partir de su descubrimiento se empezaron a usar los Rayos-X en diferentes aplicaciones medicas. Pero a raíz de los estudios en 1912 de von Laue sobre su interacción con la materia y aprovechando que su longitud de onda es cercana a la longitud de enlace de compuestos cristalinos que se empezaron a utilizar para la resolución de estructuras cristalinas. Es así que a principios de siglo, los físicos ingleses W.H. Bragg y su hijo W.L. Bragg, resolvieron las estructuras de NaCl, KCl, KBr y KI [17, 18].

## EL MÉTODO DE POLVOS.

Existen varios métodos de difracción de Rayos-X que utilizan muestras en forma de polvos; entre ellos se cuentan principalmente el difractómetro, la cámara de Debye-Scherrer y la cámara de Guinier. De entre estos métodos, el difractómetro tiene la ventaja de poder hacer un registro excelente de las intensidades difractadas. Esto es de gran importancia ya que la información útil con que se puede determinar el arreglo de los átomos en la celda unitaria, esta contenida en los valores de las intensidades de las señales difractadas. Por otra parte, la información sobre el tipo de sistema cristalino, red de Bravais, parámetros de celda y, algunas veces, hasta el grupo espacial (o posibles grupos espaciales); está contenida en las posiciones (ángulos  $2\theta$ , o bien "las distancias interplanares") de las reflexiones de Bragg.

Básicamente son dos las formas en que la difracción de Rayos-X, por el método de polvos, puede ayudar en el estudio de las soluciones sólidas: al observar un difractograma y analizar los máximos de difracción, tanto en su posición como en su intensidad relativa, se puede determinar si en la muestra analizada está presente una mezcla de fases, una fase diferente a la que se esperaba o bien una solución sólida. Un análisis más completo nos permite conocer las distancias interplanares del mismo difractograma utilizando la ley de Bragg. A partir de éstas se pueden determinar tanto los índices de Miller como los parámetros de la celda. Una vez que se han determinado los parámetros de la celda a varios especímenes de la solución sólida, es factible hacer un análisis de la variación de dichos parámetros como una función de la composición de la serie de soluciones sólidas; con lo cual se puede determinar el tipo de solución sólida que se haya formado y si corresponde con el mecanismo propuesto.



MÉTODO DE RIETVELD PARA EL REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS.

El método de Rietveld es un método de ajuste por mínimos cuadrados que minimiza la expresión:

$$S_y = \sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$$

donde  $w_i$  es  $1/y_i^{obs}$ ,  $y_i^{obs}$  son las cuentas representadas en el eje vertical del patrón de difracción obtenido experimentalmente en función del ángulo  $2\theta$ , y  $y_i^{calc}$  es el valor calculado de ese mismo número de cuentas, en función de  $2\theta$  de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$y_i^{calc} = S \sum_{hkl} m_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) + B_i$$

donde  $S$  es el factor de escala,  $m_{hkl}$  el factor de multiplicidad de los planos  $hkl$ ,  $L_{hkl}$  el factor de Lorentz y polarización,  $F_{hkl}$  el factor de estructura,  $\Omega$  la función que describe los contornos de las reflexiones, y  $B_i$  es el término que describe el fondo del patrón de difracción

Este método se reportó por primera vez en el "Seventh Congress of the IUCr" en Moscú en 1966 [19], publicándose el primer programa de computo con este método en 1967 [20]. Al principio, la reacción fue prácticamente nula; pero posteriormente con la publicación de una aplicación detallada del método [21] se obtuvo una respuesta favorable. En un principio este método se usó principalmente para refinar estructuras a partir de datos obtenidos por difracción de neutrones a longitud de onda fija; un total de 172 estructuras se refinaron de esta forma hasta antes de 1977 [22]. A pesar que desde su publicación en 1969, Rietveld sugiere que el método puede ser empleado con datos de difracción de Rayos-X [21], no es sino hasta 1977 que el método es aceptado de forma general para Rayos-X tanto como para difracción de neutrones [23-25]. El uso del método para datos obtenidos por difracción de Rayos-X, en un principio, se restringió a datos a longitud de onda fija, ampliándose posteriormente para ángulo fijo (datos de dispersión de energía).

Los parámetros del modelo que deben ser refinados para minimizar la expresión son o parámetros de posición atómica, térmicos, y de ocupación de sitios; también parámetros de fondo, de red, instrumentales (rasgos geométricos-ópticos), aberraciones en la muestra (como desplazamiento y transparencia), componentes amorfos, y agentes de ensanchamiento del perfil por reflexión de la muestra (tales como tamaño de los cristalitos y microtensión). Se pueden refinar simultáneamente varias fases y hacer un análisis comparativo de los factores de escala por separado para las fases presentes. A continuación se presenta un listado (tomado de [26]) de los parámetros que se pueden refinar simultáneamente.

Para cada fase presente:

$x_j, y_j, z_j, B_j, N_j$ .

( $x_j, y_j, z_j$ , son coordenadas posicionales,  $B_j$ , es un parámetro térmico isotrópico y  $N_j$  es el factor de ocupación de sitios; todos para el átomo  $j$  en la celda unitaria).

Factor de escala (Observar la posibilidad del análisis cuantitativo de la fase).

Parámetros de ensanchamiento del perfil de la muestra.

Parámetro de la celda.

Factor de temperatura global (parámetro térmico).

Parámetros térmicos individuales anisotrópicos.

Orientación preferencial.

Tamaño de cristalitos y microtensión (a través de los parámetros del perfil).

Extinción.

Globales:

Cero del goniómetro.

Perfil Instrumental.

Asimetría del perfil.

Ruido de fondo.

Longitud de onda.

Desplazamiento de la muestra.

Transparencia de la muestra.

Absorción.

Por otra parte, las fuentes de posibles errores sistemáticos, las cuales no están consideradas dentro de la desviación standard estimada (e.s.d.), pueden ser:

Orientación preferencial.

Ruido de fondo.

Ensanchamiento anisotrópico del perfil de reflexión.

Formas del perfil.

Absorción (difiere con la geometría del equipo).

Desplazamiento de la muestra.

Transparencia de la muestra.

Extinción.

Error en el cero del goniómetro (0 de 2 $\theta$ ).

Difracción debida a sólo unos cuantos cristalitos ("Graininess").

Inestabilidad en el haz incidente.

Inestabilidad instrumental eléctrica o mecánica.

En cuanto a la estrategia de refinamiento, cabe señalar que diferentes procedimientos de refinamiento pueden ahorrar mucho tiempo y dificultades. Sin embargo, no existe una estrategia única de refinamiento, aunque si hay varias recomendaciones para el refinamiento de estructuras. Se pueden refinar diferentes parámetros de uno por uno, y también varios a la vez o mezclar ambas estrategias. Es de particular importancia pensar estratégicamente cuando se empieza a trabajar en una nueva estructura o con un nuevo grupo de datos, una muestra diferente del mismo material, o una clase de datos diferente (neutrones o Rayos-X). Primero que nada se debe hacer la selección del modelo, esto es, tener el grupo espacial correcto, parámetros de red correctos, coordenadas atómicas y valores estimados para el factor de ocupación de cada átomo ( $N_j$ ) así como el factor isotrópico de temperatura ( $B_j$ ). Usualmente se puede empezar con valores estequiométricos para  $N_j$  y asignando valor de cero a  $B_j$ . En segundo lugar, es muy conveniente hacer uso de un criterio gráfico, esto es para darse idea de como va el refinamiento; no sólo hay que consultar la matriz de salida del programa, sino que hay que observar además la gráfica con las intensidades observadas, calculadas, y la diferencia entre ellas. También es importante cuidar de la secuencia en la que refinan diferentes parámetros, de la matriz de correlación y cuidar de no obtener falsos mínimos.

Es difícil tener un criterio absoluto acerca de cuando debe uno detener los ciclos de refinamiento o continuar con más ciclos. A continuación se mencionaran algunos posibles criterios para detenerse en el refinamiento de una estructura:

- Los cambios en todos los parámetros,  $x_j$ , son menores que  $\epsilon\sigma_j$ , donde  $\epsilon < 1$ . En algunos programas este criterio se puede establecer desde la matriz de entrada.
- Los valores de los parámetros se encuentran simplemente oscilando, cada parámetro alrededor de algún valor en particular. En este caso el refinamiento no será mejor que el que ya se tenga. Pero hay que tener cuidado, ya que se puede pasar por alto el hecho de que uno o dos parámetros estén oscilando alrededor de valores en los cuales, de hecho, se esté cambiando lo suficiente para que el refinamiento proceda aunque sea muy lentamente.
- Sí se tiene disponible otro posible modelo para el refinamiento, puede resultar más conveniente cambiar de modelo que seguir insistiendo con un modelo con el que el refinamiento ya no mejora.
- El costo del tiempo de computo y de operador para continuar el refinamiento, exceden el valor del problema.

Hay que hacer notar que detener el refinamiento y terminarlo, no son sinónimos. El modelo refinado deberá tener sentido químico y físico; de lo contrario, éste no se ha terminado, o peor aún puede ser incorrecto.

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

Se puede pensar en la microscopía óptica y la electrónica análogamente, la gran diferencia radica en la longitud de onda del haz que incide en la muestra; para el microscopio óptico, de  $7.8$  a  $3.8 \cdot 10^{-7}$  m (visible) y de  $3.8 \cdot 10^{-7}$  a  $10^{-9}$  m (ultravioleta); mientras que para el microscopio electrónico se puede tener por ejemplo una longitud de onda de aproximadamente  $4 \cdot 10^{-10}$  m para un haz de electrones viajando a la mitad de la velocidad de la luz. Esta diferencia se ve reflejada en la amplificación de la imagen que podemos obtener,  $4000$  X en un microscopio óptico, mientras que en un electrónico se puede llegar a amplificaciones de  $200000$  X y en los que tienen poder de resolución más grande son capaces de dar una amplificación directa de  $10^6$  X y resolver distancias de  $1.4 \text{ \AA}$  ( $1.4 \cdot 10^{-10}$  m); una gran diferencia con el límite de resolución del ojo humano aproximadamente  $0.1$  mm ( $1 \cdot 10^{-4}$  m).

Para la microscopía electrónica se conocen distintos tipos de diseño instrumental, que dependen básicamente del tipo de información que se desee obtener de la muestra bajo estudio. Es decir, los procesos de interacción entre los electrones y el sólido al que llegan, determinan diferentes métodos de análisis y por tanto, diferentes tipos de instrumentos detectores. Sin embargo, se puede decir que la forma de obtener un haz de electrones es prácticamente la misma para todos los tipos de microscopios, y la diferencia entre ellos, radica en el sistema de formación de la imagen.

### FORMACIÓN DEL HAZ DE ELECTRONES

Las características que debe cumplir un haz de electrones para que su empleo sea óptimo en un microscopio son:

- Ser lo más monocromático posible, para obtener una imagen libre de aberración cromática.
- Ser altamente energético, de manera que aumente el poder de resolución.
- Ser muy intenso para tener buena visibilidad.
- Su sección transversal deberá ser pequeña para poder iluminar regiones pequeñas de muestra.

La primera y tercera condición dependen del sistema de obtención de electrones empleado; la segunda condición está relacionada directamente con la diferencia de potencial empleada para acelerar los electrones, y la última depende del sistema de condensación del haz.

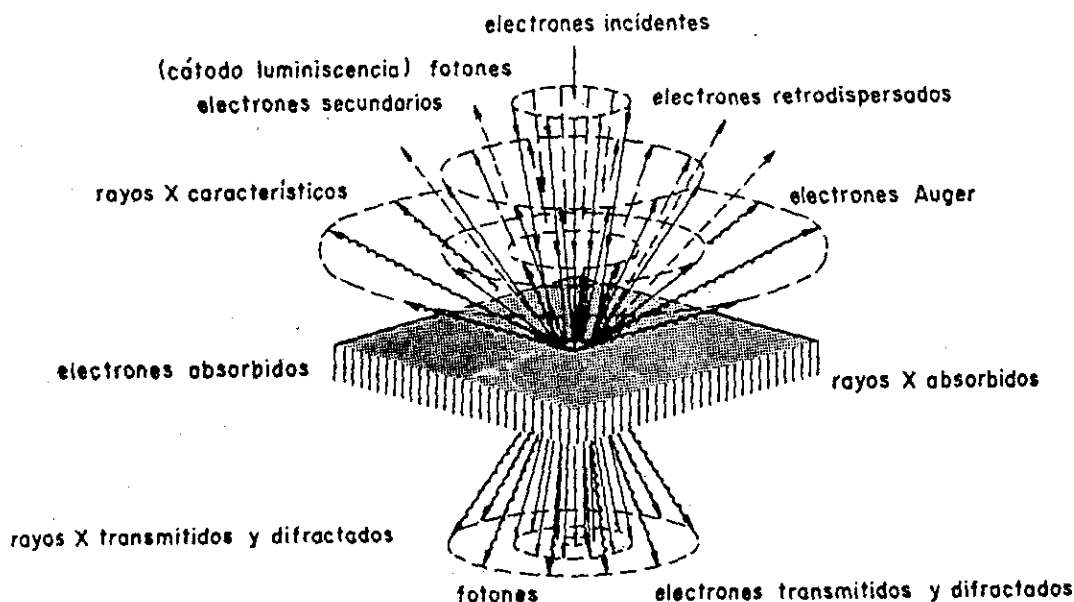
La obtención de electrones se puede hacer mediante diferentes procesos como son: la foto-emisión, la emisión secundaria, la emisión de campo y la emisión termoiónica. De éstas, la emisión termoiónica resulta la más apropiada ya que los electrones emitidos tienen

velocidades muy semejantes, lo que produce mayor homogeneidad en la distribución de velocidades del haz formado con ellos; cumpliéndose así la condición de tener un haz lo más monocromático posible. Además de que por ejemplo para un filamento de tungsteno se obtendría un haz muy intenso (aproximadamente  $10^4$  A/m<sup>2</sup>).

Una vez que se cuenta con el haz de electrones, es necesario desviarlo de alguna manera para obtener el haz monocromático y enfocado que se necesita; para ello es necesario hacerlo pasar por las lentes, que a diferencia del microscopio óptico en que son lentes ópticas, estas pueden ser electrostáticas y/o electromagnéticas; estas lentes, son dispositivos diseñados para dirigir y enfocar haces de partículas cargadas. En ambos casos, ya sea por fuerzas electrostáticas o electromagnéticas, los electrones son acelerados a través de campos para que viajen en una dirección determinada y enfocarlos.

## FORMACIÓN DE IMAGENES

Cuando un haz de electrones incide sobre un material se producen casi de manera simultánea varios fenómenos que se resumen de forma esquemática en la figura 2 [27].



*Figura 2.* Interacciones de un haz de electrones al incidir en un sólido.

Una vez que las señales producto de esta interacción se producen, pueden ser detectadas y amplificadas empleando el dispositivo adecuado a cada tipo de señal. Dependiendo de que información se requiera del material, será el tipo de señal que se

seleccione, ya que cada una provee distinta información del material estudiado. A continuación se describen los principales fenómenos de interacción:

- *Electrones retrodispersados*: Son aquellos que se desvían del haz incidente, hacia atrás debido a la dispersión elástica por los átomos de la red; por lo tanto su energía es muy cercana a la del haz incidente. Estos fenómenos tienen lugar muy cerca de la superficie de incidencia, por lo que el número de electrones dispersados a un ángulo dado dependerá de la posición del área donde incide el haz (ángulo de incidencia). Si barremos distintas zonas de la muestra tendremos variaciones en la intensidad de electrones retrodispersados a un cierto ángulo (ángulo de observación), y el resultado será una fotografía de la topografía superficial de la muestra. Además, la intensidad del haz retrodispersado está determinada principalmente por la probabilidad de que un electrón sea absorbido; entonces podemos esperar que la intensidad del haz retrodispersado aumente cuando se incremente el número atómico de los elementos que forman al sólido. Esto nos permite detectar zonas de diferente composición en el material. La orientación cristalina influye también en la probabilidad de retrodispersión de un electrón a través de la variación de la sección transversal efectiva que éste ve del sólido. Por lo tanto se pueden ver los granos, precipitados y en general transportar las técnicas metalográficas usuales a la microscopía electrónica.
- *Electrones secundarios*: Son originados por el sólido y emitidos como el resultado de excitación atómica por el haz primario y se caracterizan por tener un espectro de energías relativamente bajo ( $< 50\text{eV}$ ) en relación al haz inicial. Pueden ser detectados o recolectados colocando una placa a potencial positivo a un lado de la muestra de manera que los electrones retrodispersados no se desvíen mucho. En realidad no todos los electrones secundarios son emitidos por el sólido, sino que existen también electrones de baja energía originados por colisiones inelásticas, aunque no existe forma de distinguirlos; por lo que todos los electrones de baja energía se clasifican como secundarios. Su emisión depende tanto de la densidad como de la topografía del sólido y un poco de la cristalografía, por lo que se puede formar con ellos imágenes parecidas a las formadas con electrones retrodispersados.
- *Electrones absorbidos*: Son electrones con tan alta pérdida de energía, que no pueden salir del sólido después de chocar con él, pueden ser detectados si se ponen electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de carga fluya a través de ellos a tierra. Cualquier incremento local en el número de electrones que abandonen el sólido (dispersados o emitidos) causa la disminución correspondiente en la corriente de absorbidos, por lo que la detección de estos electrones produce un contraste complementario al obtenido por electrones retrodispersados y secundarios, al barrer la superficie de la muestra.
- *Rayos-X característicos y electrones Auger*: Es de esperarse que se emitan Rayos-X característicos debido a las transiciones de electrones excitados por el haz primario, por lo que si se utiliza un espectrómetro apropiado, y un detector tipo Geiger o fotomultiplicador, se podrá construir un perfil de intensidades y conocer tanto los

elementos que forman la muestra, como su concentración. Puede suceder que de forma alterna, el átomo excitado regresara a un estado de energía menor emitiendo uno de sus electrones en vez de Rayos-X. Tales electrones, llamados Auger, se caracterizan por tener valores discretos de energía bien definidos y por lo tanto pueden usarse para realizar también un análisis químico.

- *Electrones transmitidos y difractados:* Estos son electrones del haz incidente que logran atravesar la muestra y llevan información sobre la estructura interna de la misma. La formación de una imagen a partir de estos electrones es lo que constituye la microscopía electrónica de transmisión. La intensidad del haz transmitido tiene una variación directamente proporcional a la energía del haz incidente y disminuye cuando se aumenta el grosor de la muestra observada.

### **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

La microscopía electrónica de barrido (MEB o *SEM en inglés*) se emplea en el estudio de la superficie de los sólidos a gran amplificación, obteniéndose así información sobre la morfología, la topología, el tamaño de las partículas y otras características importantes de una muestra. Con el microscopio electrónico de barrido, se enfoca el haz sobre un área muy reducida de la muestra en estudio y se barre su superficie, moviendo el haz y detectando en cada zona una intensidad promedio. Con este tipo de microscopio se pueden conseguir amplificaciones de hasta  $10^5$  X.

Para la microscopía electrónica de barrido son de gran interés, como ya se había mencionado anteriormente, las señales emitidas por los electrones secundarios y por los electrones retrodispersados, ya que la emisión de electrones secundarios permite la obtención de imágenes en pantalla con una alta resolución; mientras que la apariencia tridimensional, así como el sombreado que da los relieves a las imágenes creadas, son debidas a la emisión de los electrones secundarios

### **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN**

Con el microscopio electrónico de transmisión se pueden hacer estudios básicamente por cinco diferentes técnicas: la difracción de electrones, microscopía de alta resolución, haz convergente, microscopía en campo claro y microscopía en campo oscuro.

La obtención de patrones de difracción de electrones, es una de las técnicas más importantes y atractivas de la microscopía electrónica de transmisión y es una de las más empleadas por los microscopistas de materiales, ya que con ella se puede obtener una gran cantidad de información sobre la estructura interna del material. El patrón de difracción obtenido en el microscopio electrónico no es más que la proyección de un plano de la red recíproca, que se ve como un arreglo de puntos, los cuales representan para el caso de un material cristalino, familias de planos.

La microscopía de alta resolución y la técnica de haz convergente son técnicas muy especializadas que permiten observar espaciamentos en redes atómicas y detalles finos en la estructura (por ejemplo determinar grupo espacial) respectivamente. Estas técnicas aunadas a la difracción de electrones, constituyen los principales recursos con los que cuenta la microscopía electrónica de transmisión para la caracterización estructural de los materiales.

