



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

Caracterización eléctrica y estructural

del compuesto $Gd_{3-x}Ca_xTaO_{7-\frac{x}{2}}$

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Adrián Alfonso Castillo Díaz



MÉXICO, D.F.

2014



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:

PRESIDENTE: Dr. Fernando Colmenares Landín

VOCAL: Dra. María Elena Del Refugio Villafuerte Y Castrejón

SECRETARIO: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

SUPLENTE 1: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

SUPLENTE 2: M. en C. José Francisco Gómez García

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio F-103, Edificio F, Facultad de Química,
Ciudad Universitaria.

ASESOR DEL TEMA: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

SUPERVISOR TÉCNICO: M. en C. José Francisco Gómez García

SUSTENTANTE: Adrián Alfonso Castillo Díaz

Índice

Introducción	5
Resumen de la tesis	5
Justificación.....	6
Hipótesis.....	7
Objetivos	8
Antecedentes	9
Conductividad eléctrica.....	9
Conductividad electrónica.....	12
Conductividad iónica.....	17
Sólidos cristalinos	22
Caracterización estructural	26
Weberitas.....	33
Defectos en redes cristalinas	39
Experimental	52
Síntesis	53
Caracterización estructural	56
Difracción de rayos X.....	56
Método de Rietveld	57
Sistema de caracterización eléctrica.....	58
Caracterización eléctrica	63
Conductividad en función de la temperatura.....	63
Conductividad en función de la presión parcial de O ₂ y H ₂ O	64

Exposición y discusión de resultados	68
Pastillas.....	68
Estructural	69
Resultados de la caracterización eléctrica	81
Conclusiones	93
Bibliografía	94
Apéndices	98
Apéndice A.....	98
Apéndice B.....	100
Apéndice C.....	101

Introducción

Resumen de la tesis

En este trabajo se muestra cómo se modifican las propiedades de conducción eléctrica del compuesto Gd_3TaO_7 como resultado de la adición de CaO , de manera que cambia la estequiometría del material sin que se modifique su estructura cristalina.

Se sintetizaron tres muestras del compuesto $Gd_{3-x}Ca_xTaO_{7-\frac{x}{2}}$, con valores de $x = 0.0$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$, las cuales fueron caracterizadas por rayos X. Tras comprobar que se trataba de una sola fase, se realizó el análisis estructural por medio del refinamiento del patrón de difracción de rayos X utilizando el método de Rietveld, del cual se obtuvieron los parámetros de celda.

Posteriormente se realizó el análisis de las propiedades de conducción eléctrica en aire y en atmósferas controladas de oxígeno y agua. Se midieron las conductividades eléctricas de las muestras $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$ en función de la temperatura, en el intervalo de 800°C a 250°C . Una vez realizadas estas mediciones, se procedió a estudiar la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno a 825 , 637 , 725 y 537°C . Por último, se obtuvieron los resultados del experimento en atmósfera de agua a 816 , 721 , 630 y 533°C .

Justificación

Es sabido que el uso de combustibles fósiles no es una alternativa en la que se pueda pensar por un tiempo muy prolongado, ya que las reservas de estos combustibles se terminarán eventualmente. Si para ese momento no se cuenta con la infraestructura adecuada, esta situación representará no sólo una grave dificultad económica a nivel mundial, sino también una amplia transformación de la sociedad. La manera en la que este trabajo contribuye a la utilización de tecnologías sustentables, radica en la exploración de nuevos materiales que puedan servir para construir celdas combustibles, que utilicen como combustible sustancias que el ser humano puede generar por medios naturales. Un ejemplo de ello, es el uso de bioetanol, el cual se puede obtener tanto de desperdicios orgánicos como de cultivos especializados. El hidrógeno es un ejemplo de combustible sustentable, que al generar agua como producto de su combustión, abre la posibilidad de crear procesos altamente eficientes tomando en cuenta que, mediante la electrolisis del agua, es posible volver a obtener hidrógeno.

Hipótesis

Una pequeña cantidad de CaO puede formar una solución sólida con Gd_3TaO_7 , puesto que los radios iónicos de Ca^{2+} y Gd^{3+} no difieren en más de 5.4%. La solución resultante, en la que se ha incorporado un catión aliovalente, presentará propiedades en las que, la movilidad del ion oxígeno y la presencia de defectos, pueden cambiar considerablemente la conductividad eléctrica de $Gd_{3-x}Ca_xTaO_{7-\frac{x}{2}}$. La propuesta consiste en substituir iones de gadolinio por iones de calcio en la red cristalina, y debido a la electroneutralidad en la red, se generarán vacancias de oxígeno en el material. Al crearse estas vacancias se facilitará el flujo del ion O^{2-} , lo que incrementará la conductividad iónica en el material.

Objetivos

1. Determinar si es posible dopar el compuesto Gd_3TaO_7 con calcio, generando el compuesto $Gd_{3-x}Ca_xTaO_{7-\frac{x}{2}}$ de composición variable.
2. Si ocurre (1): caracterizar el compuesto $Gd_{3-x}Ca_xTaO_{7-\frac{x}{2}}$ estructuralmente mediante rayos X y el método de refinamientos estructurales de Rietveld.
3. Si ocurre (1): caracterizar el compuesto $Gd_{3-x}Ca_xTaO_{7-\frac{x}{2}}$ eléctricamente en función de la temperatura, la presión parcial de oxígeno y la presión parcial de agua.

Puesto que se espera que se formen vacancias de oxígeno en el material, se plantea la posibilidad de que existan reacciones del tipo óxido-reducción con oxígeno molecular y/o agua.

Antecedentes

Conductividad eléctrica

Para definir la conductividad eléctrica, es necesario partir de los conceptos de corriente eléctrica y resistencia eléctrica. La corriente eléctrica (I) es la medida de la cantidad de carga que cruza transversalmente una área (A) de una muestra por unidad de tiempo; su unidad en el SI es el amper, que es una de las 7 unidades básicas. La resistencia eléctrica (R) es la magnitud de la oposición que presenta un material al flujo de carga eléctrica originada por una diferencia de potencial eléctrico (V) en sus extremos; su unidad en el SI es el Ohm (Ω). A la relación que existe entre la diferencia de potencial eléctrico y la corriente eléctrica, se le conoce como la ley de Ohm (Ecuación 1), en donde la constante de proporcionalidad es la resistencia eléctrica (R).

$$V = RI$$

Ecuación 1

La conductividad eléctrica (σ) es una propiedad intrínseca de los materiales, la cual cuantifica la capacidad de transferencia de carga eléctrica en ellos; su unidad en el SI es Sm^{-1} . La conductividad eléctrica de un material se define de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{A}$$

Ecuación 2

Donde A es el área transversal a la corriente eléctrica y L es la longitud recorrida por la corriente eléctrica.

La conductividad eléctrica se refiere a la capacidad de un material para permitir el flujo de carga eléctrica a través de él, y de acuerdo con esta definición, los materiales se clasifican en función de la magnitud de su conductividad eléctrica, existiendo materiales conductores, semiconductores y aislantes (Figura 1). Sin embargo, se puede hacer una clasificación en función de los portadores de carga considerando la conducción exclusivamente de carga (conductividad electrónica) y la conducción de carga y masa (conductividad iónica).

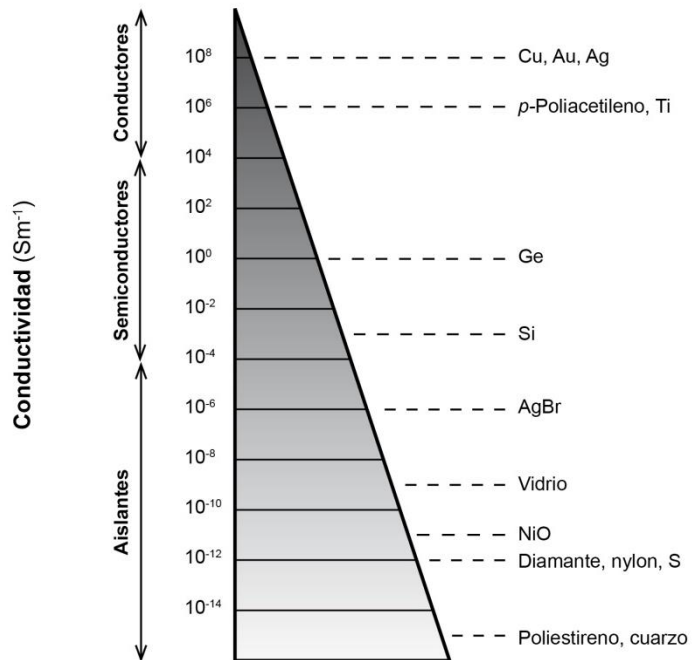


Figura 1. Intervalo de conductividad en materiales sólidos.

Conductividad electrónica

La conductividad electrónica está clasificada de acuerdo a la magnitud de σ o bien de su inverso, la resistividad J . Existiendo cuatro tipos de materiales desde el punto de vista de la conductividad electrónica: los aislantes, los semiconductores, los materiales conductores y los superconductores. Los primeros tres materiales se pueden explicar mediante la teoría de bandas, mientras que el fenómeno de superconductividad es explicado a través de la teoría BCS.

Los materiales que presentan conductividades extremadamente pequeñas y que, para fines prácticos, son consideradas despreciables, se llaman aislantes; aquellos que generan corrientes eléctricas al aplicar diferencias de potencial pequeñas, se llaman conductores; los materiales semiconductores son el caso intermedio entre los conductores y los aislantes; finalmente, los materiales que no presentan resistencia al flujo eléctrico, se llaman superconductores.

La teoría de bandas es capaz de explicar detalladamente las propiedades electrónicas de conducción puramente electrónica en sólidos cristalinos. Esta teoría fue generada a partir de dos modelos, uno fundamentalmente físico y el otro desde un enfoque químico, ambos con premisas muy diferentes entre sí, aunque coincidiendo en la presencia de bandas en la estructura electrónica de los materiales sólidos. El primero de estos dos modelos, es la teoría de electrones libres, la cual parte, como

su nombre lo dice, de un electrón que se mueve libremente a lo largo del espacio, al cual se le impone posteriormente un potencial eléctrico en función de la periodicidad de una red cristalina. El segundo de estos modelos, es la aproximación del enlace fuerte del inglés *the tight-binding approach*, el cual parte de enlaces covalentes que se traslapan unos a otros generando enlaces moleculares.

Siguiendo estas ideas, se puede pensar en un sólido como la composición de n átomos del mismo tipo, cada uno con sus orbitales atómicos individuales; si cada uno de estos n átomos se encontrara aislado de sus vecinos, éstos tendrían sus orbitales atómicos normales para su configuración electrónica; sin embargo, a medida que se acercan unos a otros, puesto que los electrones de un átomo se ven atraídos por los núcleos de los átomos vecinos, y a su vez repelidos por sus electrones, ocurre que las energías de los orbitales se distorsionan ligeramente. Cuando el número de átomos n es muy grande, por ejemplo 10^{20} (lo suficiente como para que el material pueda ser observado a simple vista), la cantidad de orbitales distorsionados es tanta, y las energías asociadas a cada orbital son tan similares entre sí, que resulta imposible discernir entre un nivel energético y otro, por lo que surge el concepto de bandas energéticas, existiendo así la banda de valencia y la banda de conducción, las cuales provienen de los orbitales de enlace y de los de anti-enlace respectivamente. Las bandas de valencia y de conducción existen para cada material sólido, y dependiendo de la naturaleza de los átomos que lo componen, las bandas estarán separadas

en mayor o menor grado y se encontrarán vacías, parcial o completamente llenas por electrones, dando origen a los distintos tipos de materiales según su capacidad para conducir la corriente eléctrica; a la separación que existe entre estas dos bandas se le conoce como brecha prohibida y a la energía asociada a esa brecha prohibida se le conoce como energía de brecha abreviada como E_{bg} (del inglés: *band gap energy*), que es la energía necesaria para promover a un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción (Kakani, 2004).

