



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estudio del óxido $\text{Li}_{1-x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{O}_3$
por espectroscopía de impedancia

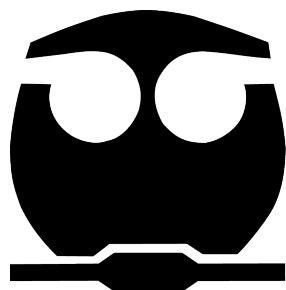
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

PRESENTA:

JESÚS CONTRERAS TAPIA



México, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez.
Vocal	Prof. María Asunción Castellanos Román.
Secretario	Prof. Margarita Chávez Martínez.
1er. Suplente	Prof. María del Pilar Gutiérrez Amador.
2do. Suplente	Prof. María Elena Villafuerte Castrejón.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Rayos X, Depto. de Química Analítica. División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Asesora del tema	M. en C. María Asunción Castellanos Román	_____
Supervisor técnico	Dr. Alfonso Huanosta Tera	_____
Sustentante	Jesús Contreras Tapia	_____

Agradecimientos

Esta tesis se realizó gracias a la asesoría, apoyo y trabajo de las siguientes personas, proyectos e instituciones:

M. en C. María Asunción Castellanos Román.

Asesora del tema de tesis.

Gracias por su excepcional dirección, apoyo y dedicación para que este trabajo fuese mejor cada vez.

Dr. Alfonso Huanosta Tera.

Supervisor técnico.

Agradezco su invaluable apoyo, interés, observaciones y sugerencias para mejorar el trabajo experimental y la interpretación de los resultados de espectroscopía de impedancia.

Q. I. María Cecilia Salcedo Luna.

Responsable del Laboratorio de Difracción de Rayos X, USAI.

Gracias por el apoyo y asesoramiento recibido para obtener los resultados de difracción de rayos X.

Dr. José Guzmán Mendoza.

Responsable del Laboratorio de Microscopía Electrónica, IIM.

Agradezco el apoyo para obtener las micrografías electrónicas de barrido.

Prof. Ricardo Ríos Pérez.

Profesor del curso de \LaTeX , Facultad de Ciencias.

Gracias por las clases y ayuda para que esta tesis se hiciera en \LaTeX .

Proyectos DGPA PAPIIT claves IN116703 e IN114207.

Agradezco el apoyo económico para la realización de la tesis.

Universidad Nacional Autónoma de México.

Facultad de Química.

Gracias por los conocimientos y el abrigo recibidos durante de la carrera.

Dedicatoria

Llego al final de esta etapa de mi vida gracias al cariño y valores que recibí de mis padres, la Sra. SOCORRO TAPIA TLATENCHI y el Sr. VENANCIO CONTRERAS MOLINA, y de mi hermana MARIBEL; sé que tú llegarás muy lejos.

Desde luego tengo presentes a mi tío Ángel Alarcón Tlatenchi y a su familia y a mi tío Roberto Contreras Bárbara. Gracias por el apoyo. Finalmente, quiero nombrar a todas las personas que he conocido a lo largo del tiempo, que por cierto son muchas y espero no olvidarme de alguna:

A los integrantes y amigos del Laboratorio de Rayo X, Depto. de Química Analítica: *Francisco, Mónica, Ángel, César, Tania, Margarita, Pilar, Rosalba, Diana, Berenice, Marlene, Bety y Julián.*

A mis amigos del café internet Ciberland: *María y Edmundo.* Gracias por su amistad.

A mis amigos del taller de carpintería Intelmueble: *Eduardo, Juan, Luis y Arturo.* Agradezco la oportunidad de trabajar con ustedes.

A mis amigas del Instituto de Investigaciones en Materiales: *Abril, Griselda, Bárbara y Areli.* Agradezco que hallamos coincidido en el tiempo y el espacio.

A mis amigas de la secundaria No. 305: *Sonia Abigail, Noemí, Sandra y Fabiola.* Que de una u otra manera he vuelto a saber de ustedes.

A mis amigos de la ENP. No. 1 “Gabino Barreda”: *Hugo, Arturo y Elizabeth.*

A mis amigos del primer semestre de la carrera: *Joyce, Berenice, Viridiana, Elvira, Vany, Jazmín, Luz María, Leticia, Verónica, Julio, Edgar Patricio, Edgar, Rodrigo y Alfredo.*

A mis amigos de la Facultad de Química: *Adriana Leticia, Natalia, Sandra, Rosa María, Jessica, Thalia, Karla, Liliana, Miriam, Selene, Georgina, Jaqueline, Diana, Laura, Carmela, Areli, Elizabeth, Mayeli, Rebeca, Paola, Alberto, Manuel, Alfonso, Alonso, Ariel, Jorge, Daniel, Esteban, Edgar, Amed, Jordi, Victor, Ricardo y Cuauhtémoc.*

A todos ellos mi mayor reconocimiento y gratitud.

Índice general

Agradecimientos	III
Dedicatoria	IV
Introducción	V
Objetivos	VI
1. Antecedentes	1
1.1. Importancia y características de los materiales	
cerámicos	1
1.1.1. El estado sólido	2
1.1.2. Sólidos cristalinos	2
1.2. Imperfecciones en cristales	3
1.2.1. Soluciones sólidas	4
1.3. Los óxidos con estequiometría LiMO_3	5
1.3.1. LiSbO_3	8
1.4. Difracción de rayos X	10
1.5. Picnometría	12
1.6. Espectroscopía de impedancia ac	13
1.6.1. El modelo de barras y circuitos equivalentes	15
1.7. Microscopía electrónica de barrido	16
2. Desarrollo experimental	18
2.1. Síntesis de las soluciones sólidas	18
2.2. Difracción de rayos X.	20
2.3. Picnometría	20
2.4. Espectroscopía de impedancia	22
2.5. Microscopía electrónica de barrido	23
3. Resultados y discusión	24
3.1. Difracción de rayos X y picnometría	24
3.2. Espectroscopía de impedancia	29

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	VIII
3.3. Microscopía electrónica de barrido	34
4. Conclusiones	40
5. Apéndice A	42
6. Bibliografía	44

*“... crystals have a limited,
though a stern, code of
morals; and their essential
virtues are but two; the first
is to be pure, and the second
to be well shaped.”*

J. Ruskin.



Introducción

Una gran parte de los avances tecnológicos de la humanidad, sin duda, han sido posibles gracias al desarrollo de nuevos compuestos y materiales. De ellos, los materiales cerámicos desempeñan un papel importantísimo en una amplia gama de dispositivos electrónicos.

Los óxidos con estequiometría LiMO_3 ($M^{5+} = \text{Nb, Ta, Sb y Bi}$) han despertado un gran interés desde 1964; en particular cuando los óxidos de LiNbO_3 y LiTaO_3 comenzaron a comercializarse para dispositivos optoelectrónicos. El LiSbO_3 existe con dos distintos grupos espaciales: $Im\bar{3}$ y $Pncn$. El primero es una fase metaestable y las condiciones de síntesis del segundo, por reacción en estado sólido, han sido mejoradas recientemente. El LiBiO_3 fue sintetizado hace poco por medio de una reacción hidrotérmica y, estructuralmente, es más parecido al LiSbO_3 . Las estructuras cristalinas de los óxidos LiMO_3 son diferentes entre sí a pesar de que los radios iónicos del Nb^{5+} , Ta^{5+} y Sb^{5+} son muy similares. Los factores que influyen sobre sus estructuras cristalinas han sido discutidos detalladamente por otros investigadores.

La estructura cristalina del LiSbO_3 $Pncn$ se determinó por primera vez en 1954 por difracción de rayos X de monocristal; sin embargo, se ha refinado esta estructura en trabajos recientes. Su estructura cristalina es única en su tipo y los túneles que la constituyen pueden favorecer la conductividad iónica de Li^+ o, por su cercana relación con los óxidos de Nb y Ta, pudiera presentar el fenómeno de ferroelectricidad. Sin embargo, las propiedades físicas del LiSbO_3 , específicamente las dieléctricas, se desconocen.

Una gran diversidad de materiales cerámicos que incluyen electrolitos sólidos, ferroeléctricos y otros electrocerámicos presentan una amplia variedad de soluciones sólidas. Una solución sólida es un compuesto cristalino que existe en un intervalo de composición; si bien las propiedades del cristal pueden cambiar en magnitud con la composición, la estructura cristalina se mantiene en todo en el intervalo. Además, sus propiedades físicas pueden cambiar drásticamente con una pequeña variación de su composición química.

Se reportó recientemente el estudio del diagrama de fases ternario del sistema $\text{Li}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_5\text{-CuO}$ y la formación de las soluciones sólidas de LiSbO_3 con CuO , cuya fórmula general es $\text{Li}_{1-x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{O}_3$; $0 < x \leq 0.077$. Sin embargo, no se ha confirmado el mecanismo de formación de estas soluciones sólidas. Por otra parte, al igual que el LiSbO_3 , se desconocen las propiedades dieléctricas de sus soluciones sólidas con el CuO .

Objetivos

1. Generales.

- Sintetizar las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{O}_3$ en un intervalo estrecho de composición de CuO.
- Determinar las propiedades dieléctricas del LiSbO_3 y de las soluciones sólidas por espectroscopía de impedancia.
- Caracterizar microestructuralmente las pastillas sinterizadas de LiSbO_3 y de las soluciones sólidas por microscopía electrónica de barrido.

2. Particulares.

- Determinar la densidad de las soluciones sólidas sintetizadas.
- Confirmar el mecanismo de formación de las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{O}_3$:
 $\text{Li}^+ + \text{Sb}^{5+} \longleftrightarrow 3 \text{Cu}^{2+}$.
- Determinar la magnitud y el tipo de conductividad del LiSbO_3 y de las soluciones sólidas.
- Investigar el posible comportamiento ferroeléctrico del LiSbO_3 y de las soluciones sólidas.
- Determinar el efecto del ion de Cu^{2+} sobre la estructura cristalina y las propiedades dieléctricas de los compuestos sintetizados.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Importancia y características de los materiales cerámicos

Una gran parte de los avances tecnológicos de la humanidad, sin duda, han sido posibles gracias al desarrollo de nuevos compuestos y materiales. Sin embargo, se han explorado pocas de las miles de combinaciones que sugiere la Tabla Periódica [1].

Se han determinado la composición y la estructura, hasta el 2002, de aproximadamente 60 000 sólidos inorgánicos que incluyen elementos puros, minerales, metales y compuestos intermetálicos [2]. De estos sólidos inorgánicos, una gran cantidad poseen una estructura no molecular; por ejemplo el cuarzo (SiO_2), corindón (Al_2O_3), la sal de mesa (NaCl) y el óxido de hierro (Fe_3O_4). Los materiales inorgánicos de estructura no molecular son la base de la tecnología electrónica que se ha desarrollado en los últimos cien años. De todos ellos, los materiales cerámicos desempeñan un papel importantísimo en este tipo de tecnología porque se encuentran en dispositivos elec-

Tabla 1.1: Materiales inorgánicos con aplicación tecnológica.

Función	Aplicación	Ejemplo
Eléctrica	Capacitor	BaTiO_3
	Optoeléctrico	LiNbO_3
	Piezoeléctrico	$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
Magnética	Cintas magnéticas	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Ferrofluido	Fe_3O_4
	Inductor	$\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$
Óptica	Luminiscencia	ZnS
	Lentes	SiO_2
	Láseres	$(\text{Nd}_x\text{Y}_{3-x})\text{Al}_5\text{O}_{12}$

trónicos, magnéticos u ópticos útiles en la vida cotidiana (Tabla 1.1). Además, el campo de los materiales cerámicos es considerado estratégico y de seguridad nacional en algunos países de mundo por sus aplicaciones de índole militar.

Los compuestos cerámicos pueden estar constituidos solamente por elementos no metálicos (nitruro de boro, BN) o por combinaciones de ellos con elementos metálicos (carburo de tungsteno, W_3C). Por lo general, tienen puntos de fusión elevados, son aislantes, duros, refractarios, insolubles, incombustibles y tienen una buena estabilidad química. Además, estos compuestos pueden presentar propiedades físicas interesantes como conductividad iónica, piezoelectricidad, ferroelectricidad o superconductividad, por mencionar algunas [3].

1.1.1. El estado sólido

Desde un punto de vista general, se considera que la materia puede clasificarse básicamente en tres estados de agregación: el gaseoso, el líquido y el sólido. En cada estado de la materia, las partículas (átomos, iones o moléculas) tienen distintos niveles de unión y ordenamiento. Así pues, las diferencias entre un sólido y el resto de los estados de la materia, en cuanto a su energía y estructura, pueden resumirse como sigue [4]:

- Un sólido es la fase más condensada.
- En un sólido las partículas tienen la menor energía cinética.
- Todos los sólidos tienen imperfecciones estructurales.

Los sólidos, de acuerdo con su ordenamiento atómico, se clasifican en cristalinos y amorfos. Las partículas, en un sólido cristalino, están distribuidas en forma ordenada y simétrica formando un patrón repetitivo tridimensional en todo el cristal. En cambio, el ordenamiento de un sólido amorfo es de corto alcance solamente y no forma un patrón extenso.

1.1.2. Sólidos cristalinos

Una característica importante de los cristales es su periodicidad tridimensional. Esta periodicidad cristalina puede construirse a partir de una unidad básica, la celda unitaria; y ésta revela otra característica importante del cristal, su simetría.

La celda unitaria es un paralelepípedo definido por seis parámetros: tres longitudes a , b y c ; y tres ángulos α , β y γ . Solamente existen siete formas de celda unidad (Tabla 1.2), las cuales conforman los siete sistemas cristalinos y cada uno de ellos tiene requerimientos mínimos de simetría.

Tabla 1.2: Los siete sistemas cristalinos.

Sistema	Parámetros de celda	Simetría esencial
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	cuatro ejes de orden tres
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	un eje de orden cuatro
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	tres ejes de orden dos o planos de simetría
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	un eje de orden seis
Trigonal	(a) $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	un eje de orden tres
	(b) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	un eje de orden tres
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	un eje de orden dos o un plano de simetría
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Ninguna

1.2. Imperfecciones en cristales

Los sólidos cristalinos por encima de los 0 K se apartan del orden perfecto. Los tipos de desorden o defectos que pueden presentar los sólidos caen en alguna de las siguientes categorías: defectos puntuales, defectos lineales, defectos planares y defectos volumétricos [5].

Los defectos puntuales se originan por la ausencia de partículas sobre los sitios de red (defecto Schottky); por el desplazamiento de partículas hacia posiciones intersticiales (defecto Frenkel) o por la presencia de partículas ajenas a la estructura (impurezas). Los defectos lineales son las dislocaciones dentro del cristal; el tipo más simple es la dislocación de arista, que es provocada por capas extras de átomos dentro del cristal. Entre los defectos planares están las fronteras de grano y los defectos volumétricos son producidos por la segregación de defectos puntuales.

Los defectos puntuales, al clasificarse con relación a la composición química del cristal, forman dos categorías: los defectos estequiométricos, los cuales no modifican la composición química (defecto Schottky y defecto Frenkel) y los defectos no estequiométricos (impurezas), los cuales sí provocan un cambio en la composición química del cristal. En este caso, las impurezas pueden colocarse en los sitios ocupados o vacíos de la estructura cristalina. Como la concentración de las impurezas del cristal es muy pequeña es común referirse a este tipo de materiales como soluciones sólidas [6].

1.2.1. Soluciones sólidas

En la actualidad, muchos materiales cerámicos incluyendo superconductores de alta temperatura, $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Cu}_x^{3+})\text{Cu}_2^+\text{O}_{6+x}$; electrolitos sólidos, $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2(\text{P}_{3-x}\text{Si}_x)\text{O}_{12}$; ferroeléctricos, $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_3$ y otros electrocerámicos son soluciones sólidas [7].

Una solución sólida es un compuesto cristalino que existe en un intervalo de composición; si bien las propiedades del cristal pueden cambiar en magnitud con la composición, la estructura cristalina se mantiene en todo en el intervalo [5, 6]. Además, sus propiedades físicas pueden cambiar drásticamente con una pequeña variación de su composición química.

Existen dos tipos básicos de soluciones sólidas: las intersticiales y las sustitucionales. Las soluciones sólidas intersticiales se forman cuando la impureza se coloca en los sitios vacíos de la estructura. Posiblemente, la solución sólida tecnológicamente más importante de este tipo es la de carbono sobre los sitios octaédricos del γ -Fe; ya que constituye el punto de partida para la manufactura del acero [6, 7]. En las soluciones sólidas sustitucionales, la impureza se introduce sobre los sitios de red que están ocupados por otros átomos o iones. Para lograr esta sustitución, hay ciertos requerimientos que se deben tomar en cuenta. Primero, la impureza que tomará el lugar de otra partícula deberá tener la misma carga eléctrica (sustitución isovalente). Si esto no se cumple, se producirán otros cambios para preservar la electroneutralidad. Segundo, ambas partículas deben tener un tamaño similar. Para soluciones sólidas de sistemas no metálicos, la diferencia de tamaño no debe ser mayor del 15 por ciento.

Otro factor importante es la estructura cristalina. Para un intervalo amplio de formación de solución sólida es importante que ambos componentes sean esencialmente isoestructurales. Sin embargo, son más comunes las soluciones sólidas con un intervalo estrecho de composición.

En soluciones sólidas que involucran una sustitución aliovalente, los iones son sustituidos por otros de diferente carga. Por consiguiente, la creación de vacancias o partículas en sitios intersticiales (compensación iónica) o de electrones o huecos (compensación electrónica) son necesarios para restablecer la neutralidad eléctrica.

Hay cuatro posibilidades de compensación iónica para una sustitución aliovalente catiónica (Fig. 1.1). Existen dos mecanismos de compensación iónica para la sustitución de un cation por otro de carga mayor. El primer mecanismo es la creación de vacancias catiónicas. Por ejemplo, el NaCl puede disolver pequeñas cantidades de CaCl_2 ; de manera que, se sustituyen dos iones Na^+ por uno de Ca^{2+} y se forma una vacancia de Na^+ . La fórmula de la solución sólida es $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x\text{Cl}$. El segundo mecanismo involucra la creación de aniones intersticiales; sin embargo, este mecanismo no es muy común porque muchas estructuras cristalinas no tienen sitios intersticiales lo suficientemente grandes como para acomodar aniones extras. No obstante, la estructura tipo fluorita a veces favorece este tipo de mecanismo. Pequeñas cantidades de YF_3 pueden incorporarse dentro de CaF_2 . El número total de cationes se mantiene constante, un Ca^{2+} por un Y^{3+} ; mientras que el balance de carga se conserva al crearse F^- intersticiales

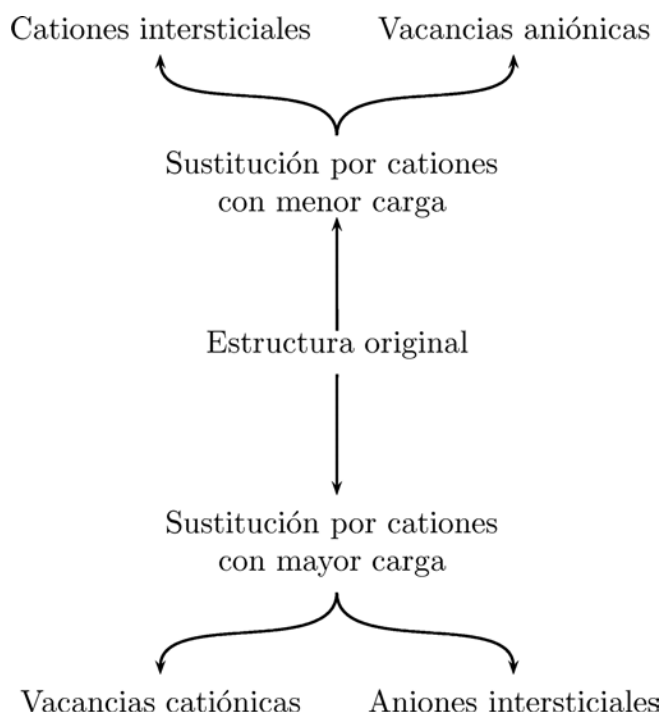


Figura 1.1: Mecanismos de compensación iónica.

dentro de los sitios octaédricos vacíos del CaF_2 para formar la solución sólida $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$.