La microscopía electrónica de transmisión en campo claro, se logra cuando en el microscopio se coloca una apertura centrada con respecto al haz transmitido o en la dirección (000), logrando con ello que la imagen del objeto se forme solamente con los haces electrónicos muy próximos al haz transmitido. El resultado que se tiene en la pantalla, es la imagen del objeto con un fondo iluminado.

La microscopía electrónica de transmisión en campo oscuro se logra cuando en el microscopio se coloca una apertura no centrada con respecto al haz transmitido, dicha apertura se puede centrar en un haz diferente al (000), o bien centrándola en alguna región donde se tome más de un haz. Con esta técnica se puede hacer una diferenciación de ciertos planos atómicos en muestras policristalinas. El resultado que se obtiene en la pantalla al utilizar esta técnica es la observación de la imagen del objeto sobre un fondo oscuro, resaltando aquellas regiones que se eligieron al colocar la apertura en la zona correspondiente.



## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

La técnica de espectroscopía de impedancias se ha convertido en los últimos años en una herramienta muy utilizada para la caracterización del comportamiento dieléctrico de materiales cerámicos. En particular, esta técnica resulta muy útil para sistemas cerámicos policristalinos ya que a partir de mediciones eléctricas relativamente sencillas se puede obtener información acerca de la respuesta eléctrica de granos, fronteras de grano e interfase electrodo/material. Estos estudios se realizan a partir de la relación que generalmente se puede establecer entre el comportamiento de la muestra analizada y un modelo idealizado de componentes eléctricos discretos. El empleo de este modelo, no pretende proporcionar una descripción exacta del movimiento individual de los portadores de carga; por el contrario, se considera que los diferentes parámetros manejados son promedios de los parámetros que reflejan el comportamiento a nivel microscópico del material en estudio [28, 29].

## CONDUCTIVIDAD EN SÓLIDOS IÓNICOS

Los defectos puntuales son los primeros responsables de la conductividad eléctrica [30]. Los sólidos iónicos contienen este tipo de defectos prácticamente a cualquier temperatura arriba de 0 K. Aunque impurezas aliovalentes pueden introducir exceso de defectos, cuya concentración queda fijada principalmente por la composición. A menudo este exceso no depende de la temperatura.

La presencia de defectos iónicos da origen a la conductividad iónica. En tanto que los defectos electrónicos darán origen a la conductividad electrónica, la cual es indeseable en un buen electrolito sólido. Para que un electrolito sólido sea útil la razón de conductividad iónica a la electrónica debe ser  $\geq 100$ . Afortunadamente muchos sólidos iónicos contienen muy pocos defectos electrónicos y tienen una amplia brecha de energía prohibida, usualmente mayor que 3 eV. Sin embargo a temperatura elevada, los electrones en la banda de valencia podrían ser térmicamente excitados a una banda de conducción de energía mayor, produciéndose un electrón libre en la banda de conducción y un hoyo en la banda de valencia, favoreciéndose así la conducción electrónica. Los dos principales defectos puntuales son:

- a) Defecto tipo Schottky. Es un defecto estequiométrico que se presenta en cristales iónicos; cuando se crea un par de sitios vacantes (vacancia aniónica y cationica). Este defecto se compensa por migración de los pares de iones hacia la superficie del cristal (figura 3b).
- b) Defecto tipo Frenkel. También es un defecto estequiométrico; que se crea cuando un ion en la red se desplaza hacia un sitio intersticial, normalmente vacío, creando así una vacancia en el sitio que ocuparía en la estructura ideal (figura 3c).

Si analizamos estos tipos de defectos, se puede apreciar que se crean vacantes que interconectadas en tres dimensiones formaran canales de conducción de iones. De tal forma,

que si un ion obtiene suficiente energía de las fluctuaciones térmicas de la red cristalina, como para salvar la energía entre los sitios de la red, se producirá un movimiento iónico a saltos [31].

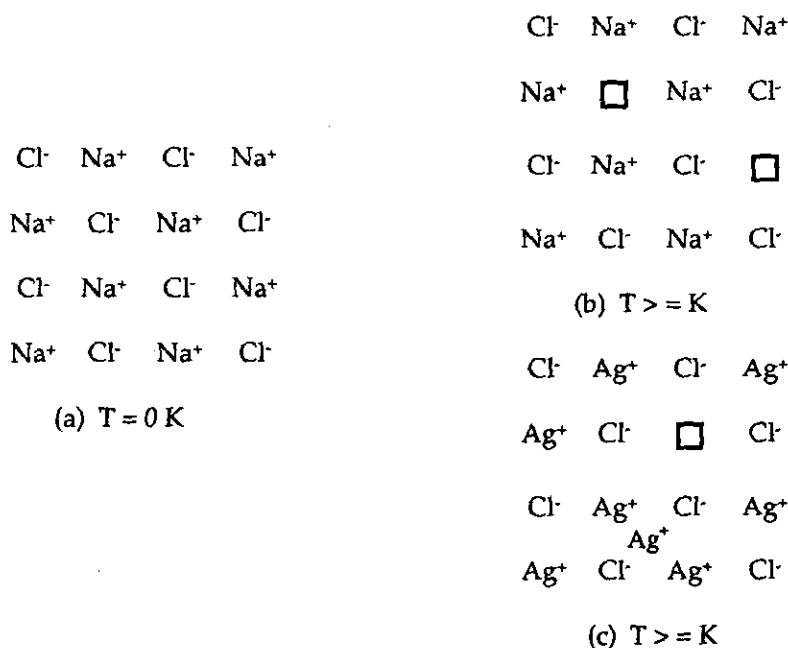


Figura 3. (a) Cristal Ideal, (b) Defecto de Schottky, (c) Defecto de Frenkel.

Se puede tener una idea de la capacidad de conducción de un sólido iónico si se conoce la relación de iones móviles con respecto a la ocupación fraccional de los sitios de la red cristalina. En compuestos como los halogenuros alcalinos y de plata, la concentración de iones móviles podría ser muy pequeña. Por ejemplo en NaCl la ocupación de los sitios Na<sup>+</sup> es casi uno, por lo tanto, la conductividad es baja. En cambio en R<sub>6</sub>Ag<sub>4</sub>I<sub>5</sub>, la ocupación de los sitios Ag<sup>+</sup> es mayor que ¼ y menor que ½; esto permite alta conductividad, pues los iones móviles tienen disponible un mayor número de huecos que incluso la misma cantidad de iones.

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

$$\mu = \frac{qd^2v_0}{KT} \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right)$$

donde  $q$  es la carga del ion,  $d$  la distancia del salto,  $\nu_0$  la frecuencia vibracional del ion en su sitio de la red,  $\Delta G_m$  la barrera de energía libre para la migración de iones y  $k$  la constante de Boltzmann.

Por otro lado, la movilidad  $\mu$  está relacionada con el coeficiente de difusión iónico  $D$  por la relación de Nernst-Einstein:

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

entonces:

$$\sigma = \frac{\nu_0 d^2 q^2 C}{kT} \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right)$$

ésta es entonces la ecuación de un proceso de conducción iónica, activado térmicamente [28].

### TEORÍA DE CORRIENTE ALTERNA (AC).

La teoría AC se refiere al análisis de la respuesta eléctrica de un material cuando se le aplica una diferencia de potencial 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:

$$I = I_0 e^{j(\omega t + \phi)}$$

Se utiliza una fuente de poder de corriente alterna para aplicar una diferencia de potencial constante; 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  $10^{-3}$  hasta  $10^9$  Hz.

Otro punto importante, establecido por Bauerle [32], 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 esta dada por la siguiente ecuación compleja:

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

la cual es equivalente a la ley de Ohm en corriente directa, donde  $Z^*$  es la impedancia total;  $Z'$  es la parte real de la impedancia que se 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 [33].

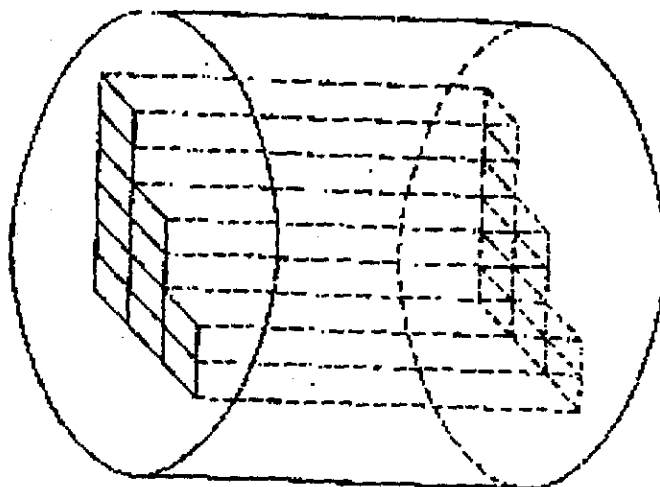
Se debe tomar en cuenta que al existir un desfaseamiento entre la diferencia de potencial (voltaje) y la corriente, y dado que la impedancia es una cantidad con magnitud y fase en función de la frecuencia, puede ser representada en un plano complejo (curvas de dispersión)

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 con base en circuitos eléctricos elaborados con elementos RC (resistencias y capacitores) ordinarios, que simulen adecuadamente el comportamiento eléctrico de un sistema tan complejo como lo es un sistema policristalino.

### CARACTERISTICAS DEL MODELO TEÓRICO

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, figura 4 [34].

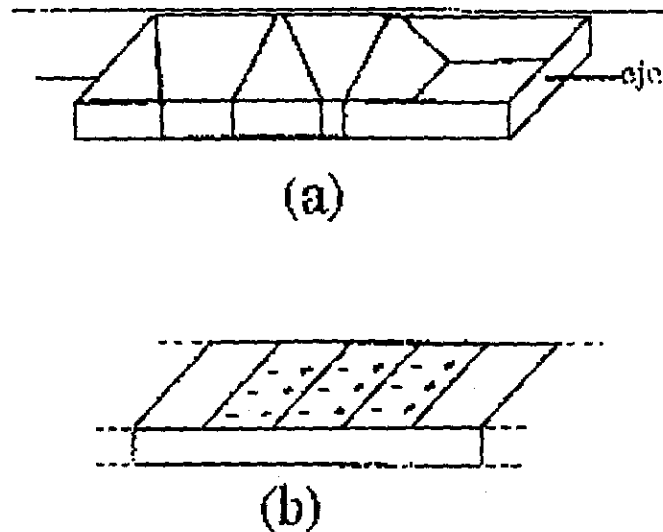


*Figura 4.* Modelo de una muestra policristalina formada por  $n$  barras arregladas compactamente

Las barras a su vez estarán formadas por granos microcristalinos ( $g$ ) que constituyen la muestra, además de las fronteras de grano ( $fg$ ), que en algunos casos juegan un papel importante ya que tienen una respuesta diferente que los granos mismos al aplicar el campo eléctrico (figura 5a). De hecho el modelo de capas es válido en el caso de que la conductividad de grano sea significativamente mayor a la de la frontera de grano.

De esta forma, cuando se aplica un campo eléctrico externo, el material sufrirá una polarización como resultado de que las fronteras de grano representaran una barrera difícil de librar por los portadores de carga. Resulta fácil suponer, entonces, que las fronteras de grano que representan un bloqueo efectivo al paso de las cargas son las que están dispuestas en forma perpendicular al eje de la barra. De modo que se puede pensar que sólo la

componente perpendicular bloqueará de forma efectiva el paso de los portadores de carga entre grano y grano; con esta simplificación del problema, se supone que la barra esta formada por capas que representan los granos cristalinos tal como se muestra en la figura 5b. Entonces, la respuesta eléctrica deberá incluir contribuciones debidas a transporte y polarización de cargas dentro del material, así como también en la interfase electrodo/electrolito.



**Figura 5.** (a) Representación de una de las  $n$  barras, formada por granos cristalinos. (b) Simplificación de la barra en el modelo de capas. En ambos casos, el eje de la barra es paralelo al eje del cilindro.

La presentación del sistema real con las simplificaciones anteriores, nos permite proponer un circuito equivalente que represente la respuesta eléctrica del material, en dicho circuito, participan componentes discretos como: resistencias, capacitancias y/o inductancias. Una resistencia podría explicar la conductividad del cristal, o alguna transición química o cristalográfica. Mientras que los elementos capacitivos e inductivos se asocian a regiones de polarización de carga espacial y absorción específica y procesos de electrocristalización en los electrodos.

### CIRCUITOS EQUIVALENTES

El orden en 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 cargas; el efecto de la interfase electrodo/electrolito puede incluirse en el circuito propuesto, ya que forma parte del sistema en estudio. Algunas veces el circuito equivalente puede incluir también elementos inductivos [35].

### Resistor Ideal

Si se aplica una diferencia de potencial,  $V = V_0 e^{j\omega t}$ , a un resistor ideal  $R(\Omega)$ , la corriente  $I(A)$ , a través del elemento  $R$ , esta dada por la Ley de Ohm:  $I = \frac{V}{Z}$ , donde la impedancia resistiva es igual a la resistencia:  $Z = R = Z_R$ ; sustituyendo lo anterior en la Ley de Ohm, tenemos entonces:  $I = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{R}$ .

Si comparamos esta expresión con  $I = I_0 e^{j(\omega t + \phi)}$ , resulta que para este caso,  $\phi=0$ , por lo tanto la corriente está en fase con el voltaje aplicado. La impedancia  $Z_R$  del sistema con magnitud  $R$ , es un número real el cual puede ser representado en un gráfico de impedancias como un punto en el eje real  $Z'$  a una distancia  $R$  del origen [36] tal como se muestra en la figura 6

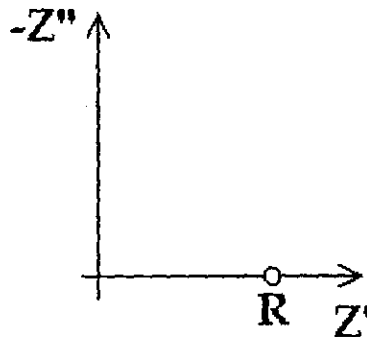


Figura 6. Representación de un resistor ideal en un gráfico de impedancias

### Capacitor Ideal

Si se aplica una diferencia de potencial que dependa del tiempo de la forma:  $V = V_0 e^{j\omega t}$ , a un capacitor, se almacenará una carga  $Q$ , con  $Q = CV$ , de tal forma que la corriente a través del capacitor estaría dada por:

$$I = \frac{dQ}{dt} = j\omega CV$$

Un capacitor ideal, una vez cargado, bloquea el paso de 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:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -j \frac{1}{\omega C}$$

la cual es un número complejo; que a veces se nombra como reactancia capacitiva,  $X_C$ . Esta es inversamente proporcional a la frecuencia y corresponde a la parte imaginaria de la

impedancia. La representación gráfica de la capacitancia en un plano de impedancias es una línea vertical sobre el eje  $-Z''$ .

### Resistor y Capacitor en Serie

Este tipo de circuito, consiste en una resistencia  $R_s$  conectada en serie a un capacitor  $C_s$  (figura 7a) cuya impedancia estará dada por:

$$Z_{tot}^* = Z_R + Z_C$$

y si sustituimos las correspondientes expresiones para  $Z_R$  y  $Z_C$  en la ecuación anterior, tenemos:

$$Z_{tot}^* = R_s + \frac{1}{j\omega C_s} = R_s - j \frac{1}{\omega C_s}$$

La representación gráfica para la impedancia en un circuito en serie RC, resulta una línea vertical que interseca al eje real  $Z'$  a una distancia  $R$  del origen, como se muestra en la figura 7b.

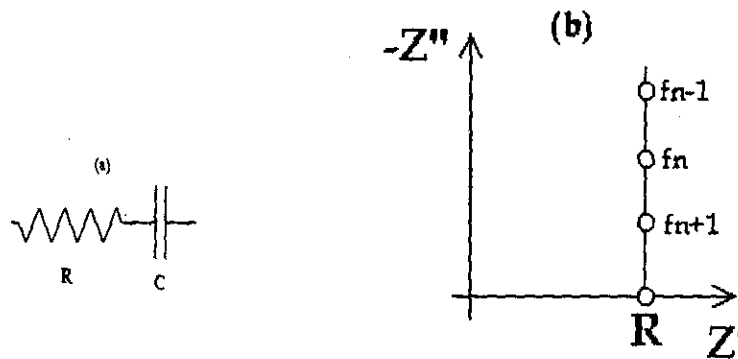


Figura 7. (a) Circuito RC en serie. (b) Curva de dispersión para el caso RC en serie.

### Resistor y Capacitor en Paralelo

En estos circuitos, se conectan nuevamente un resistor y un capacitor, pero esta vez en un arreglo en paralelo, como se muestra en la figura 8a. Y tienen una admitancia asociada de la forma:

$$Y_{tot}^* = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p$$

Y como la admitancia es el inverso de la capacitancia, esta última se puede expresar como:

$$Z_{tot}^* = \frac{1}{Y_{tot}^*} = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$$

en donde la parte real e imaginaria son respectivamente:

$$Z' = R \left\{ \frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right\} \quad Z'' = R \left\{ \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right\}$$

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 interseca al eje  $Z'$  en  $R$  (a bajas frecuencias), y en el origen (a altas frecuencias), tal como se observa en la figura 8b.

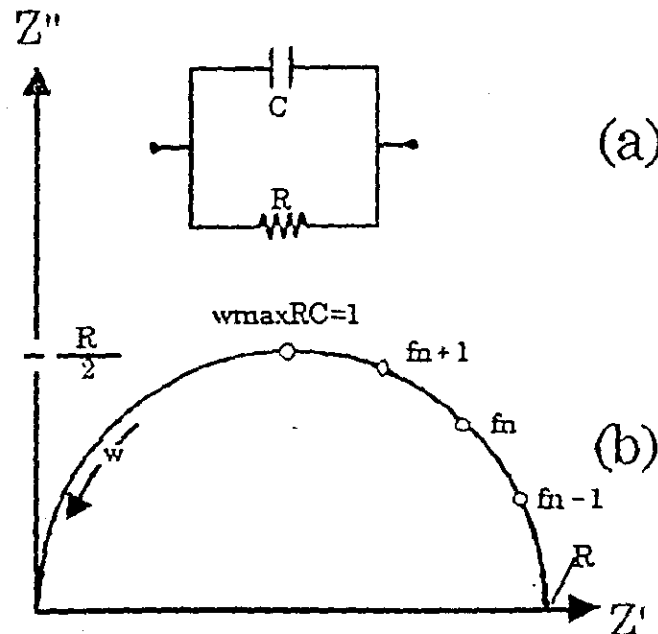


Figura 8. (a) Circuito RC en paralelo. (b) Curva de dispersión para el caso RC en paralelo.

En una gráfica espectroscópica de impedancias, la componente real  $Z'$ , tiene valores límite de  $R$  a bajas frecuencias ( $\omega \approx 0$ ) y valores de cero a altas frecuencias ( $\omega \rightarrow \infty$ ). La componente  $Z''$  define un pico de Debye con el máximo en  $R/2$  donde  $\omega RC = 1$ . Ver figura 9.



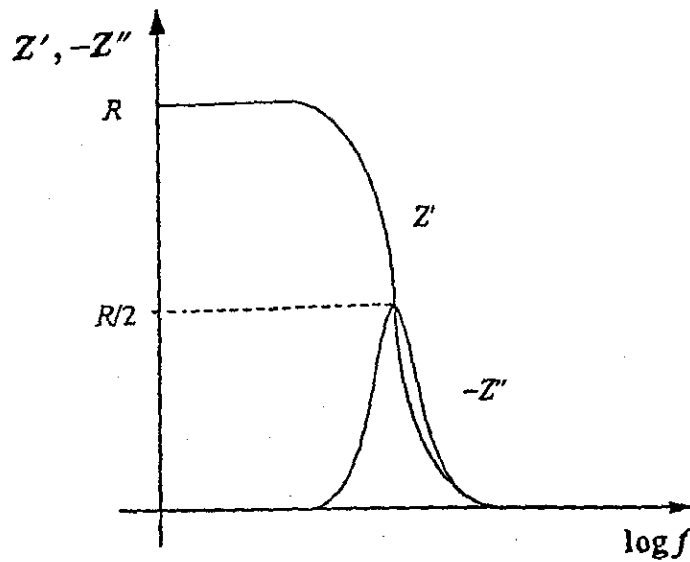


Figura 9. Gráficas espectroscópicas  $Z'$ ,  $-Z''$  contra  $\log f$  para un circuito RC ideal en paralelo.

La representación esquemática de toda la muestra se presenta en la figura 10a, 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 (figura 10b).