En el caso de los materiales aislantes, las bandas se encuentran muy separadas, de manera que la probabilidad de que un electrón alcance la banda de conducción es extremadamente baja, lo que se traduce en una incapacidad del material para dejar fluir la corriente eléctrica. En los materiales semiconductores, las bandas se encuentran separadas por una brecha energética relativamente pequeña. En esta situación existe una probabilidad, que no es despreciable, para que un electrón sea promovido de la banda de valencia a la banda de conducción, la cual es una función de la temperatura, por lo que esta conductividad es activada térmicamente. En los materiales conductores las bandas se encuentran traslapadas, lo cual permite a los electrones más externos de los átomos, fluir a lo largo del material (Figura 2).

Es importante señalar que para este tipo de conductividad, las especies portadoras de carga son electrones y huecos electrónicos. Un hueco electrónico es una entidad matemática o concepto físico de gran utilidad para describir fenómenos de conductividad a nivel microscópico,

esta entidad conceptual describe la ausencia de un electrón a modo de partícula. Cada vez que un electrón es promovido desde la banda de valencia a la banda de conducción, genera un hueco electrónico en la banda de valencia. Los huecos electrónicos contribuyen a la conductividad eléctrica viajando en sentido opuesto a los electrones y con carga e^+ .

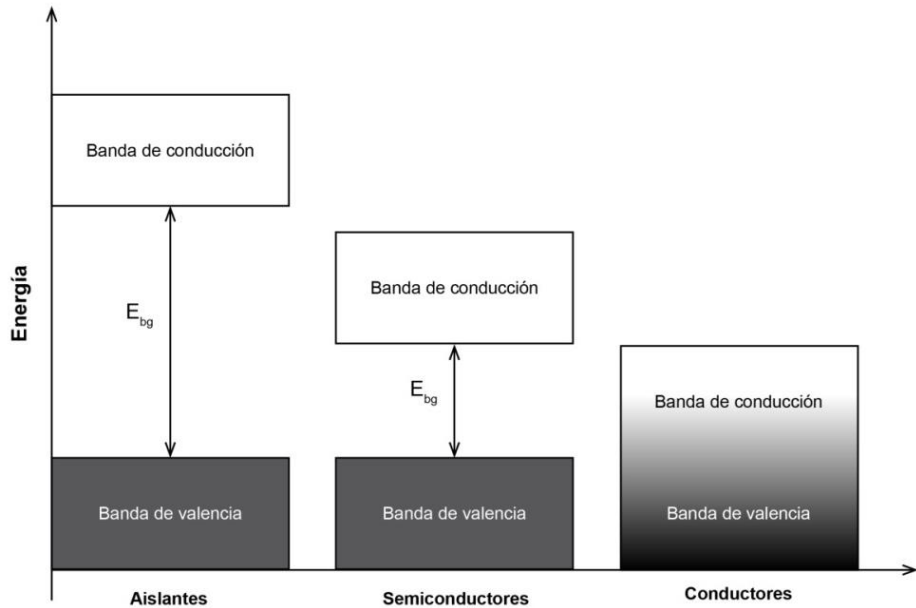


Figura 2. Representación de las bandas energéticas en materiales aislantes, semiconductores y conductores.

Por otro lado, los materiales superconductores tienen la propiedad de no oponer resistencia alguna al paso de corriente eléctrica, de manera que no se disipa energía en forma de calor, como ocurre con los materiales no superconductores. Un material se convierte en superconductor cuando está por debajo de su temperatura crítica; que en este caso es la temperatura por debajo de la cual, el material presenta una transformación de fase electrónica y, de ser un sólido normal, pasa a ser un sólido en una nueva fase con características superconductoras. Ya que la superconductividad no puede ser explicada mediante la teoría de bandas, se desarrolló la teoría BCS (*Bardeen–Cooper–Schrieffer theory*) la cual es capaz de explicarla satisfactoriamente, al menos para los casos más simples.

Conductividad iónica

A diferencia de la conductividad electrónica, en la cual sólo existe transporte de carga, ya sea por electrones (conductividad tipo n) o por huecos electrónicos (conductividad tipo p), en la conductividad iónica existe también transporte de masa a lo largo del material, esto es debido a que las especies portadoras de carga son iones; y puesto que estos iones tienen su propio ambiente electrónico, tamaño y carga, la manera en la que interactúan en el medio es completamente particular para cada tipo de ion; lo anterior se ve reflejado en la manera en la que el ion móvil se desplaza a lo largo del material, o en otras palabras, la naturaleza particular de cada ion se verá reflejada en la conductividad eléctrica. Por otro lado, esta conductividad no sólo depende del ion móvil, sino que depende en gran medida del medio en el cual se desplaza, por lo que al hablar de conductividad iónica resulta imprescindible hablar del ion conductor, su carga y el medio en el que se mueve.

La conductividad iónica se puede definir como:

$$\sigma = ne\mu$$

Ecuación 3

Donde n es el número de iones monovalentes móviles por unidad de volumen, cada uno con carga e y μ es la movilidad del ion. Para poder

describir la conductividad iónica en el estado sólido, se hace uso del concepto de coeficiente de difusión que, en el caso de los materiales sólidos, es prácticamente una constante. Este coeficiente de difusión se obtiene a través de la primera ley de Fick:

$$J_i = -D_i \frac{\delta c_i}{\delta x}$$

Ecuación 4

Donde J_i es el flujo de átomos del tipo i a través del material, D_i es el coeficiente de difusión del átomo i , c_i es la concentración del átomo i , y x es la posición en el sólido.

El coeficiente de difusión es una constante siempre y cuando la temperatura sea constante, no obstante, existe una manera de obtener el valor del coeficiente de difusión en función de la temperatura de acuerdo con la siguiente ecuación (Tilley R. J., 2004):

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right)$$

Ecuación 5

Donde K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura (en Kelvin), D_0 es una constante llamada factor pre-exponencial y E_a es la energía de activación para la difusión.

Para que exista conducción iónica en un material, se necesita que los iones móviles migren desde un sitio estable a otro sitio estable o de bajo potencial eléctrico (Figura 3), por lo que el fenómeno de conductividad iónica se ve estrechamente relacionado con los fenómenos de difusión, haciendo posible la descripción de esta conductividad a través de ecuaciones de difusión como la ley de Fick.

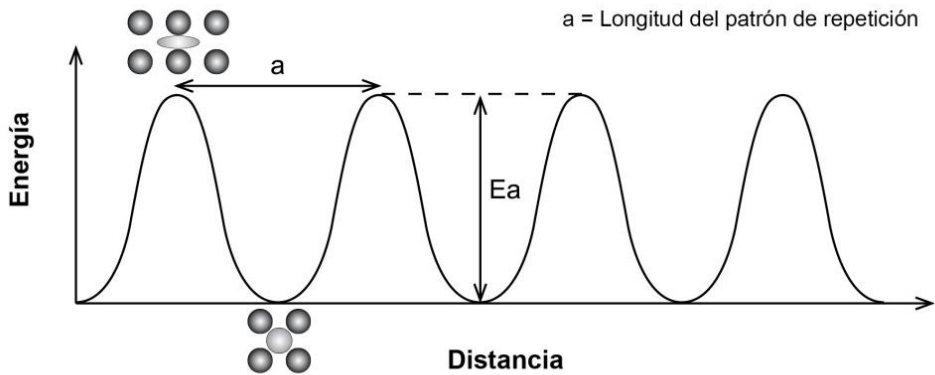


Figura 3. Representación de la energía potencial de un átomo en una red cristalina.

Sin embargo en la conductividad iónica, a causa de la imposición de un campo eléctrico externo, la difusión se ve afectada, predisponiendo el movimiento de los iones dependiendo de su carga, ya sea a favor o en contra de la dirección del campo eléctrico. Para poder describir adecuadamente el fenómeno de transporte carga-masa, es necesario recurrir, por otra parte, a ecuaciones de transporte de carga como la ley de Ohm.

$$J = \sigma E$$

Ecuación 6

Donde J es la densidad de corriente, σ es la conductividad y E es el campo eléctrico. Haciendo uso de la ley de Fick y de la ley de Ohm se puede llegar a la siguiente ecuación llamada ecuación de Nernst-Einstein (Maier, 2004):

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{nz^2e^2}{K_B T}$$

Ecuación 7

Donde σ es la conductividad, D el coeficiente de difusión, n es el número de iones por unidad de volumen, z es la carga del ion, e es la carga del electrón, K_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en Kelvin. Substituyendo el coeficiente de difusión a

temperatura constante, por el coeficiente de difusión dependiente de la temperatura, se obtiene una función de gran utilidad, ya que permite determinar la energía de activación mediante la regresión lineal de gráficos del tipo Arrhenius (Mehrer, 2007).

$$\ln(\sigma T) = -\frac{E_a}{K_B} \cdot \frac{1}{T} + A$$

Ecuación 8.

Con:

$$A = \ln\left(\frac{nz^2 e^2}{K_B}\right)$$

Sólidos cristalinos

Los materiales sólidos se pueden clasificar en cristalinos y no cristalinos o amorfos. Los sólidos cristalinos presentan un arreglo estructural en sus átomos u otras unidades de repetición (cúmulos, moléculas, etc.); a éste patrón de repetición tridimensional en la estructura cristalina, se le conoce como celda unitaria. Aquellos materiales que no presentan esta unidad, y no presentan ningún tipo de orden estructural, se les conoce como sólidos amorfos. Existen ciertos materiales que, a pesar de carecer de una celda unitaria, presentan orden en su estructura interna, siendo capaces de ocupar ordenadamente el espacio tridimensional, sin presentar simetría traslacional; a estos materiales se les conoce como cuasicristales.

Una estructura cristalina está definida internamente por dos conceptos estructurales: la malla cristalina o red cristalina y el motivo.

Una malla cristalina es un patrón infinito de puntos que se extiende en los tres ejes espaciales, en donde cada uno de esos puntos de malla debe encontrarse en un ambiente espacial idéntico al del resto. La posición de estos puntos de malla está definida por 3 vectores, y por sus 3 ángulos internos, estos vectores (\vec{a} , \vec{b} y \vec{c}), llamados vectores base, son conocidos como los parámetros **a**, **b** y **c**, arbitrariamente, mientras que los parámetros angulares α , β y γ están definidos de la siguiente manera:

$$a \perp b = \gamma, a \perp c = \beta \text{ y } b \perp c = \alpha$$

La condición matemática que permite recrear todos los puntos de malla es la siguiente:

$$\vec{r} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$$

En otras palabras, el conjunto de vectores base debe cumplir la condición de que un vector r dirigido a que cualquier punto de la malla cristalina pueda expresarse en términos de múltiplos enteros de estos vectores, de manera que al substituir h , k y l , se puede obtener la posición de cualquiera de estos puntos en la malla.

La manera en la que se construye una estructura cristalina a partir de los conceptos de malla y motivo, es mediante la colocación del motivo en cada uno de los puntos de malla, el motivo puede ser tanto un átomo como un grupo de átomos, de manera que, tanto la estructura de un metal, así como la de una compleja proteína, pueden ser descritas en términos de la misma malla, cambiando únicamente el motivo asociado a la malla cristalina.