Si se sustituye un catión por otro de carga menor, los mecanismos de compensación iónica son inversos; es decir, se crean cationes intersticiales o vacancias aniónicas. Para una discusión detallada sobre los mecanismos de compensación electrónica consultar el capítulo 5 de la referencia [6].

1.3. Los óxidos con estequiometría LiMO_3

Las estructuras cristalinas los óxidos LiMO_3 ($\text{M}^{5+} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$ y Bi) son muy diferentes entre sí (Tabla 1.3) a pesar de que los radios iónicos del Nb^{5+} , Ta^{5+} y Sb^{5+} son muy similares (Tabla 1.4) [9]. Los factores que influyen sobre sus estructuras han sido discutidos detalladamente en la literatura. Blasse [10] llegó a la conclusión de que las diferencias estructurales se deben al enlace M-M que se forma por medio del orbital d vacío en los compuestos LiNbO_3 y LiTaO_3 pero que en el LiSbO_3 no puede formarse porque su orbital 4d está lleno. Goodenough y Kafalas [11] atribuyen al carácter covalente del enlace M-O las diferencias estructurales; el cual es menor en el LiSbO_3 puesto que no tiene orbitales d vacíos para formar un enlace π con el oxígeno y de esta manera aumentar el carácter covalente del enlace M-O. Sin embargo, sus trabajos se limitaron a los óxidos con Nb, Ta y Sb; puesto que el LiBiO_3 se logró sintetizar hasta 1996 [18]; pero de lo anterior no es extraño que el LiBiO_3 sea estructuralmente más parecido al LiSbO_3 puesto que el Bi está en el mismo grupo que el Sb.

Tabla 1.3: Datos cristalográficos de los óxidos LiMO_3 .

	LiNbO_3	LiTaO_3	LiSbO_3	LiBiO_3
Color	Blanco	Blanco	Blanco	Café
Sistema cristalino	Trigonal	Trigonal	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	$R3c$ (No. 161)	$R3c$ (No. 161)	$Pncn$ (No. 52)	$Pccn$ (No. 56)
Z	6	6	4	8
Parámetros de red				
a (Å)	5.14829(2)	5.15428(1)	4.8904(3)	8.8278(3)
b (Å)	5.14829(2)	5.15428(1)	8.4863(8)	4.9135(2)
c (Å)	13.8631(4)	13.7835(1)	5.1798(3)	10.6914(3)
Volumen Å ³	318.21	317.12	214.97	463.74
Densidad calculada (g/cm ³)	4.63	7.41	5.46	7.56

Tabla 1.4: Radios iónicos (número de coordinación 6) y configuración electrónica de los iones M^{5+} .

Ion	Radio iónico (Å)	Configuración electrónica
Nb^{5+}	0.64	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^6$
Ta^{5+}	0.64	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^64f^{14}$
Sb^{5+}	0.60	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^64d^{10}$
Bi^{5+}	0.76	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^64f^{14}5d^{10}$

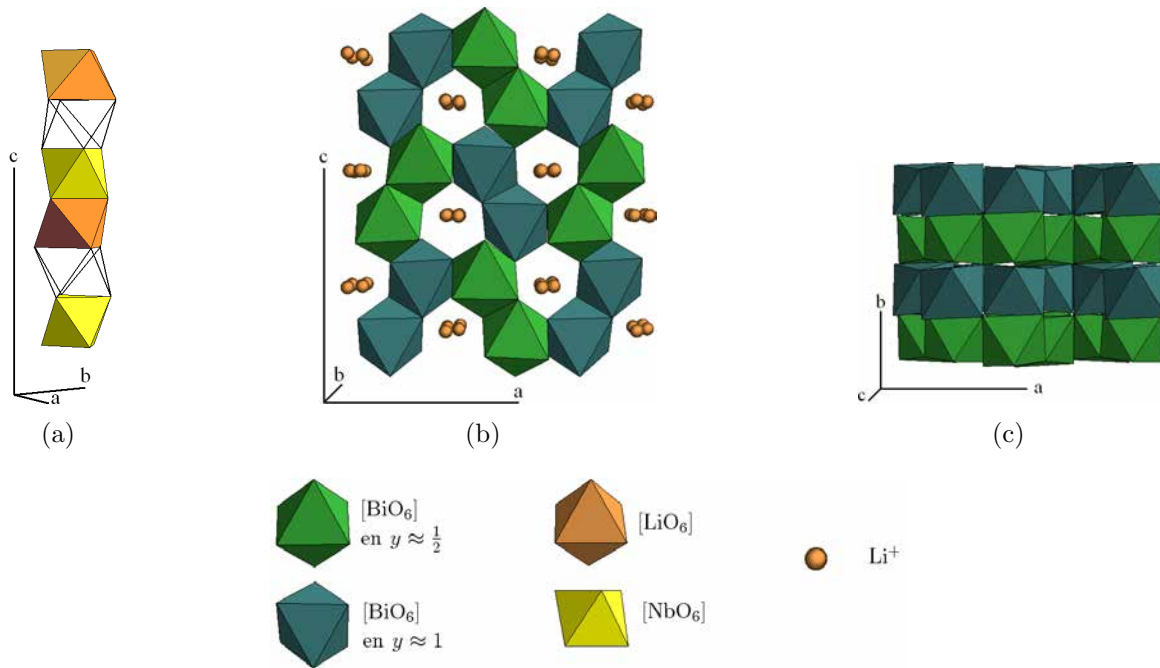


Figura 1.2: (a) Estructura del LiNbO_3 y del LiTaO_3 , se muestran los octaedros de Li^+ y $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ que comparten caras. Cada tercer sitio está vacante. (b) Estructura de LiBiO_3 proyección en el plano ac , (c) proyección en el plano ab .

El LiNbO_3 y el LiTaO_3 son materiales ferroeléctricos de interés tecnológico [12]. Ambos compuestos tienen la misma estructura cristalina (Tabla 1.3), que consiste en un empaquetamiento hexagonal compacto de iones O^{2-} donde $\frac{2}{3}$ de los huecos octaédricos están ocupados. Los octaedros ocupados por los cationes están unidos por medio de los vértices con otros seis octaedros. Los cationes están ordenados en la dirección del eje c de acuerdo con la siguiente secuencia Li^+ , $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$, vacancia, etcétera; que se repite cada tercer capa de octaedros (Fig. 1.2a). En esta dirección, los sitios octaédricos comparten caras y la repulsión eléctrica entre los iones Li^+ y $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ provoca una polarización que es responsable de las propiedades ferroeléctricas de estos compuestos. Se ha reportado que a 1000°C el Cu se incorpora en la estructura cristalina del LiNbO_3 y del LiTaO_3 como Cu^+ por medio del siguiente mecanismo de sustitución $\text{Li}^+ \longleftrightarrow \text{Cu}^+$. Las fórmulas químicas de estas soluciones sólidas son: $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{NbO}_3$ para $0 < x < 0.22$ y $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TaO}_3$ para $0 < x < 0.21$ [13].

El LiBiO_3 fue preparado, por Kumada y colaboradores [18], por medio de una reacción hidrotermal entre $\text{NaBiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, LiOH y H_2O a 120°C durante dos días. Los datos cristalográficos fueron refinados por el método Rietveld a partir de datos de difracción de neutrones (Tabla 1.3). El LiBiO_3 se transforma en LiBiO_2 por encima de los 300°C , debido a la reducción de Bi^{5+} a Bi^{3+} .

Los iones de Li^+ y Bi^{5+} ocupan los sitios octaédricos dentro de la estructura del LiBiO_3 .

Puede considerarse que el LiBiO_3 está constituido por pares aislados, en $y \approx \frac{1}{2}$ o en $y \approx 1$, de octaedros $[\text{BiO}_6]$ que comparten una arista (Fig. 1.2b); además, cada unidad dimérica, en $y \approx \frac{1}{2}$, está unida por medio de los vértices con otras unidades diméricas en $y \approx 1$ y viceversa (Fig. 1.2c). Se desconocen sus propiedades físicas.

1.3.1. LiSbO_3

En la literatura se reporta que se ha podido preparar el LiSbO_3 con dos distintos grupos espaciales: $Im\bar{3}$ y $Pncn$. El LiSbO_3 $Im\bar{3}$ es una fase metaestable y fue obtenido por medio de una combinación de técnicas de síntesis: presión elevada e intercambio iónico [8]. Mientras que, recientemente, han sido mejoradas las condiciones de síntesis del LiSbO_3 $Pncn$ por medio de reacción en estado sólido [14].

La estructura cristalina del LiSbO_3 $Pncn$ se determinó por primera vez en 1954 por difracción de rayos X de monocristal [15]; sin embargo, se ha refinado esta estructura en trabajos recientes [16, 17]. Los datos cristalográficos de este compuesto se encuentran en la Tabla 1.3 y su celda unitaria se muestra en la Fig. 1.3a.

Su estructura cristalina está constituida por un empaquetamiento hexagonal compacto distorsionado de iones O^{2-} ; con los iones Li^+ y Sb^{5+} ocupando $\frac{2}{3}$ de los huecos octaédricos.

Cada octaedro $[\text{SbO}_6]$ comparte dos arista con otros octaedros $[\text{SbO}_6]$ vecinos en $x = \frac{1}{2}$ o en $x = 1$; de esta manera, se crean cadenas en zigzag de octaedros $[\text{SbO}_6]$ a lo largo del eje c (Fig. 1.3b). Las cadenas de octaedros $[\text{SbO}_6]$, con distinto valor de x , están unidas entre sí por medio de los vértices; originando túneles a lo largo de los ejes a y c , dentro de los cuales están los iones Li^+ (Fig. 1.3b y Fig. 1.3c).

En realidad, los túneles a lo largo de eje a son columnas aisladas de octaedros $[\text{LiO}_6]$, totalmente ocupados, que comparten caras opuestas entre sí (Fig. 1.3d). Mientras que los túneles a lo largo del eje c , pueden considerarse como cadenas en zigzag de octaedros $[\text{LiO}_6]$ que siguen una secuencia de llenado Li^+ , vacancia, Li^+ , vacancia, etcétera; dando lugar a cadenas en zigzag de octaedros desocupados (Fig. 1.3e). Además, cada octaedro $[\text{LiO}_6]$ comparte una arista con un octaedro $[\text{SbO}_6]$ en $x = 1$ y dos vertices con diferentes octaedros $[\text{SbO}_6]$ en $x = \frac{1}{2}$; y viceversa (Fig. 1.3f).

En resumen, la estructura cristalina del LiSbO_3 $Pncn$ es única en su tipo y los túneles que la constituyen pueden favorecer la conductividad iónica de Li^+ .

Trujillo [14] reportó por primera vez la formación de las soluciones sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{O}_3$; $0 < x \leq 0.077$. Sin embargo, su extenso trabajo abordó el estudio del diagrama de fases ternario del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5-\text{CuO}$ sin confirmar el mecanismo de formación de estas soluciones sólidas. Por otra parte, se desconocen las propiedades eléctricas del LiSbO_3 y sus soluciones sólidas con el CuO .

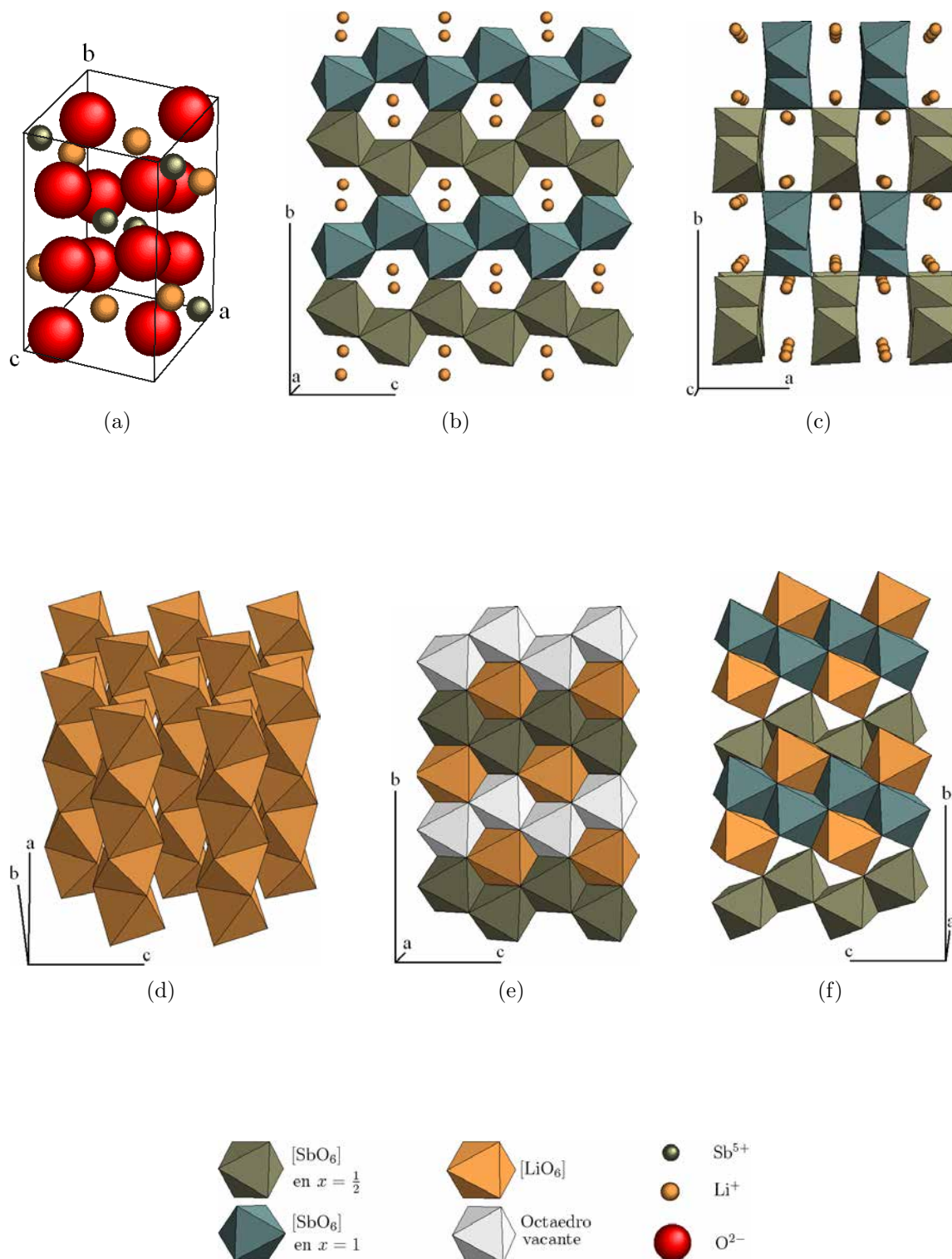


Figura 1.3: Estructura de LiSbO_3 $Pncn$: (a) celda unitaria, (b) proyección en el plano bc , (c) proyección en el plano ab , (d) columnas de octaedros $[\text{LiO}_6]$ a lo largo del eje a , (e) cadenas en zigzag de octaedros desocupados a lo largo del eje c , (f) entorno de los octaedros $[\text{LiO}_6]$.

1.4. Difracción de rayos X

Sin duda, la técnica obligada en el estudio de los sólidos cristalinos es la difracción de rayos X. Este tipo de radiación electromagnética se produce con la ayuda de un tubo de rayos X que básicamente es un tubo de vidrio al vacío dentro del cual es acelerado un haz de electrones por medio de una diferencia de potencial (30-50 kV) hacia un blanco o ánodo. En el punto de impacto del haz de electrones contra el ánodo son generados e irradiados en todas direcciones los rayos X. Los ánodos más utilizados son de cobre, cobalto, molibdeno y plata.

Los rayos X deben ser monocromáticos para utilizarse en un experimento de difracción. Para lograr esto, los rayos X pasan a través de un filtro que selecciona la radiación K_{α} del espectro característico del elemento que forma el ánodo.

La difracción de rayos X por cristales, en pocas palabras, es un fenómeno de interferencia ondulatoria y es el resultado de la interacción del campo eléctrico de los rayos X con la nube electrónica de los átomos del cristal. Un cristal se puede representar como un apilamiento de capas de átomos (Fig. 1.4a). Si un haz de rayos X choca contra una de estas capas en un ángulo θ , una pequeña parte de la radiación incidente es dispersada por los electrones (Fig. 1.4b). La mayor parte de la radiación dispersada interfiere destructivamente con la dispersada por los electrones de los demás átomos. Sin embargo, en el plano que contiene el haz incidente y la línea normal a la capa, y a un ángulo θ , la radiación dispersada por los electrones de todos los átomos de la capa está en fase y por lo tanto se produce un haz difractado. Así, el haz difractado se comporta como si fuera un haz reflejado por la capa de átomos y, de hecho, casi invariablemente los haces difractados son llamados reflexiones [19].

Cuando un haz de rayos X choca contra un apilamiento de tales capas de átomos, cada una de ellas produce un haz reflejado; únicamente si todos estos haces están en fase se producirá un haz difractado. Para que esto suceda, la longitud de la trayectoria de las ondas reflejadas por capas sucesivas (AA') debe diferir por un número entero de longitud de onda (Fig. 1.4c). La ecuación que resume esta condición es la conocida ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

donde d es la distancia interplanar o la distancia entre las capas, λ la longitud de onda de los rayos X y n un número entero.

Debido a que el arreglo cristalino es periódico, un átomo en un punto en particular dentro de la celda unitaria dispersará la radiación en fase con aquellos del mismo punto en otras celdas, siempre y cuando las condiciones de la Ec. 1.1 se cumplan. Así, el tamaño y la forma de la celda unitaria controla la posición de las posibles reflexiones y por lo tanto la geometría de un patrón de difracción; la intensidad de las reflexiones individuales es controlada por la distribución de la densidad electrónica dentro de la celda.