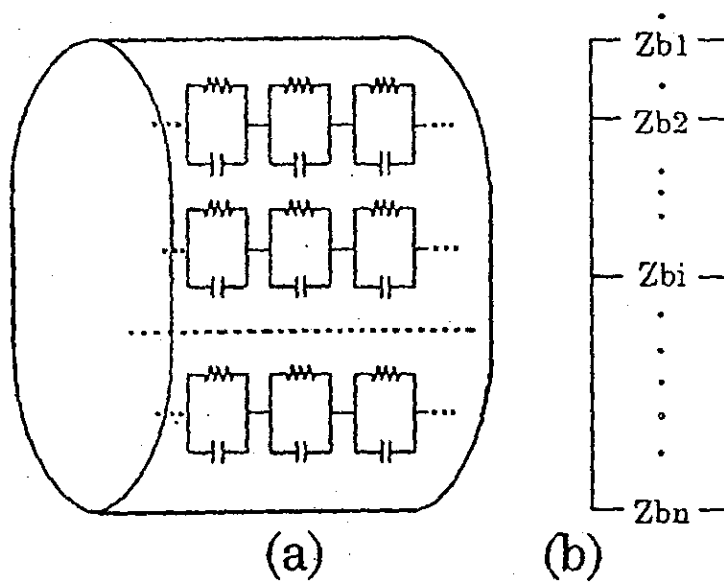


Figura 10. Representación de la muestra completa. (b) Simplificación del sistema.

Es importante mencionar que el arreglo RC en paralelo es el más sencillo, pero los materiales policristalinos pueden ajustarse a otros modelos con arreglos más complejos. Partiendo de la forma de la curva de dispersión en el plano de impedancias complejas, es posible elegir un circuito que represente a la curva experimental.

### CALCULO DE PARAMETROS

En la figura 8b se ejemplifica una curva ideal para un circuito RC en paralelo, en la practica no es posible obtener tales curvas, sin embargo, la técnica ha dado buenos resultados en un gran número de casos, de aquí su aceptación generalizada [36]. En la practica, 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 8b el punto que intercecta al 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  $\left( C = \frac{1}{\omega_{max}R} \right)$ . 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  $\mu\text{F}$  para los electrodos [37].

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 capacitancia (C) en función de la temperatura (T), es posible determinar si el material exhibe comportamiento ferroeléctrico, ya que en tal caso la gráfica presenta un punto máximo que corresponde a la temperatura de Curie ( $T_c$ ).

# *DESARROLLO EXPERIMENTAL.*

*TEORIA es cuando todo se sabe y nada sale.*

*PRACTICA es cuando todo sale y nadie sabe porque*

*TEORIA + PRACTICA, nada sale y nadie sabe porque*

MÉTODO DE SÍNTESIS.

A pesar de que estos compuestos ya se habían preparado anteriormente, fue necesario obtener mayor cantidad de ellos ya que la cantidad con la que se contaba no era suficiente para llevar a cabo el presente estudio. Se seleccionaron seis diferentes composiciones representativas de la solución sólida continua entre  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$  y  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$ , cuya fórmula es:  $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_9$ . En la tabla I se presentan la fórmula y la composición de los diferentes compuestos seleccionados y obtenidos.

TABLA I: COMPOSICIONES DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA:  $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_9$

FÓRMULA	COMPOSICIÓN % mol			VALOR DE x
	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Tb}_2\text{O}_3$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	
$\text{EuTa}_3\text{O}_9$	25.00		75.00	1.00
$\text{Tb}_{0.10}\text{Eu}_{0.90}\text{Ta}_3\text{O}_9$	22.50	2.50	75.00	0.90
$\text{Tb}_{0.25}\text{Eu}_{0.75}\text{Ta}_3\text{O}_9$	18.75	6.25	75.00	0.75
$\text{Tb}_{0.50}\text{Eu}_{0.50}\text{Ta}_3\text{O}_9$	12.50	12.50	75.00	0.50
$\text{Tb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Ta}_3\text{O}_9$	6.25	18.75	75.00	0.25
$\text{TbTa}_3\text{O}_9$		25.00	75.00	0.00

Los compuestos se sintetizaron de acuerdo a lo reportado en trabajos anteriores [13-15] por reacción en estado sólido; empleando una temperatura de  $1500^\circ\text{C}$  y un tiempo total de reacción de aproximadamente 200 horas. Las materias primas fueron: óxido de tántalo, óxido de europio y carbonato de terbio. En todos los casos se emplearon reactivos de Aldrich con pureza de entre 99.9 y 99.999 %. Los tratamientos térmicos se realizaron en hornos eléctricos (muflas) marca Thermolyne con un control de temperatura de  $\pm 4^\circ\text{C}$ ; empleando crisoles de platino para contener las muestras durante la reacción. Para los compuestos con terbio, fue necesario dar un tratamiento preliminar a las muestras a  $700^\circ\text{C}$  por un tiempo aproximado de cuatro horas, antes de ponerlas a la temperatura de reacción, para desprender  $\text{CO}_2$ ; dejando así los óxidos en la mezcla de reacción.

El tiempo total de reacción no fue continuo, ya que a diferentes tiempos de reacción las muestras se sacaban de las muflas, se dejaban enfriar a temperatura ambiente y se molían en morteros de ágata para ser caracterizados llevando así a cabo el seguimiento del avance de la reacción.

## DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

En este trabajo, se utilizó la técnica de difracción de Rayos-X por el método de polvos con tres diferentes objetivos. El primero de ellos fue para caracterizar las muestras a diferentes tiempos del tratamiento térmico, llevando a cabo el seguimiento de la reacción, identificando los productos y observando el grado de avance en la misma hasta obtener una sola fase. Estos análisis se efectuaron en un Difractómetro Siemens D-5000, en condiciones de operación de 30 KV y 20 mA con rejillas para el paso del haz de Rayos-X de 2mm, 2mm y 0.6mm. Las muestras previamente pulverizadas en un mortero de ágata, se colocaron en un portamuestras de vidrio. Para este tipo de caracterización se barrió la muestra en un intervalo de  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $100^\circ$ , con un tiempo de conteo de 0.3 segundos, un paso angular de  $0.01^\circ$ .

Una vez obtenidas las fases puras de  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$  y  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$ , se hicieron otras mediciones cambiando las condiciones de operación a 35 KV y 30 mA con rejillas para el paso del haz de Rayos-X de 1mm, 1mm y 0.1mm. Estas condiciones se impusieron para obtener un haz de mayor intensidad y mayor resolución en los picos difractados. Esto fue para buscar máximos de difracción de baja intensidad a ángulos bajos del difractograma, que pudieran dar indicio de otros planos dentro de la estructura, debidos probablemente a una superestructura.

Por último se empleo la difracción de Rayos-X para obtener los datos experimentales (difractogramas) necesarios para el refinamiento de las estructuras por el método de Rietveld. Para este tipo de experimento se requirieron condiciones de operación del difractómetro de 30 KV y 20 mA con rejillas para el paso del haz de Rayos-X de 2mm, 2mm y 0.6mm empleando las siguientes condiciones de medición: tiempo de conteo de 10 s, un paso angular de  $0.02^\circ$  y en un intervalo de  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $120^\circ$ .

## REFINAMIENTO DE LAS ESTRUCTURAS.

Para refinar la estructura de los compuestos  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$  y  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$ , se empleo el método de Rietveld utilizando los programas DBWS-9006PC [38], y FULPROF [39], para estos programas se requirieron los datos experimentales obtenidos con el Difractómetro Siemens D-5000 en las condiciones mencionadas anteriormente. Se siguieron diferentes estrategias de refinamiento probando diferentes grupos espaciales basados en los trabajos anteriores [13,14], que a su vez se basaron en compuestos isoestructurales reportados por Iyer y Smith [3]; además de los resultados reportados por Y. Tabira, et al. [12]. Los parámetros ajustados por el método de Rietveld fueron: cero en  $2\theta$ , factor de escala, coeficientes de fondo, parámetros de celda, parámetros del contorno y semianchura de pico (para la función pseudo Voigt), coordenadas cristalográficas de los átomos y factores de

temperatura isotrópicos. Para obtener los patrones de difracción de Rayos-X de polvos refinados de ambos compuestos se emplearon los programas DMPL0T [40] y PLOTR [41], mientras que para obtener el dibujo de las estructuras se utilizó el programa de simulaciones moleculares CERIUSt [42] y el programa CaRIne [43].

### MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

Se llevaron a cabo estudios de microscopía electrónica de transmisión con el fin de obtener mayor información sobre la estructura cristalina de los compuestos a partir de los patrones de difracción de electrones. Para este estudio se utilizó un microscopio electrónico JEOL modelo JEM-1200EX

Las muestras en polvo, se depositaron en rejillas de cobre soportadas sobre un sustrato de carbón amorfo; esto es, se preparó una suspensión de la muestra en CCl<sub>4</sub> en la que se introdujo la rejilla con el fin de que algunas partículas quedaran entre los huecos de la rejilla. Las rejillas así preparadas se colocaron en portamuestras con la posibilidad de un doble movimiento, de rotación y de inclinación; para ser observadas al microscopio.

Mediante la técnica de difracción de área selecta, se obtuvieron diversos patrones de difracción, a los cuales se les asignó índices de Miller, midiendo las distancias y los ángulos interplanares. La asignación de índices de Miller se realizó con la ayuda del programa CaRIne [43]. Con esto se buscaba confirmar o rechazar las propuestas estructurales obtenidas por difracción de Rayos-X.

### PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.

Una vez que se tienen bien caracterizados los compuestos que se quieren estudiar, es necesario someterlos a un proceso de sinterizado. La primera parte de este proceso, comprende el sometimiento de la muestra en polvo a un compactamiento mecánico, mediante el uso de una prensa hidráulica marca CARVER modelo C, con una presión de 5 tons/cm<sup>3</sup>, durante 5 minutos. Para el que se empleó un pastillador de acero marca GRASEBY SPECAC en el que se introduce la cantidad necesaria de muestra en polvo, para obtener una pastilla de aproximadamente 1 mm de espesor y 13 mm de diámetro.

Cuando la pastilla está formada, se coloca dentro de un horno de alta temperatura a 1500°C durante cinco días, para un posterior enfriamiento lento; concluyendo así el proceso de sinterizado.

Ya sinterizada la muestra, es necesario colocarle un par de electrodos de oro, uno en cada cara de la pastilla. Para esto se emplean laminillas de oro que se

adhieren a la pastilla mediante pasta de oro; una vez colocados los electrodos se da un tratamiento térmico de 600°C con el propósito de evaporar el disolvente orgánico de la pasta. Quedando así lista la muestra para ser colocada en el horno para hacer las determinaciones correspondientes.

Un dato muy importante antes de empezar las mediciones, se obtiene de determinar el factor geométrico (f.g.) que se define como el cociente del espesor de la pastilla (cm) que corresponde a la distancia entre los electrodos; dividido entre el área de los electrodos (cm<sup>2</sup>).

### MEDICIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.

Las mediciones se hicieron en un horno vertical con cámara de atmósfera normal, acoplado a un sistema con un analizador de impedancias y una computadora personal como el que se ilustra en la figura 11.

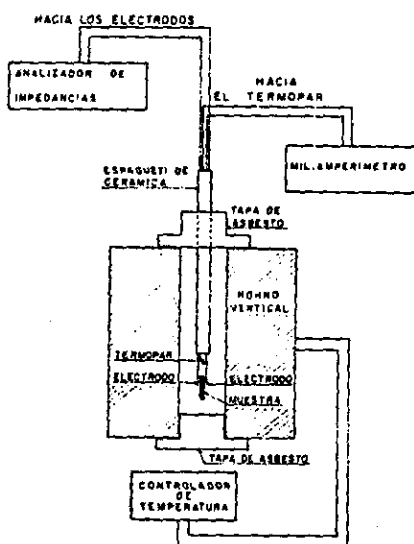


Figura 11. Diagrama del equipo empleado para Espectroscopía de Impedancias

El intervalo de temperaturas estudiado fue desde 300°C hasta 850°C, la temperatura experimental se registró colocando un termopar a 4-5 mm de distancia de la muestra. Cada medición se obtuvo a temperatura constante, dejando el horno a temperatura fija no menos de 1 h para la estabilización térmica del sistema. Se usó un analizador de impedancias HP 4192A LF de Hewlett Packard, controlado por una PC, en el intervalo de frecuencias 5 Hz-13 MHz. La diferencia de potencial aplicada fue 1 V, en todos los casos. Con este dispositivo se

recolectan series de 94 datos para cada medición ( $f$ ,  $Z'$ ,  $Z''$ ) que conforman la respuesta eléctrica del material y partiendo de la curva de dispersión ( $Z'$  vs  $Z''$ ) se calculan los diferentes parámetros eléctricos.

### CALCULO DE PARÁMETROS ELÉCTRICOS.

Una vez obtenidos los valores ( $f$ ,  $Z'$ ,  $Z''$ ), es necesario obtener otros datos a partir de las curvas de dispersión ( $Z'$  vs  $Z''$ ). Primero se obtiene el valor  $R$  en el punto en el que la curva corta al eje de las abscisas a bajas frecuencias. Posteriormente se obtiene  $f_{max}$ , que es la frecuencia que corresponde para  $R/2$ . Con estos dos valores se calcula la capacitancia de acuerdo con la fórmula:

$$C = \frac{1}{2\pi f_{max} R}$$

Por otra parte, se construyen gráficas tipo Arrhenius, con los valores de las resistencias calculadas ( $R$ ) en función de la temperatura; estas gráficas son de la forma:  $\log(\sigma)$  vs  $1/(1000 T)$ ; del valor de la pendiente de esta curva se obtiene la energía de activación para la conductividad. El valor de la conductividad ( $\sigma$ ) se obtiene a partir del factor geométrico ( $cm^{-1}$ ) y de la resistencia ( $\Omega$ ) según:

$$\sigma = \frac{f \cdot g}{R}$$

Se tienen también gráficas análogas pero para calcular el tiempo de relajación ( $\tau$ ),  $\log(\tau)$  vs  $1/(1000 T)$ ; del valor de la pendiente de esta curva se obtiene la energía de activación para el tiempo de relajación. Y para cada dato,  $\tau$  se obtiene de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}}$$

La constante dieléctrica para cada muestra se determinó como un promedio de la respectiva constante dieléctrica para cada temperatura, y esta última se calcula a partir de:

$$\epsilon' = \frac{(f \cdot g) \cdot C}{\epsilon_0}$$

Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío y tiene un valor de:  $8.854 \cdot 10^{-14}$  F/cm.



## *RESULTADOS.*

*Mientras más se aprende,  
solo se confirma que lo que falta por aprender  
es cada vez mayor que lo que ya se sabe.*

*Alejandro Ibarra Palos.*

**RESULTADOS****REFINAMIENTO DE LA ESTRUCTURA POR EL MÉTODO DE RIETVELD.**

Como se ha mencionado anteriormente, el método de Rietveld es un método de refinamiento y no de resolución de estructuras, por lo que es necesario tener resuelta la estructura de un compuesto isoestructural al que se va a analizar antes de iniciar el estudio; o al menos una buena aproximación al modelo estructural. En este trabajo, se refinaron las estructuras de  $TbTa_3O_9$  y  $EuTa_3O_9$  por el método de Rietveld, tomando como antecedentes los resultados obtenidos para estos mismos compuestos, en el ya mencionado trabajo precedente [13, 14] (ver anexo al final de esta tesis), que se basó en los compuestos  $LaTa_3O_9$  y  $LaNb_3O_9$ , reportados por P.N. Iyer y A.J. Smith [3], pero a diferencia del trabajo anterior, esta vez el refinamiento fue dirigido hacia un refinamiento con un modelo de superestructura, en el cual a partir de los datos anteriores, se usaron los parámetros de celda  $a$  y  $b$  al doble, y se probaron los diferentes grupos espaciales propuestos por Y. Tabira, et. al. [12]. La estrategia de refinamiento empleada fue una combinación de diferentes estrategias. En las tablas II y III se resumen los datos del refinamiento de la estructura obtenido por el método de Rietveld.

**TABLA II**•  **$EuTa_3O_9$** 

## Clasificaciones de Simetría:

Sistema cristalino: Ortorrómbico

Grupo Espacial:  $C222$  (No. 21)Grupo Puntual:  $222$ 

## Colección de Datos y Análisis de Parámetros:

Radiación:  $Cu K\alpha$ 

Filtro: Monocromador de Grafito

Ángulo:  $2\theta = 8^\circ - 110^\circ$ Longitud de Onda:  $1.5406 \text{ \AA}$ Temp. Aprox.:  $296 \text{ K}$ 

## Constantes Cristalográficas:

 $a = 7.7313(6) \text{ \AA}$  $b = 7.7736(1) \text{ \AA}$  $c = 7.7892(3) \text{ \AA}$  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  $V = 468.137 \text{ \AA}^3$  $\rho = 7.93 \text{ g/cm}^3$  $Z = 8/3$ 

## Refinamiento de la estructura, factores-R:

R-Bragg = 8.18

RF = 6.92

TABLA III

•  $TbTa_3O_9$ 

## Clasificaciones de Simetría:

Sistema cristalino: Tetragonal  
 Grupo Espacial:  $P4/mmm$  (No. 123)  
 Grupo Puntual:  $4/mmm$

## Colección de Datos y Análisis de Parámetros:

Radiación:  $Cu K\alpha$   
 Filtro: Monocromador de Grafito  
 Ángulo:  $2\theta = 8^\circ - 110^\circ$   
 Longitud de Onda:  $1.5406 \text{ \AA}$   
 Temp. Aprox.:  $296 \text{ K}$

## Constantes Cristalográficas:

$a = b = 7.7122(4) \text{ \AA}$   
 $c = 7.7776(2) \text{ \AA}$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 $V = 462.602 \text{ \AA}^3$   
 $\rho = 8.09 \text{ g/cm}^3$   
 $Z = 8/3$

## Refinamiento de la estructura, factores-R:

R-Bragg = 9.43  
 RF = 10.7

En el caso de  $EuTa_3O_9$  fue necesario además de declarar nuevas posiciones atómicas para describir la celda unitaria, cambiar de grupo espacial respecto al empleado en el trabajo anterior [13, 14], ya que por ser ortorrómbico, al proponer una celda con  $a$  y  $b$  al doble, se perdió simetría y con un grupo espacial como el anteriormente utilizado ( $Pmmm$ ), no se lograba describir todas las posiciones atómicas.

En las tablas IV y V se reportan los parámetros posicionales y vibracionales para los compuestos  $EuTa_3O_9$  y  $TbTa_3O_9$ , refinados también por el método de Rietveld.

TABLA IV. Posiciones atómicas para  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$  en  $C222$ 

	x/a	y/b	z/c	B ( $\text{\AA}^2$ )
4/3 Eu en ( a )	0	0	0	0.932(1)
4/3 Eu en ( a )	0	0.5	0	0.932(1)
2 Ta en ( t )	0.25	0.25	0.2598(8)	0.054(1)
2 Ta en ( t )	0.75	0.25	0.2612(2)	0.054(1)
2 O(1) en ( s )	0.25	0.25	-0.0231(2)	2.664(3)
2 O(2) en ( r )	0.25	0	0.2348(7)	2.664(3)
1 O(3) en ( f )	0.25	0.25	0.5258(8)	2.664(3)
1 O(4) en ( h )	0	0.25	0.2399(3)	2.664(3)

TABLA V. Posiciones atómicas para  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$  en  $P4/mmm$ 

	x/a	y/b	z/c	B ( $\text{\AA}^2$ )
2/3 Tb en ( a )	0	0	0	0.922(1)
2/3 Tb en ( a )	0	0.5	0	0.922(1)
2/3 Tb en ( a )	0.5	0.5	0	0.922(1)
2 Ta en ( h )	0.25	0.25	0.2609(5)	0.0769(6)
4 O(1) en ( i )	0.2052(5)	0.2052(5)	0	2.3838(2)
1 O(2) en ( c )	0.3037(2)	0	0.2742(6)	2.3838(2)
1 O(3) en ( d )	0.2738(3)	0.2738(3)	0.5	2.3838(2)
1 O(4) en ( d )	0.2371(6)	0.5	0.2063(2)	2.3838(2)

En la figura 12 se muestra el patrón refinado de difracción de Rayos-X de polvos para  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$ , en el que se aprecian el patrón observado, el calculado y la diferencia entre ambos, y en la figura 13 los respectivos patrones de difracción para  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ ; mientras que las figuras 14 y 15 presentan las estructuras de  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$  y de  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ , respectivamente.

En las tablas VI y VII se muestran los Índices de Miller, intensidad observada y calculada y el ángulo  $2\theta$  para los compuestos  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$  y  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$  respectivamente.