Existen solamente 14 tipos distintos de mallas cristalinas, llamadas redes de Bravais pertenecientes a 7 sistemas cristalinos; cada sistema cristalino está definido por las relaciones aritméticas que guardan entre sí los parámetros a , b , c , α , β y γ de la malla o las mallas que lo conforman (Figura 4).

Por otro lado, la estructura externa, forma o hábito de una estructura cristalina, no puede ser explicado solamente mediante su asociación a uno de los 7 sistemas cristalinos, ya que al estudiar cada uno de estos hábitos cristalinos se observa que existen 32 clases cristalinas en lugar de 7. La clase cristalina a la que un sólido cristalino pertenece, refleja la simetría interna de éste. Cualquier objeto tridimensional puede ser descrito geoméricamente mediante los elementos de simetría que presenta, siendo éstos: puntos de inversión, ejes de rotación, planos de reflexión, entre otros. Existen solamente 32 combinaciones de estos elementos de simetría, y son ellos los que generan las 32 clases cristalinas a las que se les llama grupos puntuales. La simetría de la estructura interna de un cristal es producto de la combinación de los grupos puntuales con la simetría de la malla cristalina, obteniéndose así 230 diferentes arreglos tridimensionales llamados grupos espaciales; de manera que para cada estructura cristalina, existe un grupo espacial (Tilley R. J., 2004) (Tilley R. J., 2006).

Sistema cristalino	Primitiva	Centrada en el cuerpo	Centrada en dos caras	Centrada en las caras
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$				
Trigonal $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$				
Triclínico $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$				
Tetragonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Monoclínico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$				
Cúbico $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Ortorrómbico $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				

Figura 4. Redes de Bravais en los siete sistemas cristalinos y sus motivos.

Caracterización estructural

Difracción de rayos X

Los principales métodos para la caracterización de estructuras cristalinas están basados en fenómenos de difracción, teniéndose así: la difracción de electrones, la de neutrones y la de rayos X. De manera general, estos métodos consisten en enviar un haz ya sea de electrones, de neutrones o de rayos X a una muestra en estado sólido, la cual actúa a modo de una rejilla de difracción tridimensional; de esta interacción se puede obtener un patrón de difracción, el cual es una gráfica de la intensidad del haz resultante de esta interacción, en función del ángulo de rotación de la muestra. Este patrón de difracción contiene prácticamente toda la información estructural del sólido, como resultado de la íntima interacción de la radiación con la muestra. Estos métodos se sustentan en el comportamiento ondulatorio de la radiación emitida, la cual, dependiendo de su longitud de onda, permite la interacción con las distancias interatómicas del sólido cristalino, que son del orden de 100 pm. El patrón de difracción puede ser interpretado deduciéndose así las posiciones de los átomos en el cristal de manera precisa y, por lo tanto, las distancias entre átomos, el tamaño de la celda unitaria, la pureza de la fase obtenida, las distancias interplanares, los ángulos internos, etc. (Smart & Moore, 2007).

El más importante y más utilizado de estos métodos, es la difracción de rayos X. Los rayos X se generan a partir de la colisión de un haz de electrones generados y acelerados por una diferencia de potencial entre un filamento de wolframio (cátodo) y una placa metálica (ánodo), el cual absorbe parte de los rayos X emitidos por el choque de los electrones; la placa emite a su vez rayos X de longitudes de onda características del metal del cual está constituida (usualmente de cobre o molibdeno), posteriormente, la radiación se filtra con un metal absorbente, en el caso de que el ánodo sea de cobre, se utiliza níquel. El resultado final es una radiación de rayos X prácticamente monocromática.

No existe una sola manera de generar y obtener el patrón de difracción de rayos X a partir de la interacción de la radiación de rayos X y la muestra, los métodos más destacados para esa técnica son los siguientes: el método de Laue, el de Weissenberg, el de precesión y el método de Debye-Scherrer o difracción en polvos.

Aunque los experimentos y el análisis de datos obtenidos por cristalografía de electrones, neutrones y rayos X tienen mucho en común, existen diferencias importantes debidas a la naturaleza corpuscular del tipo de radiación empleada. En el caso de la radiación de rayos X, se obtiene información sobre la densidad electrónica del material, aunque es posible obtener información sobre los núcleos de los átomos y sobre el comportamiento magnético mediante otro tipo de experimentos, como en el *X-Ray Magnetic Circular Dichroism* (XMCD) (Wende, y otros, 2007), ya que al ser radiación electromagnética existe tanto la componente

eléctrica como la magnética. La radiación de electrones interactúa esencialmente con la componente eléctrica de las muestras, por lo que en el difractograma obtenido, se observa principalmente el comportamiento eléctrico del material. En el caso del uso de neutrones, puesto que no tienen carga, se obtiene información sobre la estructura en función de los núcleos de los átomos sin involucrar prácticamente a los electrones del material. Por otro lado, los neutrones, al tener espín, interactúan magnéticamente con el sólido, por lo que se puede obtener información detallada sobre el arreglo de los momentos magnéticos del material (Von Dreele, 1990).

Desde el punto de vista experimental, la difracción de rayos X es la técnica de análisis estructural más recurrida, debido a que el precio del equipo es mucho menor en relación al precio del equipo requerido para las difracciones de neutrones y electrones, otorgando información abundante. La principal limitación de este método es que sólo puede aplicarse a sólidos cristalinos, aunque es posible determinar parcialmente la estructura de materiales con cierta periodicidad espacial, como fibras helicoidales o cuasicristales (Karpus, Tumenas, Suchodolskis, Arwin, & Assmus, 2013), es imposible determinar la estructura de sólidos amorfos, materiales en fase líquida o en fase gas, a diferencia de la difracción de electrones y de neutrones, las cuales son capaces de proporcionar información sobre todos estos materiales. Por otro lado, una gran ventaja de la difracción de neutrones sobre la difracción de rayos X, es la capacidad que tiene para poder determinar con precisión la posición de

átomos más ligeros o con menor densidad electrónica, por lo que este método es de gran utilidad cuando se trata de sistemas constituidos por átomos como: H, Li, Be, B, C y N. (Blakeley, Cianci, Helliwell, & Rizkallah, 2004).

Método de Rietveld

El método de Rietveld es el principal método para realizar el análisis estructural de prácticamente cualquier material cristalino. Este método fue desarrollado por Hugo Rietveld, que en el año de 1967 donó generosamente su trabajo a la comunidad científica, siendo un modelo sofisticado para su época. Este método se basa en la idea de que es posible recrear el patrón de difracción experimental de una muestra, a través del ajuste de un modelo teórico del mismo patrón de difracción; de hecho lo que se refina en el método de Rietveld son los parámetros que definen el modelo de la estructura cristalina. Este método requiere de una proposición inicial de la estructura cristalina de la muestra, es decir necesita un modelo inicial para posteriormente ajustarlo hasta que ambos patrones, el teórico y el experimental, sean idealmente idénticos. Los parámetros se refinan mediante regresiones múltiples por cuadrados mínimos, que se llevan a cabo hasta que el mejor ajuste entre los dos patrones es obtenido; algo notable de estos refinamientos es que ocurren

simultáneamente, de manera que se correlacionan parámetros como: factores instrumentales, efectos ópticos, parámetros reticulares, etc.

El patrón de difracción del cual parte el método de Rietveld tiene como variable dependiente (y) la intensidad de señal, mientras que la variable independiente (x) puede cambiar, es decir, la variable x puede ser tanto el ángulo de dispersión 2Θ , como algún parámetro de energía como la velocidad (para dispersión de neutrones) o incluso la longitud de onda utilizando un haz incidente de rayos X “blancos”. En cualquiera de estos casos la cantidad de datos recolectados para y tiende a los varios miles, y el método de Rietveld es independiente de la variable x . (Young, 1993). El método de Rietveld es susceptible a errores como: el mal acoplamiento de las señales entre los dos patrones, la no convergencia del proceso de iteración y la ausencia de pequeñas señales en el patrón teórico, existentes en el patrón experimental. El primero de estos errores se debe principalmente a la insuficiencia de datos experimentales. En este caso, lo más conveniente es contar con un difractograma con un número de datos superior a la decena del millar de datos; el segundo error está ligado al grupo espacial y a la correlación de parámetros; y el tercer caso puede deberse, tanto a la presencia de impurezas, como a errores en las posiciones atómicas o a que se cuente con un grupo espacial incorrecto. El método de Rietveld puede generar falsos mínimos como solución para la estructura cristalina, no existe una forma definitiva para evitar esto, pero se puede disminuir el riesgo modificando las condiciones iniciales del refinamiento. Es importante señalar que, debido a la naturaleza

matemática de este refinamiento, se requiere de una muestra policristalina, por lo que resulta imposible trabajar con un monocristal. Otro punto importante es que este método requiere un modelo estructural sobre la muestra que se va a trabajar. Por último, los programas de refinamiento no son fáciles de usar y se requiere de experiencia para la obtención de resultados óptimos (Hill, 1992), (Guilmeau, Chateigner, Suzuki, Sakka, Henrist, & Ouladdiaf, 2004).

En la tabla 1 se muestran los parámetros refinados por el método de Rietveld, una pequeña descripción de ellos, y la secuencia de refinamiento sugerida. (Young, 1993).

Tabla 1. Parámetros del método de Rietveld, descripción y secuencia.

Parámetro	Descripción	Secuencia
Escala	Modifica la escala de la variable (y) de manera uniforme en todo el difractograma.	1
Desplazamiento en x	Ajusta el valor de la variable x de manera que coincida el cero en el difractograma teórico y los datos experimentales.	1 o 4 o No
Parámetros a,b y c	Modifica los valores de los parámetros de celda a,b y c.	2
Y	Modela el ancho de señal a la altura media de ésta.	2
Ruido o fondo	Modela el ruido de fondo mediante una sucesión de polinomios.	(2) o (2 y 3)
x,y,z	Modifica los valores de las posiciones atómicas.	3
W	Optimiza la ecuación de Caglioti mediante la modificación del parámetro W.	3 o 4
B(s)	Modela los factores térmicos.	4
N(s)	Modela los factores de ocupación relativa.	4
U	Optimiza la ecuación de Caglioti mediante la modificación del parámetro U.	5
V	Optimiza la ecuación de Caglioti mediante la modificación del parámetro V.	5
Orientación preferencial	Ajusta el difractograma contemplando una posible orientación preferencial del sistema.	5

Weberitas

La Weberita es un mineral blanco grisáceo que se encuentra de forma natural en la corteza terrestre, de fórmula química Na_2MgAlF_7 . Este mineral presenta una celda unitaria ortorrómbica de parámetros: $a = 7.31\text{\AA}$, $b = 7.06\text{\AA}$ y $c = 9.99\text{\AA}$ (Ralph, 1993). Este compuesto fue descubierto en Ivigtut al suroeste de Groelandia por Theobald Weber en 1944 (Cai & Nino, 2009), de donde recibe su nombre (Figura 5). Sin embargo el nombre de Weberita está generalizado, existiendo varios compuestos denominados bajo este nombre.