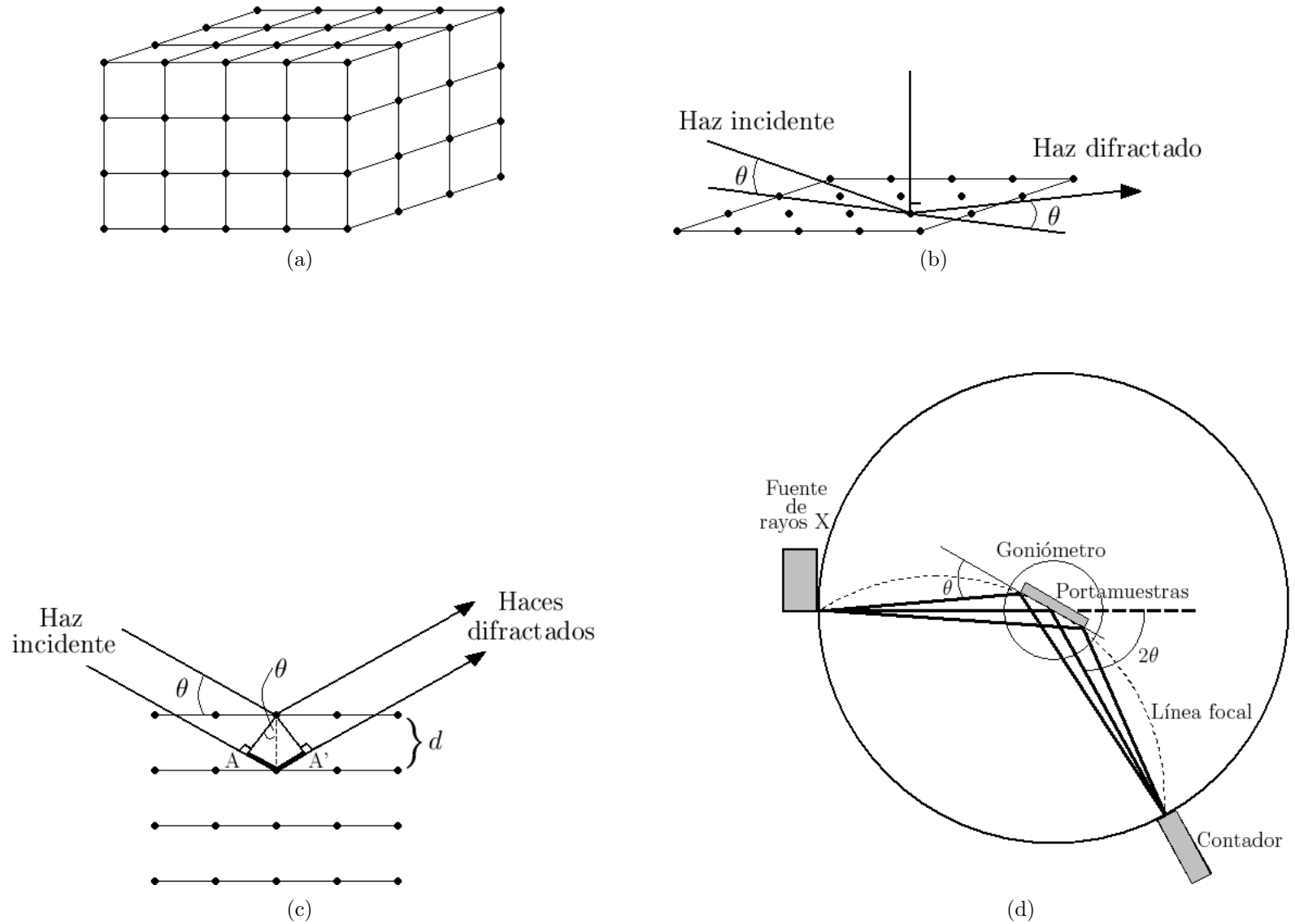


Figura 1.4: El fenómeno de la difracción de rayos X: (a) red cristalina, cada punto representa un átomo, (b) interacción de un haz de rayos X con una capa de átomos, (c) interacción del haz con capas sucesivas. El segmento AA' representa la diferencia de trayectoria entre los haces reflejados de capas adyacentes. (d) Geometría de un difractómetro de polvos.

El patrón de difracción puede ser registrado sobre una película fotográfica en un dispositivo conocido como cámara. Otra forma de detectar la radiación difractada es por medio de un detector en un difractómetro de rayos X de polvos. Este instrumento está formado básicamente por un goniómetro para medir los ángulos de difracción; el cual está sincronizado con el contador electrónico (proporcional o de centelleo) para determinar la intensidad de la radiación dispersada en cualquier ángulo. En el goniómetro se coloca un portamuestras plano situado tangencialmente a la línea focal que contiene la fuente de rayos X monocromáticos y el detector (Fig. 1.4d). Este método utiliza muestras en forma de polvo policristalino y el resultado que se obtiene es una gráfica de intensidad contra ángulo de difracción 2θ a la que se le denomina difractograma [20].

Hay dos formas principales en que la difracción de rayos X de polvos puede ser usada para estudiar soluciones sólidas. Una de ellas es identificar las fases cristalinas presentes en la muestra después de cada tratamiento térmico y la otra es medir, de forma precisa, los parámetros de red del compuesto a partir del patrón de difracción para determinar una contracción o una expansión de la celda unitaria conforme varía la composición química.

La celda unitaria se expande si un ion pequeño es reemplazado por uno grande y viceversa. Así, un incremento de los parámetros de la celda conduce a un incremento de las distancias interplanares; es decir, el difractograma completo se recorre a valores menores de 2θ . Sin embargo, no todas las líneas se recorren con la misma magnitud en cristales que no son cúbicos: la expansión o contracción de la celda unitaria, con el cambio de la composición química, puede no ser el mismo para los tres ejes (a , b o c) y algunas veces un eje puede aumentar mientras los otros disminuyen [6].

1.5. Picnometría

La picnometría es un método para determinar la densidad de sólidos. La densidad se define como la razón de la masa a su volumen y éstas son las propiedades del sólido que se tienen que medir. Cuando el problema es la determinación de la densidad de un polvo, el volumen de este material se determina a partir de la masa del líquido que se desplaza cuando el sólido se coloca dentro del picnómetro.

El mecanismo de formación de una solución sólida (Fig. 1.1) puede algunas veces ser inferido por una combinación de mediciones de la densidad y del volumen de la celda unitaria. Comúnmente, un mecanismo intersticial conduce a un incremento de la densidad porque átomos o iones extras son adicionados en la celda; mientras que un mecanismo que involucra la creación de vacancias conduce a una disminución de la densidad.

Considérese las soluciones sólidas de CaO en ZrO_2 en el intervalo de 10 a 25% χ de CaO. Dos mecanismo sencillos pueden ser formulados:

- (1) El número total de aniones se mantiene constante, entonces son creados iones Ca^{2+} inters-

ticiales de acuerdo con la fórmula $Zr_{1-x}Ca_{2x}O_2$.

- (2) El número total de cationes se mantiene constante y por lo tanto son creadas vacancias de iones O^{2-} de acuerdo con la fórmula $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$.

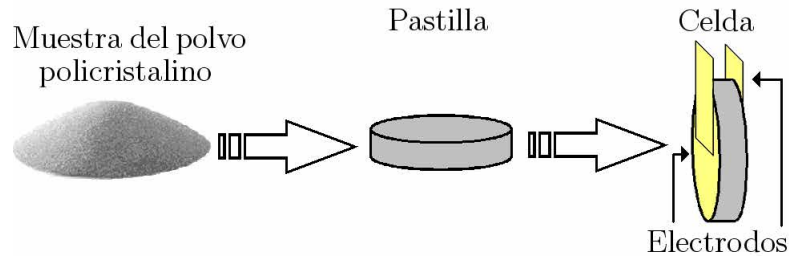
En el mecanismo (1), dos iones Ca^{2+} reemplazarán uno de Zr^{4+} y la masa de la fórmula disminuirá hasta 11 g conforme x varía, hipotéticamente, de 0 a 1. El segundo mecanismo, un Zr^{4+} y un O^{2-} son reemplazados por un Ca^{2+} y la masa de la fórmula disminuirá hasta 67 g conforme x varía de 0 a 1. Suponiendo que el volumen de la celda unitaria no cambia cuando la composición química se modifica, el mecanismo (2) provoca una mayor disminución de la densidad que el mecanismo (1) conforme x varía. Experimentalmente, se encuentra que el mecanismo (2) es el que opera [6].

1.6. Espectroscopía de impedancia ac

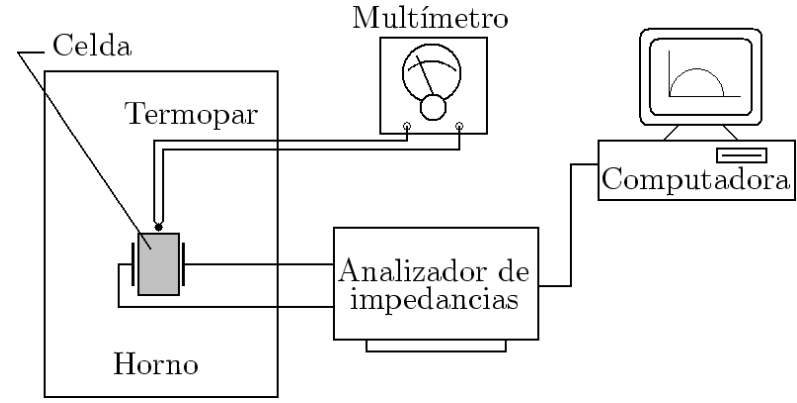
La espectroscopía de impedancia por el método de corriente alterna (ac) se ha convertido en una de las técnicas más importantes para investigar las propiedades dieléctricas de sistemas sólidos [21]; ya que por medio de mediciones eléctricas realmente sencillas, es posible establecer el tipo, la magnitud y la energía de activación para la conducción E_a . La constante dieléctrica, en función de la temperatura y de la frecuencia, que presenta el material es útil para investigar su posible comportamiento ferroeléctrico. En especial, en sistemas policristalinos esta técnica resulta ventajosa porque la respuesta eléctrica de granos, frontera de granos e interfase electrodo-material exhiben diferente dependencia de la frecuencia (f). La respuesta eléctrica a frecuencias elevadas corresponde a las propiedades del grano; a frecuencias intermedias a las fronteras de grano y a frecuencias bajas usualmente se tienen los procesos que ocurren en la interfase electrodo-material [22, 23].

Los materiales policristalinos deben conformarse en forma de pastilla, por medio de un proceso de prensado y sinterizado del polvo, para ser caracterizados por esta técnica. Posteriormente, es necesario colocar en las caras opuestas de la pastilla un material que funcione como electrodo (Au o Ag); así, el arreglo final de la pastilla es una celda electrodo-material-electrodo (Fig. 1.5a).

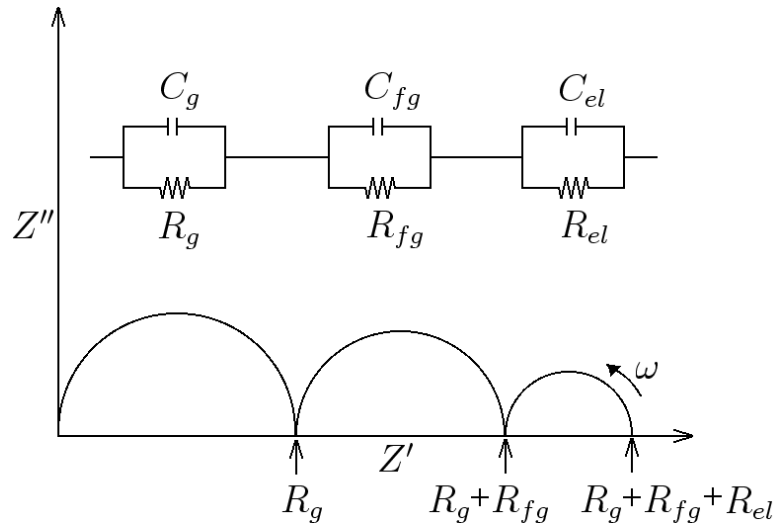
Las mediciones eléctricas de la celda se realizan por medio del sistema analizador de impedancias (Fig. 1.5b). La celda, que es colocada en el interior de un horno, se conecta al analizador de impedancias para obtener los datos eléctricos. Un termopar es puesto cerca de la celda para registrar y leer la temperatura T en un multímetro. Por último, el sistema de medición está conectado a una computadora para adquirir los datos automáticamente. Un experimento típico consiste en realizar distintas mediciones eléctricas a diferentes temperaturas [24].



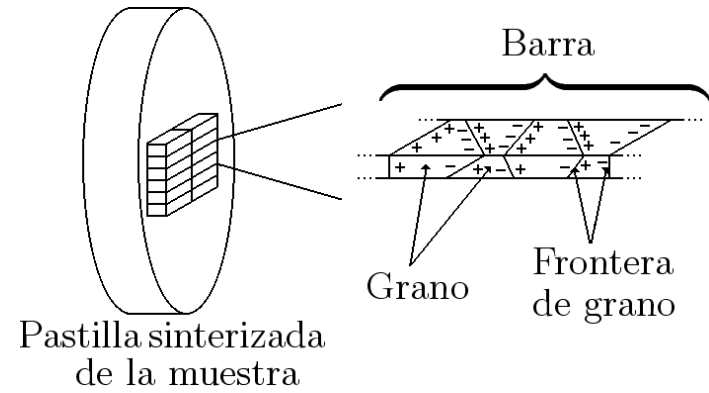
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1.5: Mediciones eléctricas por espectroscopía de impedancia ac: (a) Preparación de la celda para espectroscopía de impedancias, (b) sistema analizador de impedancias, (c) gráfica típica de Z' vs Z'' . Se muestran los semicírculos generados por tres circuitos RC en paralelo combinados en serie. (d) Esquema del modelo de barras.

La idea de la técnica consiste en analizar la respuesta eléctrica generada por la muestra policristalina al aplicarle un campo eléctrico alterno $V(t)$ a la través de la impedancia $Z(\omega)$ (Ec. 1.2), donde $i(t)$ es la corriente eléctrica. La impedancia es un número complejo (Ec. 1.3) que al construir la gráfica de la parte imaginaria (Z'') vs parte real (Z') se obtiene la curva que se muestra en la Fig. 1.5c, muy común en este tipo de investigaciones.

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{i(t)} \quad , \quad \omega = 2\pi f \quad (1.2)$$

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad , \quad j = \sqrt{-1} \quad (1.3)$$

1.6.1. El modelo de barras y circuitos equivalentes

Es posible imaginar que la muestra sinterizada está formada por un gran número de barras. Éstas, a su vez, están constituidas por granos (g) y fronteras de granos (fg). La aplicación de un campo eléctrico a la muestra provocará la migración de cargas o procesos de polarización en su interior (Fig. 1.5d). Si los portadores de carga son iones, las cargas no podrán salvar la barrera que representa la frontera de grano. Así, la acumulación de carga en la vecindad cercana a las fronteras de grano hace pensar en un sistema de dipolos orientados. En el caso de que los portadores de carga sean electrones, entonces las fronteras de grano podrían ser permeables al paso de cargas y no habrá acumulación de portadores en las fronteras de grano. Sin embargo, podrían generarse mecanismos de polarización electrónica capaces de contribuir a los procesos de relajación dieléctrica comunes en los sistemas cerámicos.

La trayectoria que recorran los portadores de carga en el interior de cada grano puede ser representada por una resistencia (R_g). El recorrido de cargas trae como consecuencia una polarización, ya sea en el interior de los granos o distribuida en una región cercana. Esto ocurre especialmente si los portadores de carga son iones y, en este caso, la polarización del grano puede ser descrita por un componente capacitivo (C_g). Puesto que el fenómeno físico ocurre simultáneamente, R_g y C_g deben conectarse en paralelo; esto es un circuito equivalente. De igual manera, se puede construir un circuito equivalente para la respuesta eléctrica de la frontera de grano, R_{fg} y C_{fg} en paralelo, y otro para la interfase electrodo-material, R_{el} y C_{el} en paralelo. Estos últimos circuitos deben conectarse en serie con el circuito del grano porque cada uno de ellos describen fenómenos independientes (Fig 1.5c). Tomando estas consideraciones, la Ec. 1.3 puede escribirse como:

$$Z(\omega) = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{fg}}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{R_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} - j \left\{ \frac{\omega R_g^2 C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega R_{fg}^2 C_{fg}}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{\omega R_{el}^2 C_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \right\} \quad (1.4)$$

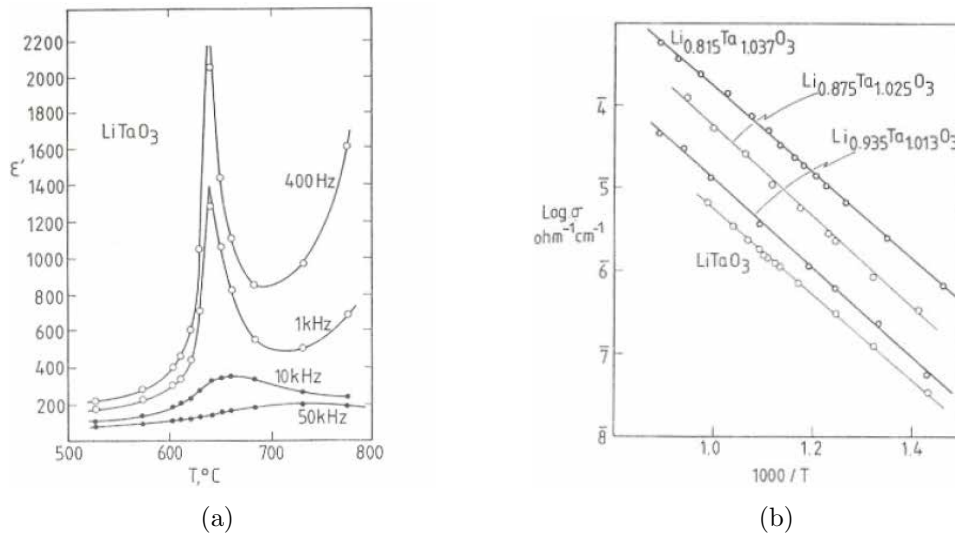


Figura 1.6: (a) Gráfica de $\epsilon'(\omega)$ vs la temperatura T donde se muestra el comportamiento ferroeléctrico del LiTaO_3 . (b) Gráfica de $\log \sigma$ vs $\frac{1000}{T}$ para el LiTaO_3 y sus soluciones sólidas [25].

Esta ecuación define idealmente tres semicírculos, en el plano complejo Z' vs Z'' , pues sus centros están sobre el eje real Z' ; no hay deformación de las curvas y la resolución entre ellos es perfecta (Fig. 1.5c). En la práctica esto no sucede; sin embargo, la utilización de la técnica ha dado buenos resultados porque los parámetros R_g , R_{fg} y R_{el} se obtienen de las intersecciones de los semicírculos con el eje Z' y C puede conocerse para cada caso pues los puntos máximos de cada semicírculo cumplen con la relación $\omega RC = 1$. Por medio de gráficas de la permitividad del bulbo ϵ_b vs T y de la permitividad dependiente de la frecuencia $\epsilon'(\omega)$ vs T (Fig. 1.6a), se evidencia el posible comportamiento ferroeléctrico del material por la aparición de máximos en la gráfica. Con los valores de R se calcula la conductividad σ para construir gráficas $\log \sigma$ vs $\frac{1000}{T}$, esquema de Arrhenius, útiles para determinar la magnitud y la energía de activación de la conducción (Fig. 1.6b).

1.7. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido surgió durante la década de los setentas, el cual es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, los detalles de la superficie de los materiales. Su funcionamiento se basa en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico y generar una imagen punto a punto de ella (Fig. 1.7). Los electrones emitidos en un punto del material son recolectados por medio de un detector y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (monitor de televisión). De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla. Si repetimos la operación varias veces y empezamos a barrer la

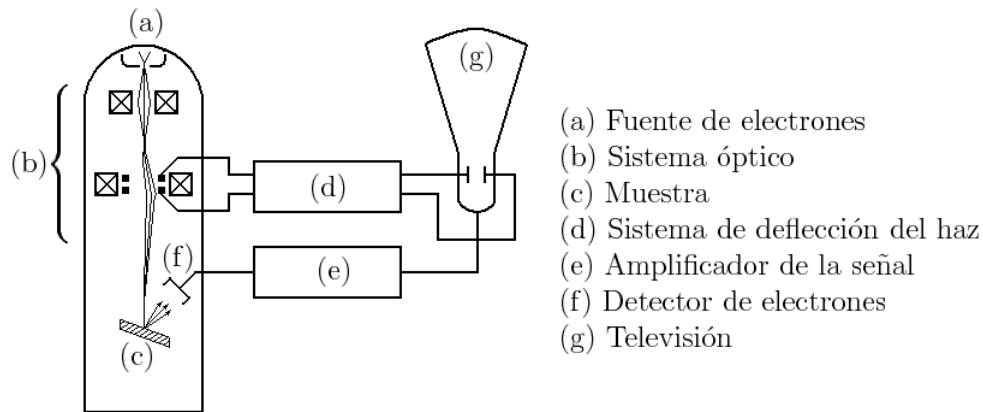


Figura 1.7: Partes que constituyen un microscopio electrónico de barrido.

muestra, el conjunto de puntos de diferente intensidad en la pantalla constituirá la imagen. De esta descripción queda claro que de la microscopía electrónica de barrido se obtiene un mapa topológico de la superficie[26].