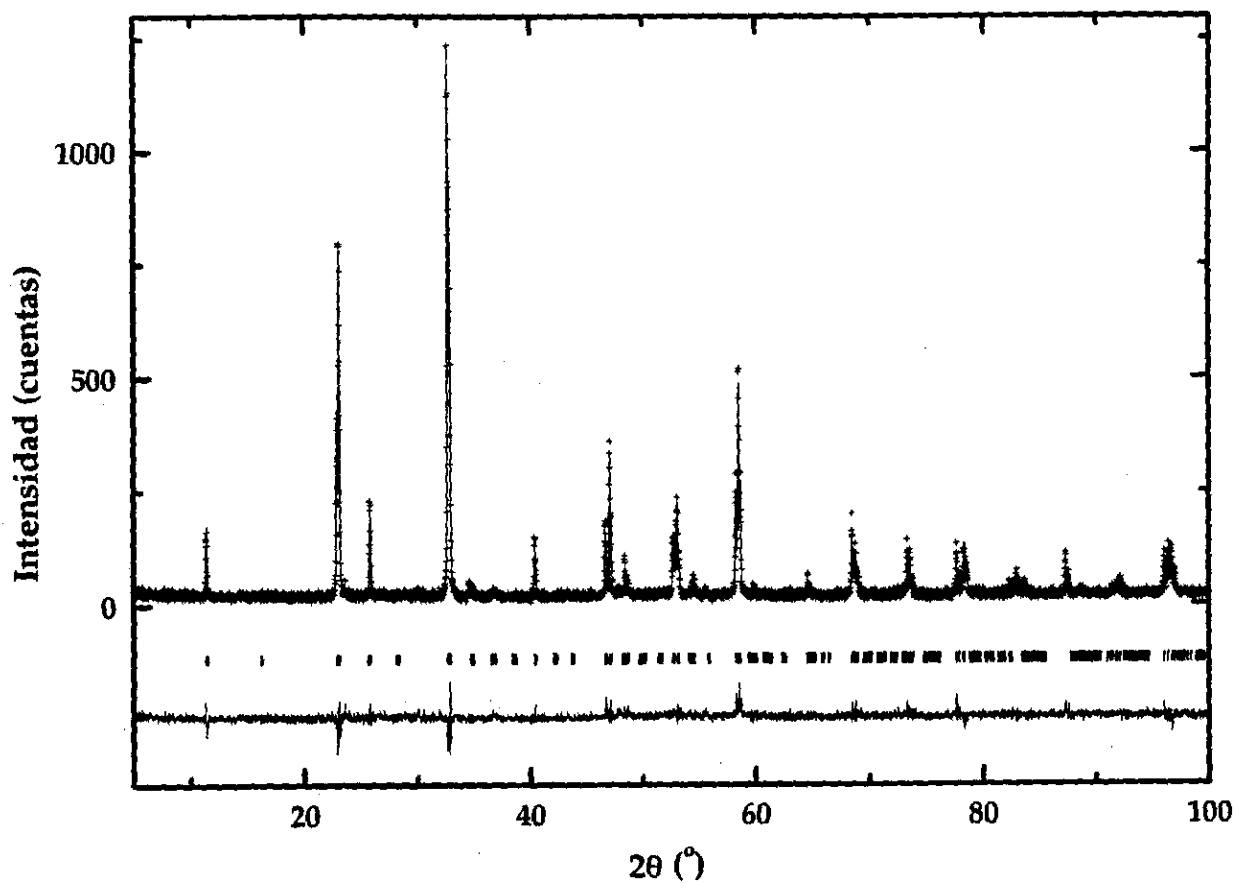


Figura 12. Patrón de difracción, refinado y experimental de TbTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

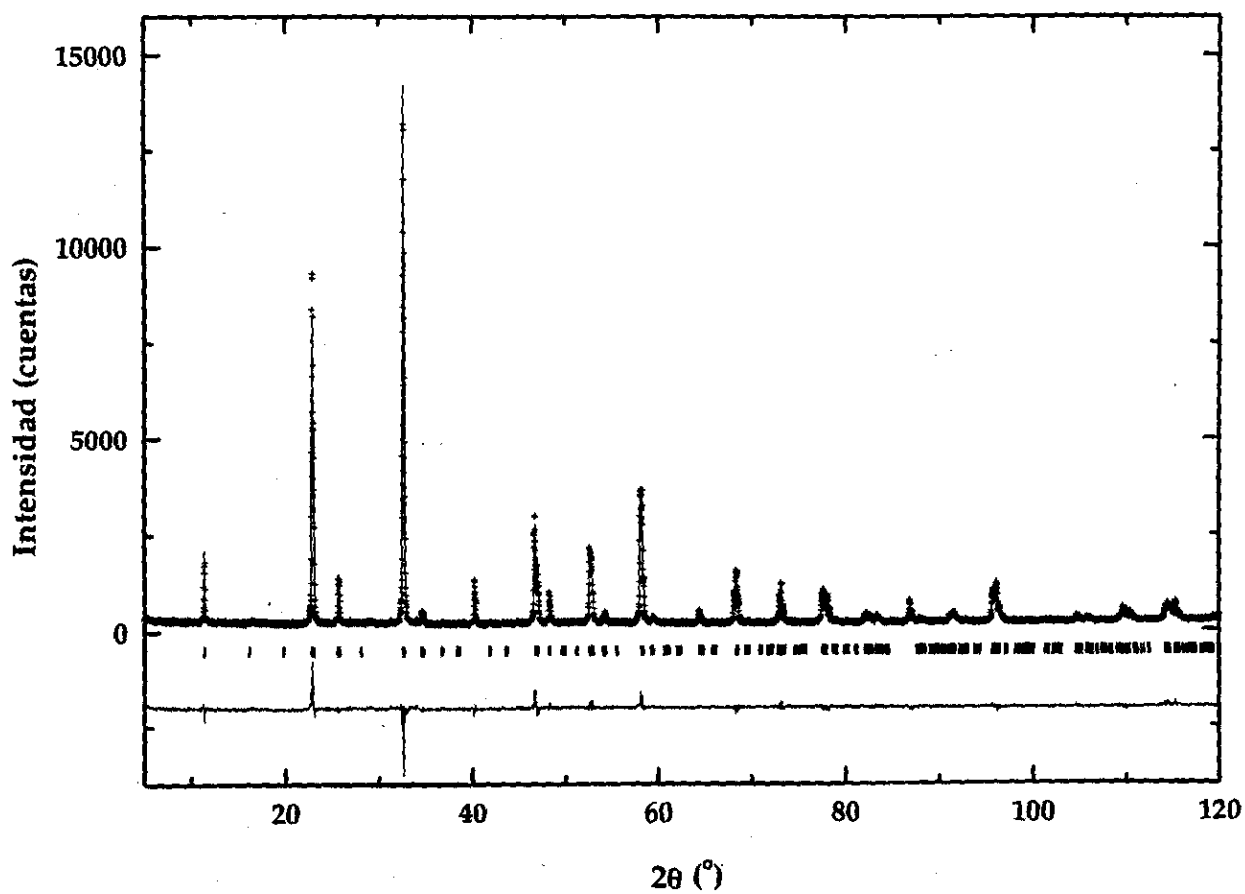


Figura 13. Patrón de difracción, refinado y experimental de  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ .

TABLA VI. DATOS DE RAYOS-X PARA  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ .

h k l	$2\theta$	Icalc	Iobs	h k l	$2\theta$	Icalc	Iobs
0 0 1	11.368	13.9	13.1	4 2 3	64.888	0.1	0.1
1 1 0	16.241	0.4	0.4	4 0 4	68.477	19.7	22.0
0 0 2	22.850	38.4	35.2	4 4 0	68.806	10.3	11.0
2 0 0	23.046	76.5	75.5	2 2 5	69.517	0.2	0.1
2 0 1	25.766	20.6	22.3	4 4 1	70.006	0.3	0.0
1 1 2	28.161	0.3	0.4	3 0 5	70.732	0.1	0.1
2 0 2	32.678	129.7	125.3	0 0 6	72.917	1.1	1.7
2 2 0	32.819	65.8	64.2	4 2 4	73.317	12.1	14.2
0 0 3	34.570	4.1	3.0	4 4 2	73.557	6.2	7.0
2 2 1	34.839	2.5	2.0	6 0 0	73.637	2.7	3.1
1 0 3	36.536	0.3	0.6	6 0 1	74.805	0.9	0.6
3 0 1	36.792	0.5	1.5	5 2 3	75.828	0.1	0.0
3 1 0	36.824	0.0	0.1	2 0 6	77.646	10.2	14.7
2 2 2	40.367	15.2	14.3	6 0 2	78.273	11.3	10.8
2 0 3	41.958	0.2	0.0	6 2 0	78.351	11.6	10.6
3 0 2	42.101	0.1	0.0	4 0 5	79.029	0.1	0.3
3 2 0	42.215	0.1	0.0	4 4 3	79.341	1.2	1.4
2 1 3	43.641	0.4	0.0	6 2 1	79.496	0.3	0.3
3 1 2	43.780	0.1	0.0	2 2 6	82.291	3.1	3.9
3 2 1	43.862	0.2	0.0	6 2 2	82.909	7.5	8.2
0 0 4	46.677	17.9	20.9	4 2 5	83.655	4.7	4.6
4 0 0	47.096	36.4	39.1	4 4 4	87.269	9.7	13.1
2 2 3	48.408	7.6	11.7	0 0 7	87.781	0.7	0.7
4 0 1	48.612	1.1	2.2	6 2 3	88.547	2.3	3.1
4 1 0	48.638	0.0	0.1	4 0 6	91.460	2.9	3.3
3 3 0	50.144	0.2	0.3	6 0 4	91.843	3.2	3.6
2 0 4	52.677	15.6	18.7	6 4 0	92.150	3.6	4.0
4 0 2	52.966	16.4	17.4	2 0 7	92.355	0.4	0.5
4 2 0	53.061	17.0	18.1	6 4 1	93.275	1.0	0.8
4 2 1	54.455	5.2	6.4	4 2 6	96.044	13.6	15.1
2 2 4	58.231	27.2	31.6	6 2 4	96.429	14.7	14.1
4 2 2	58.501	56.1	62.7	6 4 2	96.660	15.2	13.7
4 0 3	59.721	2.9	3.3	2 2 7	96.944	2.5	2.5
2 0 5	64.549	4.7	4.8	4 4 5	97.407	0.1	0.1

TABLA VII. DATOS DE RAYOS-X PARA TbTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

h k l	2θ	Icalc	Iobs	h k l	2θ	Icalc	Iobs
0 0 1	11.350	153.7	157.8	4 2 4	73.086	64.8	66.0
1 1 0	16.155	0.1	0.1	4 4 2	73.143	68.9	72.6
1 1 1	19.787	0.1	0.1	6 0 0	73.419	17.4	16.7
0 0 2	22.814	418.6	472.6	0 6 1	74.124	4.4	6.3
0 2 0	22.860	426.9	475.0	6 0 1	74.585	4.3	6.1
2 0 0	22.987	421.3	428.0	0 2 6	77.444	54.7	59.8
0 2 1	25.591	106.2	99.6	2 0 6	77.494	53.9	55.4
2 0 1	25.705	101.0	94.2	0 6 2	77.591	60.8	58.5
0 2 2	32.517	683.3	639.7	2 6 0	77.660	61.5	59.5
2 0 2	32.609	676.2	631.9	6 0 2	78.045	59.8	55.7
2 2 0	32.642	684.7	649.5	6 2 0	78.064	60.7	56.9
0 0 3	34.514	37.9	36.7	0 4 5	78.644	0.3	0.4
2 2 1	34.665	29.5	21.8	2 6 1	78.805	2.1	2.5
2 2 2	40.197	134.2	110.4	4 0 5	78.845	0.3	0.3
0 0 4	46.600	197.2	226.9	4 4 3	78.919	13.7	13.6
0 4 0	46.699	208.7	232.1	6 2 1	79.207	2.1	3.0
4 0 0	46.970	204.9	191.3	1 5 4	79.843	0.1	0.3
0 4 1	48.220	6.9	7.9	5 1 4	80.144	0.1	1.4
2 2 3	48.238	81.3	94.9	2 2 6	82.068	27.0	31.6
4 0 1	48.484	6.8	8.9	2 6 2	82.214	32.4	36.1
1 1 4	49.639	0.6	2.0	6 2 2	82.612	32.2	33.4
0 2 4	52.516	84.9	90.8	2 4 5	83.252	21.7	23.7
2 0 4	52.578	83.5	89.7	0 6 3	83.275	0.1	0.1
0 4 2	52.584	90.0	96.7	4 2 5	83.401	22.6	23.8
2 4 0	52.669	91.8	98.9	6 0 3	83.722	0.1	0.2
4 0 2	52.832	88.8	93.4	4 4 4	86.830	114.1	108.9
4 2 0	52.854	90.9	96.6	0 0 7	87.610	6.5	7.1
2 4 1	54.065	24.2	26.8	2 6 3	87.840	12.5	14.6
4 2 1	54.248	24.5	30.2	6 2 3	88.235	12.4	13.1
2 2 4	58.053	266.6	293.9	3 5 4	88.995	0.1	0.2
2 4 2	58.116	276.2	306.8	5 3 4	89.193	0.1	0.4
4 2 2	58.290	274.4	292.3	0 4 6	91.044	17.2	21.6
0 0 5	59.265	0.2	0.3	0 6 4	91.135	19.5	20.6
0 4 3	59.349	16.0	25.6	4 0 6	91.242	17.2	17.4
4 0 3	59.578	15.8	20.4	4 6 0	91.404	21.2	20.7
1 3 4	60.626	0.3	0.9	6 0 4	91.579	19.2	19.0
3 1 4	60.739	0.3	0.0	6 4 0	91.651	21.1	21.0
0 2 5	64.372	24.2	27.0	0 2 7	92.111	1.9	1.9
2 0 5	64.426	22.8	26.0	2 0 7	92.161	1.7	1.6
2 4 3	64.506	0.6	0.7	4 6 1	92.525	4.9	4.6
4 2 3	64.670	0.5	0.5	6 4 1	92.772	4.8	5.8
0 4 4	68.105	115.0	111.6	2 4 6	95.603	69.6	77.9
4 0 4	68.317	113.9	107.8	2 6 4	95.693	75.3	79.3
4 4 0	68.395	120.8	118.2	4 2 6	95.751	70.2	72.7
2 2 5	69.321	2.5	2.7	4 6 2	95.896	78.5	77.6
4 4 1	69.595	3.8	6.2	6 2 4	96.090	74.9	70.9
3 3 4	70.628	0.2	0.6	6 4 2	96.144	78.1	72.0
0 0 6	72.786	14.4	14.5	2 2 7	96.675	27.4	25.5
2 4 4	72.932	64.5	70.2	4 4 5	96.933	0.6	0.6
0 6 0	72.956	17.8	19.4				



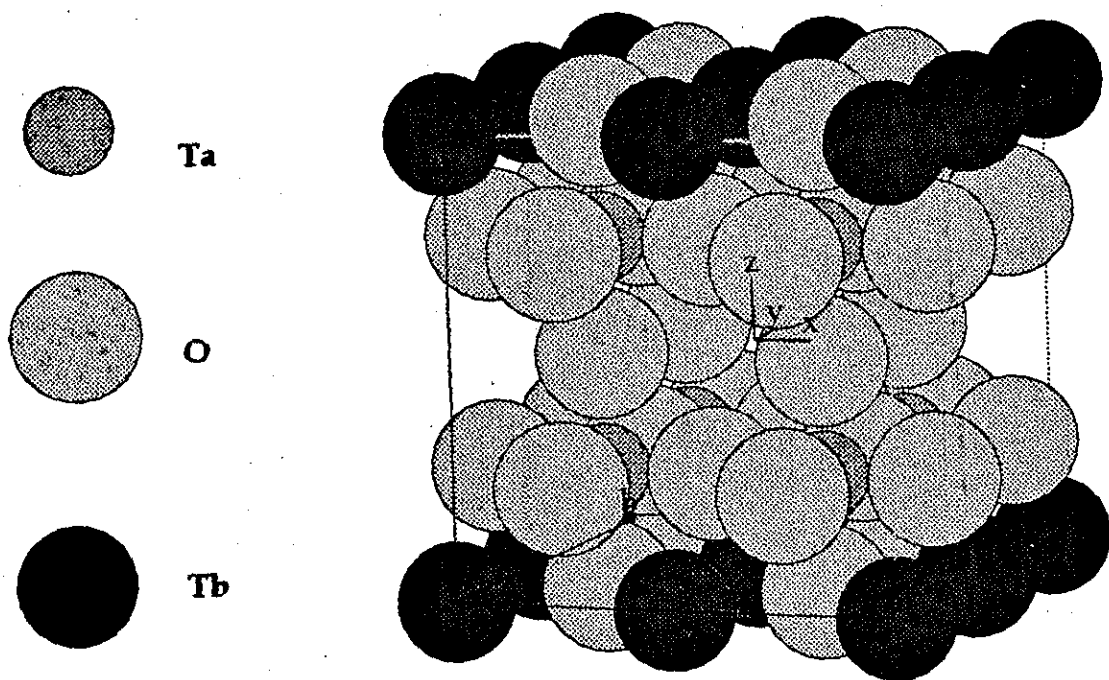
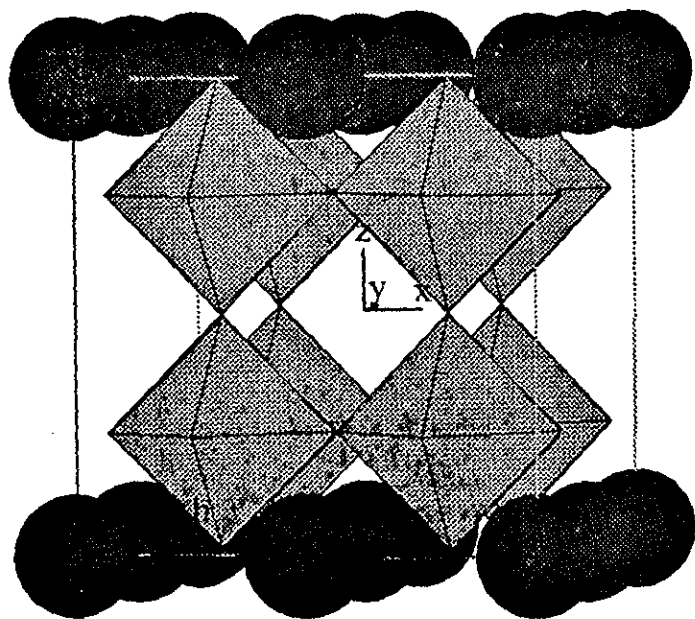


Figura 14. Estructura de TbTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

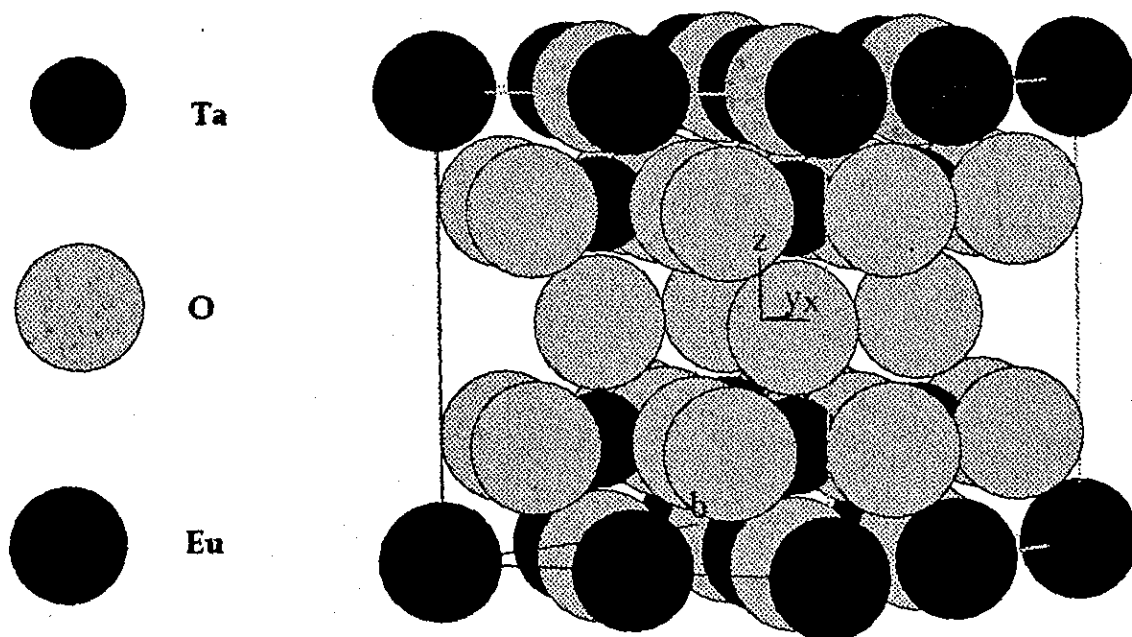
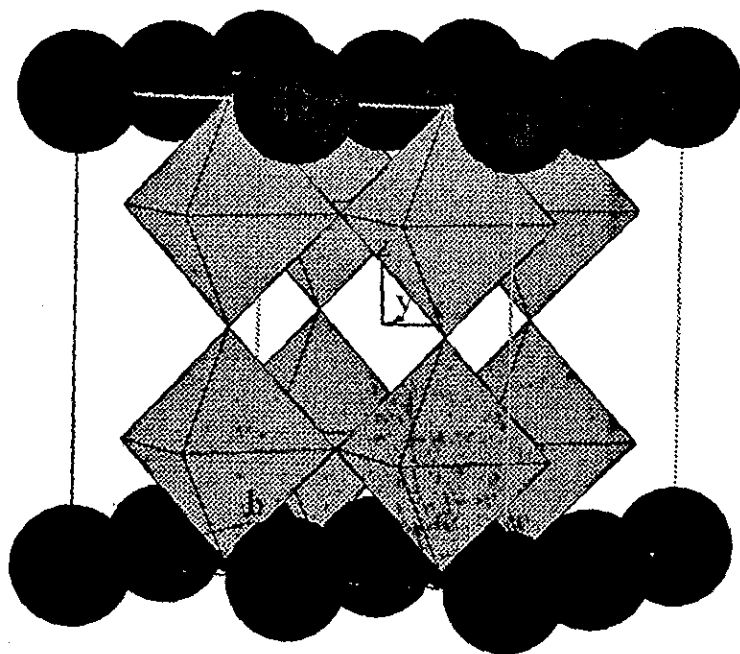


Figura 15. Estructura de  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ .