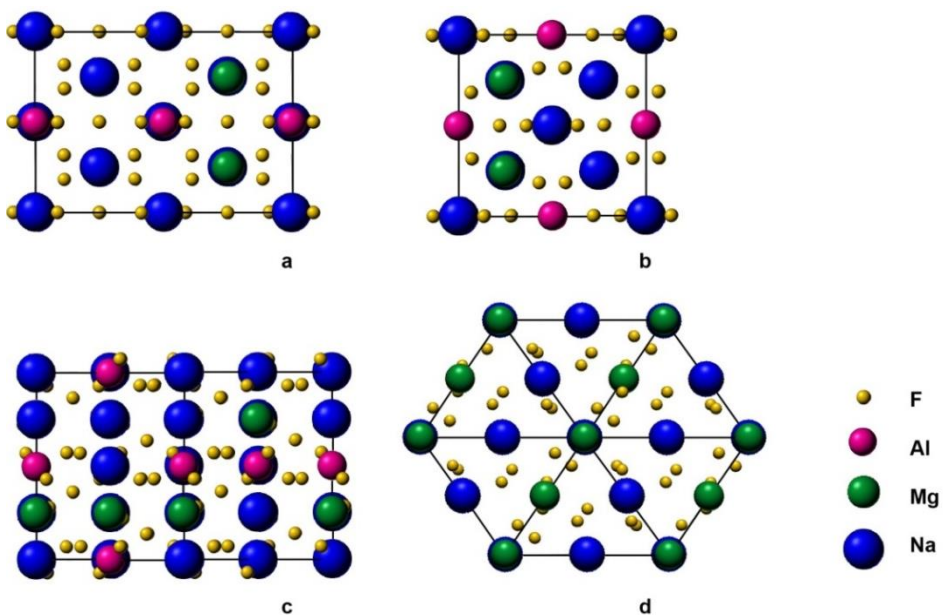


Figura 5. Representación de la celda unitaria de la Weberita Na_2MgAlF_7 , en las direcciones a) [1,0, 0], b) [0, 1, 0], c) [1,1/3, 0] y d) [1,1/3, 1] (Giuseppetti & Tadini, 1978).

Estructura

La weberita con estequiometría general: $A_2B_2X_7$ es una superestructura comúnmente comparada con una fluorita deficiente de cationes. Existen muchos compuestos que tienen esta estequiometría, entre los que destacan los pirocloros y las perovskitas laminares. Esta estructura tiene sistema cristalino ortorrómbico y su grupo espacial es el Imma # 74 (Hahn, 2005). Su celda unitaria (Figura 6) está compuesta por 4 unidades de la fórmula mínima $A_2B_2X_7$, en esta fórmula A y B son cationes, los cuales difieren en el número de coordinación que presentan, y X es un anión que puede ser O^{2-} o F^- ; dependiendo de la carga del anión existirá un cambio en la carga de los cationes A y B por electroneutralidad en la red. Existen 2 posiciones para el átomo A : $A1$: cúbica distorsionada (coordinación 8), $A2$: bipirámide hexagonal (coordinación 8) 2 posiciones para B : $B1$ y $B2$, ambas octaédricas (coordinación 6) y 3 posiciones para X , todas tetraédricas (coordinación 4).

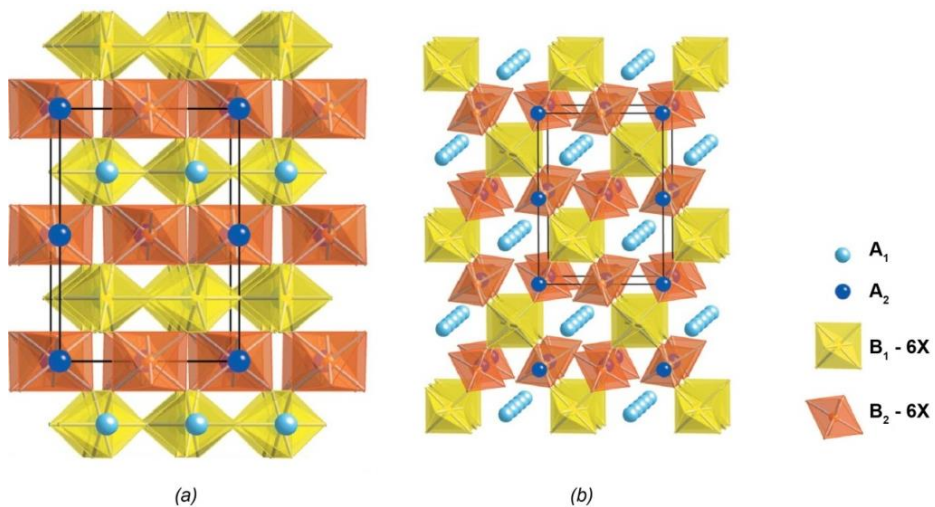


Figura 6. Estructura cristalina de la weberita $A_2B_2X_7$, a) en la dirección $[1, 0.04, 0.07]$ y b) en la dirección $[0.1, 0, 1]$, las líneas en negro delimitan la celda unitaria (Cai & Nino, 2009).

Estructuras relacionadas

Fluoritas

La fluorita de fórmula general AX_2 y de grupo espacial $Fm\bar{3}m$, # 225 (Hahn, 2005), es una celda cúbica centrada en caras de cationes con todos los huecos tetraédricos ocupados por los aniones, su celda unitaria (Figura 7) está compuesta por cuatro unidades de la fórmula, el átomo A tiene coordinación 8 mientras que el átomo X tiene coordinación 4 (Ralph, 1993). La weberita es comúnmente comparada con una fluorita deficiente de cationes, ya que mediante operaciones de simetría, se puede pasar de una estructura a la otra.

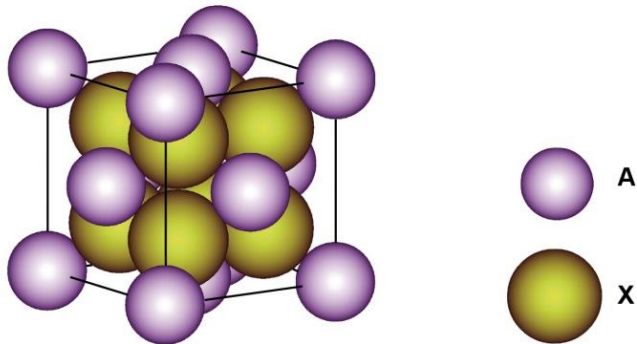


Figura 7. Representación de la celda unitaria de la fluorita AX_2 .

Pirocloros

La estructura cristalina pirocloro de grupo espacial $Fd3m$ # 227 (Hahn, 2005), es una superestructura comparada a la fluorita, su fórmula química es: $A_2B_2O_6Z$ y su celda unitaria está compuesta por 8 unidades de la fórmula (Figura 8). En la fórmula $A_2B_2O_6Z$, A y B son generalmente metales de transición, y Z puede ser: $(O^{2-}, F^-, OH^-, H_2O$ o $[])$ donde $[]$ significa nulidad de Z (Ralph, 1993). El pirocloro es una estructura estrechamente relacionada con la Weberita (Cai & Nino, 2009).

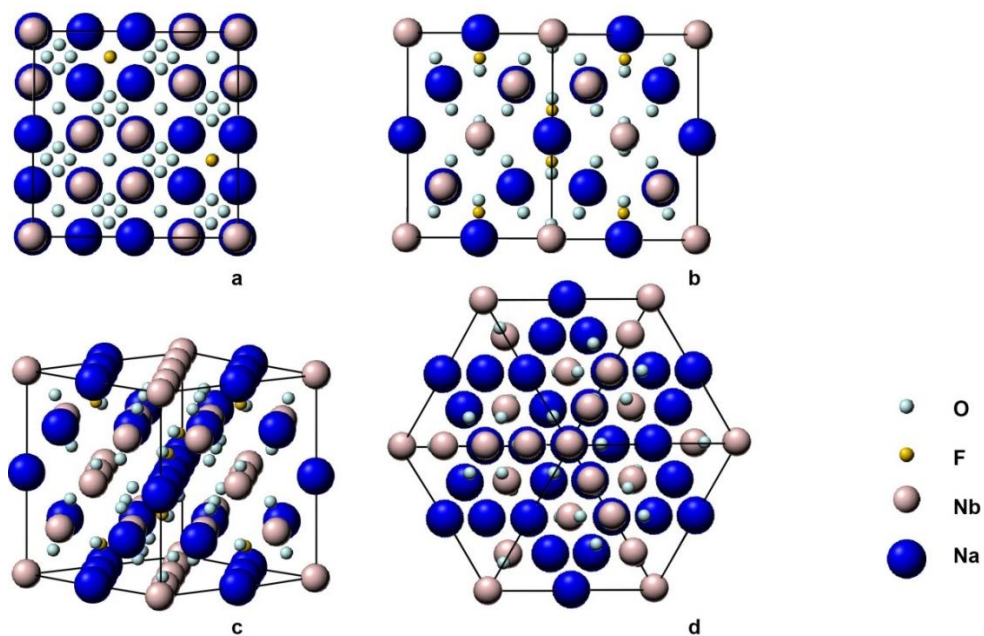


Figura 8. Representación de la celda unitaria del pirocloro $A_2B_2O_6Z$ en las direcciones a) $[1,0, 0]$, b) $[1,1/2, 0]$, c) $[1/7,1/2, 0]$ y d) $[1,1/2, 1]$, (Bonazzi, Bindi, Zoppi, Capitani, & Olmi, 2006).

Weberita tipo Ln_3BO_7

La estructura $\text{Ln}_2(\text{B},\text{Ln})\text{O}_7$ o bien Ln_3BO_7 es un caso peculiar de la estructura de la weberita, en donde uno de los cationes B es substituido por un catión A. Esta estructura tiene sistema cristalino ortorrómbico y presenta 2 grupos espaciales: el Cmcm # 63 y el C2221 # 20 (Hahn, 2005). Su celda unitaria (Figura 9) está compuesta por cuatro unidades de la fórmula mínima Ln_3BO_7 , en donde Ln es un lantánido, y B puede ser: ($\text{Os}^{5+}\text{Re}^{5+}\text{Ru}^{5+}\text{Mo}^{5+}\text{Ir}^{5+}\text{Nb}^{5+}$ o Ta^{5+}); esta estructura es considerada tipo Weberita ya que sólo se distorsiona el plano (001) debido al cambio en la carga de los cationes (Cai & Nino, 2009).

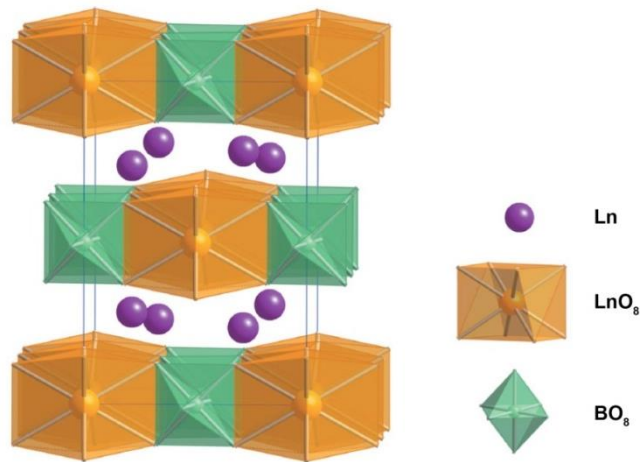


Figura 9. Estructura cristalina de la weberita Ln_3BO_7 en la dirección $[0.05, 0.05, 1]$ (Cai & Nino, 2009).

Propiedades de las weberitas

Comparado con la fluorita, la reducción en el número de aniones conduce a una disminución en el número de coordinación del catión B en relación al catión A, permitiendo así, la colocación de distintos cationes; como resultado de esto, las weberitas tienen una amplia gama de propiedades químicas y físicas, lo que se traduce en un gran potencial tecnológico. Es interesante resaltar que las weberitas con base en flúor presentan propiedades magnéticas, en tanto que las weberitas con base en oxígeno presentan diversas propiedades eléctricas magnéticas y fotocatalíticas (Cai & Nino, 2009).