Debido a que, generalmente, la primera observación que requerimos de un material es de la superficie, la microscopía electrónica de barrido se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas de microscopía electrónica. Pero hay otras razones, la microscopía electrónica de barrido es relativamente más fácil de interpretar; tiene una gran profundidad de campo; es posible obtener ampliaciones en el intervalo $10\times$ a $10^5\times$; posee gran resolución (3 – 6 nm) y la preparación de la muestra es relativamente fácil [27].

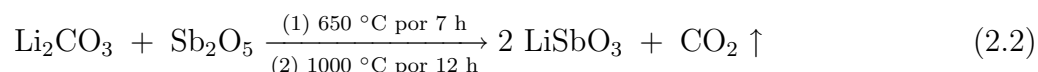
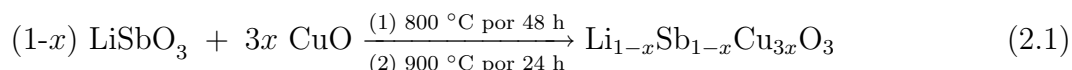
La microscopía de barrido es útil para determinar la microestructura del material; esto incluye la frontera de grano; el tamaño, la forma, la orientación y la distribución de los granos en la muestra.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1. Síntesis de las soluciones sólidas

En este trabajo se sintetizaron, por medio de reacción en estado sólido, las soluciones sólidas de CuO en LiSbO₃ al 0.5, 1.0 y 3.0 por ciento en mol de CuO ($\% \chi_{CuO}$). Las tres soluciones sólidas fueron sintetizadas en forma de material policristalino de acuerdo con la estequiometría y los tratamientos térmicos indicados en la Ec. 2.1. Sin embargo, fue necesario sintetizar previamente el LiSbO₃ con las condiciones reportadas en la referencia [14] y que se muestran en la Ec. 2.2.



Para calcular rápida, confiable y eficientemente el peso de cada reactivo, se diseñó un método de cálculo que relaciona la composición molar y la masa total de la mezcla con los pesos de cada reactivo (Apéndice A). Los pesos fórmula del LiSbO₃ y CuO utilizados para realizar los cálculos son 176.698 g/mol y 79.545 g/mol respectivamente. Los pesos de cada reactivo para preparar

Tabla 2.1: Pesos de los reactivos para preparar cada solución sólida Li_{1-x}Sb_{1-x}Cu_{3x}O₃.

$\% \chi_{CuO}$	CuO (g)	LiSbO ₃ (g)	x
0.5	0.0102	4.4898	0.0017
1.0	0.0204	4.4796	0.0034
3.0	0.0618	4.4382	0.0102

Tabla 2.2: Reactivos.

Compuesto	Aspecto	Pureza	Marca
Sb_2O_5	polvo amarillo	99.995 %	Aldrich
Li_2CO_3	polvo blanco	99.000 %	Aldrich
CuO	polvo negro	puratronic	Johnson Matthey

Tabla 2.3: Materiales y equipos.

Material	Equipo
Vidrios de reloj	Estufa (Precision 18EM)
Espátulas	Balanza (Oertling NA164)
Mortero de ágata	Mufla (Thermolyne 46100)
Laminillas de oro (Aldrich, 99.99 %)	Microscopio estereoscópico (Olympus SZ6045)
Navecillas de alúmina	
Pizeta	
Guantes de asbesto	
Pinzas	

4.5 g de cada solución sólida se muestran en la Tabla 2.1. Las características físicas, marcas y purezas de los reactivos utilizados se señalan en la Tabla 2.2; mientras que los materiales y equipos empleados se presentan en la Tabla 2.3. Todos los reactivos se secaron a 100 °C, excepto el CuO que se llevó a 650 °C para eliminar hidróxidos o carbonatos. Se utilizó acetona (Reproquifin, 99.0 %) como vehículo para la molienda y la homogeneización de los reactivos.

Los pasos que se llevan a cabo en una reacción en estado sólido son los siguientes:

1. Se pulveriza, en un mortero de ágata, la cantidad necesaria de cada reactivo para todas las reacciones que se llevarán a cabo en el estudio. Esto evita la contaminación y uso innecesario de reactivos.
2. Los reactivos pulverizados se secan en la estufa o en el horno.
3. Se obtiene el difractograma de cada uno de los reactivos para confirmar su identidad por medio de la base de datos *Powder Diffraction File* (PDF) [28].
4. Se pesa sobre un vidrio de reloj la cantidad de cada reactivo con la ayuda de una balanza analítica, según los cálculos estequiométricos.
5. Los reactivos se colocan, mezclan y homogeneizan en un mortero de ágata. Se le agrega acetona a la mezcla por medio de una pizeta para mejorar la homogeneización.

6. La mezcla homogénea se coloca en una laminilla de oro y a su vez sobre una navecilla de alúmina. Posteriormente, la navecilla se introduce en la mufla con la ayuda de unas pinzas y guantes de asbesto para iniciar el tratamiento térmico. Es importante conocer el peso de la mezcla antes y después de cada tratamiento para tener un registro de las diferencias de peso.
7. Después de cada tratamiento térmico, la navecilla se retira de la mufla y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. A continuación, la muestra se mezcla de nuevo en un mortero de ágata. Se hacen observaciones del polvo con el microscopio estereoscópico para tener un registro visual de la desaparición de los reactivos y aparición de otras fases ayudándose del color de los polvos (Tabla 2.2). Además, se obtiene un difractograma del polvo para identificarlo químicamente y conocer los valores de distancia interplanar, útiles para la caracterización de las soluciones sólidas.
8. Los pasos 6 y 7 se repiten hasta que se obtiene el compuesto puro.

2.2. Difracción de rayos X.

Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D5000 con tubo de cobre y monocromador de grafito. Las condiciones del generador de rayos X fueron de 20 mA y 40 kV. El intervalo 2θ fue de 10 a 90°, para todos los difractogramas, con una rapidez de barrido de 0.02 °/s. Los difractogramas para su interpretación fueron comparados con la base de datos *Powder Diffraction File* [28] por medio del programa *Match! Phase Identification from Powder Diffraction* [29].

2.3. Picnometría

Se utilizó un picnómetro de 10 mL. La calibración del picnómetro fue hecha con agua destilada y se usó CCl_4 (Merck, 99.8%) para determinar la densidad del LiSbO_3 y las soluciones sólidas. Todas las determinaciones de densidad y la calibración del picnómetro fueron realizadas a 25 °C (temperatura del líquido).

Los polvos deben secarse antes de iniciar el experimento. Para no modificar el peso del picnómetro por la grasa de las manos se utilizan guantes. Con el fin de evitar el cambio de temperatura del picnómetro debido al calor de las manos, se toma por el cuello con una o dos capas de papel entre los dedos y el picnómetro. Se siguen las siguientes etapas para determinar la densidad de los compuestos:

1. Se determina el volumen real del picnómetro por medio de una calibración con agua destilada.

- a) Se pesa el picnómetro limpio, seco y vacío hasta obtener un peso constante.
 - b) Se llena el picnómetro con agua destilada hasta el esmerilado. En seguida, se coloca en un desecador y se hace vacío para extraer las burbujas de aire.
 - c) Se mide la temperatura del agua dentro del picnómetro. Las mediciones de densidad tendrán una gran precisión únicamente si el picnómetro se usa a esta temperatura durante el resto de las etapas del experimento.
 - d) Se coloca el tapón al picnómetro y se pesa varias veces hasta tener un peso constante.
 - e) Por último, se calcula el volumen del picnómetro (Ec. 2.3).
2. Se determina el peso del picnómetro lleno con CCl_4 . Se llevan a cabo los pasos de la etapa 1 y se calcula la densidad del CCl_4 (Ec. 2.4).
 3. Se determina el peso del picnómetro con el analito en polvo dentro de él y lleno de CCl_4 .
 - a) Se pesa el picnómetro limpio, seco y vacío hasta obtener un peso constante.
 - b) Se pesa el analito al cual se le determinará su densidad.
 - c) Se coloca el polvo dentro del picnómetro y se llena con CCl_4 hasta el esmerilado. Luego, se coloca en un desecador y se hace vacío para extraer las burbujas de aire.
 - d) Se coloca el tapón al picnómetro y se pesa varias veces hasta tener un peso constante.
 - e) Se obtiene la densidad del analito (Ec. 2.7).

El volumen del picnómetro V_p se obtiene con la siguiente ecuación

$$V_p = \frac{m_a - m_p}{\rho_a} \quad (2.3)$$

donde m_a y m_p son los pesos del picnómetro lleno de agua y del picnómetro vacío, respectivamente; ρ_a la densidad del agua destilada ($0.99732 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, 25°C). La densidad del CCl_4 ρ_{CCl_4} es

$$\rho_{\text{CCl}_4} = \frac{m_{\text{CCl}_4} - m_p}{V_p} \quad (2.4)$$

m_{CCl_4} es el peso del picnómetro lleno de CCl_4 . La masa del CCl_4 desplazada m_l cuando el analito se coloca dentro del picnómetro se obtiene por medio de la Ec. 2.5; donde m_s es la masa del analito y m_{ps} la del picnómetro con el analito dentro de él y lleno de CCl_4 .

$$m_l = m_{\text{CCl}_4} + m_s - m_{ps} \quad (2.5)$$

Pero el volumen del analito V_s es igual al volumen desplazado de CCl_4 V_{CCl_4} .

$$V_s = V_{\text{CCl}_4} = \frac{m_l}{\rho_{\text{CCl}_4}} \quad (2.6)$$

Entonces, la densidad del analito ρ_s es

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} = \frac{\rho_{\text{CCl}_4} m_s}{m_l} = \frac{\rho_{\text{CCl}_4} m_s}{m_{\text{CCl}_4} + m_s - m_{ps}} \quad (2.7)$$

La densidad del CCl_4 determinada para este trabajo fue de 1.5840 g/cm^3 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Se calcularon las densidades (ρ_{cal}) del LiSbO_3 y de las soluciones sólidas por medio de la Ec. 2.8 para compararlas con los valores experimentales.

$$\rho_{cal} = \frac{ZM}{VN} \quad (2.8)$$

Donde Z es el número de unidades fórmula por celda unitaria (Tabla 1.3); M es el peso fórmula del compuesto (Tabla 2.4); V es el volumen de la celda unitaria (Tabla 1.3) y N es el número de Avogadro. Para hacer este cálculo, se consideró que el volumen no cambia al aumentar la concentración de CuO y que se sustituye un ion de Sb^{5+} y un ion de Li^+ por tres iones de Cu^{2+} .

2.4. Espectroscopía de impedancia

Para los experimentos de espectroscopía de impedancia, se utiliza un gramo de polvo para elaborar pastillas, de 3 mm de espesor y 13 mm de diámetro aproximadamente, de cada solución sólida y de LiSbO_3 . El polvo se compacta al aplicar una presión de $2.5 \text{ toneladas/cm}^2$ durante un minuto con la ayuda de un dado pastillador y una prensa hidráulica. Posteriormente, las pastillas se sinterizan en un horno (Thermolyne 46100) a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas.

Las mediciones eléctricas de las pastillas requieren de electrodos de oro, que se logran a través de la aplicación de pasta (Gold Ink T10112 Engelhard) y laminillas de oro (Aldrich, 99.99 %)

Tabla 2.4: Pesos fórmula del LiSbO_3 y las solución sólidas $\text{Li}_{1-x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{O}_3$.

$\% \chi_{\text{CuO}}$	x	Fórmula	M (g/mol)
0.0	0.0000	LiSbO_3	176.6980
0.5	0.0017	$\text{Li}_{0.998}\text{Sb}_{0.998}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_3$	176.8016
1.0	0.0034	$\text{Li}_{0.997}\text{Sb}_{0.997}\text{Cu}_{0.010}\text{O}_3$	176.9058
3.0	0.0102	$\text{Li}_{0.990}\text{Sb}_{0.990}\text{Cu}_{0.031}\text{O}_3$	177.3300

sobre las caras de la pastillas. Se calentaron lentamente las pastillas con electrodos hasta 700 °C por 15 minutos y enseguida se dejan enfriar paulatinamente hasta temperatura ambiente. Con este procedimiento se elimina el disolvente orgánico de la pasta y se fijan los electrodos a las pastillas (Fig. 1.5a).

Las mediciones eléctricas se realizaron en el intervalo de 250 a 890 °C con incrementos de 10 °C para el ascenso de temperatura. Después, se hicieron mediciones de 890 °C a 290 °C con decrementos de 50 °C. La adquisición de datos se realizó cada hora para las distintas temperaturas; de esta manera, se garantizó el equilibrio térmico entre la celda y el horno (Thermolyne 47900). Se utilizó un analizador de impedancias (Hewlett Packard HP4192A), controlado por una computadora, en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz y con una diferencia de potencial aplicado sobre la celda de 1 V. Se utilizó un termopar de nicromel conectado a un multímetro (Keithley 191) para medir la temperatura cerca de la celda.

Se construyeron las curvas experimentales en el plano Z'' vs Z' para cada temperatura (Fig. 3.5a-d). De estas gráficas se determinaron R_g y R_{fg} para calcular los valores de la capacitancia de cada semicírculo en los puntos máximos. Para algunas gráficas se determinó el valor de la capacitancia en la región de bajas frecuencias para determinar el tipo de portador de carga (Fig. 3.6a-b). Con los valores de capacitancia del grano C_g se calculó la permitividad del bulo ϵ_b con la siguiente ecuación.

$$\epsilon_b = \frac{lC_g}{A\epsilon_0} \quad (2.9)$$

donde l es el espesor de la pastilla, A es el área de la pasta de oro sobre una cara de la pastilla y $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14} \text{Fcm}^{-1}$ es la permitividad dieléctrica en el vacío. Se construyeron las gráficas ϵ_b vs T (Fig. 3.8a-d) y $\epsilon'(\omega)$ vs T (Fig. 3.9a-d y 3.10a-d) para investigar el comportamiento ferroeléctrico de los compuestos. La conductividad del grano se calculó por medio de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{l}{AR_g} \quad (2.10)$$

Se contruyeron las gráficas de $\log \sigma$ vs $\frac{1000}{T}$ y se ajustaron linealmente para calcular la energía de activación a partir de las pendientes (Fig. 3.7).

2.5. Microscopía electrónica de barrido

Las pastillas analizadas por espectroscopía de impedancia fueron observadas bajo el microscopio electrónico de barrido para obtener información microestructural. A cada muestra se le depositó una pequeña capa de oro por espurreo. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Cambridge-Leica Stereoscan 440 y las imágenes de fractura fueron obtenidas con una magnificación 5000 y 2500×.

Capítulo 3

Resultados y discusión

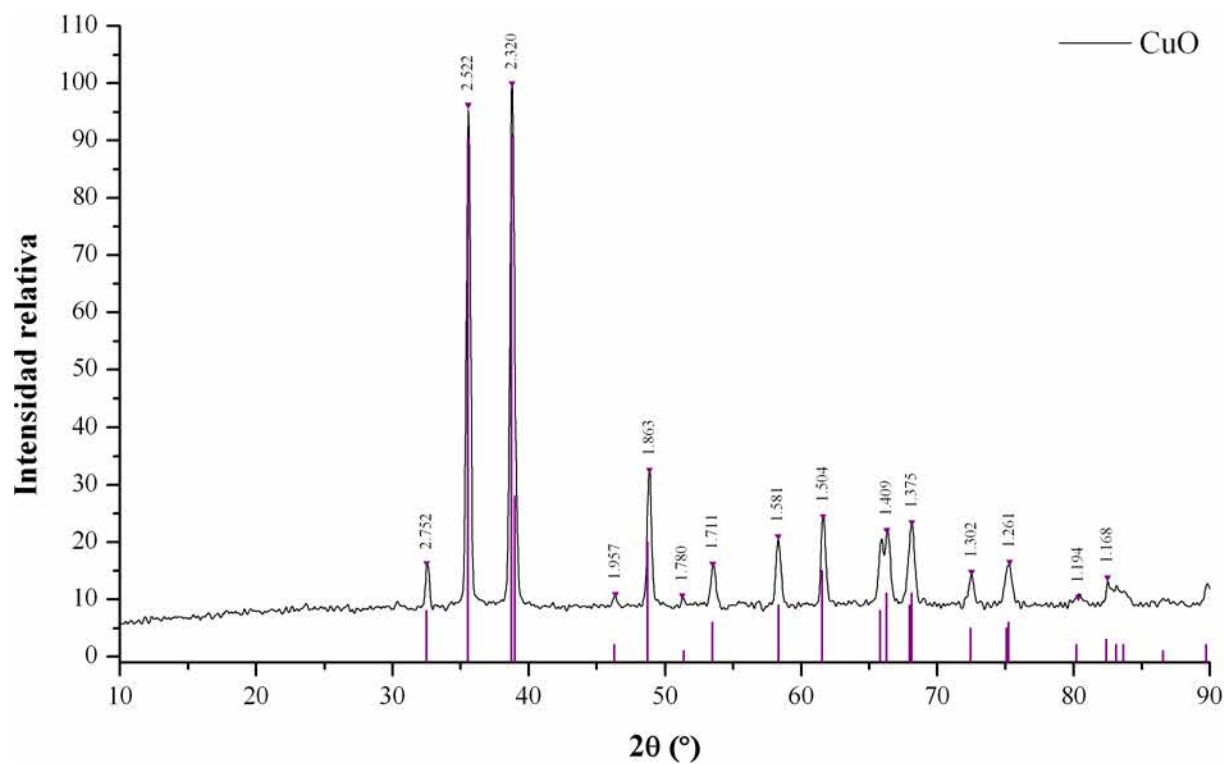
3.1. Difracción de rayos X y picnometría

El análisis de difracción de rayos X revela que el CuO que se utilizó para preparar las soluciones sólidas es un compuesto puro. Los valores de las reflexiones de su difractograma (Fig. 3.1a) corresponden con los reportados en la tarjeta PDF 45-0937. No se observan reflexiones adicionales de intensidad importante que se deban a la presencia de otro compuesto (por ejemplo Cu₂O).