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN, DIFRACCIÓN DE ELECTRONES.

Se analizaron diferentes patrones de difracción de electrones de los compuestos  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$  y  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$ . A dichos patrones se les asignaron índices de Miller y se determinó el correspondiente eje de zona. Estos resultados se muestran en las tablas VIII (compuesto con europio) y tablas IX (compuesto con terbio). En estas tablas se puede apreciar también la diferencia entre los ángulos calculados (a partir de un modelo teórico con el programa CaRine [43]) y los ángulos observados en el patrón experimental.

**TABLA VIII (a).** Asignación de Índices de Miller y ángulo entre planos para el eje de zona  $[0\ 3\ \bar{2}]$  de la muestra  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ .

	Distancia Interplanar (Å)	h k l
$d_1$	2.16	0 2 3
$d_2$	1.89	2 2 3
$d_3$	3.87	2 0 0

Planos	ángulo calculado	ángulo observado
0 2 3 y 2 2 3	60.82°	61.8°
2 2 3 y 2 0 0	29.18°	29.2°
0 2 3 y 2 0 0	90.00°	91.0°

**TABLA VIII (b).** Asignación de Índices de Miller y ángulo entre planos para el eje de zona  $[1\ \bar{1}\ 0]$  de la muestra  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ .

	Distancia Interplanar (Å)	h k l
$d_1$	2.74	2 2 0
$d_2$	4.52	2 2 2
$d_3$	3.88	0 0 2

Planos	ángulo calculado	ángulo observado
2 2 0 y 2 2 2	35.14°	35.3°
2 2 2 y 0 0 2	54.86°	55.0°
2 2 0 y 0 0 2	90.00°	90.3°

**TABLA VIII (c).** Asignación de Índices de Miller y ángulo entre planos para el eje de zona  $[1\bar{2}2]$  de la muestra  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ .

	Distancia Interplanar (Å)	h k l
$d_1$	3.47	$20\bar{1}$
$d_2$	2.77	221
$d_3$	2.56	022

Planos	ángulo calculado	ángulo observado
$20\bar{1}$ y 221	$63.16^\circ$	$62.6^\circ$
221 y 022	$45.14^\circ$	$45.7^\circ$
$20\bar{1}$ y 022	$108.30^\circ$	$108.3^\circ$

**TABLA VIII (d).** Asignación de Índices de Miller y ángulo entre planos para el eje de zona  $[032]$  de la muestra  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ .

	Distancia Interplanar (Å)	h k l
$d_1$	2.17	$02\bar{3}$
$d_2$	1.93	$22\bar{3}$
$d_3$	3.82	200

Planos	ángulo calculado	ángulo observado
$02\bar{3}$ y $22\bar{3}$	$29.18^\circ$	$29.4^\circ$
$22\bar{3}$ y 200	$60.82^\circ$	$61.6^\circ$
$02\bar{3}$ y 200	$90.00^\circ$	$91.0^\circ$

**TABLA IX (a).** Asignación de Índices de Miller y ángulo entre planos para el eje de zona  $[1\ 2\ 0]$  de la muestra  $TbTa_3O_9$ .

	Distancia Interplanar (Å)	h k l
$d_1$	1.68	$4\ \bar{2}\ 1$
$d_2$	1.57	$4\ \bar{2}\ 2$
$d_3$	7.72	$0\ 0\ 1$

Planos	ángulo calculado	ángulo observado
$4\ \bar{2}\ 1$ y $4\ \bar{2}\ 2$	$11.42^\circ$	$11.7^\circ$
$4\ \bar{2}\ 2$ y $0\ 0\ 1$	$66.07^\circ$	$66.4^\circ$
$4\ \bar{2}\ 1$ y $0\ 0\ 1$	$77.49^\circ$	$78.1^\circ$

**TABLA IX (b).** Asignación de Índices de Miller y ángulo entre planos para el eje de zona  $[0\ 0\ 1]$  de la muestra  $TbTa_3O_9$ .

	Distancia Interplanar (Å)	h k l
$d_1$	5.33	$\bar{1}\ 1\ 0$
$d_2$	3.71	$0\ 2\ 0$
$d_3$	5.33	$1\ 1\ 0$

Planos	ángulo calculado	ángulo observado
$\bar{1}\ 1\ 0$ y $0\ 2\ 0$	$45.00^\circ$	$44.3^\circ$
$0\ 2\ 0$ y $1\ 1\ 0$	$45.00^\circ$	$44.7^\circ$
$\bar{1}\ 1\ 0$ y $1\ 1\ 0$	$90.00^\circ$	$89.0^\circ$

**TABLA IX (c).** Asignación de Índices de Miller y ángulo entre planos para el eje de zona  $[ \bar{2} \ 1 \ 6 ]$  de la muestra  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$ .

	Distancia Interplanar (Å)	h k l
$d_1$	3.47	$2 \ \bar{2} \ 1$
$d_2$	2.77	$1 \ \bar{1} \ 3$
$d_3$	2.56	$\bar{1} \ 1 \ 2$

Planos	ángulo calculado	ángulo observado
$2 \ \bar{2} \ 1$ y $1 \ \bar{1} \ 3$	$45.25^\circ$	$45.2^\circ$
$1 \ \bar{1} \ 3$ y $\bar{1} \ 1 \ 2$	$60.92^\circ$	$63.8^\circ$
$2 \ \bar{2} \ 1$ y $\bar{1} \ 1 \ 2$	$106.17^\circ$	$109.0^\circ$

**TABLA IX (d).** Asignación de Índices de Miller y ángulo entre planos para el eje de zona  $[ 1 \ \bar{1} \ 0 ]$  de la muestra  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$ .

	Distancia Interplanar (Å)	h k l
$d_1$	2.17	$1 \ 1 \ 0$
$d_2$	1.93	$1 \ 1 \ 1$
$d_3$	3.82	$0 \ 0 \ 1$

Planos	ángulo calculado	ángulo observado
$1 \ 1 \ 0$ y $1 \ 1 \ 1$	$35.04^\circ$	$35.0^\circ$
$1 \ 1 \ 1$ y $0 \ 0 \ 1$	$54.96^\circ$	$55.0^\circ$
$1 \ 1 \ 0$ y $0 \ 0 \ 1$	$90.00^\circ$	$90.0^\circ$

En las figuras 16 y 17 se muestran los patrones de difracción de electrones, obtenidos por microscopía electrónica de transmisión para los compuestos  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$  y  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$  respectivamente, en los que se muestra la asignación de índices de Miller y el correspondiente eje de zona. Por otra parte, en las figuras 18 y 19 se presenta la proyección estereográfica de los ejes de zona analizados para cada muestra. En estas proyecciones se puede apreciar que los ejes de zona explorados se distribuyen de forma tal que garantizan un conocimiento adecuado de las simetrías estudiadas, tetragonal y ortorrómbica.

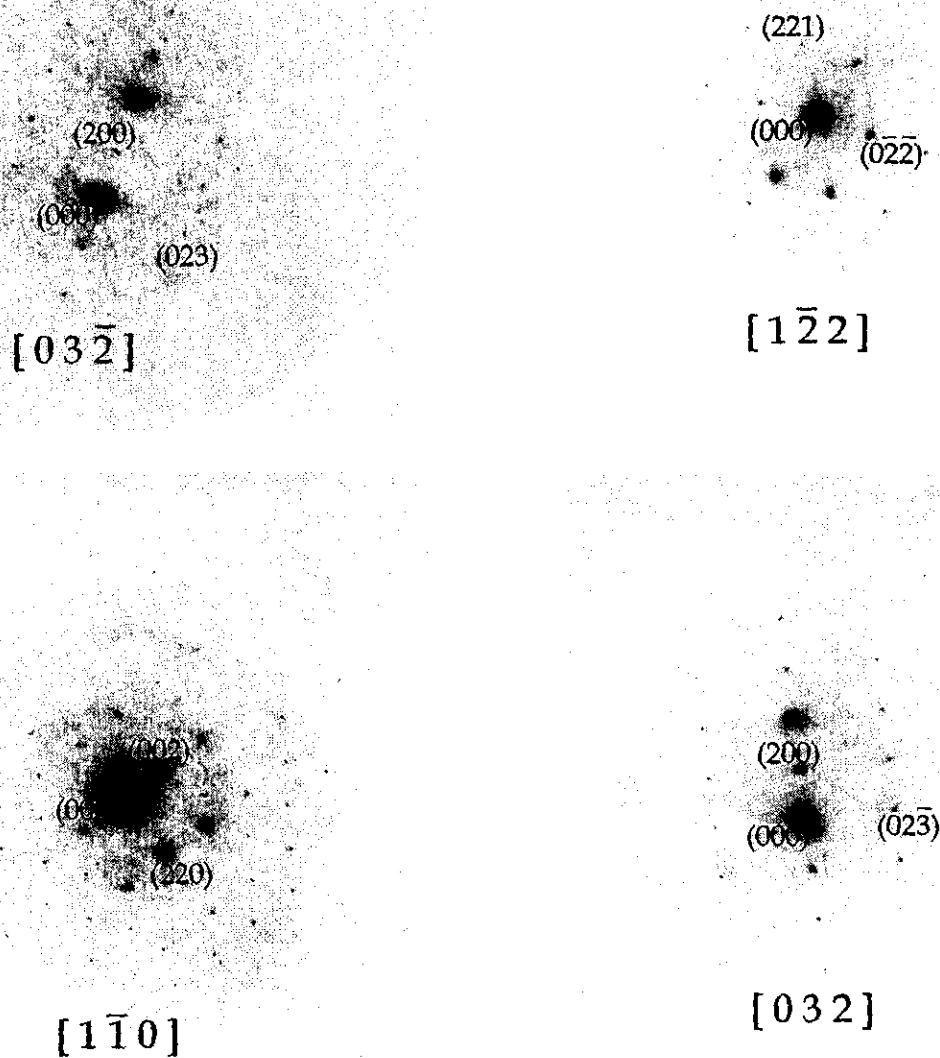


Figura 16. Patrones de difracción de electrones para  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ .

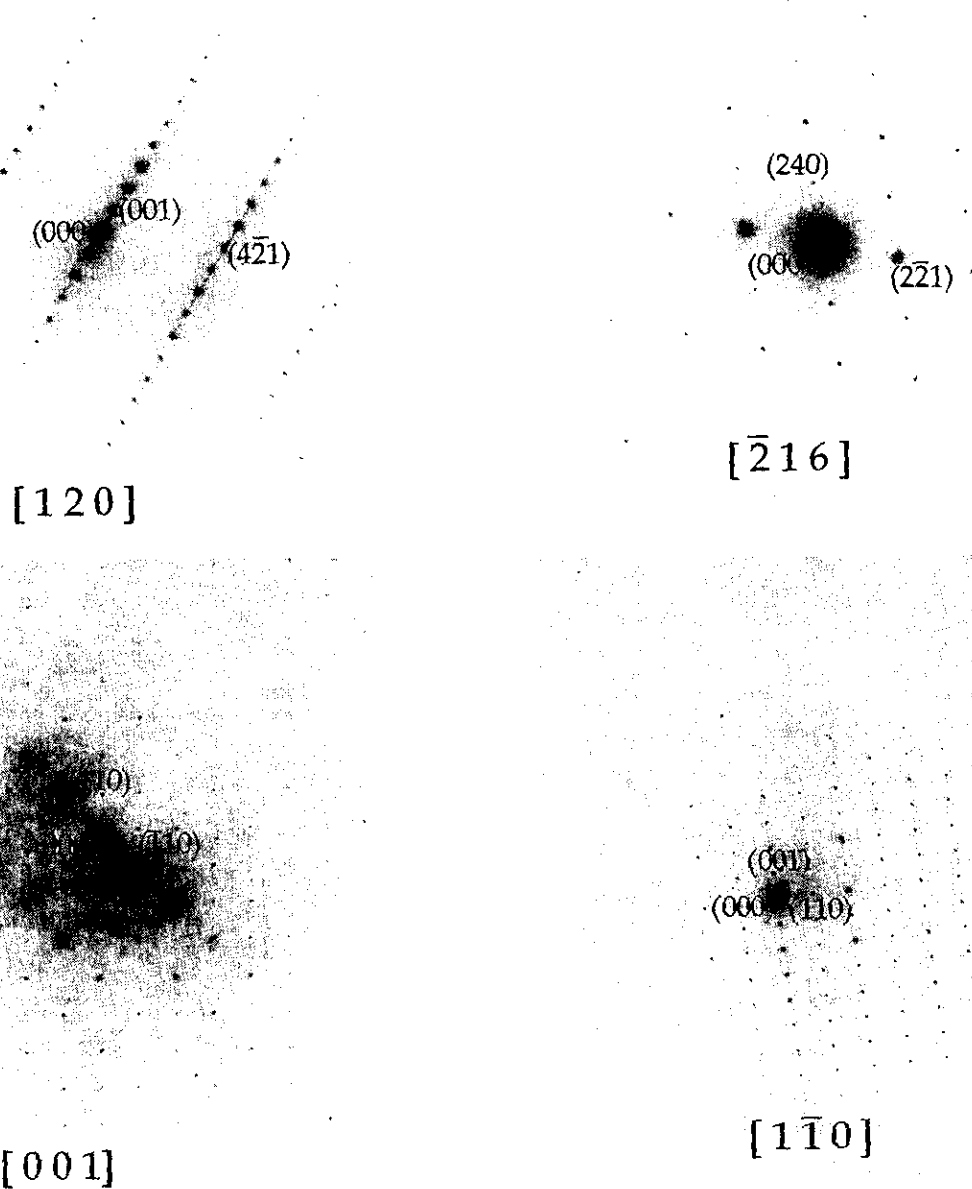


Figura 17. Patrones de difracción de electrones para  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$ .



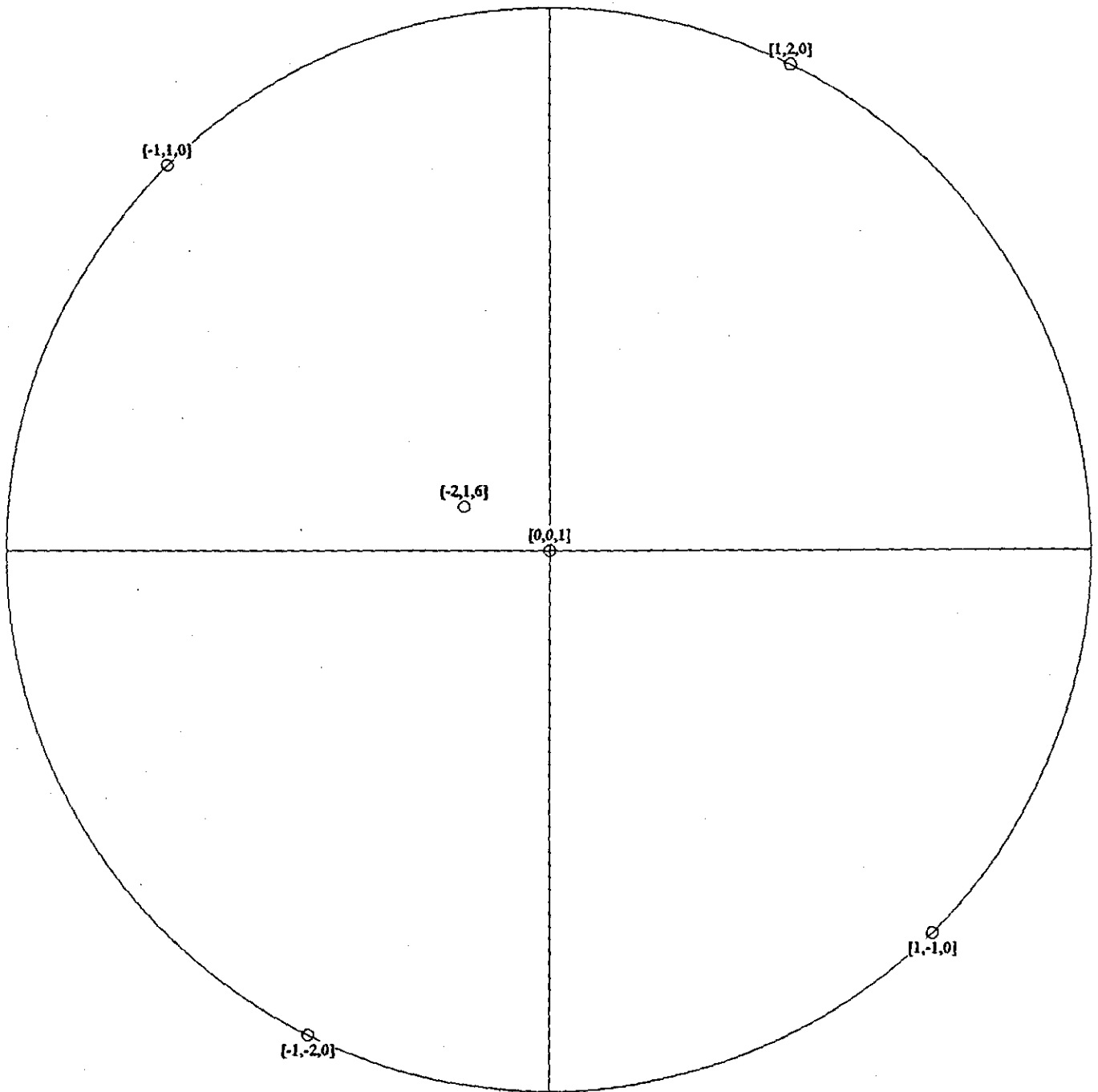


Figura 18. Proyección Estereográfica de  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$ .