Defectos en redes cristalinas

Un defecto cristalino es cualquier perturbación en la periodicidad de los puntos de red de un sólido cristalino. El cristal perfecto es un modelo ideal, en el que las unidades estructurales están colocadas de forma periódica y regular, extendiéndose hasta el infinito; en realidad, cualquier cristal presenta defectos, empezando por el hecho de que no hay cristales infinitos, lo que implica, por lo menos, bordes. Son estos defectos cristalinos los que dan las propiedades más interesantes de la materia, como la deformación plástica, la resistencia a la fractura, fenómenos de conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, centros de color, etc.

Tipos de defectos

Existen varios tipos de defectos y, por lo mismo, hay distintas clasificaciones en relación a las diferentes propiedades, causas y efectos de los defectos en un material.

La primera clasificación surge de la descripción de las dimensiones espaciales de la perturbación en la red cristalina, ocasionada por la presencia del defecto, derivando en defectos puntuales, lineales, superficiales y volumétricos. Los defectos puntuales, de dimensión 0, afectan a un punto de red, perturbando únicamente a los vecinos más próximos, estos defectos son comúnmente representados mediante la notación de Kröger–Vink, la cual se desarrolla más adelante. Los defectos; lineales o dislocaciones, se extienden en una dirección y afectan a una fila de puntos de red de manera directa, así como a las series lineales vecinas de manera menos importante, lo mismo ocurre con los defectos de superficie aplicados a planos cristalográficos. Por último, se encuentran los defectos volumétricos que pueden estar formados por la agrupación de defectos puntuales, por cavidades, o por la generación de otras fases cristalinas.

La segunda clasificación está relacionada con la naturaleza del material en la que se encuentran los defectos, ya sea que éstos se encuentren en elementos en fase cristalina, como la plata o el diamante, o en compuestos, como el cuarzo o la magnetita.

La tercera clasificación va de acuerdo al efecto que tiene la presencia de un defecto en la estequiometría de un material, siendo defectos estequiométricos, aquellos que no modifican la estequiometría del material. Este tipo de defectos ocurre en todas las estructuras cristalinas sin excepción, lo cual implica que estos defectos son termodinámicamente estables. Los defectos no estequiométricos, que son aquellos en los que se modifica la estequiometría del material, son considerados defectos extrínsecos, ya que su formación depende de variables externas como la presencia de impurezas, si son naturales, o por la cantidad de dopante, si los átomos ajenos a la red cristalina son introducidos deliberadamente.

A continuación, se enumeran los principales tipos de defectos, ordenados de acuerdo con las tres clasificaciones anteriores:

Tabla 2: Clasificación de defectos

Defectos	Dimensión	Material	Estequiométrico
Cúmulos de defectos puntuales	3	ambos	sí
Vacíos	3	ambos	sí
Segregación de fases	3	ambos	sí
Superficies internas o límites de grano	2	ambos	sí
Superficies internas o bordes	2	ambos	sí
Dislocaciones	1	ambos	sí
Vacancias	0	elementos	sí
Defectos intersticiales	0	elementos	sí
Defectos tipo Shottky	0	compuestos	sí
Defectos tipo Frenkel	0	compuestos	sí
Anti-sitios	0	compuestos	sí
Impurezas en compuestos	0	compuestos	no
Impurezas en elementos	0	elementos	no

Por el interés particular de este trabajo, sólo se desarrollarán los defectos puntuales en lo que resta de los antecedentes.

Notación de Kröger-Vink

La concentración de defectos puntuales en un material, afecta drásticamente las propiedades físicas y químicas de éste; por esta razón, existe un gran interés en describir de manera precisa estos cambios en función de la concentración de defectos. La manera más común en la que se expresan este tipo de interacciones, es mediante la notación de Kröger-Vink. Utilizando esta notación es posible integrar, de manera formal, la generación de defectos a ecuaciones químicas y, por lo tanto, es posible hacer uso de la termodinámica química para tratar equilibrios de defectos (Tilley R. J., 2008).

Notación Kröger-Vink:



Ecuación 9

Donde la posición **[1]** refiere a la especie química en la red cristalina, **[2]** refiere a la carga de la especie **[1]**, y **[3]** representa un sitio específico en la red cristalina. De acuerdo con esto, **[1]** puede tomar los siguientes valores: *V* (denota una vacancia), *M* (cualquier metal o catión), *Y* (cualquier anión), *h* (un hueco electrónico) y *e* (un electrón); **[2]** puede tomar los siguientes valores: *n•* (denota *n* cargas positivas), *X* (denota electroneutralidad) y *n´* (denota *n* cargas negativas); y **[3]** puede

tomar los siguientes valores: \bullet , M (un sitio de cualquier metal o catión), Y (un sitio de cualquier anión), e i (un sitio intersticial).

De manera que:



Se lee como sigue:

Un ion flúor en un sitio de oxígeno con carga +1.

Defectos puntuales

Vacancias

Las vacancias son defectos intrínsecos, estequiométricos y presentes en elementos. Este defecto ocurre con la ausencia de un átomo en uno de los sitios de la red, generando un hueco o vacancia en el material (Figura 10).

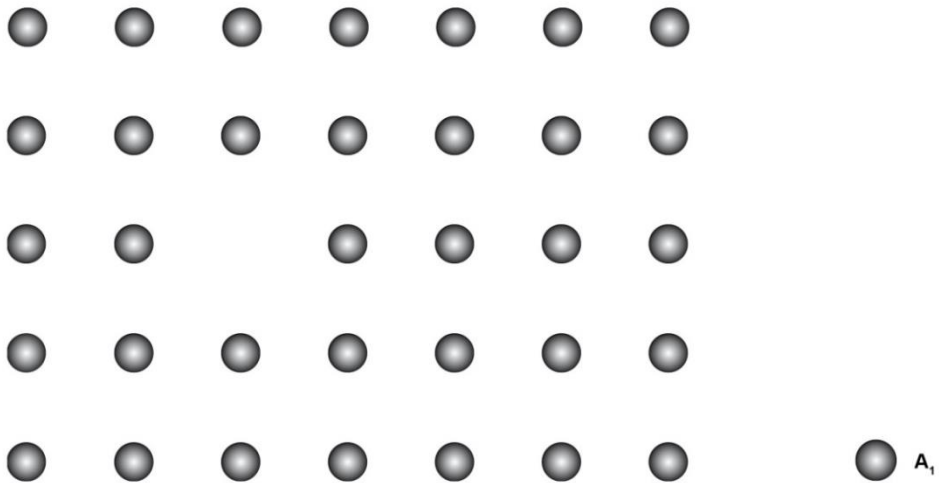


Figura 10. Representación de un defecto de vacancia de un átomo A_1 en una estructura formada por átomos del mismo tipo.

Defectos de intersticios

Los defectos de intersticios son defectos intrínsecos, estequiométricos y presentes en elementos. Este defecto ocurre con la presencia de un átomo entre los sitios de la red, generando una deformación puntual en el material (Figura 11).

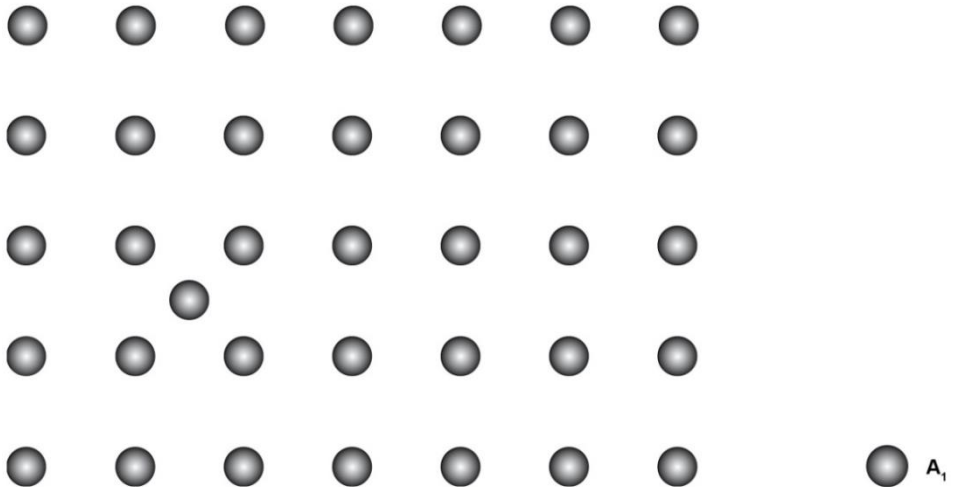


Figura 11. Representación de un defecto de intersticio, donde un átomo A_1 se encuentra fuera de un punto de red en una estructura formada por átomos del mismo tipo.

Impurezas en elementos en fase cristalina

Las impurezas en elementos son defectos extrínsecos y no estequiométricos. Estos defectos ocurren con la presencia de átomos ajenos al sistema en sitios de la red, de manera que pueden existir pequeñas distorsiones puntuales en la red cristalina (Figura 12). Cuando estas impurezas son introducidas al sistema de manera intencional, se les llama dopaje, el cual suele expresarse por medio de variables en la estequiometría original del material. Lo mismo ocurre con las aleaciones, las cuales son disoluciones sólidas de un metal en otro; esto ocurre gracias al enlace metálico, siempre y cuando, el tamaño de los átomos no sea muy diferente. Así que las impurezas en elementos, el dopaje en elementos y las aleaciones son prácticamente el mismo fenómeno de sustitución de puntos de red.

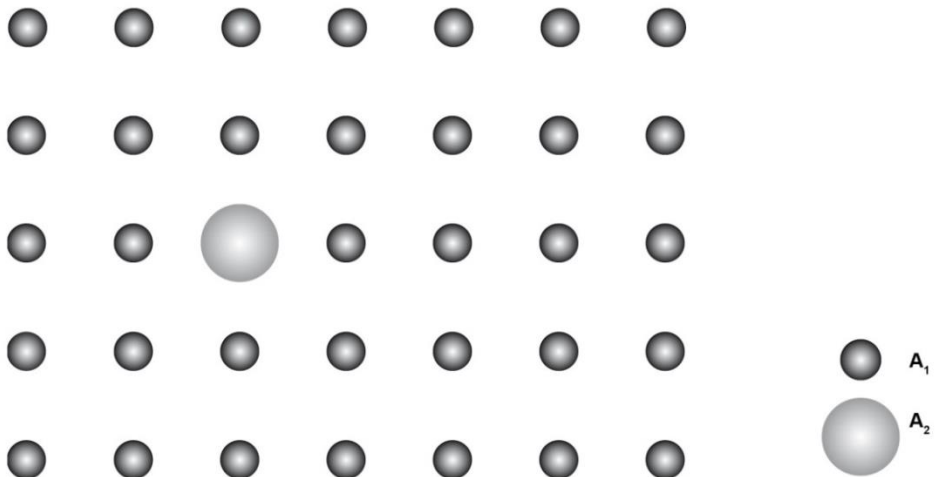


Figura 12. Representación de un defecto de impureza de un átomo A_2 en una estructura formada por átomos del tipo A_1 .

Defectos tipo Schottky

Los defectos tipo Schottky son defectos intrínsecos, estequiométricos y presentes en compuestos iónicos. Este tipo de defectos es equiparable a las vacancias en elementos, salvo que al ocurrir en un compuesto iónico, por cuestiones de electroneutralidad, se genera automáticamente otra vacancia, pero de naturaleza opuesta. Ya sea que ocurra la ausencia de un catión o un anión en uno de los sitios de la red, se generará una vacancia cargada eléctricamente, positiva para la ausencia de un anión, y negativa para la ausencia de un catión (Figura 13).