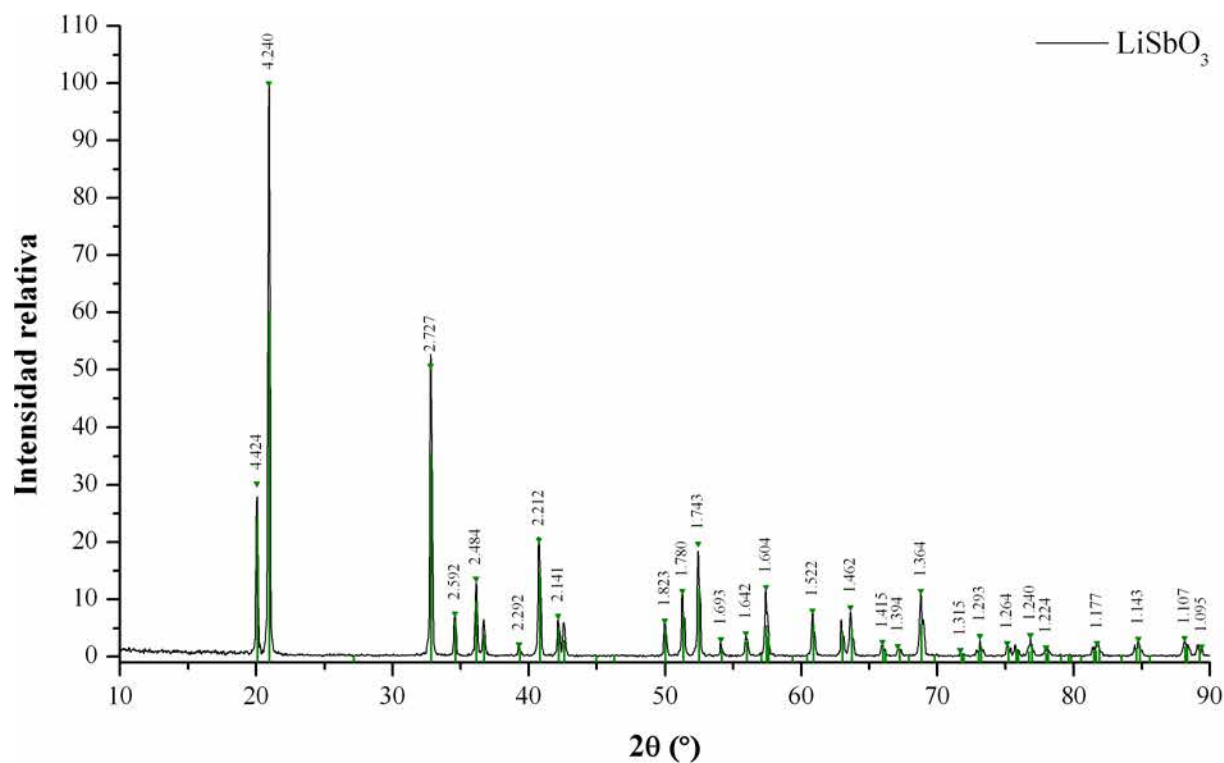
Las mediciones del peso antes y después de iniciar la segunda etapa de la reacción para preparar el LiSbO₃ (Ec. 2.2) indican que no hay pérdida de peso como sucede en otros sistemas que tienen Li₂O. El difractograma del LiSbO₃ (Fig. 3.1b) muestra que es un compuesto puro. Por lo tanto, las condiciones de síntesis mejoradas por Trujillo [14] son reproducibles. Las reflexiones coinciden perfectamente con los datos reportados en la tarjeta PDF 77-0824. Se descarta la presencia de Li₂O, de algún otro óxido de antimonio (por ejemplo Sb₂O₄) o de un óxido de litio y antimonio de otra estequiometría (por ejemplo Li₃SbO₄).

Las mezclas de LiSbO₃ y CuO antes de iniciar los tratamientos térmicos presentan una coloración gris que se intensifica al aumentar la concentración de CuO. Al finalizar el procedimiento, es evidente que se llevó a cabo la reacción, pues los polvos presentan una coloración verde claro que aumenta de intensidad al incrementarse el % χ_{CuO} , tal como se informa en la referencia [14]. Las observaciones de las soluciones sólidas con el microscopio estereoscópico no evidenciaron la presencia de CuO o Cu₂O pues el primero es de color negro y el otro rojo. Además, se descarta que el Cu esté como Cu⁺ pues otros óxidos como el Li₃SbCuO₅ y el Li₃SbCu₂O₆ [30] presentan también una coloración verde y se ha confirmado que en estos óxidos el Cu está como Cu²⁺ en una coordinación octaédrica [31, 32].

La pureza de las soluciones sólidas se confirmó con los difractogramas de las Fig. 3.2a-b y 3.3; ya que no se observan reflexiones que pertenezcan al CuO o Cu₂O. Los valores de las reflexiones, de cada difractograma de las soluciones sólidas, corresponden en su totalidad con las de la tar-

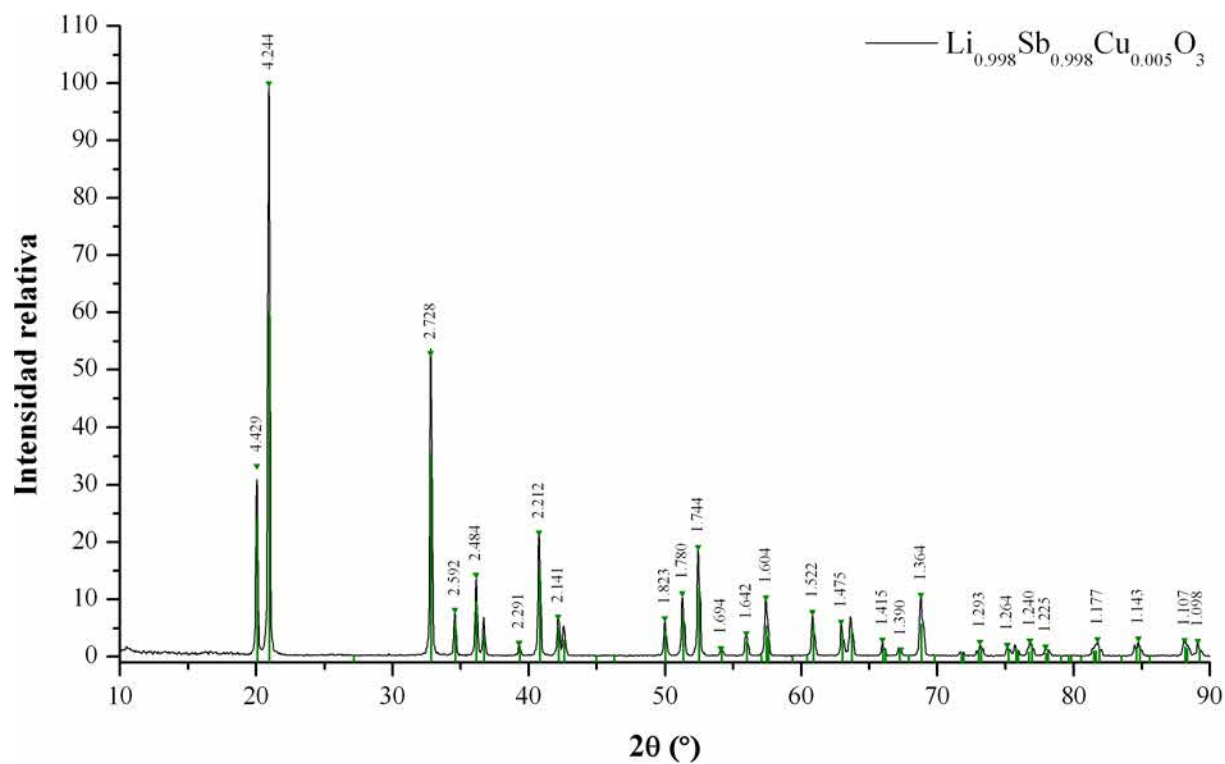


(a)

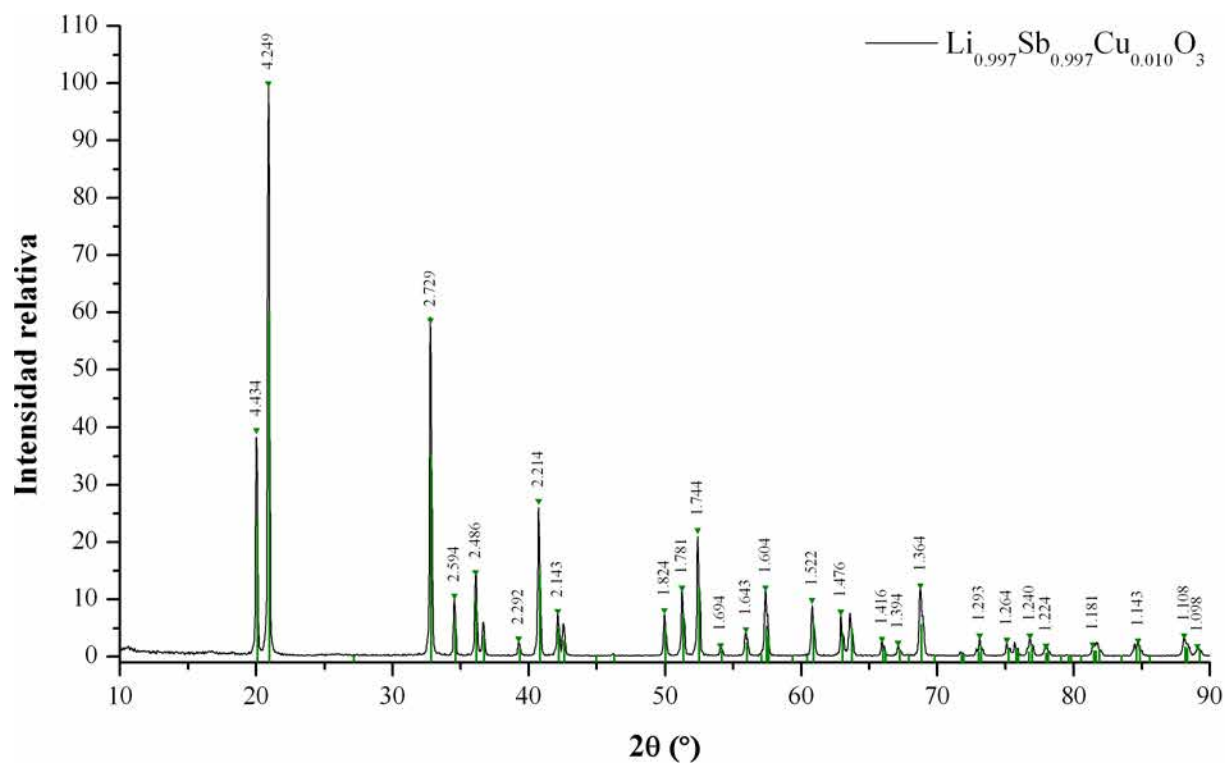


(b)

Figura 3.1: Difractogramas: (a) CuO (reactivo), las líneas moradas corresponden a la tarjeta PDF 45-0937 del CuO. (b) LiSbO₃, las líneas verdes corresponden a la tarjeta PDF 77-0824 del LiSbO₃. Se muestran las distancias interplanares de las reflexiones principales.



(a)



(b)

Figura 3.2: Difractogramas: (a) solución sólida al 0.5% χ_{CuO} , (b) solución sólida al 1.0% χ_{CuO} . Las líneas verdes corresponden a la tarjeta PDF 77-0824 del LiSbO_3 .

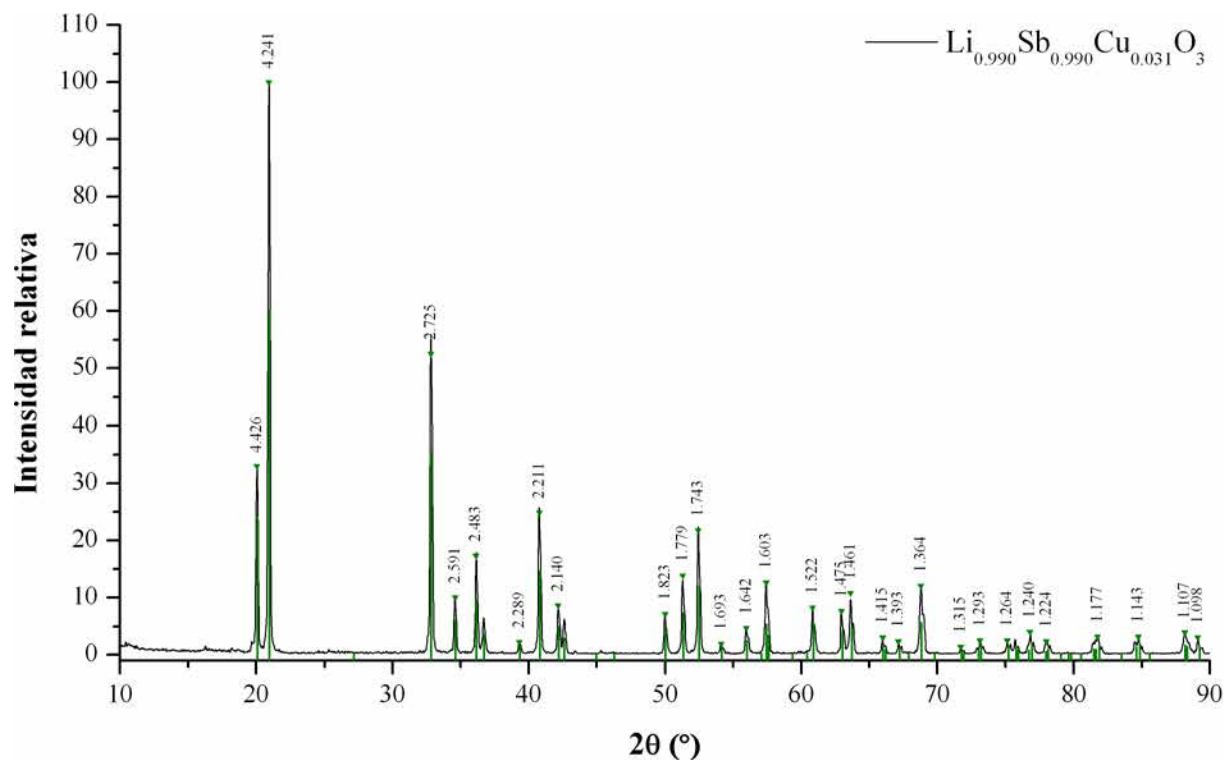


Figura 3.3: Difractograma de la solución sólida al 3.0% χ_{CuO} . Las líneas verdes corresponden a la tarjeta PDF 77-0824 del LiSbO_3 .

jeta PDF 77-0824 del LiSbO_3 . Esto confirma la formación de las soluciones sólidas pues la estructura del LiSbO_3 se mantiene al incorporarse dentro de su estructura cristalina los iones de Cu^{2+} . Además, los valores de las distancias interplanares de las soluciones sólidas son muy parecidas a los del LiSbO_3 ; por lo que las dimensiones de la celda unitaria no se modifican significativamente para estas composiciones de soluciones sólidas.

En la Fig. 3.4a se muestran agrupados los difractogramas del LiSbO_3 y sus soluciones sólidas con CuO . Se observa que la incorporación de los iones Cu^{2+} dentro de la estructura del LiSbO_3 no provoca ningún desplazamiento de las reflexiones sobre el eje del ángulo 2θ , al menos para estas tres composiciones de solución sólida. Esto se explica porque existe una compensación de radios iónicos; ya que el radio iónico del Cu^{2+} (0.73 Å), para una coordinación octaédrica, es menor que el del Li^+ (0.76 Å) pero mayor que del Sb^{5+} (0.60 Å) [9].

La gráfica de la variación de la densidad de las soluciones sólidas vs $\% \chi_{\text{CuO}}$ y las ecuaciones del ajuste lineal se presentan en la Fig. 3.4b, se observa que los valores experimentales ρ_{exp} están por debajo de los valores calculados ρ_{cal} ; tal vez porque no fue posible extraer todo el aire que queda atrapado entre el material policristalino. Sin embargo, los datos experimentales muestran una clara tendencia ascendente como lo predicen los valores calculados.

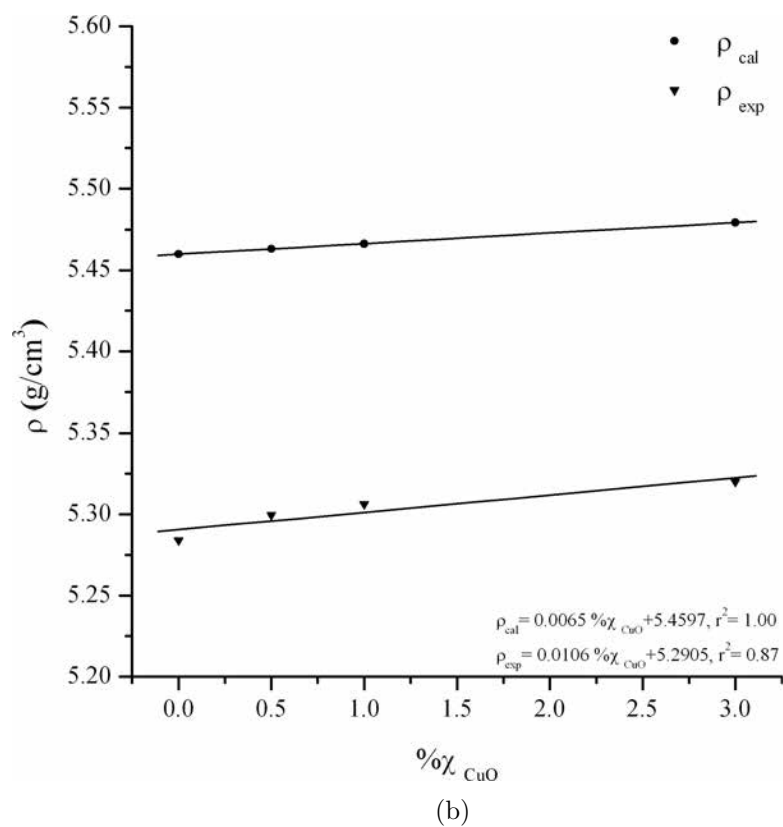
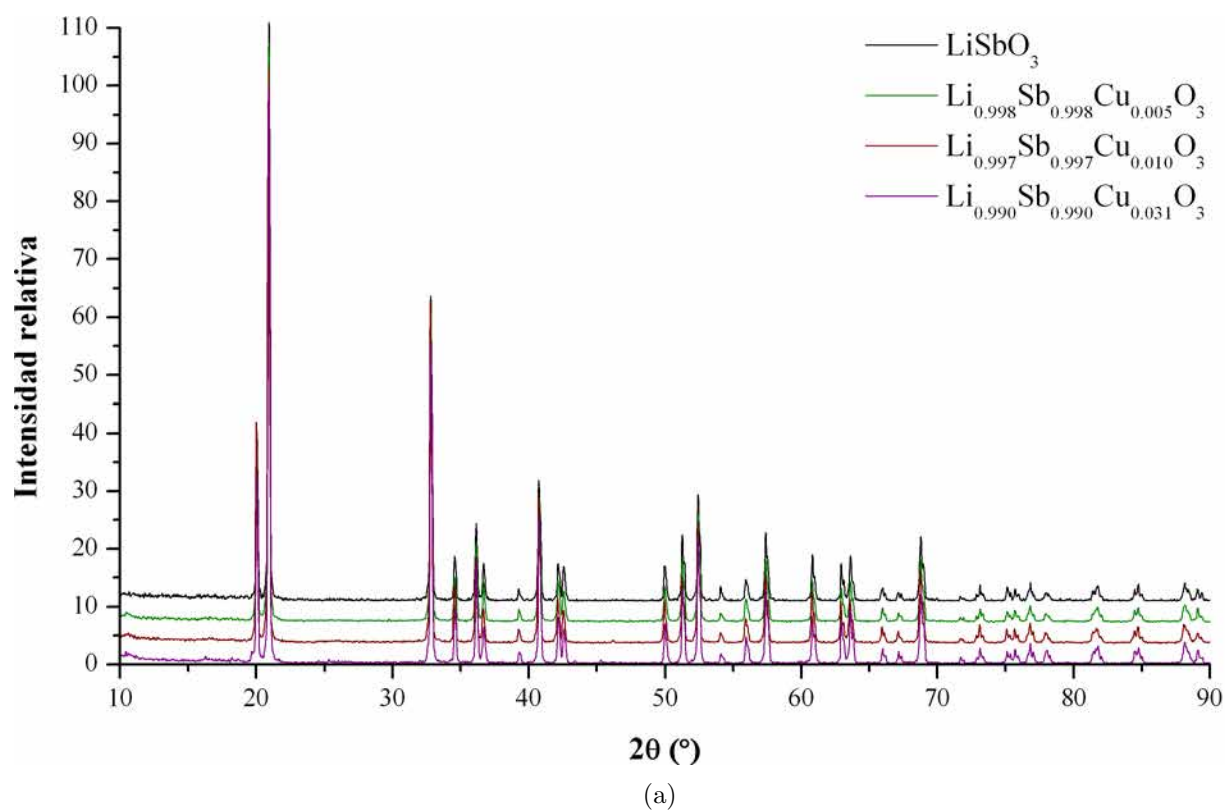


Figura 3.4: (a) Difractogramas de las solución sólidas y el LiSbO_3 . (b) Gráfica de la variación de la densidad de las soluciones sólidas vs $\% \chi_{\text{CuO}}$.