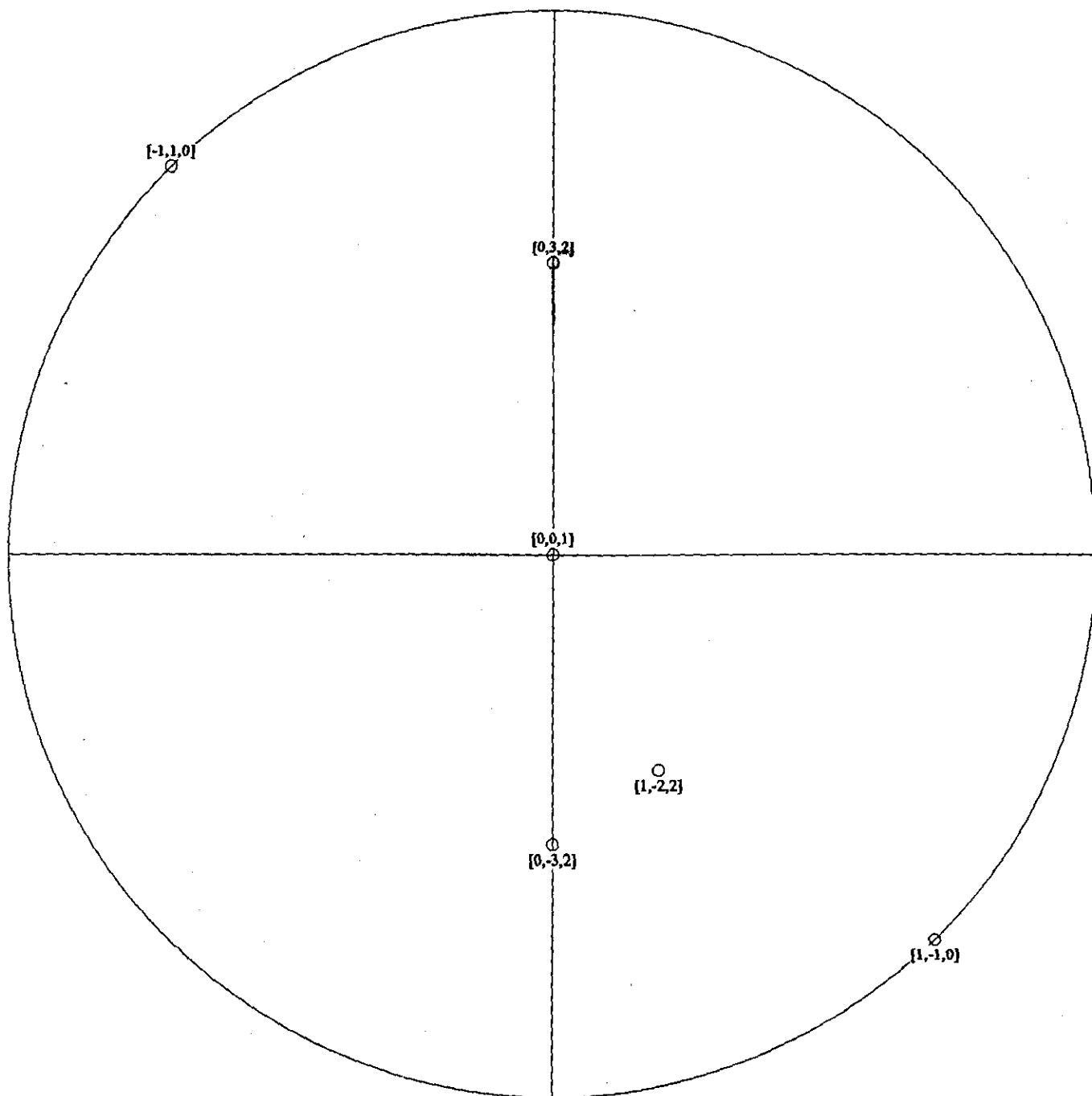


Figura 19. Proyección Estereográfica de  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ .

## ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

### Gráficas de Dispersión y Espectroscópicas

En la figura 21 se muestra la respuesta eléctrica a diferentes temperaturas en la representación de impedancias o gráficas de dispersión ( $Z'$  vs  $Z''$ ) para cada una de las muestras; así como su correspondiente gráfica espectroscópica ( $\log f$  vs  $Z'$ ,  $-Z''$ ). De las que se puede observar como la tendencia del sistema es comportarse menos resistivo o disminuir su resistividad conforme se va aumentando la temperatura a la que se efectuó la medición; esto es, un comportamiento dieléctrico.

En todos los casos, el circuito equivalente que representa al comportamiento de la muestra es un circuito RC en paralelo (figura 20). Presentándose en algunos casos prácticamente un comportamiento ideal de Debye; esto se observa por la forma de los semicírculos, que es prácticamente perfecta. Además, si se observa en las gráficas espectroscópicas, se puede decir que las curvas  $Z'$  y  $-Z''$ , se cortan prácticamente en  $R/2$ .

Esta respuesta eléctrica se debe principalmente al grano; no observándose respuesta eléctrica debida a la frontera de grano.

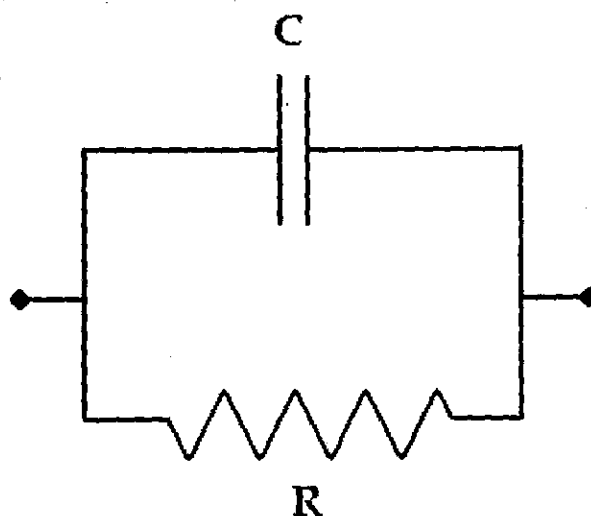


Figura 20. Circuito RC en paralelo

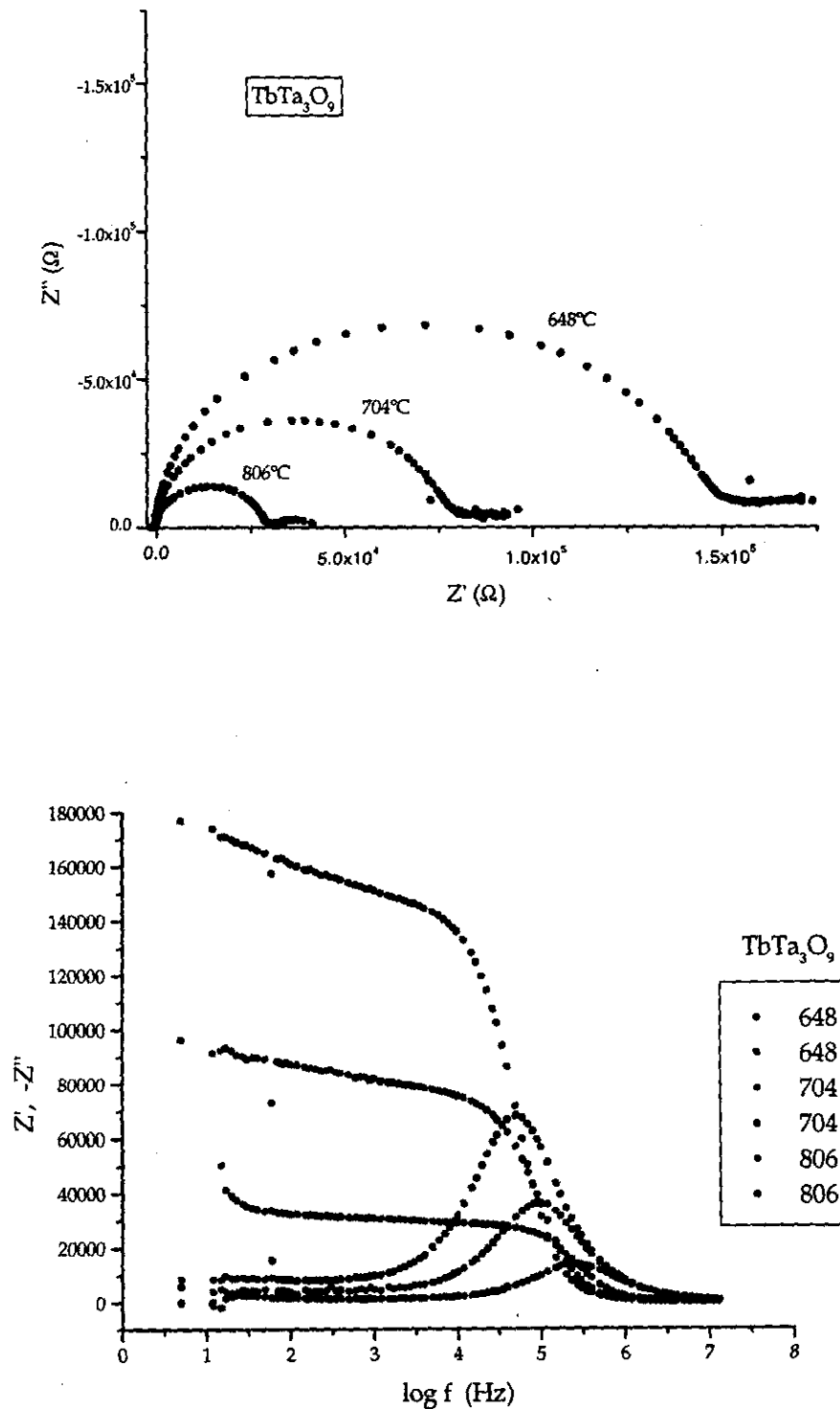


Figura 21. Respuesta Eléctrica en la Representación de Impedancias y Gráfica Espectroscópica (a)  $TbTa_3O_9$ .

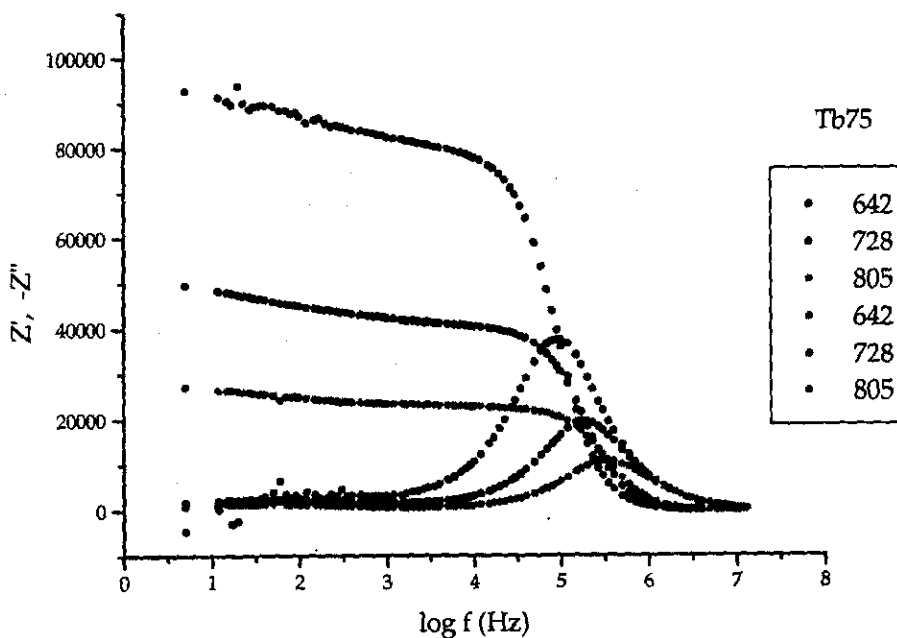
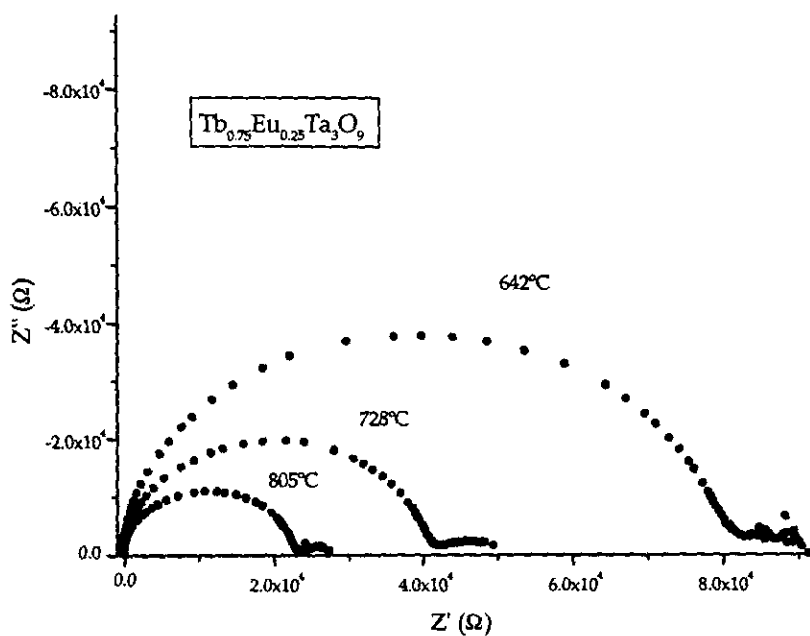


Figura 21. Respuesta Eléctrica en la Representación de Impedancias y Gráfica Espectroscópica (b)  $Tb_{0.75}Eu_{0.25}Ta_3O_9$ .

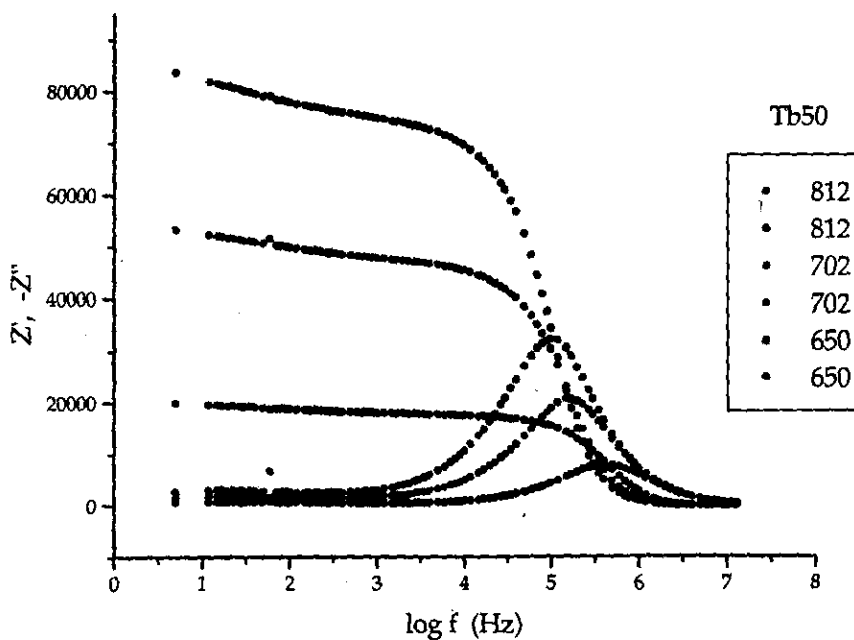
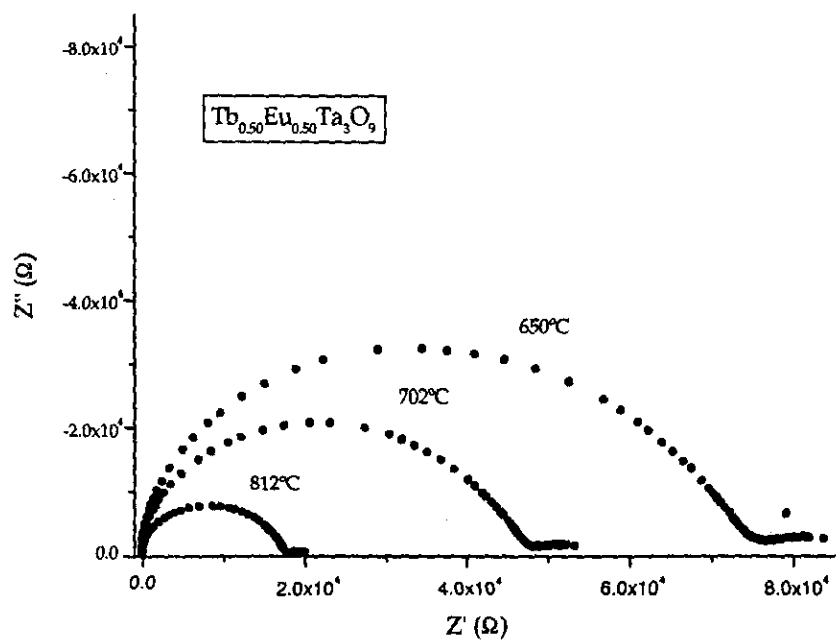


Figura 21. Respuesta Eléctrica en la Representación de Impedancias y Gráfica Espectroscópica (c)  $Tb_{0.50}Eu_{0.50}Ta_3O_9$ .

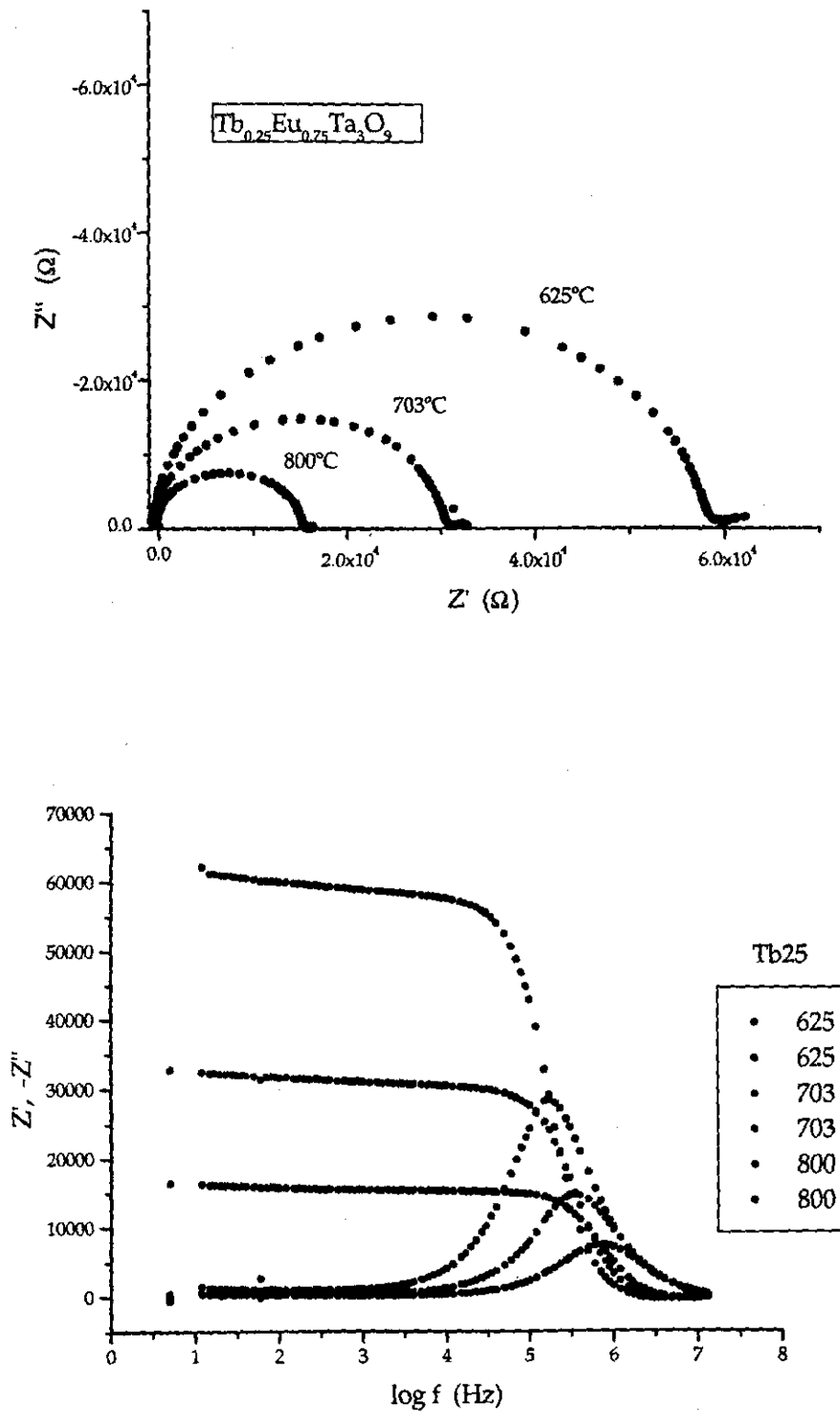


Figura 21. Respuesta Eléctrica en la Representación de Impedancias y Gráfica Espectroscópica (d)  $Tb_{0.25}Eu_{0.75}Ta_3O_9$ .