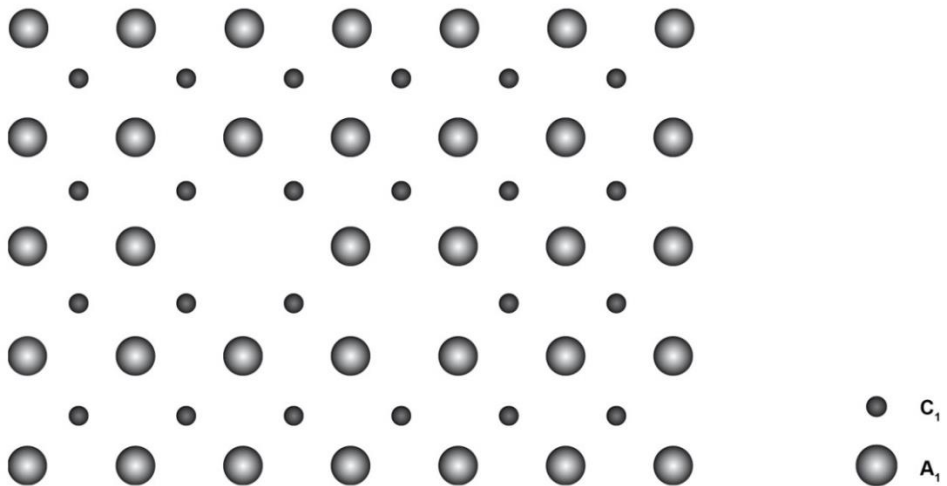


Figura 13. Representación de un defecto tipo Schottky, donde un par de átomos A_1 y C_1 se encuentran ausentes de la estructura, dejando vacancias eléctricamente cargadas.

Defectos tipo Frenkel

Los defectos tipo Frenkel son defectos intrínsecos, estequiométricos y presentes en compuestos iónicos. De manera similar a como ocurre con los defectos tipo Schottky, los defectos tipo Frenkel son equiparables a los defectos de intersticios en elementos, a diferencia que, al ocurrir en un compuesto iónico, por cuestiones de electroneutralidad, se genera automáticamente una vacancia de signo opuesto al ion implantado intersticialmente, se trate de un catión o de un anión (Figura 14).

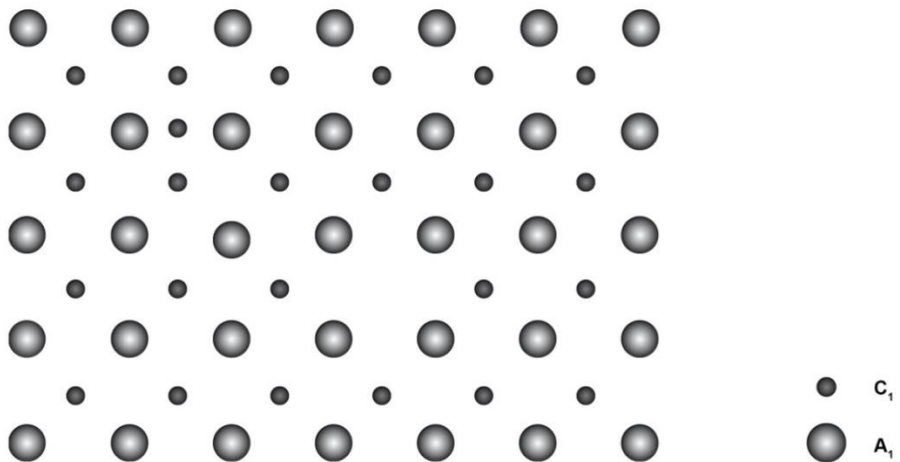


Figura 14. Representación de un defecto tipo Frenkel, donde un átomo C_1 se encuentra fuera de su punto de red, dejando una vacancia eléctricamente cargada.

Defectos de intercambio

Los defectos de intercambio son defectos intrínsecos, estequiométricos y presentes en compuestos iónicos. Este tipo de defecto ocurre con la presencia de un ion propio del sistema en uno de los sitios de la red correspondiente a otro ion, generando un sitio ocupado heterogéneamente y con carga eléctrica en el material; esto ocurre en compuestos con más de un catión o más de un anión. Si este tipo de defecto ocurriera en un compuesto como el NaCl, un ion sodio, al encontrarse en un sitio correspondiente al ion cloro, se vería rodeado de un octaedro de iones sodio, lo cual generaría una gran repulsión para este ion, haciendo imposible este fenómeno; en cambio, para un compuesto como la calcopirita CuFeS_2 , sería más factible pensar en la substitución de un ion de cobre por uno de hierro o viceversa (Figura 15).

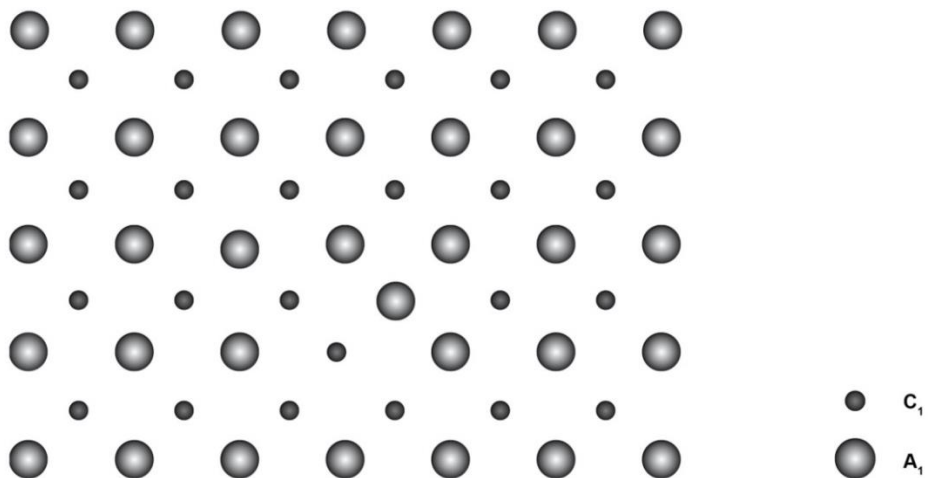


Figura 15. Representación de un defecto de intercambio, donde un par de átomos A_1 y C_1 intercambian sus posiciones en la malla, modificando la periodicidad eléctrica en el material.

Impurezas en compuestos

Las impurezas en compuestos son defectos extrínsecos y no estequiométricos. Estos defectos ocurren con la presencia de átomos ajenos al sistema en sitios de la red, ya sean aniones o cationes, de manera que pueden existir pequeñas distorsiones puntuales en la red cristalina (Figura 16). Al igual que las impurezas en elementos, estas sustituciones pueden ser añadidas por medio del dopaje. También existen disoluciones sólidas entre dos o más compuestos haciendo un símil con la descripción de aleaciones.

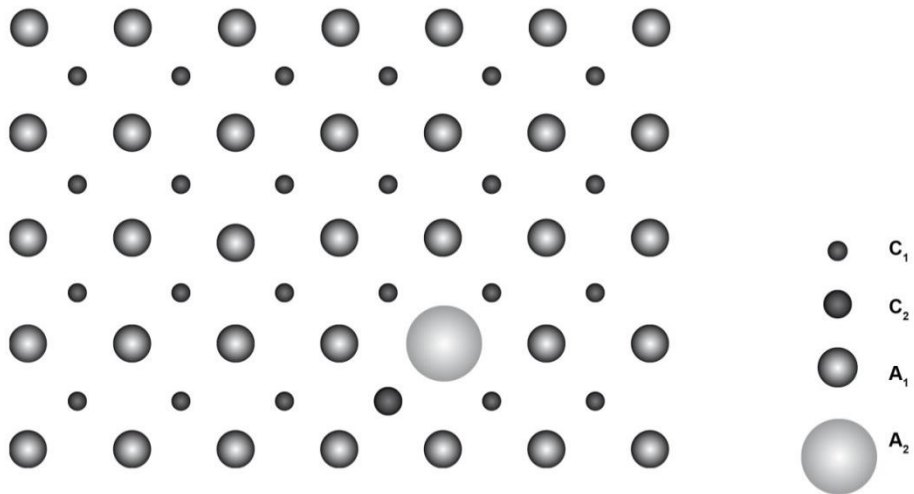


Figura 16. Representación de un defecto por impurezas de un par de átomos A_2 y C_2 en una estructura formada por átomos del tipo A_1 y C_1 .

Experimental

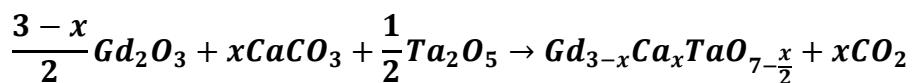
Se sintetizaron tres muestras del compuesto $Gd_{2-x}Ca_xTaO_{7-\frac{x}{2}}$, con valores de $x = 0.0$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$, utilizando el método convencional de estado sólido. Las muestras se calcinaron en crisoles de alúmina, durante 96 horas a 1400°C y posteriormente se sinterizaron a 1600°C durante 8 horas.

Después de haber sinterizado las muestras se les caracterizó por rayos X y, tras comprobar que se trataba de una sola fase, se continuó con el análisis estructural por medio del refinamiento del patrón de difracción de rayos X, utilizando el método de Rietveld del cual se obtuvieron los parámetros de celda. Posteriormente se realizó el análisis de las propiedades de conducción eléctrica en aire y en atmósferas controladas de oxígeno y agua en el intervalo de 800°C a 250°C . Para esto último se utilizó una celda de cuarzo introducida en una mufla, junto con cada una de las tres muestras.

Síntesis

Las tres muestras se sintetizaron mediante el método convencional de estado sólido, en el cual se parte de óxidos o carbonatos de los metales, los cuales son pulverizados, mezclados y empastillados, con el fin de incrementar la superficie de contacto entre los reactivos. Posteriormente son sometidos a tratamientos térmicos mediante los cuales se llevan a cabo las reacciones.

Para esta síntesis se partió de carbonato de calcio (CaCO_3), óxido de gadolinio (Gd_2O_3) y óxido de tántalo (Ta_2O_5), marca Aldrich al 99.99%, estos reactivos se pesaron en proporciones estequiométricas para las tres composiciones, es decir para los valores de $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$ de acuerdo con la siguiente reacción:



Ecuación 10.

Una vez pesados, se pulverizaron y mezclaron en un mortero de ágata con ayuda de acetona, la cual permite una mayor homogeneización de la mezcla, al suspender las partículas. Se generaron tres mezclas en polvo de las cuales se obtuvieron tres pastillas, utilizando una prensa hidráulica a 125MPa; las tres pastillas obtenidas se introdujeron en un crisol de alúmina y, a su vez, el crisol de alúmina, en una mufla.

Las tres pastillas fueron calcinadas durante 24 horas a 1400°C, al finalizar el programa de temperatura, las pastillas se pulverizaron y reconstituyeron. Estas nuevas pastillas se sometieron al mismo tratamiento térmico. Este ciclo fue repetido cuatro veces, sumando en total 96 horas de tratamiento térmico a 1400°C. El resultado de este proceso fueron tres pastillas circulares de color blanco, de 9 mm de diámetro por 2 mm de espesor y con una masa cercana a 1 g (Figura 17).

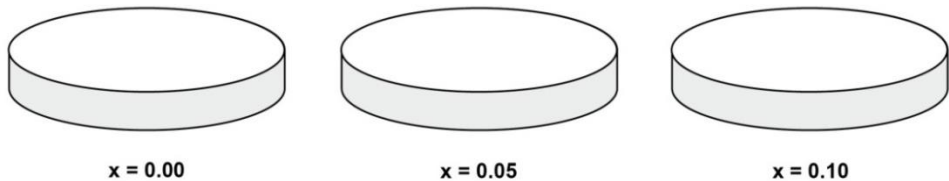


Figura 17. Esquema de las muestras sintetizadas.