3.2. Espectroscopía de impedancia

Las gráficas típicas de impedancia del LiSbO_3 y las soluciones sólidas, de distintas temperaturas, se muestran en las Fig. 3.5a-d. Las curvas de las soluciones sólidas presentan dos semicírculos con una resolución aceptable; mientras que las del LiSbO_3 solo presentan uno. En todos los casos, las curvas de impedancia se comportan de forma típica: el diámetro de los arcos de los semicírculos decrece cuando la temperatura aumenta.

La respuesta eléctrica del grano y la frontera de grano son evidentes por la presencia de semicírculos en la región de altas e intermedias frecuencias, respectivamente. Además, los valores de capacitancia del grano C_g son del orden de pF y los de la frontera de grano C_{fg} de nF, los cuales son consistentes con la región de la celda de la cual proviene la respuesta eléctrica (Tabla 3.1) [33].

A bajas temperaturas se descartan los procesos de polarización en los electrodos; ya que no se observa un semicírculo o una línea inclinada en la región de bajas frecuencias que pueda ser atribuida a la polarización en la interfase electrodo-material y que fuese originada por portadores de carga de tipo iónico. Sin embargo, a partir de 600 °C para el LiSbO_3 ; 700 °C para $\text{Li}_{0.998}\text{Sb}_{0.998}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_3$ y 750 °C para $\text{Li}_{0.997}\text{Sb}_{0.997}\text{Cu}_{0.010}\text{O}_3$ y $\text{Li}_{0.990}\text{Sb}_{0.990}\text{Cu}_{0.031}\text{O}_3$, las curvas de impedancias presentan una línea inclinada en la zona de bajas frecuencias como se muestra en las Fig. 3.6a-b. Los valores de la capacitancia para los puntos a 12 Hz son 2.17 mF para el LiSbO_3 y 2.00 mF para el $\text{Li}_{0.998}\text{Sb}_{0.998}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_3$. Estos valores evidencian que hay acumulación de carga en la región de los electrodos debida a portadores de carga grandes, muy probablemente iones Li^+ . Sin embargo, debido a que la línea inclinada no alcanza valores muy elevados de Z'' , probablemente la cantidad de portadores de carga del tipo iónico debe ser menor. Además, los valores de temperatura elevados, para los cuales la respuesta en la región de bajas frecuencias es más evidente, son un indicativo de la dificultad que tiene el ion Li^+ para moverse a través de

Tabla 3.1: Valores de la capacitancia del grano y de la frontera del grano obtenidos a partir de las Fig. 3.5a-d.

Compuesto	T (°C)	C_g (pF)	C_{fg} (nF)
LiSbO_3	385	12.00	
	446	11.04	
$\text{Li}_{0.998}\text{Sb}_{0.998}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_3$	447	12.70	0.13
	485	11.88	0.13
$\text{Li}_{0.997}\text{Sb}_{0.997}\text{Cu}_{0.010}\text{O}_3$	456	15.55	0.17
	490	14.91	0.18
$\text{Li}_{0.990}\text{Sb}_{0.990}\text{Cu}_{0.031}\text{O}_3$	430	27.54	0.19
	467	22.42	0.16

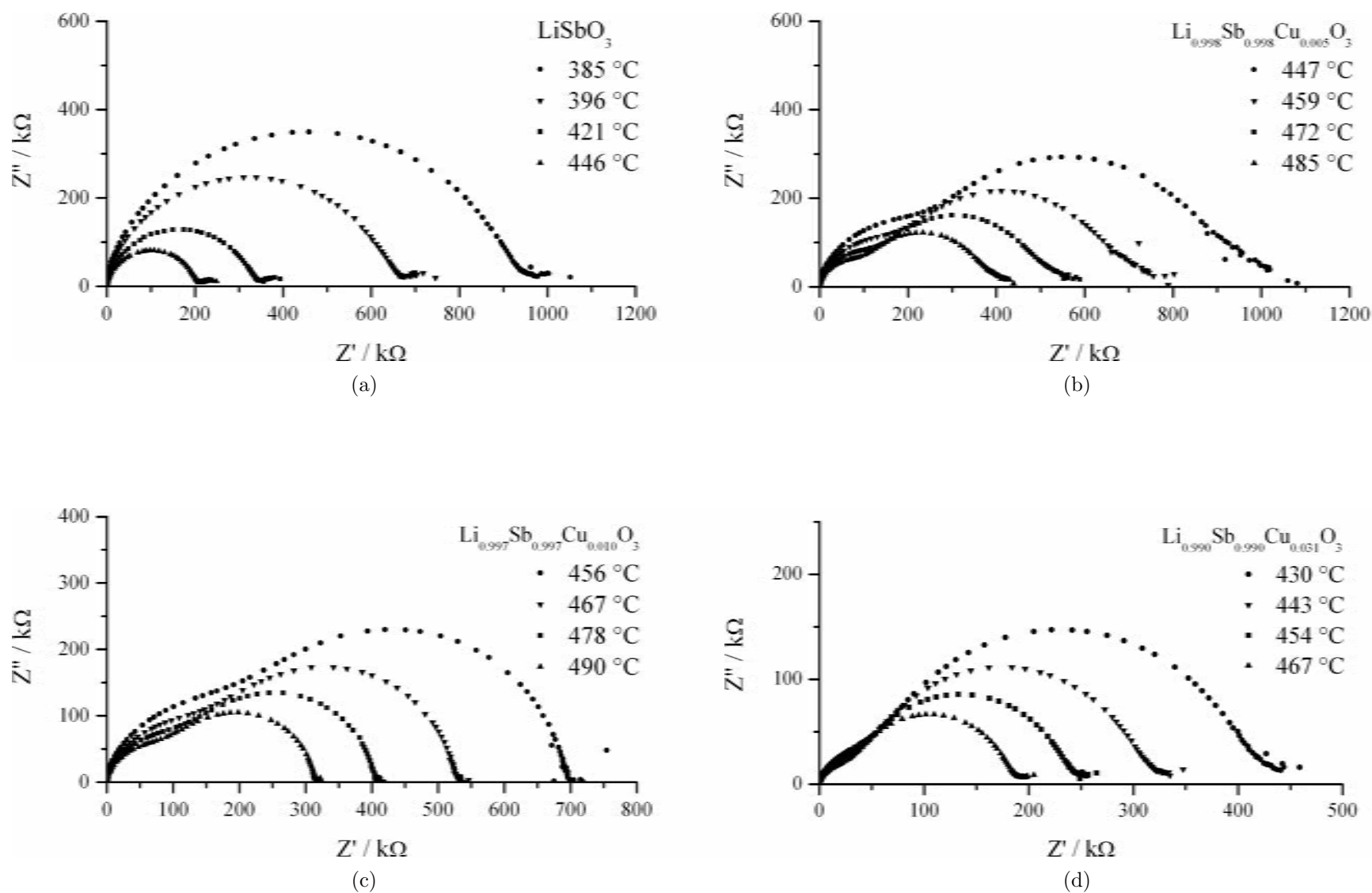


Figura 3.5: Curvas experimentales en el plano Z'' vs Z' a distintas temperaturas: (a) LiSbO_3 , (b) solución sólida al 0.5% χ_{CuO} , (c) solución sólida al 1.0% χ_{CuO} , (d) solución sólida al 3.0% χ_{CuO} . El diámetro de los arcos de los semicírculos decrece cuando la temperatura aumenta.

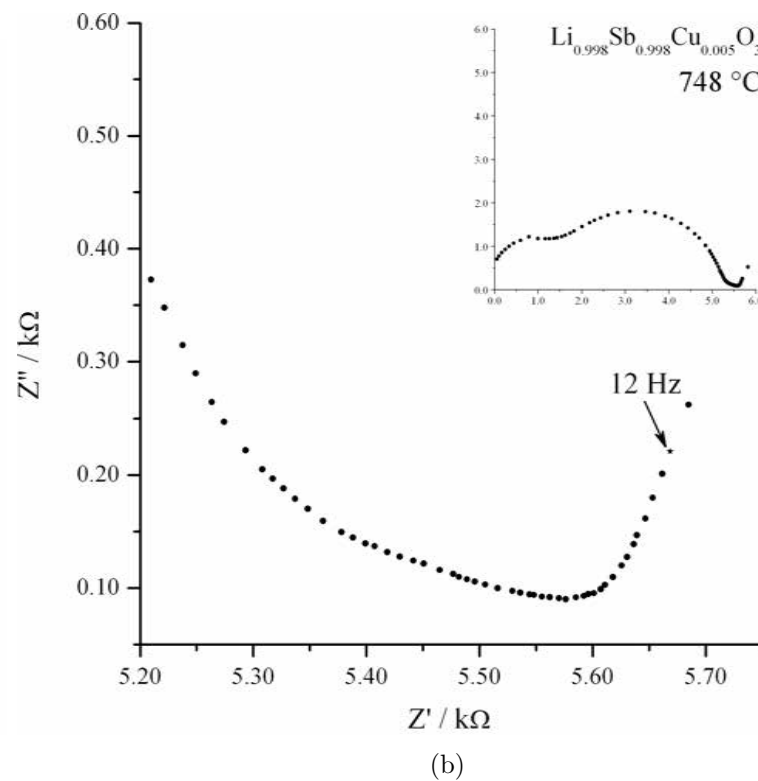
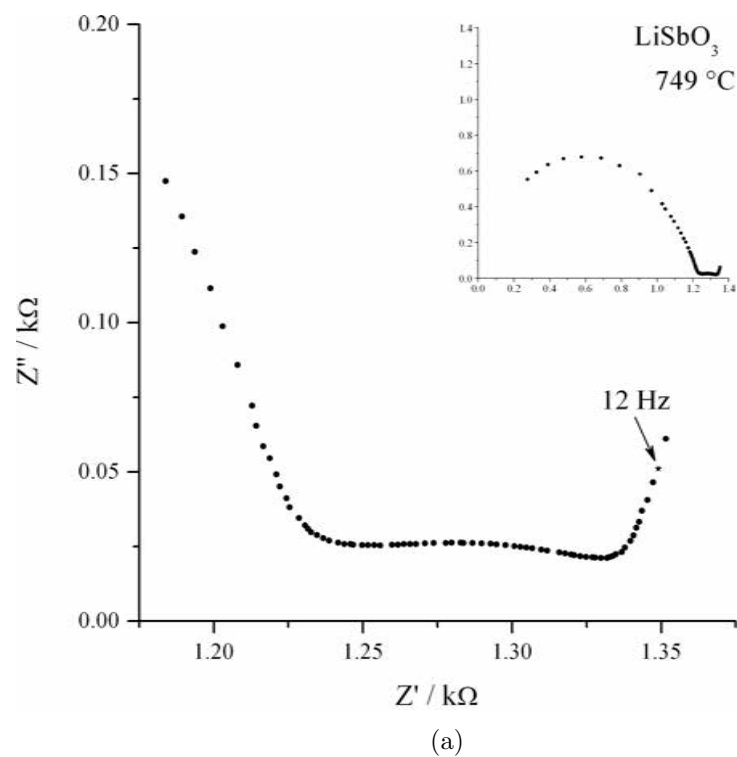


Figura 3.6: Curvas experimentales en el plano Z'' vs Z' : (a) LiSbO_3 y (b) solución sólida al $0.5\% \chi_{\text{CuO}}$. En la zona de bajas frecuencias se muestra una línea inclinada debida a una polarización en la interfase electrodo-metálica. En los recuadros se presentan las gráficas completas. Los valores de la capacitancia para los puntos a 12 Hz son del orden de mF .

Tabla 3.2: Energías de activación para la conducción y coeficientes lineales de las gráficas de Arrhenius de los compuestos estudiados.

Compuesto	E_a (eV)	r^2
LiSbO_3	1.049	0.9997
$\text{Li}_{0.998}\text{Sb}_{0.998}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_3$	1.050	0.9980
$\text{Li}_{0.997}\text{Sb}_{0.997}\text{Cu}_{0.010}\text{O}_3$	1.085	0.9976
$\text{Li}_{0.990}\text{Sb}_{0.990}\text{Cu}_{0.031}\text{O}_3$	0.850	0.9974

la estructura a pesar de los túneles que existen en ella (Sección 1.3.1).

Las gráficas de Arrhenius de la conductividad se muestran en la Fig. 3.7, todas tienen un comportamiento cuasilíneo en todo el intervalo de 370 a 880 °C. En ellas no se observa un cambio pronunciado de pendiente que pudiera estar asociado a un cambio en el mecanismo de conducción o con un cambio de fase estructural. La razón del ligero cambio de pendiente que se aprecia en las gráficas de Arrhenius, en la región de altas temperaturas, es debido a que el componente iónico de la conductividad total se manifiesta en estas temperaturas. En la Fig. 3.7 también se incluyó una serie típica de mediciones en descenso de temperatura, la cual muestra que los óxidos estudiados no presentan histéresis; por lo tanto, el comportamiento de la conductividad, en función de la temperatura, es reversible en el intervalo de temperaturas investigado.

Los coeficiente de linealidad r^2 y la energía de activación E_a , calculada a partir de las pendientes, se presentan en la Tabla 3.2. La influencia de Cu^{2+} no es muy significativa para las dos primeras composiciones y se puede considerar que tienen la misma conductividad que el LiSbO_3 en todo el intervalo de temperatura; sin embargo, el $\text{Li}_{0.990}\text{Sb}_{0.990}\text{Cu}_{0.031}\text{O}_3$, el compuesto con mayor cantidad de Cu, presenta la menor energía de activación y tiene la mayor conductividad en todo el intervalo de temperatura. De las gráficas de las Fig. 3.6a-b y 3.7 se concluye que la contribución mayoritaria a la conductividad total es más electrónica que iónica; por lo que estos compuesto se pueden clasificar como semiconductores pobres.

La movilidad del ion Li^+ en óxidos puede manifestarse por medio de los siguientes procesos: conductividad iónica, intercalación y desintercalación redox e intercambio iónico. Los dos primeros procesos determinan el uso práctico del material como electrolito o como electrodo, respectivamente; el intercambio iónico da pruebas sobre la magnitud de la movilidad del ión Li^+ dentro del sólido. Sin embargo, un conductor iónico no necesariamente experimenta un intercambio iónico rápido y viceversa; es decir, un compuesto que experimenta un intercambio iónico rápido no necesariamente presentará conductividad iónica considerable [34]. No obstante, para el LiSbO_3 se cumple que no experimenta un intercambio iónico rápido, pues necesita un tiempo

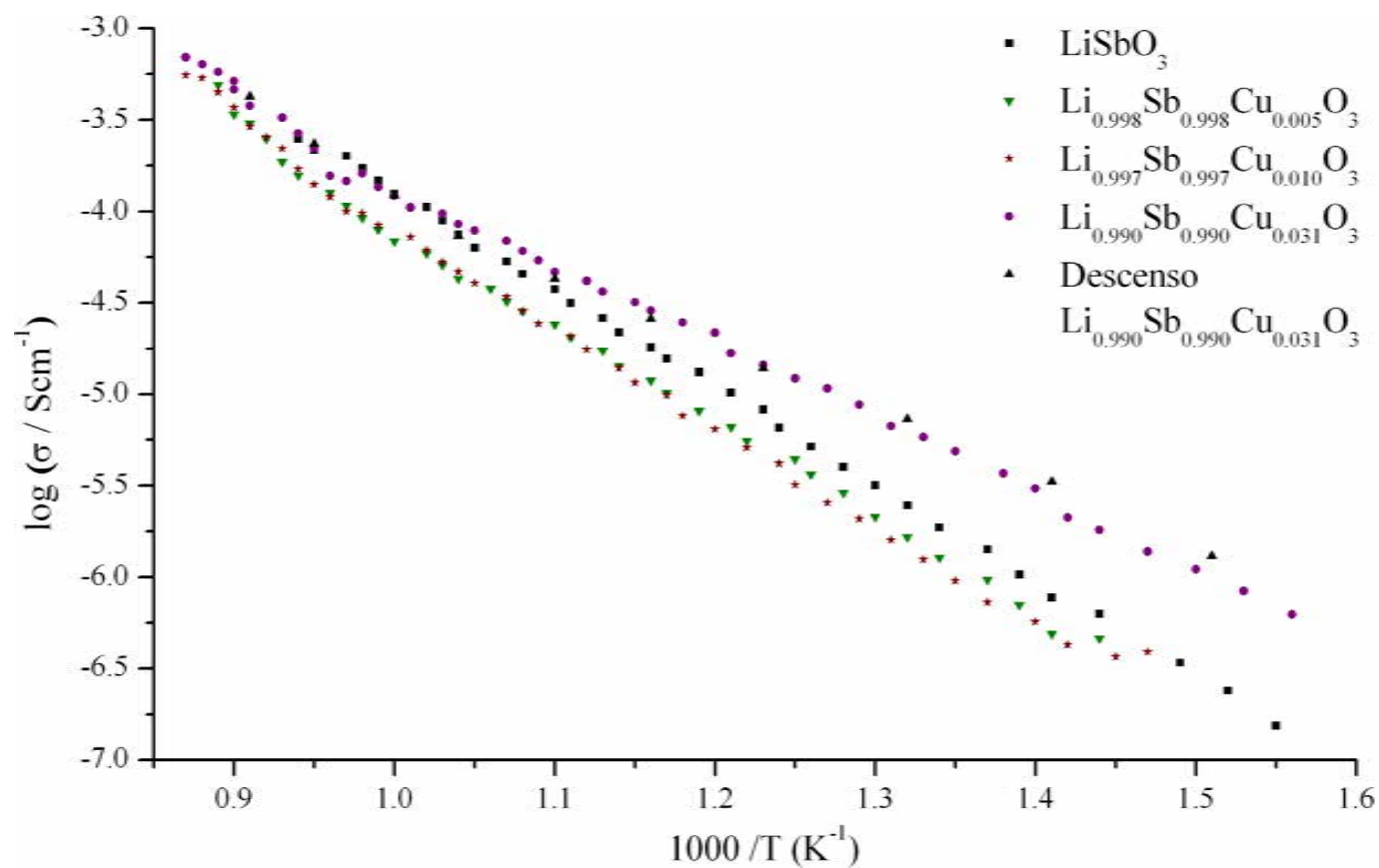


Figura 3.7: Gráficas de Arrhenius de la conductividad para todos los compuestos estudiados. Se incluye una serie típica de medición de descenso de temperatura, la cual muestra que los óxidos estudiados no presentan histéresis.

prolongado para completar el intercambio de iones Li^+ por H^+ [16], y además tampoco es un gran conductor iónico.

Con los valores obtenidos de la capacitancia del grano C_g se calculó la constante dieléctrica del bulto ϵ_b (Ec. 2.9). Mediante este parámetro es posible investigar la posible presencia de polarización en los compuestos. El comportamiento de las curvas en las Fig. 3.8a-d pone de manifiesto un comportamiento del tipo ferroeléctrico. En todos los casos se observa un pico, centrado aproximadamente en $760\text{ }^\circ\text{C}$. Un pico, en las gráficas de ϵ_b vs T , se considera como la huella digital del comportamiento ferroeléctrico. El pico indica que una transición de fase ferro-paraeléctrica está ocurriendo. El punto máximo de la curva se identifica como la temperatura de transición T_c . Además, la constante dieléctrica, en todos los casos, es relativamente pequeña; ya que en comparación con el LiTaO_3 , la magnitud de ϵ_b es considerablemente mayor [25]. La diferencia de conectividad entre los octaedros de $[\text{LiO}_6]$ con los de $[\text{MO}_6]$, por medio de las aristas para el LiSbO_3 (Fig 1.2a) y de las caras para el LiTaO_3 (Fig 1.2a), debe ser la razón de la diferencia entre la magnitud de la polarización de estos compuesto. Evidentemente, la incorporación del Cu^{2+} a la estructura del LiSbO_3 no afecta el comportamiento de la permitividad de los compuestos sintetizados; ni tampoco tiene algún efecto sobre la temperatura de transición. La dispersión de los puntos experimentales que se observa en las gráficas ϵ_b vs T no permite saber si el comportamiento ferroeléctrico es clásico; es decir, que ϵ_b tenga un comportamiento hiperbólico por encima de T_c , como en el caso del BaTiO_3 . Para tener información a este respecto, se trazó la gráfica de la permitividad en función de la frecuencia $\epsilon'(\omega)$ contra la temperatura. Estas gráficas se presentan en las Fig.3.9a-d y 3.10a-d a diferentes frecuencias. En las curvas resultantes, aparece bien definido un pico o un cambio de pendiente de permitividad alrededor de $760\text{ }^\circ\text{C}$, igual que en las gráficas de ϵ_b vs T .