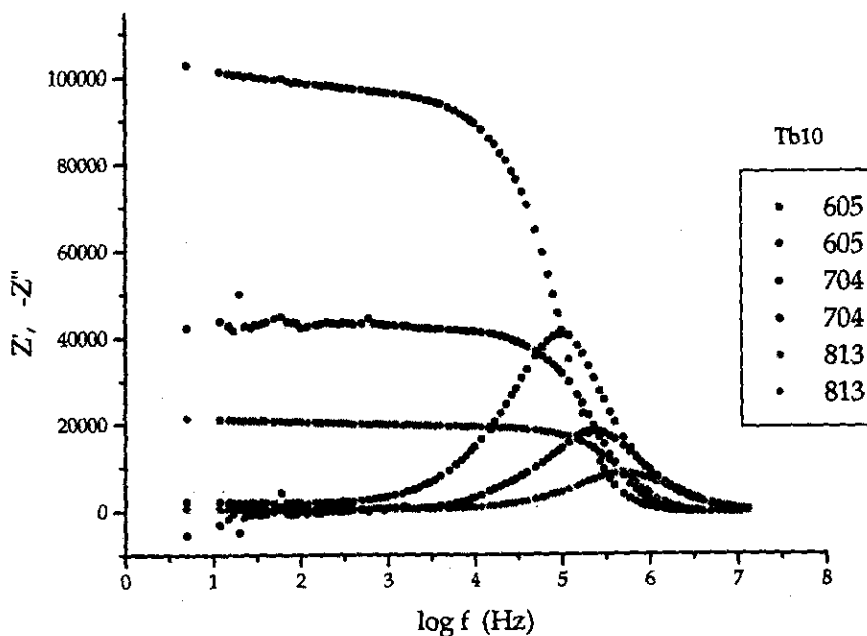
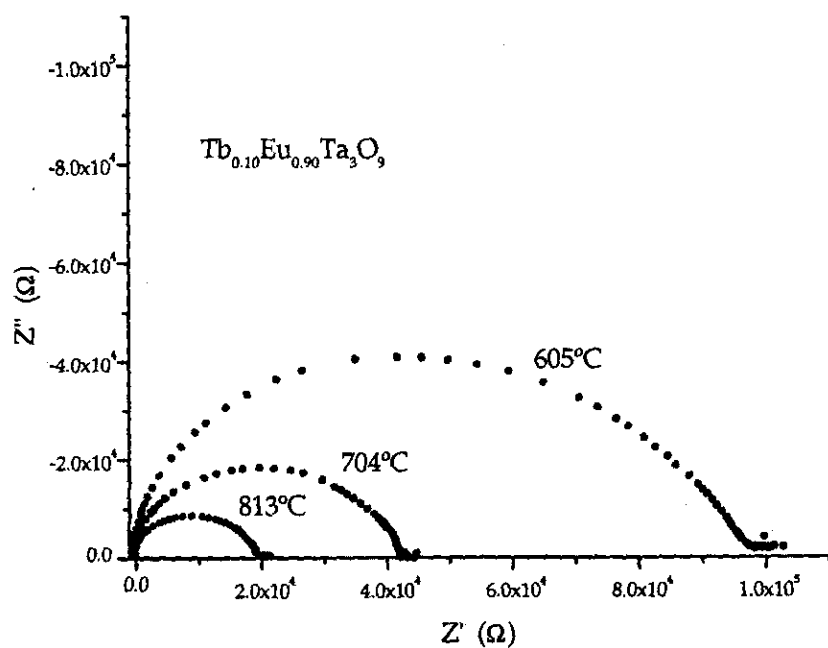


Figura 21. Respuesta Eléctrica en la Representación de Impedancias y Gráfica Espectroscópica (e)  $Tb_{0.10}Eu_{0.90}Ta_3O_9$ .



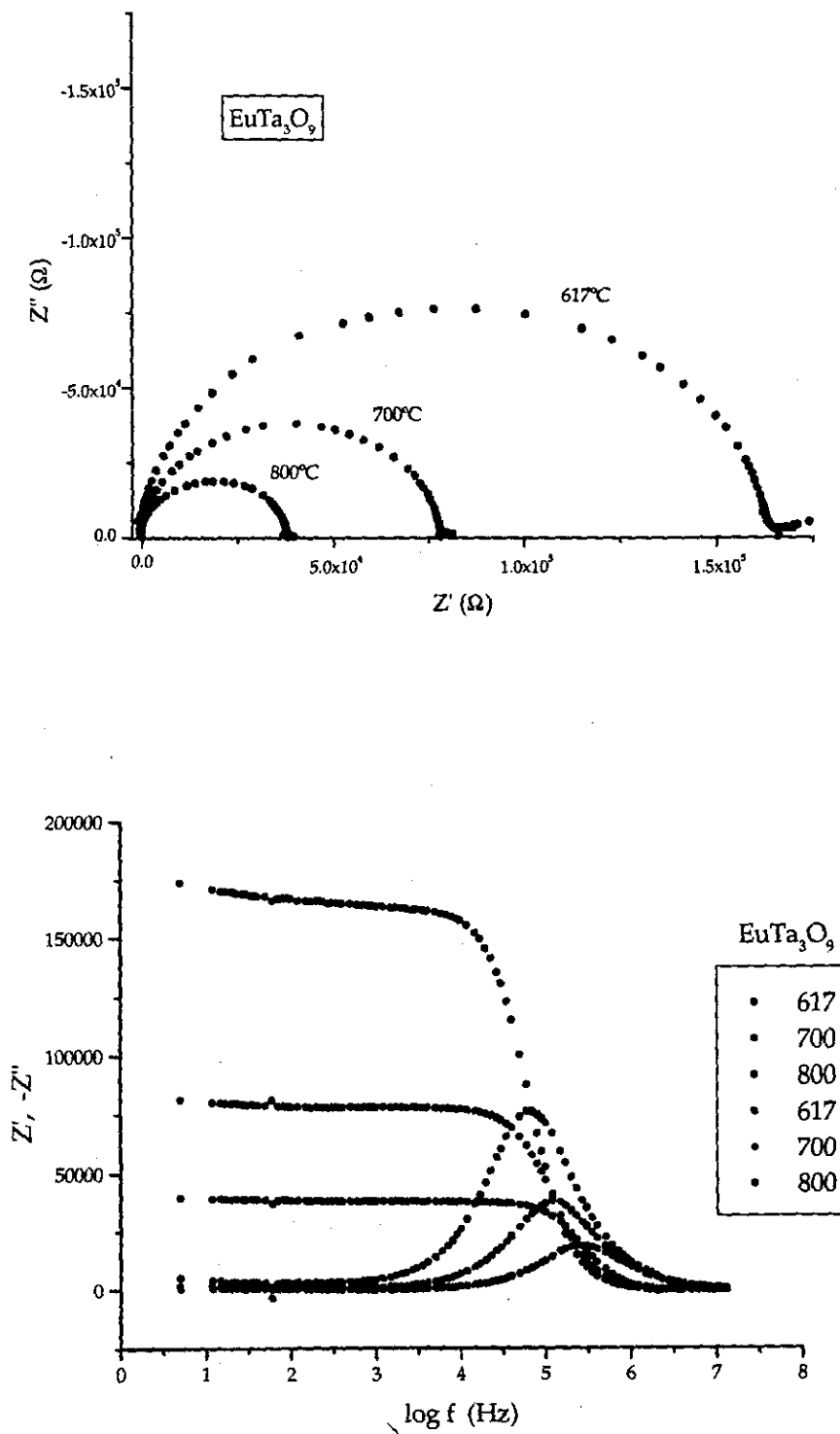


Figura 21. Respuesta Eléctrica en la Representación de Impedancias y Gráfica Espectroscópica (f)  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$ .

La conductividad del sistema se calculó como  $\sigma = \frac{f \cdot g}{R}$ , que presenta una dependencia lineal respecto a la temperatura; así la conductividad aumenta al aumentar la temperatura. Con estos valores de conductividad para cada muestra se construyeron las gráficas tipo Arrhenius ( $\log \sigma$  vs  $1000/T$ ), que se presentan en la figura 22. Para cada una de estas rectas se calculó además la energía de activación  $E_\sigma$ , a partir de:  $\Delta G = E_\sigma = -mk(1000)$  donde  $m$  es la pendiente de la recta y  $k$  la constante de Boltzmann ( $8.625 \cdot 10^{-5}$  eV/K). Estos resultados se presentan en la tabla VIII

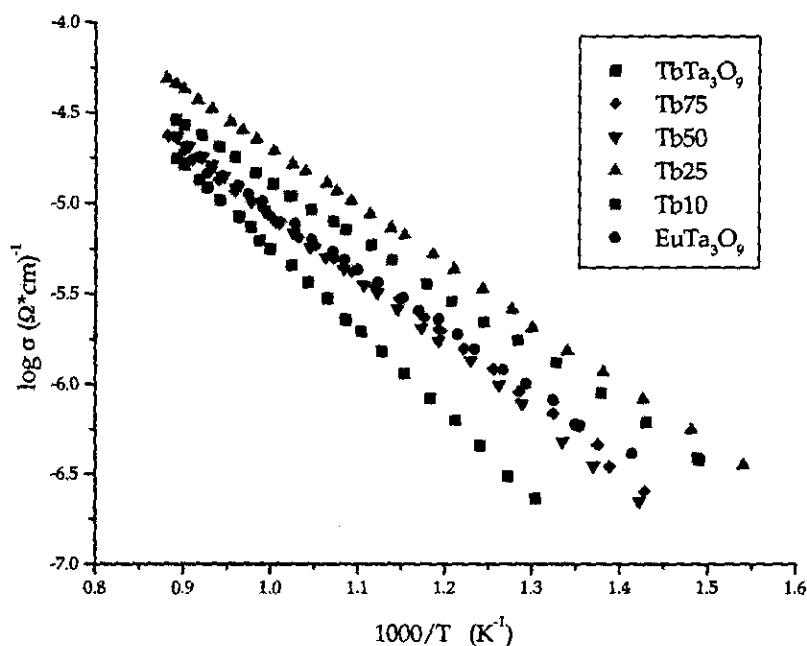


Figura 22. Representación tipo Arrhenius de la dependencia de  $\sigma$  respecto a T.

Se calculó el tiempo de relajación,  $\tau = \frac{1}{2\pi f_{max}}$ , para cada una de las muestras; presentando un comportamiento lineal con respecto a la temperatura. Con estos valores se construyeron las gráficas tipo Arrhenius ( $\log \tau$  vs  $1000/T$ ) para cada muestra y se presentan en la figura 23. Para cada una de estas rectas se calculó además la energía de activación  $E_\tau$ , a partir de:  $\Delta G = E_\tau = -mk(1000)$  donde  $m$  es la pendiente de la recta y  $k$  la constante de Boltzmann ( $8.625 \cdot 10^{-5}$  eV/K). Estos resultados se presentan en la tabla VIII

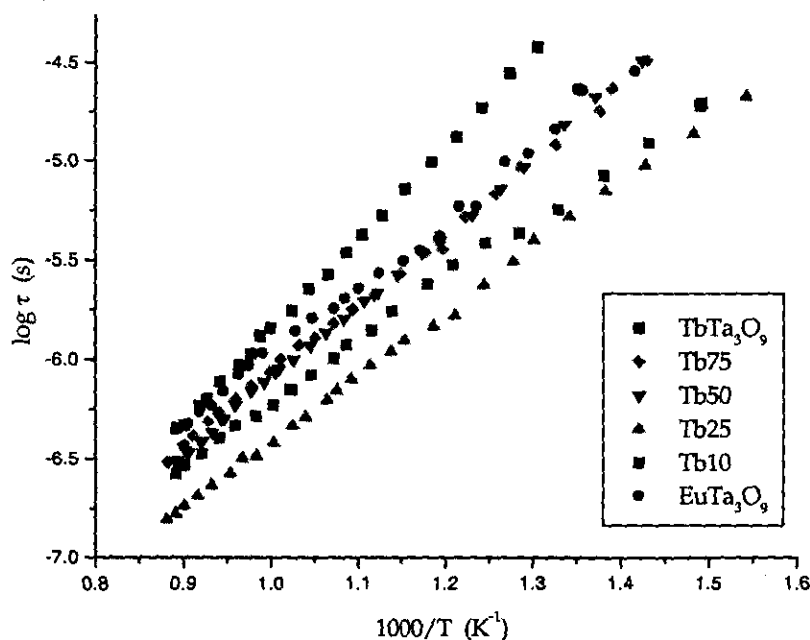


Figura 23. Representación tipo Arrhenius del tiempo de relajación.

Se calculó la constante dieléctrica:  $\epsilon' = \frac{(f \cdot g) \cdot C}{\epsilon_0}$  para cada temperatura de cada una de las muestras y se obtuvo un promedio que se reporta en la tabla VIII.

**TABLA VIII. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN PARA CONDUCTIVIDAD Y TIEMPO DE RELAJACIÓN Y CONSTANTE DIELECTRICA.**

COMPUESTO	$E_{\sigma}$ (eV/K)	$E_{\tau}$ (eV/K)	$\epsilon_b'$
TbTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-0.90695	0.92692	91.690
Tb <sub>0.75</sub> Eu <sub>0.25</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-0.68290	0.70961	87.771
Tb <sub>0.50</sub> Eu <sub>0.50</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-0.73970	0.74581	80.385
Tb <sub>0.25</sub> Eu <sub>0.75</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-0.64283	0.64696	89.913
Tb <sub>0.10</sub> Eu <sub>0.90</sub> Ta <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-0.61712	0.61132	88.266
EuTa <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-0.66295	0.69962	109.785

De los valores de capacitancia  $C = \frac{1}{2\pi f_{max} R}$  obtenidos para el semicírculo y de  $C = \frac{1}{2\pi f_x Z_x''}$  obtenidos en puntos a la derecha del semicírculo donde  $f_x$  y  $Z_x''$  son la frecuencia y la parte imaginaria de la impedancia respectivamente para un punto  $x$ ; para cada muestra, se observa que los portadores de carga en movimiento son principalmente electrones, aunque al incrementar la temperatura probablemente se empiecen a mover iones, esto por el orden de magnitud que presentan ambas variables ( $10^{-11}$  y entre  $10^{-5}$  y  $10^{-7}$ ) respectivamente.

En la figura 24, se muestra una gráfica del valor absoluto de la conductividad en función de la composición de la solución sólida, a tres diferentes temperaturas. De esta gráfica se observa perfectamente que el comportamiento de la conductividad en función de la composición no es lineal, como podría pensarse en primera instancia para una solución sólida continua del tipo de la que se estudió. Por el contrario, al ir aumentando la cantidad de terbio en la muestra, va aumentando la conductividad hasta llegar a un máximo para  $x=0.25$ , luego disminuye y forma otra curva.

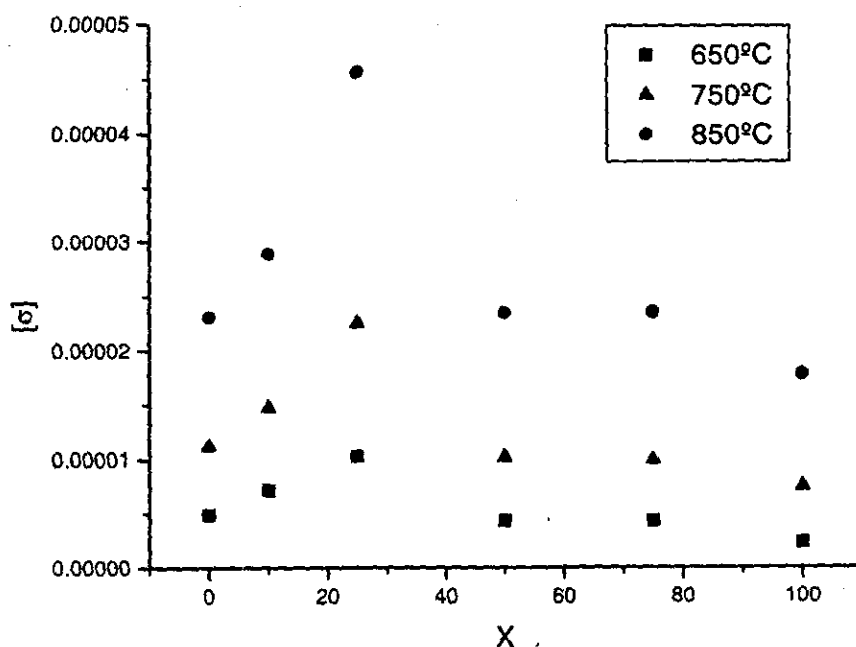


Figura 24. Valor absoluto de  $\sigma$  en función de la composición.

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### *Estructura Cristalina*

Como ya se mencionó anteriormente, ya se tenía un estudio estructural previo, pero se deseaba también confirmar o descartar la posibilidad de que la estructura de estos compuestos se pudiera explicar como una superestructura o supercelda. Esto último, a raíz del trabajo de Tabira et al. [12] con radiación de sincrotron; en el que se reporta una superestructura para el compuesto  $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ , que es isoestructural a  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$  y  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$ . Es por esto que se realizó un estudio detallado y minucioso de los patrones de polvos de ambos compuestos; ya que en el estudio previo por difracción de Rayos-X por el método de polvos no se encontró evidencia de una superestructura. Así mismo, en el anterior refinamiento de la estructura por el método de Rietveld el ajuste del modelo era bastante bueno y no mostraba máximos de difracción calculados que no se observaran en el patrón experimental.

La difracción de Rayos-X empleando radiación de sincrotron, es una técnica con la sensibilidad requerida para detectar máximos de difracción de mínima intensidad que manifiesten la presencia de una superestructura. Al no tener acceso a esta técnica, se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión. El estudio de los patrones de difracción de electrones, mostró reflexiones debidas a la presencia de planos que no lograron ser detectados con difracción de Rayos-X por el método de polvos.

En un principio, y por difracción de Rayos-X por el método de polvos, parecía no presentarse la superestructura. Posteriormente con los resultados de microscopía electrónica, se encontró en los patrones de difracción de electrones puntos de escasa intensidad debidos a planos o distancias interplanares de  $2a$  y  $2b$ , demasiado cercanos y que al tratar de indexarlos no eran compatibles con la propuesta anterior de una celda "pequeña" [13, 14], ver anexo al final de esta tesis.

En algunos casos se encontró también patrones de difracción de electrones con líneas poco intensas, que parecen unir entre si los puntos debidos a la difracción de los planos cristalinos. Este tipo de patrones son característicos cuando los cristales presentan fallas de apilamiento. Por el aspecto de los patrones de difracción de las muestras analizadas, podemos pensar en una gran densidad de estas fallas.

Con tales resultados, y a partir de los nuevos datos de difracción de Rayos-X utilizando el método de polvos, se procedió entonces al refinamiento de la estructura por el método de Rietveld. Para este nuevo refinamiento se doblaron los parámetros de celda  $a$  y  $b$ , respecto a los resultados del trabajo anterior [13, 14], lo cual concuerda con los resultados obtenidos por difracción de electrones. Se refinó con los probables grupos espaciales a partir de los resultados precedentes; teniendo que buscar las posiciones atómicas respectivas para describir la nueva celda unitaria. Se encontró que efectivamente, existen máximos de difracción de tan baja intensidad que prácticamente se pierden en el ruido de fondo del difractograma, pero este fenómeno se observa tanto en el patrón calculado como en el experimental. Este hecho explica el porque no se observaban estos máximos de difracción debidos a los planos de la superestructura en los estudios anteriores, y porque el ajuste del

modelo era bueno aún sin considerar estas señales. Estos resultados, concuerdan con los obtenidos por Y. Tabira et.al. [12] para la superestructura del compuesto  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$ .

Al existir sitios vacíos donde correspondería un ion de tierra rara dentro de la estructura que la hacen alejarse de la estructura ideal, se provocan distorsiones en los octaedros formados por los oxígenos y dentro de los cuales se sitúan los iones  $\text{Ta}^{5+}$ . Estas distorsiones son las responsables de que se rompa la simetría, por lo que es necesario escoger una celda unitaria más grande para describir la estructura cristalina de estos compuestos.

La compatibilidad entre los patrones de difracción de electrones teóricos y observados, es muy buena, pero no perfecta, bajo las hipótesis de estructura ortorrómbica para el compuesto con europio y tetragonal para el de terbio. Como se mostró en las tablas VIII y IX, en las que se comparan los ángulos calculados y observados; en algunos casos existe una ligera diferencia angular, la cual hace pensar en la posibilidad de que la estructura presente una simetría menor que la propuesta. La confirmación de esta hipótesis queda fuera del alcance del presente trabajo, ya que la diferencia, por ejemplo, entre el parámetro  $a$  y el  $b$ , es tan pequeña que prácticamente se ajustan tanto una celda ortorrómbica como una tetragonal. De igual forma las diferencias angulares no son suficientemente significativas como para lograr asignar otra simetría, pero no se puede descartar del todo dicha posibilidad.