Posteriormente se sinterizaron a 1600°C durante 8 horas. La sinterización es un proceso térmico a través del cual, un sólido adquiere mayor densidad, esto se logra llevando al material a una temperatura cercana a su temperatura de fusión, lo que permite el movimiento de los átomos, que se enlazan unos con otros, contrayendo y homogenizando el material. Se trata de un fenómeno de superficies en el que se optimizan los enlaces intergranulares, se abate la presencia de poros y el material se lleva a una buena compactación, de forma que se consigue la máxima

densidad del bulto y se mejora la conductividad eléctrica. Al finalizar este proceso, se observó un ligero cambio en el volumen y en el color de las muestras: el volumen de las muestras disminuyó y su color cambió de blanco a naranja claro, conforme aumentó el valor de la variable x . (Figura 18).

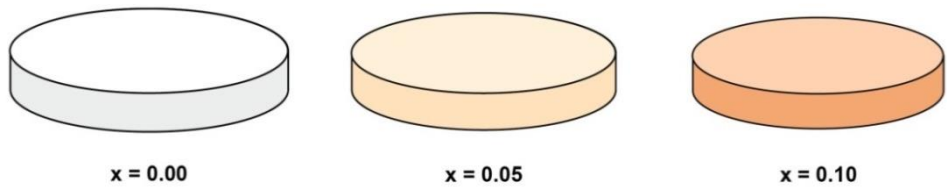


Figura 18. Esquema de las muestras sinterizadas.

Caracterización estructural

Difracción de rayos X

Se obtuvieron los patrones de difracción para las tres muestras ya sinterizadas, con el fin de saber si se tenía una sola fase. Se debe observar que las reflexiones de los reactivos desaparezcan y que se formen las reflexiones de la fase tipo weberita buscada. Es importante verificar los patrones de difracción, ya que a medida que se introducen átomos ajenos al material, es posible perder la fase original del compuesto y obtener una fase diferente.

Para cada una de las muestras, se hizo una corrida con ángulo inicial de $2\Theta=10$ a $2\Theta=80$, a una velocidad de barrido de: $1.2^\circ/\text{min}$. Los análisis por rayos X se realizaron por parte del laboratorio de la USAI en la Facultad de Química de la UNAM. Fue utilizado un difractómetro de rayos X, marca Bruker, modelo D8 advance Davinci, con una lámpara de cobre, ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Método de Rietveld

Una vez teniendo los patrones de difracción para las tres muestras, se utilizó el método de Rietveld para refinar el patrón de difracción y obtener los parámetros de celda, utilizando el software *FullProf*. (Carvajal, 2009). Para este trabajo, se partió de los datos de los difractogramas (datos experimentales) y de un patrón de difracción teórico generado a través del grupo espacial ($C222_1$ # 20), de las posiciones atómicas de la celda unitaria del compuesto Gd_3TaO_7 (Tabla 3) y de los parámetros de celda **a**) 10.626 Å, **b**) 7.525 Å y **c**) 7.546 Å. (Wakeshima, Nishimine, & Hinatsu, 2004). Una vez que estos dos archivos fueron ingresados al programa FullProf, se procedió a refinar los parámetros que definen al patrón de difracción teórico, de acuerdo con el siguiente orden: la escala, el desplazamiento en el eje x, el fondo o el ruido, los parámetros de red **a**, **b** y **c**, “**Y**” que es el ancho de señal, las posiciones atómicas (**x**, **y**, **z**), los factores térmicos isotrópicos y “**W**” que es uno de tres parámetros refinables (**U**, **V** y **W**) relacionados con el ángulo de dispersión del equipo y la orientación preferencial. Para modelar el perfil de las reflexiones se utilizó el modelo *Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt Axial divergence asymmetry*.

Tabla 3. Posiciones atómicas de la celda unitaria del compuesto Gd_3TaO_7

Tipo de átomo	Coordenada		
	x	Y	z
Gd ₁	0.000	0.495	0.250
Gd ₂	0.236	0.237	0.000
Ta	0.000	0.000	0.250
O ₁	0.139	0.181	0.304
O ₂	0.121	0.770	0.267
O ₃	0.131	0.500	0.000
O ₄	0.131	0.500	0.500
O ₅	0.072	0.000	0.000

Sistema de caracterización eléctrica

El sistema (Figura 19) se puede entender en 5 secciones:

1. La mufla: se utilizó una mufla *Thermolyne* de resistencias eléctricas, modelo 48000, que cuenta con un orificio en la parte superior, en el que fue introducida la celda.
2. La celda: es un tubo de cuarzo cerrado, de forma continua en uno de los extremos y en el otro, sellado con una brida de acero inoxidable dejando salida para circuitos (contactos para las tres muestras y el termopar tipo K) y válvulas de control de atmósferas.

3. Los componentes de caracterización eléctrica: un interruptor triple, un electrómetro *Keithley*, modelo 2700, y una fuente de voltaje *Agilent*, modelo E3645A.
4. El sistema de control de temperatura: este sistema está compuesto de un termopar tipo K acoplado a un termómetro digital *Cole Parmer*, modelo 8528-60. El termopar tipo K es un tipo de termómetro resistente a la oxidación, utilizado para determinar la temperatura de sistemas en el intervalo de $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+1372\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una sensibilidad de $41\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. Este termopar está constituido por la unión de dos aleaciones [Cromel (aleación de Ni-Cr) / Alumel (aleación de Ni -Al)], que produce un voltaje en función de la diferencia de temperatura entre el de medida y el de referencia (Anatychuk, 1998).
5. El sistema de control de atmósferas: se utilizó un humidificador, un recirculador *PolyScience*, modelo 9501, un burbujeador y dos tanques de gas, uno con argón marca *Infra*, pureza 99.997% y otro con mezcla argón-hidrógeno, marca *Infra*, concentración: 0.03 (mol H_2 /mol H_2 -Ar), pureza (Ar/ H_2): 99.997% / 99.999%.

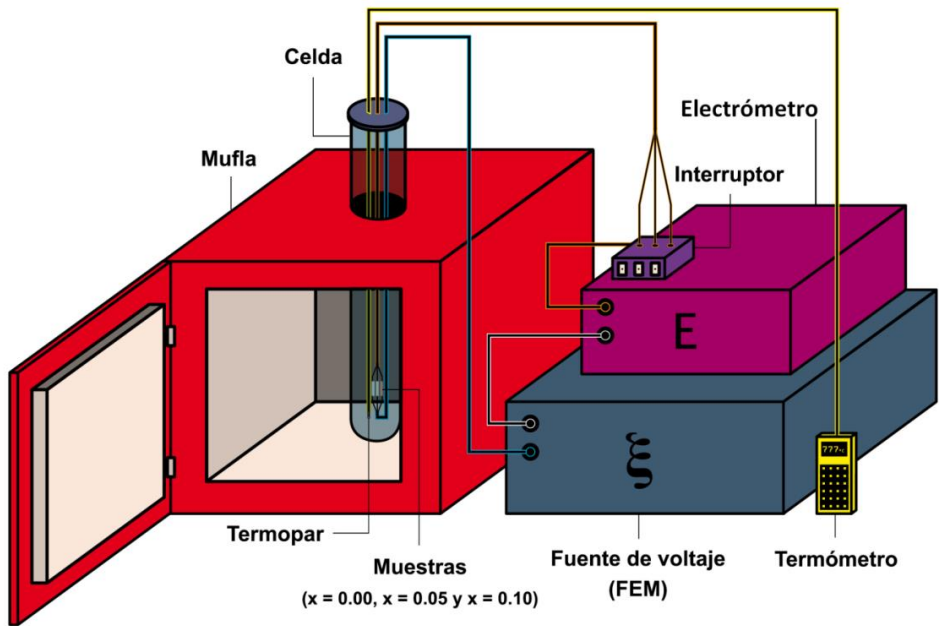


Figura 19. Esquema del sistema.

Después de haber realizado el análisis estructural, las tres muestras fueron cortadas con una sierra de corte por fricción con borde de diamante, en forma de pequeños paralelepípedos ortogonales (Figura 20), de manera que se eliminaran los bordes curvos originales y así se pudiera determinar la conductividad eléctrica, utilizando la ecuación 2. Para medir las pastillas recortadas se utilizó un vernier.

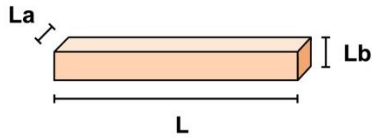


Figura 20. Esquema de las proporciones físicas de las muestras recortadas.

Una vez que las tres muestras fueron cortadas y medidas, se montaron en la celda empleando alambres de platino y, para asegurar la conducción entre los amarres de platino y los extremos de las muestras, los amarres se recubrieron con pintura de platino, la cual es una suspensión de partículas de platino en un disolvente orgánico que, al evaporarse, deja una fina capa conductora de platino adherida a la superficie sobre la que se aplicó; se utilizó platino ya que se requería un material conductor que fuera capaz de soportar las altas temperaturas a las que se trabajó en el sistema.

La celda se introdujo por la parte superior de la mufla, de manera que en el extremo de la celda, en donde se encontraban las 3 muestras y el termopar, estuvieran en el centro de ella, mientras que el extremo sellado con la brida de acero se encontraba fuera de la mufla. Al exterior de la celda se dispuso un interruptor triple para poder medir independientemente las tres muestras, el interruptor y las muestras cerraban un circuito en serie entre un generador de voltaje y un amperímetro (Figura 21).

La parte del sistema encargada de controlar la atmósfera en el interior de la celda consta de un humidificador de gases conectado, por una parte, a la celda de cuarzo dentro de la mufla y, por la otra parte, al recirculador. El humidificador está constituido de un contenedor de líquidos en el interior y un vaso refrigerante al exterior; éstos se encuentran aislados físicamente por una barrera de vidrio. El contenedor de líquidos consta de tres partes, una entrada de gases, colocada en la parte inferior, una salida de gases, ubicada en la parte superior del contenedor, y una membrana semipermeable, ubicada entre las dos aberturas, la cual permite el paso de gases, permaneciendo impermeable a líquidos; el vaso refrigerante cuenta con una entrada de líquido refrigerante, colocada en la parte superior del vaso, y una salida de líquido refrigerante, ubicada en la parte inferior.

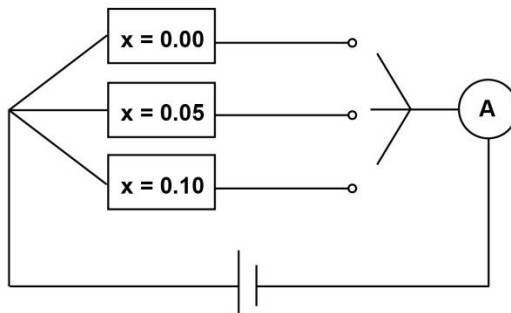


Figura 21. Esquema del circuito eléctrico del sistema.