Aunque en las Fig.3.9a-d y 3.10a-d solamente se presentan curvas para las frecuencias 15 y 100 Hz, es importante mencionar que a cualquier frecuencia el pico de $\epsilon'(\omega)$ siempre aparece alrededor de $760\text{ }^\circ\text{C}$. Esto indica que el comportamiento ferroeléctrico de los compuestos no es del tipo relaxor; es decir, que a distintas frecuencias el pico aparezca a diferentes temperaturas.

3.3. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías electrónicas de barrido de todas los compuestos se muestran en las Fig.3.11a-d y 3.12a-d. Se observa que la forma de los granos tiende a ser esférica en los compuestos LiSbO_3 , $\text{Li}_{0.998}\text{Sb}_{0.998}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_3$ y $\text{Li}_{0.997}\text{Sb}_{0.997}\text{Cu}_{0.010}\text{O}_3$; mientras que para el $\text{Li}_{0.990}\text{Sb}_{0.990}\text{Cu}_{0.031}\text{O}_3$ se aprecia que los granos pequeños forman aglomerados. Los tamaños de granos obtenidos son 1.10, 1.09, 1.15 y $1.47\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. El valor mayor de tamaño de grano corresponde al compuesto $\text{Li}_{0.990}\text{Sb}_{0.990}\text{Cu}_{0.031}\text{O}_3$.

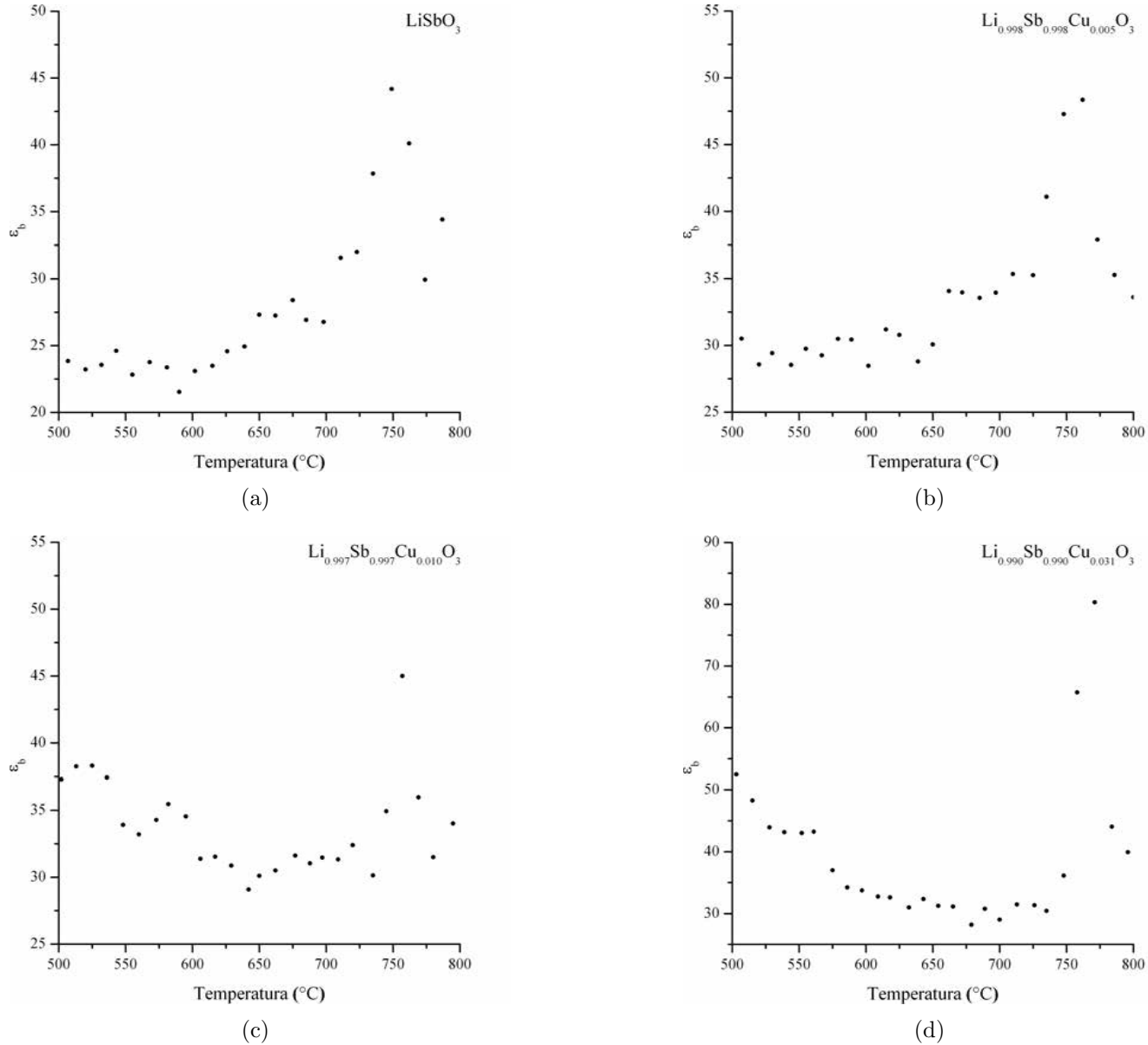


Figura 3.8: Gráficas de ϵ_b vs T de todas las muestras estudiadas. En cada caso se observa un pico aproximadamente en 700 °C.

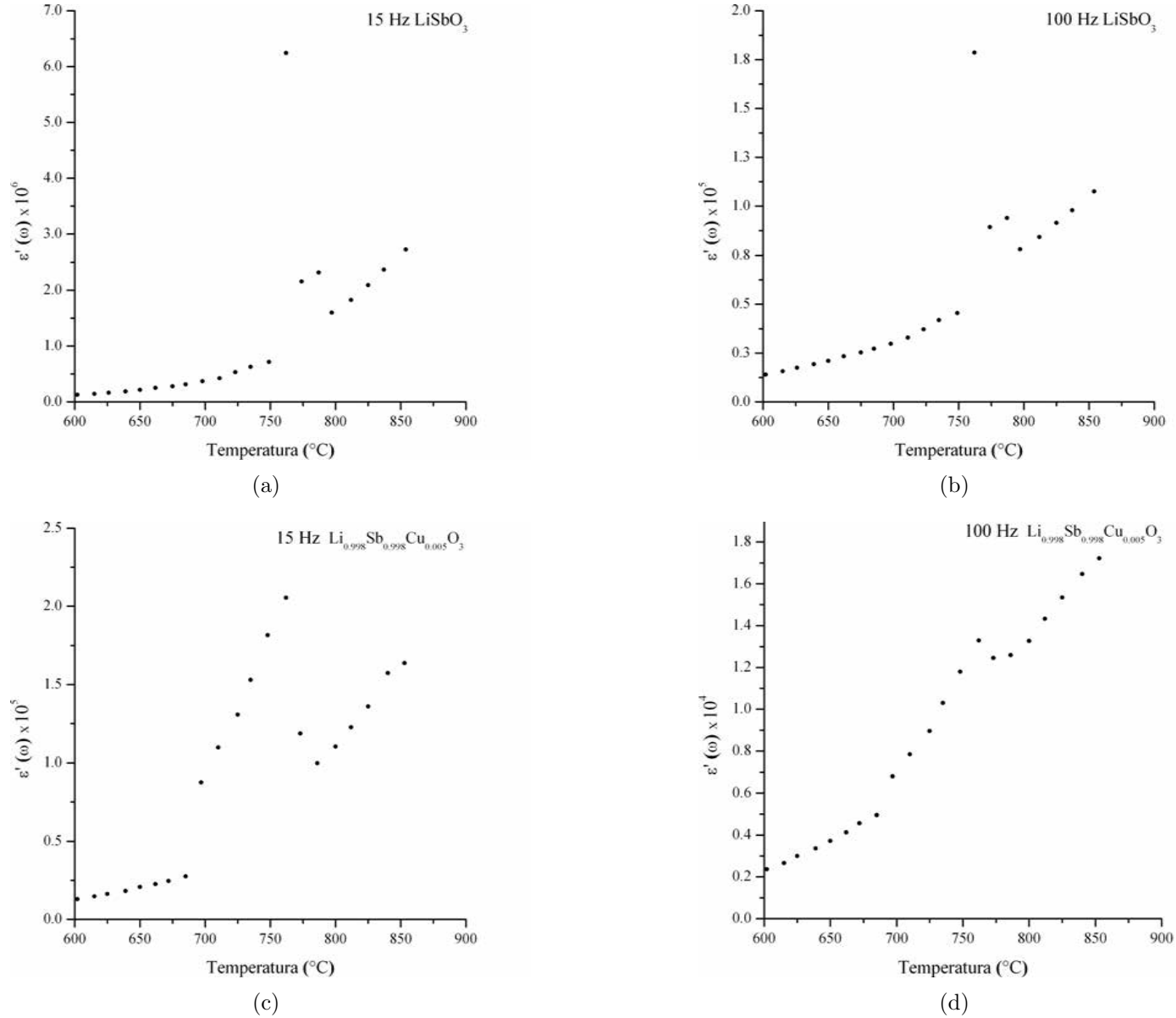


Figura 3.9: Gráficas de $\epsilon''(\omega)$ vs T . Al igual que en las gráficas de ϵ_b vs T , se aprecia un pico alrededor de 760 °C.

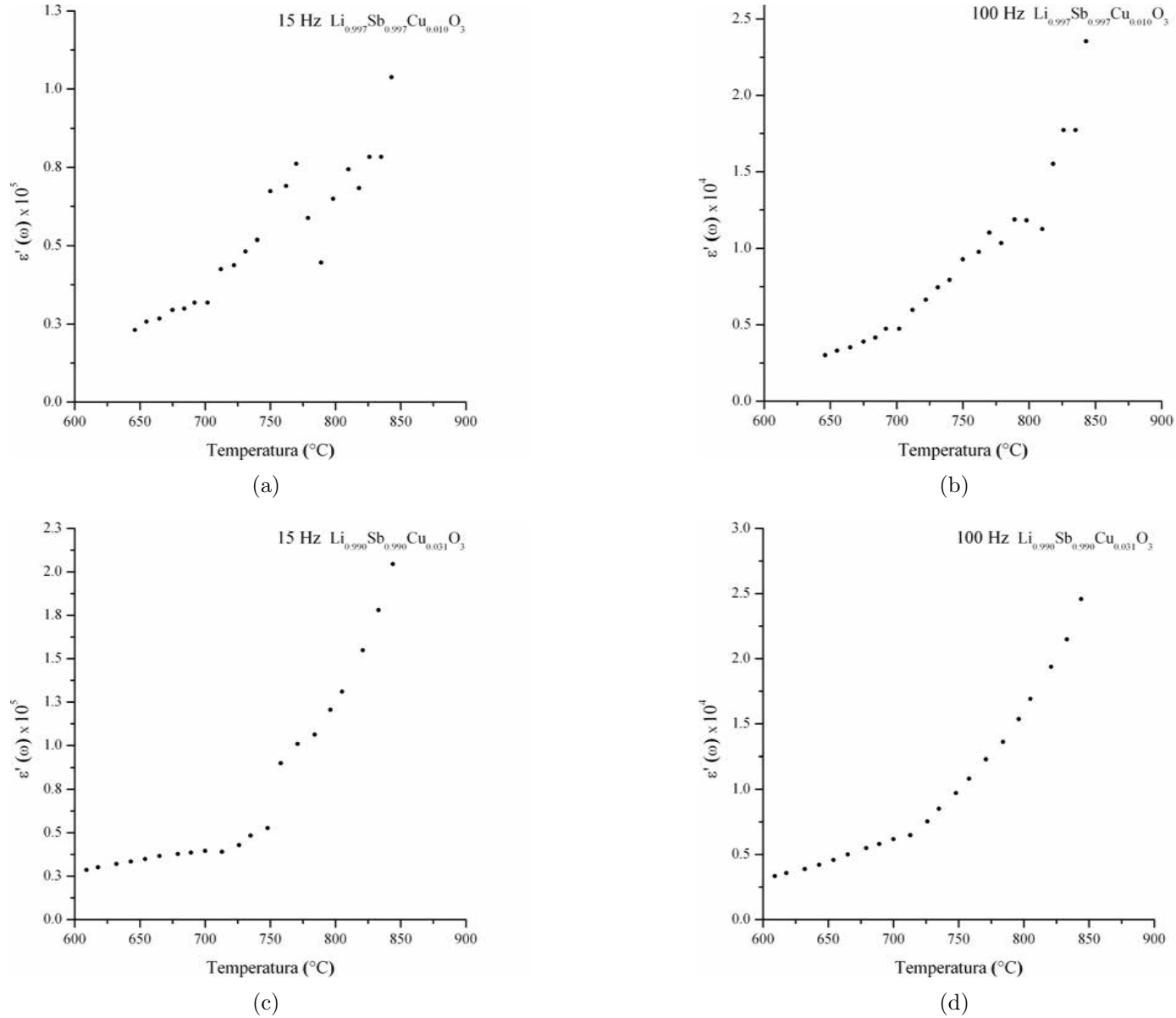


Figura 3.10: Gráficas de $\epsilon''(\omega)$ vs T . Al igual que en las gráficas de ϵ_b vs T , se aprecia un pico alrededor de 760 °C.

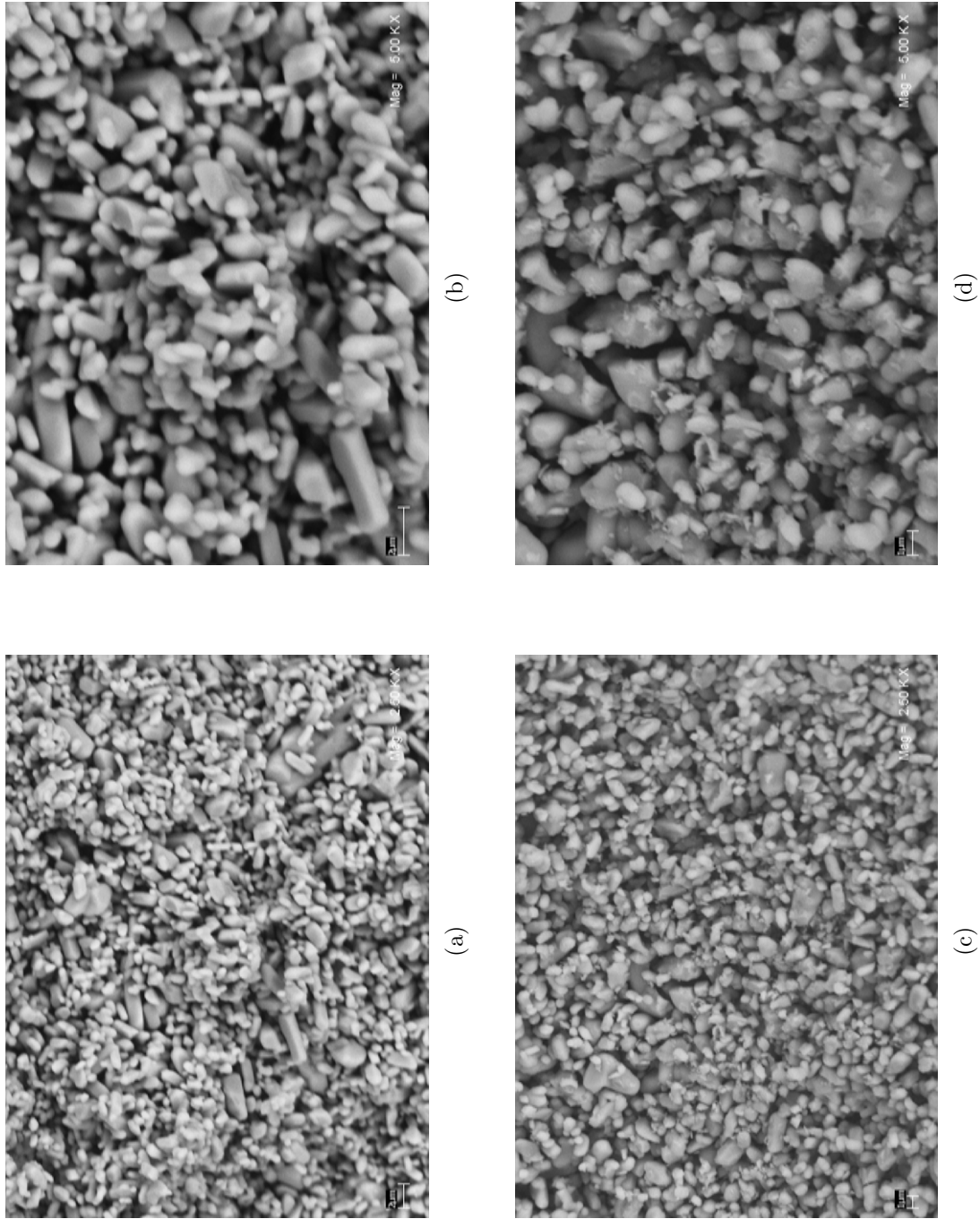


Figura 3.11: Micrografías electrónicas de barrido: LiSbO_3 (a) 2500x y (b) 5000x; $\text{Li}_{0.998}\text{Sb}_{0.998}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_3$ (c) 2500x y (d) 5000x.