La importancia de este trabajo radica en que utilizando dos técnicas de difracción diferentes (Rayos-X y electrones) para muestras en forma de polvos policristalinos, se llegó a un resultado similar al que reportaron utilizando monocristales y como fuente de radiación un sincrotron. Además se logró el refinamiento por el método de Rietveld de una superestructura a partir de datos experimentales de un difractograma en el que los máximos de difracción que podrían mostrar la supercelda, no se logran detectar, esto es, están presentes pero se confunden con el ruido de fondo en la gráfica. Es por esto que en los trabajos anteriores [13, 14] se proponía una celda unitaria en la que los parámetros  $a$  y  $b$  eran aproximadamente la mitad (ver anexo) de los que se proponen en el presente trabajo. Al ser una celda unitaria de mayor tamaño, existen planos que son a los que se deben los máximos de difracción de baja intensidad mencionados anteriormente.

A todo esto hay que añadir los resultados obtenidos para propiedades eléctricas, ya que como se mencionó desde la introducción, no basta con la síntesis y caracterización estructural de un compuesto; siempre es necesario para un estudio completo, analizar las propiedades que presenta para poder ser utilizado en diferentes aplicaciones.

### *Propiedades Eléctricas*

De los resultados obtenidos, se puede decir que los compuestos estudiados presentan un comportamiento muy cercano al ideal o comportamiento típico de Debye. Dicho comportamiento, se dice que es aquel en el cual un sistema de dipolos "*flota libremente*" como si estuvieran en un fluido no-polar, dieléctricamente inerte. En este caso, no existirían fuerzas restauradoras que pudieran orientar los dipolos en alguna dirección preferencial. La única influencia que tendrían los dipolos, sería la de agitación térmica. El sistema de dipolos no-interactuantes produce curvas características como las que se mostraron en la figura 13,

donde se graficaron las partes real e imaginaria de la impedancia como función del logaritmo de la frecuencia. La característica de un comportamiento ideal de Debye lo proporciona la anchura del pico a la mitad de la altura (semi-ancho del pico descrito por  $Z''$ ). Este pico se conoce como de Debye y debe medir 1.444 en la escala logarítmica cuando el comportamiento es ideal.

Naturalmente, no es de esperarse un comportamiento ideal de un material cerámico. Sin embargo en el caso de este sistema ( $Tb_xEu_{1-x}Ta_3O_9$ ) se seleccionaron los compuestos con  $x= 1, 0.75, 0.50, 0.25, 0.10,$  y  $0,$  a temperaturas escogidas y se graficó  $Z', Z''$  en función del logaritmo de la frecuencia; y los resultados tal y como se mostró en la figura 13, presentan un valor del orden de 1.35 en la escala logarítmica, lo cual los sitúa muy próximos al comportamiento ideal. Una posible explicación puede ser la existencia de una estructura de defectos electrónicos que permita que la movilidad de electrones a través de la estructura, sea tal que el consumo de energía requerido para activar los procesos de polarización y cambios de orientación de los dipolos sea sumamente pequeña. Al respecto, tal como se presento en la tabla X, la energía de activación esta ente 0.6 y 0.9 eV/K.

El comportamiento del máximo de la curva  $Z''$  en función de la frecuencia es el de un desplazamiento hacia la región de altas frecuencias, conforme la temperatura aumenta. El pico de Debye disminuye su altura, de tal suerte que se puede ajustar una curva, decreciendo monotonicamente, al unir los puntos máximos a las diferentes temperaturas.

Por otra parte, se puede relacionar el tiempo que tarda un electrón en "brincar" de un defecto a otro en la estructura con la frecuencia en el pico de Debye, ya que esta última prácticamente coincide con la  $f_{max} = \frac{1}{2\pi RC}$ , que se observa también en la figura 13, pero en la curva de dispersión. Es decir, el comportamiento de los máximos en los picos de Debye es equivalente al que se observa para el tiempo de relajación.

## CONCLUSIONES.

*La verdad que enuncias  
no tiene pasado ni futuro.  
Es, y con eso basta*

*Richard Bach.*



## CONCLUSIONES

- ◆ Al observar los patrones de difracción de electrones se encontraron señales que confirmaban la existencia de una supercelda, lo cual fue ratificado al asignar índices de Miller a dichos patrones, encontrándose que había planos que requerían el empleo de la celda grande para poder ser explicados.
- ◆ Con el refinamiento por el método de Rietveld para los datos de difracción de Rayos-X se reafirmó que la estructura de estos compuestos puede ser explicada con un modelo de superestructura, al encontrar máximos de difracción de muy baja intensidad.
- ◆ Es posible que las distorsiones en estos compuestos los lleven a presentar una simetría aún menor, aunque se ajustan muy bien al modelo propuesto. Cabe también la posibilidad de que estos compuestos se presenten como una mezcla de los dos posibles tipos de cristalitas, los de la supercelda con los que presentan la celda pequeña.
- ◆ El  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$  se refinó como una supercelda ortorrómbica en el grupo espacial C222, mientras que el  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$  se refinó como una supercelda tetragonal en el grupo espacial P4/mmm. Ambos presentando un muy buen ajuste del modelo propuesto al difractograma experimental.
- ◆ La respuesta eléctrica de los compuestos estudiados es un solo semicírculo, esto implica que las fronteras de grano no participan de manera relevante en el proceso de conducción. Este resultado también indica que los portadores de carga son electrones, especialmente porque en la región de bajas frecuencias (y a temperaturas menores de  $750^\circ\text{C}$ ) no se manifiesta el proceso de polarización en los electrodos que caracteriza la participación de iones en la conducción. Solamente a temperaturas mayores a  $750^\circ\text{C}$  se empieza a observar este fenómeno, por lo que se puede deducir que a temperaturas altas la conducción es tanto iónica como electrónica.
- ◆ La conductividad de estos compuestos presenta una dependencia lineal respecto a la temperatura, en una representación tipo Arrhenius. Dicha conductividad medida en un intervalo de temperatura entre  $300^\circ\text{C}$  y  $850^\circ\text{C}$  presenta una magnitud de entre  $10^{-5}$  y  $10^{-7}$  lo que implica que los compuestos son semiconductores pobres.
- ◆ La energía de activación para conducción y la constante dieléctrica presentan un comportamiento con respecto a la composición de  $\text{Tb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{Ta}_3\text{O}_9$  que puede separarse en dos grupos: para  $x = 1, 0.75$  y  $0.50$ , en donde al disminuir  $x$  la constante dieléctrica disminuye y la conductividad aumenta. Por otra parte, en el segundo grupo de compuestos, con  $x = 0.25, 0.10$  y  $0$ , la constante dieléctrica aumenta al disminuir  $x$  y la conductividad disminuye.
- ◆ El hecho de que  $E_0 \cong E_t$ , indica que el proceso de conducción se lleva a cabo por un mecanismo de saltos de electrones a través de la estructura, con una distribución de tiempos de relajación exhibida en la gráfica correspondiente.

- ◆ En el intervalo de temperatura empleado para la medición de las propiedades eléctricas (300°C - 850°C), los compuestos que forman la solución sólida  $Tb_xEu_{1-x}Ta_3O_9$  son termodinámicamente estables.
- ◆ Como continuidad del presente estudio, considero que sería conveniente, efectuar mediciones eléctricas en otras composiciones de la solución sólida para determinar con mayor precisión en que punto se da el cambio de comportamiento de aumento y disminución de la conductividad y constante dieléctrica con respecto a la composición. Por otra parte, en cuanto a la caracterización estructural, podrían efectuarse estudios con otras técnicas como por ejemplo microscopía electrónica de haz convergente para confirmar la simetría del sistema.

## *REFERENCIAS.*

*la felicidad, para la abeja y el delfín, es el existir,  
para el hombre es el saber y el maravillarse de ello.*

*Jacques-Yves Cousteau.*

REFERENCIAS

- 1.- M.A. Alario y Franco, *De Superconductores y Otros Materiales*. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, España (1993).
- 2.- R.M. Hazen, *Sci. Am.* 258 (6), 74-81, (1988).
- 3.- P.N.Iyer and A.J.Smith, *Acta Crystallogr.* 23, 740, (1967).
- 4.- V.P.Sirotinkin, A.A.Evdokimov, and Kh.G.Tadzhi-Aglaev, *Russian J.of Inorg.Chem.* 29 (6), 829-30, (1984).
- 5.- H.P.Rooksby, E.A.D.White, and S.A.Langston, *J. Amer. Ceram. Soc.* 48 (9), 447, (1965).
- 6.- J. Rubio O., *Revista Mexicana de Física.* 35 (4), 552-96, (1989).
- 7.- M. Bettinelli and C.D. Flint. *J. Condens. Matter.* 2, 8417-8426, (1990).
- 8.- E.Orgaz and A.Huanosta, *J. of Solid State Chem.* 97, 65-73, (1992).
- 9.- A.Huanosta and E.Orgaz, *Solid State Ionics.* 62, 69-77, (1993).
- 10.- H.G.C.Verhaar, H.Donker, et.al., *J. of Solid State Chem.* 60, 20-28, (1985).
- 11.- C.C.Torardi, L.H.Brixner, and C.M.Foris, *J. of Solid State Chem.* 58, 204-210, (1985).
- 12.- Y. Tabira, K. Tanabe, K. Suda, and N. Ishizawa, "Superstructure of the defect perovskite type compounds  $La_{1/3}NbO_3$ " Collected Abstract of the XVII Congress of the International Congress. and General Assembly of the IUCr, 1996, C332, Seattle, USA
- 13.- Alejandro Ibarra Palos, *Síntesis y Caracterización de la Serie de Soluciones Sólidas  $Tb_xEu_{1-x}Ta_3O_9$* . Tesis de Licenciatura. Facultad de Química - U.N.A.M., (1996).
- 14.- A.Ibarra-Palos, M.E. Villafuerte-Castrejón, J.Duque and R.Pomés  
"Crystal Structure of  $TbTa_3O_9$  and  $EuTa_3O_9$  and their continuous solid solution characterization"  
*Journal of Solid State Chemistry* 124, 272-277 (1996).
- 15.- M.E. Villafuerte-Castrejón, A.Ibarra-Palos, M.A.Leyva, J. Duque and R. Pomés.  
"Crystal Structure and Characterization of  $Tb_{1-x}Eu_xTa_3O_9$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) by X-Ray Diffraction"  
Proceedings of IV European Ceramic Society Conference, Vol. 5, 81-88  
Riccione-Italia, 2-6 octubre de 1995.

- 16.- E.R.Alvarez, R.F.Sosa, U.G.Caldiño, A.F.Muñoz, A.Ibarra-Palos and M.E.Villafuerte-Castrejón "Evidence of energy migration and transfer in  $TbTa_3O_9$ ,  $EuTa_3O_9$  and  $Tb_{0.9}Eu_{0.1}Ta_3O_9$  powder samples" *Ferroelectrics Letters* (Aceptado)
- 17.- B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Co. Inc. (1967).
- 18.- A.R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*. John Willey and Sons, (1984).
- 19.- H.M.Rietveld, *Acta Crystallogr.* **21**, A228, (1966).
- 20.- H.M.Rietveld, *Acta Crystallogr.* **22**, 151-2, (1967).
- 21.- H.M.Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65-71, (1969).
- 22.- A.K.Cheetham and J.C.Taylor, *J. Solid State Chem.* **21**, 253-375, (1977).
- 23.- G.Malmros and J.O.Thomas, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 7-11, (1977).
- 24.- R.A.Young, P.E.Mackie and R.B.Von Dreele, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 262-9, (1977).
- 25.- C.P.Khattak and D.E.Cox, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 405-11, (1977).
- 26.- R.A. Young, *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford University Press, (1993).
- 27.- R.A. Barrio, *Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico*. Cuadernos del Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M., 1982.
- 28.- A. Huanosta, *Rev. Mex. Fís.* **34**, 279-295 (1988).
- 29.- E. Perea-Bedolla, E. Amano-Toyomoto y A. Huanosta, *Ciencia* **46**, 183-196 (1995).
- 30.- A. Huanosta, *Rev. Mex. Fís.* **38**, 677-689 (1992).
- 31.- B. Jene, H. Wulff and Rosse, *Fundamentos de Ciencia de Materiales*. Limusa, (1991).
- 32.- J.E. Bauele, *J.Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657-2662 (1969).
- 33.- O. Cage, *Electronic Measurements and Instrumentation*. Wiley & Sons , (1971).
- 34.- Hsiu-Fung Cheng. *Appl. Phys.* **56**, 1831-1836 (1984).
- 35.- E. Amano-Toyomoto y A. Huanosta, *Ciencia* **47**, 93-106 (1996).
- 36.- J. Ross MacDonald, *Impedance Spectroscopy*. John Willey & Sons, (1987).

- 
- 37.- J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair and A.R. West. *Adv. Mater.* 2, 132-138, (1990).
- 38.- DBWS-9006PC Program for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns A. Sakthivel and R.A. Young; School of Physics, Georgia Inst. of Tecnology. (1992).
- 39.- J. Rodríguez-Carvajal, 1990 Abstracts of Satellite Meeting on Powder Diffraction of XVth Congr. Int. Union of Crystallography. Toulouse (France), 1990, p 127.
- 40.- DMPLLOT Plot View Program for Rietveld Refinement Method / Version 3.4 beta Dec.1994 H. Marciniak, High Pressure Research Centre UNIPRESS, Sokolowska 29, 01-142 Warsaw, Poland.
- 41.-T. Roisnel, Programme de visualitation de diagrammes de diffraction de poudres, Laboratoire Leon Brillouin (CEA/CNRS) Centre d'Etudes de Saclay (France)
- 42.- The results published were generated using the program Cerius<sup>2</sup><sup>TM</sup>. This program was developed by Molecular Simulations Incorporated.
- 43.- CaRIne Cristallographie 3.0/3.1 pour Windows 3.1,95 et NT. Copyright (c) 1989-1998 C.BOUDIAS & D.MONCEAU Février 1998.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## ANEXO.

*Hay cosas que no se cuentan y mueren en los corazones.*

...

*La distancia no es cuando nos separemos,  
la distancia es si no volvemos.*

*Alejandro Sanz.*

En este anexo, se presentan los resultados necesarios del trabajo precedente [13, 14], para comprender mejor los resultados presentes. Las tablas AI y AII resumen los datos del refinamiento de las posiciones cristalográficas del análisis de Rietveld.

---

**TABLA AI**


---

**•  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$** 

## Clasificaciones de Simetría:

Sistema cristalino: Ortorrómbico  
 Grupo Espacial: Pmmm (No. 47)  
 Grupo Puntual: mmm

## Colección de Datos y Análisis de Parámetros:

Radiación:  $\text{Cu K}\alpha$   
 Filtro: Monocromador de Grafito  
 Ángulo:  $2\theta = 8^\circ - 110^\circ$   
 Longitud de Onda:  $1.5406 \text{ \AA}$   
 Temp. Aprox.: 296 K

## Constantes Cristalográficas:

$a = 3.8689(3) \text{ \AA}$   
 $b = 3.8837(2) \text{ \AA}$   
 $c = 7.7972(1) \text{ \AA}$   
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 $V = 117.158 \text{ \AA}^3$   
 $Z = 2/3$   
 $D_x = 7.9232 \text{ g/cm}^3$   
 $D_m = 7.6326 \text{ g/cm}^3$

## Refinamiento de la estructura, factores-R:

$R = 0.092 (9.16 \%)$   
 $R_w = 0.117 (11.7 \%)$   
 $R_{\text{exp}} = 8.09$   
 $S = 1.45$

 Distancias de enlace ( $\text{\AA}$ ):

Eu - O 2.645(2)  
 Ta - O 1.950(2)  
           2.040(2)  
           1.859(4)  
 O - O 2.741(3)

## Ángulo de enlace:

O - Ta - O  $165.7^\circ$

---



---

**TABLA AII**


---

**• TbTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub>**
**Clasificaciones de Simetría:**

Sistema cristalino: Tetragonal  
 Grupo Espacial: P4/mmm (No. 123)  
 Grupo Puntual: 4/mmm

**Colección de Datos y Análisis de Parámetros:**

Radiación: Cu K $\alpha$   
 Filtro: Monocromador de Grafito  
 Ángulo:  $2\theta = 8^\circ - 110^\circ$   
 Longitud de Onda: 1.5406 Å  
 Temp. Aprox.: 296 K

**Constantes Cristalográficas:**

$a = b = 3.8603(2)$  Å  
 $c = 7.7804(3)$  Å  
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$   
 $V = 115.943$  Å<sup>3</sup>  
 $Z = 2/3$   
 $D_x = 8.0727$  g/cm<sup>3</sup>  
 $D_m = 8.1004$  g/cm<sup>3</sup>

**Refinamiento de la estructura, factores-R:**

$R = 0.098$  (9.8 %)  
 $R_w = 0.12$  (12 %)  
 $R_{exp} = 8.09$   
 $S = 1.58$

**Distancias de enlace (Å):**

Eu - O 2.679(2)  
 Ta - O 1.938(3)  
           2.031(2)  
           1.859(2)  
 O - O 2.730(3)

**Ángulo de enlace:**

O - Ta - O 169.7°

---

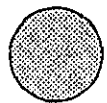
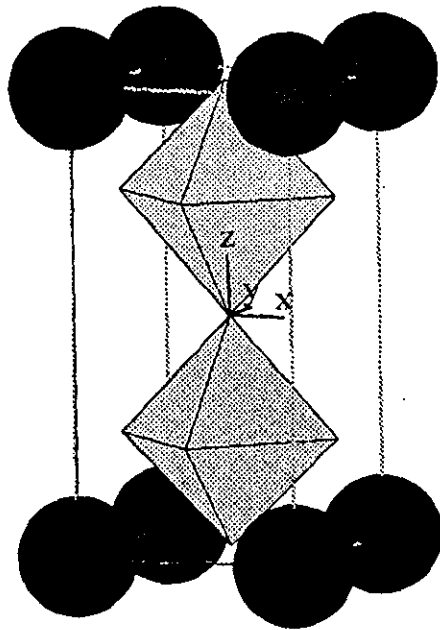
En las tablas AIII y AIV se reportan los parámetros posicionales y vibracionales para los compuestos  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$  y  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$ , refinados también por el método de Rietveld.

**TABLA AIII. Parámetros posicionales para  $\text{EuTa}_3\text{O}_9$  en  $Pmmm$  (Posiciones atómicas)**

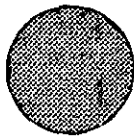
	x/a	y/b	z/c	B ( $\text{Å}^2$ )
2/3 Eu en (a)	0	0	0	2.596(2)
2 Ta en (t)	0.5	0.5	0.2615(2)	1.441(3)
2 O(1) en (s)	0.5	0	0.2306(2)	0.767(4)
2 O(1') en (r)	0	0.5	0.2306(2)	0.767(4)
1 O(2) en (f)	0.5	0.5	0	2.529(3)
1 O(3) en (h)	0.5	0.5	0.5	5.250(3)

**TABLA AIV. Parámetros posicionales para  $\text{TbTa}_3\text{O}_9$  en  $P4/mmm$  (Posiciones atómicas)**

	x/a	y/b	z/c	B ( $\text{Å}^2$ )
2/3 Tb en (a)	0	0	0	2.105(2)
2 Ta en (h)	0.5	0.5	0.2610(2)	0.9724(3)
4 O(1) en (i)	0	0.5	0.2387(2)	0.6728(2)
1 O(2) en (c)	0.5	0.5	0	0.7293(2)
1 O(3) en (d)	0.5	0.5	0.5	0.5141(3)



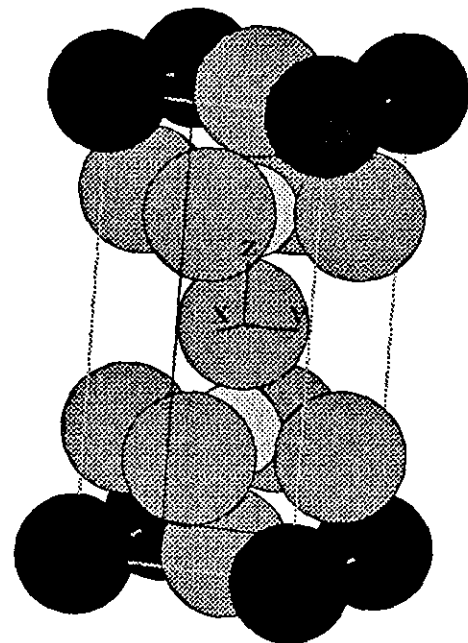
Ta



O



Eu o Tb



Estructura de TbTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> y EuTa<sub>3</sub>O<sub>9</sub>