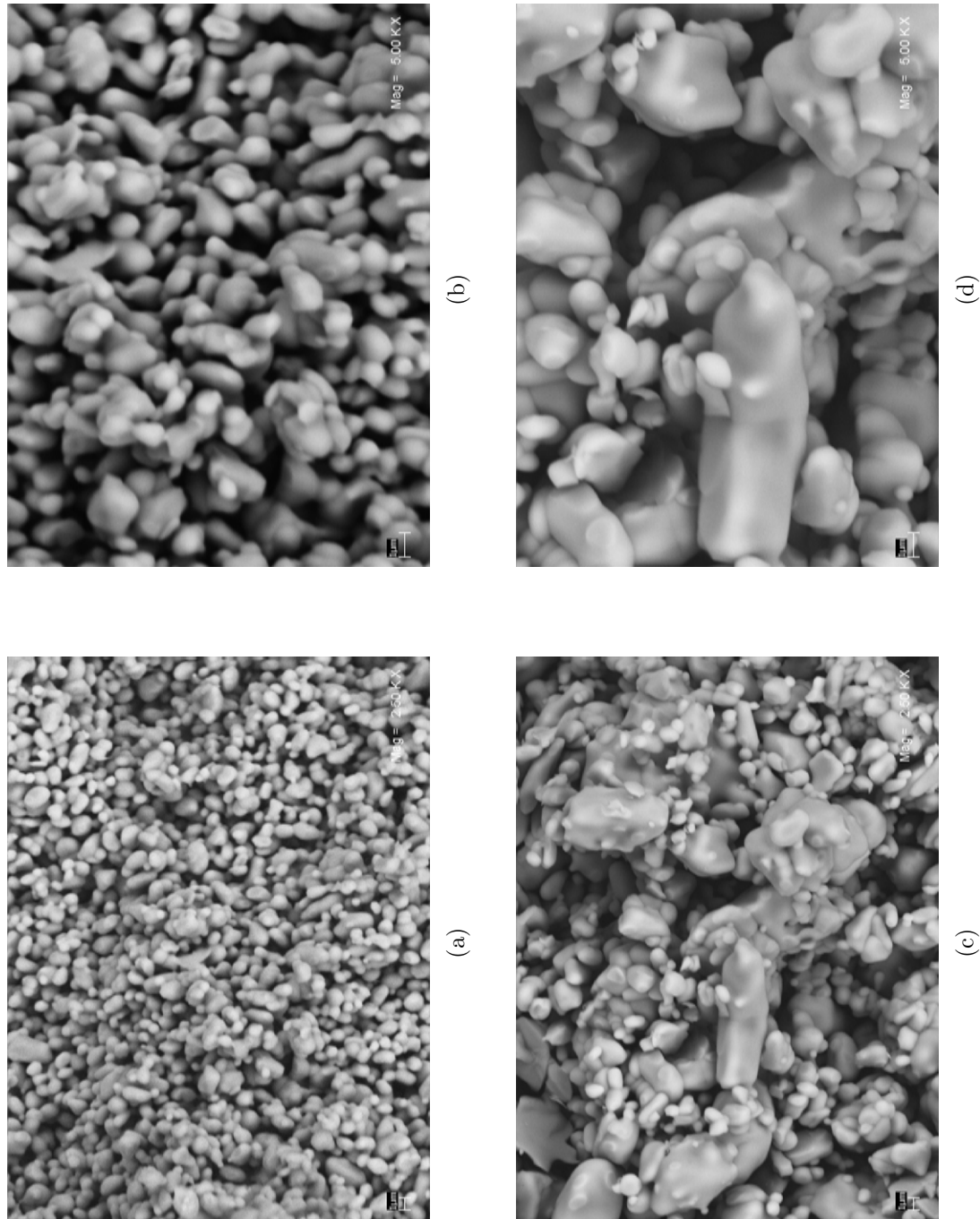


Figura 3.12: Micrografías electrónicas de barrido: $\text{Li}_{0.997}\text{Sb}_{0.997}\text{Cu}_{0.010}\text{O}_3$ (a) 2500x y (b) 5000x; $\text{Li}_{0.990}\text{Sb}_{0.990}\text{Cu}_{0.031}\text{O}_3$ (c) 2500x y (d) 5000x.

Capítulo 4

Conclusiones

Se lograron sintetizar las soluciones sólidas $\text{Li}_{0.998}\text{Sb}_{0.998}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_3$, $\text{Li}_{0.997}\text{Sb}_{0.997}\text{Cu}_{0.010}\text{O}_3$ y $\text{Li}_{0.990}\text{Sb}_{0.990}\text{Cu}_{0.031}\text{O}_3$ de manera pura. Estos compuestos presentan una coloración verde clara cuya intensidad aumenta al incrementarse la concentración de CuO. El color de estos compuestos hace pensar que efectivamente el cobre se presenta como ion de Cu^{2+} dentro de la estructura cristalina del LiSbO_3 ; pues otros óxidos de Li, Cu y Sb donde el Cu posee este estado de oxidación presentan también una coloración verde.

La caracterización por difracción rayos X revela la formación de las soluciones sólidas y que el Cu^{2+} no modifica apreciablemente las dimensiones de la celda unitaria del LiSbO_3 ; ya que la posición de las reflexiones de sus difractogramas no presentan un desplazamiento sobre el eje 2θ .

Las mediciones de densidad de los compuestos sintetizados muestran una tendencia ascendente conforme se incrementa la concentración de CuO, lo cual está de acuerdo con la fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{O}_3$; aunado con las observaciones del color y los análisis de difracción de rayos X, se concluye que el mecanismo de formación de las soluciones sólidas es $\text{Li}^+ + \text{Sb}^{5+} \longleftrightarrow 3 \text{Cu}^{2+}$.

El ion de Cu^{2+} provoca que la respuesta eléctrica de la frontera de grano se manifieste en las soluciones sólidas, a diferencia del LiSbO_3 , cuya respuesta eléctrica corresponde solamente al grano. Los valores de capacitancia del grano son del orden de pF y los de la frontera de grano de nF, para todos los compuestos, los cuales son consistentes con la región de la celda de la cual proviene la respuesta eléctrica.

Las gráficas de Arrhenius muestran que la conductividad de todos los compuestos tienen un comportamiento cuasilineal en el intervalo de 370 a 880 °C. Los valores de conductividad del LiSbO_3 y de las soluciones sólidas se localizan entre 1.5×10^{-7} y $7.0 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, en el intervalo de temperatura investigado. A bajas temperaturas, el componente iónico de la conductividad total es minoritario. Sin embargo, a partir de 600 °C para el LiSbO_3 ; 700 °C para $\text{Li}_{0.998}\text{Sb}_{0.998}\text{Cu}_{0.005}\text{O}_3$ y 750 °C para $\text{Li}_{0.997}\text{Sb}_{0.997}\text{Cu}_{0.010}\text{O}_3$ y $\text{Li}_{0.990}\text{Sb}_{0.990}\text{Cu}_{0.031}\text{O}_3$, el componente iónico de la conductividad es más apreciable. Estos valores de temperatura elevados son un indicativo de la dificultad que tiene el ion Li^+ para moverse a través de la estructura cristalina.

La influencia del ion de Cu^{2+} sobre la conductividad no es muy significativa para las soluciones sólidas al 0.5 y 1.0% χ_{CuO} ; pues se puede considerar que tienen la misma conductividad que el óxido LiSbO_3 ; sin embargo, la solución sólida al 3.0% χ_{CuO} presenta la menor energía de activación y tiene la mayor conductividad en todo el intervalo de temperatura.

Las mediciones en descenso de temperatura muestran que el comportamiento de la conductividad es reversible; es decir, no presenta histéresis y que los compuestos son termodinámicamente estables.

A partir de las gráficas de impedancia y de los valores de conductividad se concluye que la contribución mayoritaria a la conductividad total es más electrónica que iónica. De ahí que estos compuestos se pueden clasificar mejor como semiconductores pobres que como conductores iónicos.

El comportamiento de las curvas de las gráficas ϵ_b vs T pone de manifiesto un comportamiento de tipo ferroeléctrico. El único pico presente en estas gráficas indica que una transición de fase ferro-paraeléctrica está ocurriendo. En todos los casos se observa el pico centrado aproximadamente en 760 °C.

La magnitud de la constante dieléctrica ϵ_b , de los compuestos sintetizados (~ 50), es relativamente pequeña comparada con la del LiTaO_3 ($\sim 5.0 \times 10^3$). Esto es atribuible a la distinta conectividad que existe entre los octaedros, los cuales son los elementos polarizables, de $[\text{LiO}_6]$ con los de $[\text{MO}_6]$ en estos óxidos, por medio de las aristas para el LiSbO_3 y de las caras para el LiTaO_3 .

La incorporación del ion de Cu^{2+} en la estructura del LiSbO_3 no afecta el comportamiento de la permitividad de los compuestos sintetizados y tampoco tiene ningún efecto sobre la temperatura de transición ferro-paraeléctrica; es decir, que aumente o disminuya.

Las gráficas de $\epsilon'(\omega)$ vs T presentan también un pico o un cambio de pendiente de permitividad alrededor de 760 °C, al igual que en las gráficas de ϵ_b vs T , lo cual confirma el comportamiento ferroeléctrico del LiSbO_3 y de las soluciones sólidas. Es importante mencionar que a cualquier frecuencia el pico de $\epsilon'(\omega)$ siempre aparece alrededor de 760 °C; lo cual indica que el comportamiento ferroeléctrico de los compuestos no es del tipo relaxor; es decir, que a distintas frecuencias el pico aparezca a diferentes temperaturas.

La caracterización microestructural de las pastillas sinterizadas muestra que los granos tienden a ser esféricos y homogéneos con un tamaño de grano alrededor de 1.20 μm para todos los compuestos sintetizados.

Apéndice A

Se presenta un método desarrollado para relacionar la composición molar y la masa total de una mezcla con los pesos de cada reactivo; lo cual permite calcular rápida, confiable y eficientemente el peso de cada reactivo en una mezcla. Sin embargo, se deben deducir las ecuaciones para después integrarlas en una hoja de cálculo. La deducción se hará para un sistema ternario, pero puede hacerse de igual forma para un sistema binario o cuaternario.

Sean A , B y C los componentes de una mezcla ternaria; sus pesos fórmula M_A , M_B y M_C ; y sus masas m_A , m_B y m_C . La composición de la mezcla en fracción mol χ se expresa de la siguiente manera:

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_T} \quad (\text{A.1})$$

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_T} \quad (\text{A.2})$$

$$\chi_C = \frac{n_C}{n_T} \quad (\text{A.3})$$

donde n_A , n_B y n_C son el número de mol de los componentes; y n_T el número de mol total.

El número de mol, del componente i , se relaciona con la masa molecular por medio de la ecuación A.4.

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (\text{A.4})$$

Con las ecuaciones A.1, A.2 y A.4 se llega a la ecuación A.5:

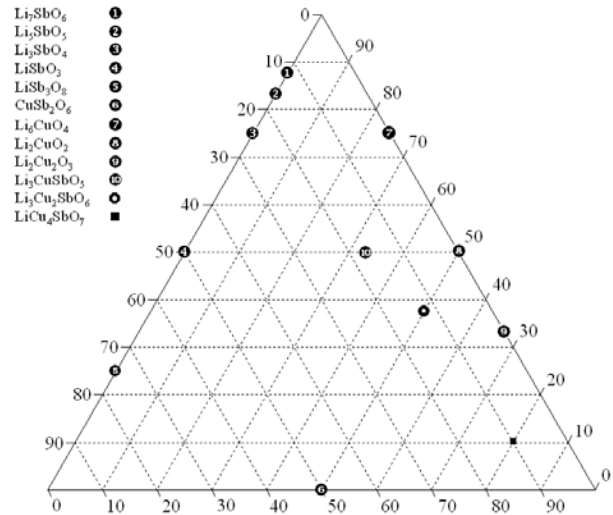
$$m_B = \frac{\chi_B M_B}{\chi_A M_A} m_A \quad (\text{A.5})$$

De igual manera a partir de las ecuaciones A.1, A.3 y A.4 se llega a la ecuación A.6.

$$m_C = \frac{\chi_C M_C}{\chi_A M_A} m_A \quad (\text{A.6})$$

	A	B	C	D	E	F
1						
2	Cantidad de mezcla (g)	5.000				
3						
4	Fracción mol de los componentes			Cantidades a pesar (g)		
5						
6	χ_{CuO}	0.333		CuO	1.3900	
7						
8	$\chi_{\text{Sb}_2\text{O}_5}$	0.167		Sb ₂ O ₅	2.8267	
9						
10	$\chi_{\text{Li}_2\text{O}}$	0.500		Li ₂ O	0.7833	
11						
12				total	5.0000	
13						
14	Masa molecular (g/mol)					
15						
16	CuO	79.545				
17						
18	Sb ₂ O ₅	323.515				
19						
20	Li ₂ O	29.881				
21						

(a)



(b)

Figura A.1: (a) Diseño de la hoja de cálculo donde se muestran los datos de entrada y salida, (b) diagrama de fases ternario del sistema Li₂O-Sb₂O₅-CuO.

El balance de masa total de la mezcla es:

$$m_T = m_A + m_B + m_C \quad (\text{A.7})$$

Sustituyendo las ecuaciones A.5 y A.6 en A.7 y despejando m_A , se obtiene:

$$m_A = \frac{\chi_A M_A}{\chi_A M_A + \chi_B M_B + \chi_C M_C} m_T \quad (\text{A.8})$$

De manera similar se llega a las ecuaciones del resto de los componentes, A y B.

$$m_B = \frac{\chi_B M_B}{\chi_A M_A + \chi_B M_B + \chi_C M_C} m_T \quad (\text{A.9})$$

$$m_C = \frac{\chi_C M_C}{\chi_A M_A + \chi_B M_B + \chi_C M_C} m_T \quad (\text{A.10})$$

El cálculo se puede facilitar si se introducen las ecuaciones A.8, A.9 y A.10 en una hoja de cálculo (Fig. A.1a). Para mostrar su utilidad y ejemplificar su aplicación, se utilizará el sistema ternario Li₂O-Sb₂O₅-CuO [14] (Fig. A.1b). Un problema que se presenta en el laboratorio es preparar cierta cantidad de una fase a partir de los tres óxidos correspondientes; por ejemplo, preparar 5.0 g de la fase Li₃CuSbO₅ (celda B2). En la Fig. A.1a, se muestran los datos de partida, cantidad de mezcla, fracción mol y masa molecular de los componentes (columna B) y los resultados que arroja la hoja de cálculo (columna E); es decir, las cantidades a pesar de los tres óxidos: CuO, Sb₂O₅, y Li₂O.

Bibliografía

- [1] F. J. DiSalvo. Retos y Oportunidades en Química del Estado Sólido. *Educación Química*. **13**, 151-157 (2002). (Citado en la página: 1.)
- [2] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, P. Luksch. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design. *Acta Cryst.* **B58**, 364–369 (2002). (Citado en la página: 1.)
- [3] D. R. Askeland, P. P. Phule. *The science and engineering of materials*. EUA, Thomson, 2003, p. 625-628. (Citado en la página: 2.)
- [4] R. C. Ropp. *Luminescence and the solid state*. Amsterdam, Elsevier, 2004, p. 1-4. (Citado en la página: 2.)
- [5] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan. *New directions in solid state chemistry*. New York, Cambridge University, 1997, p. 229-233. (Citado en la páginas: 3 y 4.)
- [6] A. R. West. *Solid state chemistry and its applications*. Chichester, John Wiley and Sons, 1984. p. 226-240. (Citado en la páginas: 3, 4, 5, 12 y 13.)
- [7] A. R. West. Phase diagrams of inorganic materials: applications to complex solid-solution systems, site substitutions and stoichiometry–property correlations. *J. Mater. Chem.* **3**, 433-440 (1993). (Citado en la página: 4.)
- [8] H. Y-P. Hong, J. A. Kafalas, J. B. Goodenough. Crystal Chemistry in the System MSbO₃. *J. Solid State Chem.* **9**, 345–351 (1974). (Citado en la página: 8.)
- [9] R. D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32**, 751-767 (1976). (Citado en la páginas: 5 y 27.)
- [10] G. Blasse. Qualitative approach to the structural differences between some mixed metal oxides containing Sb⁵⁺, Nb⁵⁺ and Ta⁵⁺. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1191–1199 (1964). (Citado en la página: 5.)

- [11] J. B. Goodenough, J. A. Kafalas. Exploring the $A^+B^{5+}O_3$. *J. Solid State Chem.* **6**, 493–501 (1973). (Citado en la página: 5.)
- [12] M. Paul, M. Tabuchi, A. R. West. Defect structure of Ni, Co-doped $LiNb^{5+}O_3$ and $LiTa^{5+}O_3$. *Chem. Mater.* **9**, 3206–3214 (1997). (Citado en la página: 7.)
- [13] M. Paul, A. V. Chadwick, A. R. West. Stoichiometry and structure of Copper-doped $LiNb^{5+}O_3$ and $LiTa^{5+}O_3$. *J. Chem. Mater.* **5**, 1043–1047 (1995). (Citado en la página: 7.)
- [14] M. S. Trujillo Tovar. *Estudios en el sistema ternario LiO_2 - Sb_2O_5 - CuO y los sistemas binarios a) Li_3SbO_4 - MO , $M = Zn, Mg, Ni, Co, Ca, Fe, Mn$; b) $Li_3A_2SbO_6$ - $Li_3R_2SbO_6$, $A = Ni, Mg, Zn$ y $R = Mg, Zn, Cu$.* Tesis de maestría, UNAM, 2001. (Citado en la páginas: 8, 18, 24 y 43.)
- [15] M. Edstrand, N. Ingri. The Crystal Structure of the Double Lithium Antimony (V) oxide $LiSbO_3$. *Acta Chem. Scand.* **8**, 1021-1031 (1954). (Citado en la página: 8.)
- [16] J.L. Fourquet, P.A. Gillet, A. Le Bail. Li^+/H^+ Topotactic Exchange on $LiSbO_3$: the Series $Li_{1-x}H_xSbO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). *Mat. Res Bull.* **24**, 1207-1214 (1989). (Citado en la páginas: 8 y 34.)
- [17] E. A. Genkina. Refinement of crystal structure of $LiSbO_3$. *Sov. Phys. Crystallogr.* **37**, 180–181 (1992). (Citado en la página: 8.)
- [18] N. Kumada, N. Takahashi, N. Kinomura. Preparation and Crystal Structure of a New Lithium Bismuth Oxide: $LiBiO_3$. *J. Solid State Chem.* **126**, 121–126 (1996). (Citado en la páginas: 5 y 7.)
- [19] W. S. Dent Glasser. *Crystallography and its applications*. New York, Van Nostrand Reinhold, 1977, p. 45-50. (Citado en la página: 10.)
- [20] M. A. Castellanos. *Difracción de rayos X: método de polvos*. México, Cuadernos de Posgrado No. 29, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM, 1990, p. 26-34. (Citado en la página: 12.)
- [21] W. Lai, S. M. Haile. Impedance Spectroscopy as a Tool for Chemical and Electrochemical Analysis of Mixed Conductors: A Case Study of Ceria. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2979-2997 (2005). (Citado en la página: 13.)
- [22] M. Perea Bedolla, E. Amano Toyomoto, A. Huanosta Tera. Espectroscopía de impedancias. *Ciencia.* **46**, 183-196 (1995). (Citado en la página: 13.)

- [23] A. Huanosta Tera. Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis. *Revista Mexicana de Física*. **4**, 677-689 (1992). (Citado en la página: 13.)
- [24] M. García Sánchez, et al. An Elementary Picture of Dielectric Spectroscopy in Solids: Physical Basis. *J. Chem. Educ.* **80**, 1062-1073 (2003). (Citado en la página: 13.)
- [25] A. Huanosta, A. R. West. The electrical properties of ferroelectric LiTaO_3 and its solid solutions. *J. Appl. Phys.* **61**, 5386-5391 (1987). (Citado en la páginas: 16 y 34.)
- [26] M. J. Yacamán, J. R. Gasga. *Microscopía electrónica una visión del microcosmos*. México, Fondo de Cultura Económica, 1998, p. 34-39. (Citado en la página: 17.)
- [27] A. Huanosta. El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico. *Revista Mexicana de Física*. **46**, 91-102 (2000). (Citado en la página: 17.)
- [28] Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Center for Diffraction Data. *Powder Diffraction File Data Base*. Versión 2.4, 2003. (Citado en la páginas: 19 y 20.)
- [29] Crystal Impact. *Match! Phase Identification from Powder Diffraction*. Versión 1.5a, 2006. (Citado en la página: 20.)
- [30] M. S. Trujillo Tovar. *Estudio del sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4\text{-CuO}$* . Tesis de licenciatura, Benemérita Universidad de Puebla, 1998. (Citado en la página: 24.)
- [31] M. S. Trujillo Tovar, S. Bernès, M. A. Castellanos. Crystal Structure of $\text{Li}_3\text{SbCuO}_5$. *J. Solid State Chem.* **156**, 321-324 (2001). (Citado en la página: 24.)
- [32] J. M. S. Skakle, M. A. Castellanos, M. S. Trujillo Tovar, S. Bernès, A. R. West. Synthesis of $\text{Li}_3\text{SbCu}_2\text{O}_6$, a new partially ordered rock salt structure. *J. Solid State Chem.* **151**, 115-120 (1997). (Citado en la página: 24.)
- [33] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Adv. Mater.* **2**, 132-133 (1993). (Citado en la página: 29.)
- [34] L. Sebastian, J. Gopalakrishnan. Lithium ion mobility in metal oxides: a materials chemistry perspective. *J. Mater. Chem.* **13**, 433-441 (2003). (Citado en la página: 32.)