Caracterización eléctrica

Conductividad en función de la temperatura

Para determinar la conductividad eléctrica de las muestras en función de la temperatura, se comenzó por medir la resistencia eléctrica de las tres muestras, de forma indirecta, a través de regresiones lineales de pequeñas funciones (de cuatro puntos) del tipo $V = RI$, midiendo experimentalmente la intensidad de corriente en función de la diferencia de potencial fijada por la fuente de poder. Posteriormente los valores de las resistencias eléctricas fueron transformados a valores de conductividad, utilizando las dimensiones físicas de las pastillas, de acuerdo con la ecuación 2. Con los valores de las conductividades eléctricas se construyó una gráfica, haciendo uso de la ecuación de Nernst-Einstein para obtener la siguiente ecuación lineal (Ecuación 8.) (Tilley, 2004); de la cual se puede obtener, a través de la regresión lineal, la energía de activación.

$$\ln(\sigma T) = \frac{Ea}{K_B} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A)$$

Ecuación 8

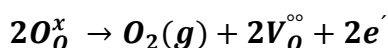
Por cuestiones de equilibrio térmico, cada vez que se modificaba la temperatura de la mufla, se esperaban 2 horas antes de tomar las medidas de conductividad eléctrica.

Los valores de las pendientes obtenidas mediante las regresiones lineales, así como las incertidumbres asociadas a estos valores, fueron calculadas mediante el uso de las ecuaciones que se desglosan en el apéndice A.

Conductividad en función de la presión parcial de O_2 y H_2O

De acuerdo con la hipótesis de que se generarán vacancias de oxígeno en el material, se puede pensar que el material podría interactuar con la atmósfera circundante, intercambiando partículas en reacciones redox de la siguiente manera:

Bajas presiones de oxígeno (mezcla $Ar - H_2$):



Ecuación 11

Hidratación (Ar):



Ecuación 12

Puesto que en estas reacciones se producen especies cargadas en función de la presión parcial de oxígeno y la presión parcial de agua, se podría observar un cambio en la conductividad del material en función de estas dos variables. Utilizando la constante de equilibrio de estas reacciones y la ecuación 3, se pueden obtener las siguientes ecuaciones lineales:

Bajas presiones de oxígeno:

$$\log(\sigma_{e'}) = K''' - \frac{1}{2} \cdot \log(P_{O_2})$$

Ecuación 13

Donde K''' es una constante compuesta por múltiples constantes.

Hidratación:

$$\log(\sigma_{OH^{\circ}}) = K''' + \frac{1}{2} \cdot \log(P_{H_2O})$$

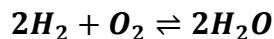
Ecuación 14

Nota: la manera en la que se obtienen estas ecuaciones es explicado en detalle en el apéndice C.

Tomando en consideración estas hipótesis, se procedió a medir la conductividad de las tres muestras en función de la presión parcial de oxígeno y agua a temperatura constante. Esto se repitió 4 veces,

cambiando la temperatura de la celda, generándose así cuatro isotermas constituidas por cinco puntos (x, y) del tipo $(\log(P), \log(\sigma))$.

Para controlar la concentración de oxígeno, se parte del concepto del equilibrio de fases líquido-gas del agua, del cual se sabe que, dada una temperatura, existirá una y sólo una presión parcial de agua, así que, encontrándose abierto el sistema, la presión total, tanto en el interior de la celda, como en el contenedor de líquidos, es igual a la presión atmosférica, razón por la cual se puede conocer la presión parcial de hidrógeno que se burbujea desde el tanque, tomando la diferencia entre la presión atmosférica y la presión parcial del agua. Si se conocen las proporciones de H₂-Ar en el tanque contenedor, sabiendo los valores de P_{H_2O} y P_{H_2} se puede obtener la presión parcial de oxígeno, mediante la constante de equilibrio de la reacción de formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno (Ecuación 15).



Ecuación 15.

La temperatura del agua en el burbujeador se manipuló manualmente mediante el controlador del recirculador, por otro lado, la temperatura de la celda se manipuló mediante el controlador de la mufla. Cada vez que se manipulaba la temperatura de la mufla, se esperaban 2 horas antes de comenzar la toma de datos, esto ya que se requiere de un estado de equilibrio en el interior de la celda. Por la misma razón, cada

vez que se manipulaba la temperatura del agua en el burbujeador, se esperaba una hora.

Las constantes de equilibrio para la reacción de formación de agua se calcularon mediante la siguiente ecuación (Gaskell, 1995):

$$\Delta G = -246400 + 54.8T$$

Ecuación 16.

Donde: ΔG se encuentra en Joules, y T se encuentra en Kelvin.

Nota: todo lo referente a los datos de la presión parcial de agua en función de la temperatura se encuentran en el apéndice B.

Exposición y discusión de resultados

En esta sección se presentan los resultados de los procedimientos empleados en la parte experimental, los cuales son individualmente expuestos, descritos y explicados conforme al orden utilizado en la metodología, comenzando por los resultados asociados a las dimensiones físicas de las muestras recortadas, seguidos por los de la caracterización estructural y finalizando por los de la caracterización eléctrica.

Pastillas

Se obtuvieron tres pastillas circulares de 9 mm de diámetro por 2 mm de espesor con una masa cercana al gramo (Figura 18). Después de haber sinterizado las tres muestras, se les cortó en forma de pequeños paralelepípedos ortogonales (Figura 20). A continuación se muestra una tabla con las dimensiones físicas de las muestras recortadas.

Tabla 4. Dimensiones físicas de las pastillas (cm)

Lado / Muestra	x = 0.00	x = 0.05	x = 0.10
L	0.68 ± 0.005	0.73 ± 0.005	0.79 ± 0.005
La	0.25 ± 0.005	0.23 ± 0.005	0.21 ± 0.005
Lb	0.19 ± 0.005	0.22 ± 0.005	0.20 ± 0.005

Estructural

Para definir el marco de trabajo de esta tesis, es decir las tres composiciones, $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$, previamente se sintetizó una serie de composiciones, $x = 0.0$, $x = 0.2$, $x = 0.4$, $x = 0.6$ y $x = 0.8$, para identificar el intervalo en el cual no se pierde la fase tipo weberita buscada (Figura 22). Se encontró que para valores de la variable x mayores a 0.2 existía la formación de una fase ajena perteneciente al compuesto Ca_2GdTaO_6 (Figura 23).

En la figura 22 se puede observar cómo, a medida que aumenta el valor de la variable x , desde $x = 0.0$ (en negro), hasta $x = 0.8$ (en azul), van apareciendo señales ajenas a la fase tipo weberita, propias del compuesto puro ($x = 0.0$). Si se observa, en el eje de las abscisas, el intervalo entre los valores 30 y 32 de 2Θ , se puede ver claramente como a partir de $x = 0.2$ la fase ya no es pura, asimismo desde $x = 0.2$ hasta $x = 0.8$, se percibe un incremento notorio en las señales ajenas a la fase, en dicho intervalo.

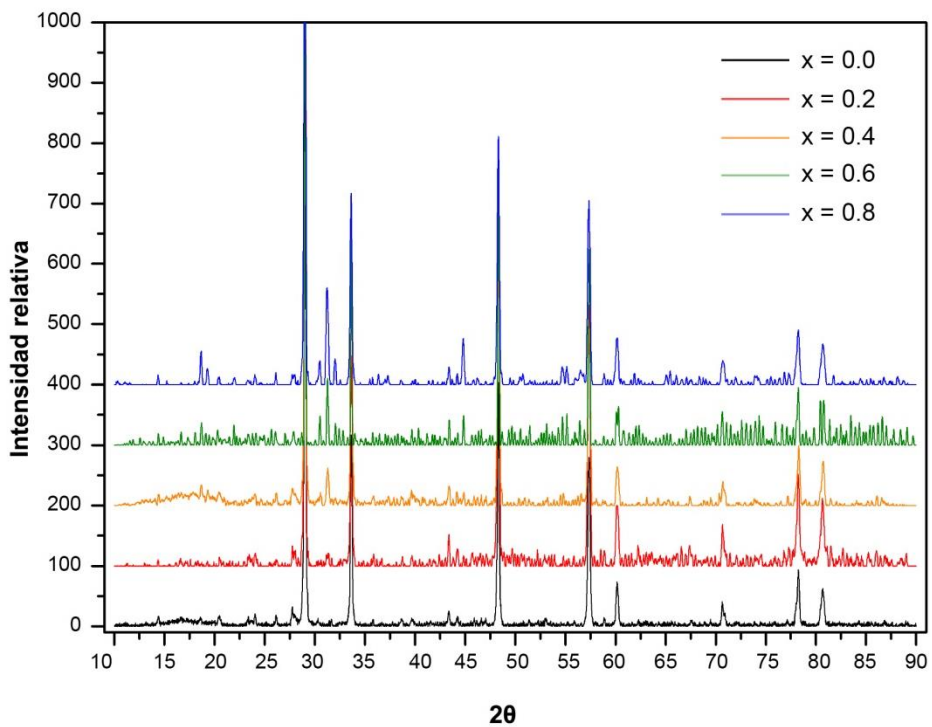


Figura 22. Superposición de los difractogramas de rayos X, para las composiciones $x = 0.0$, $x = 0.2$, $x = 0.4$, $x = 0.6$ y $x = 0.8$.

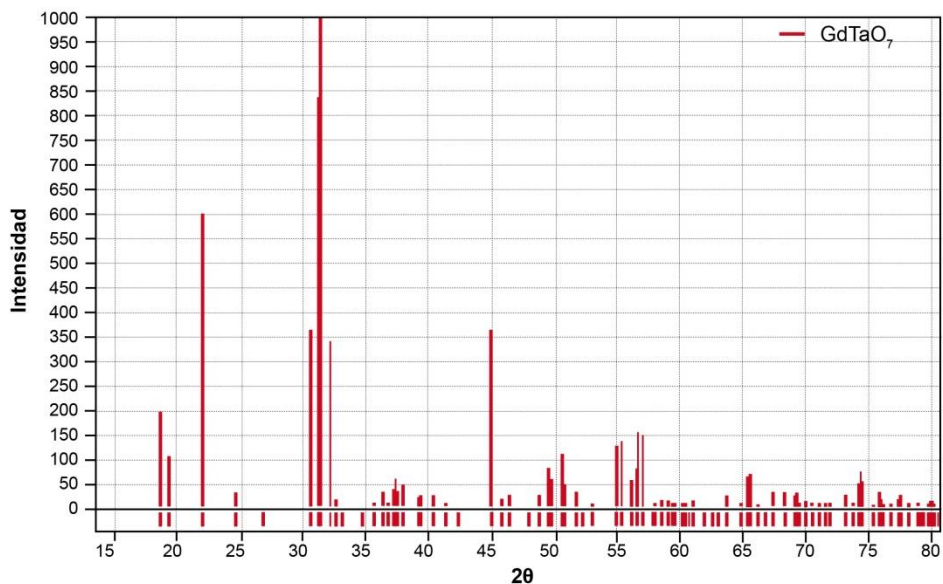


Figura 23. Reflexiones características del compuesto $\text{Ca}_2\text{GdTaO}_6$

Una vez encontrado un intervalo de composiciones apropiado, se procedió a la síntesis y sinterización de las muestras $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$ de las que se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X (Figura 24), Los patrones indican la presencia de una sola fase perteneciente a la fase tipo weberita Ln_3BO_7 (Figura 25). Esta estructura tiene sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial: $\text{C}222_1 \# 20$ (Hahn, 2005). Su celda unitaria (Figura 9) está compuesta por cuatro unidades de la fórmula mínima Ln_3BO_7 , en donde Ln es Gd^{3+} , y B es Ta^{5+} . Teniendo

una sola fase, se procedió a refinar la estructura cristalina por el método de Rietveld (Figura 26), de donde se obtuvieron las posiciones atómicas con las cuales se elaboraron gráficas de los parámetros de celda *a*, *b*, *c* y el volumen en función de la variable *x* (Figura 27); asimismo se muestran modelos tridimensionales de la celda unitaria (Figuras 28, 29, 30, 31 y 32).

A continuación se muestran los difractogramas de las muestras $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$ (Figura 24):

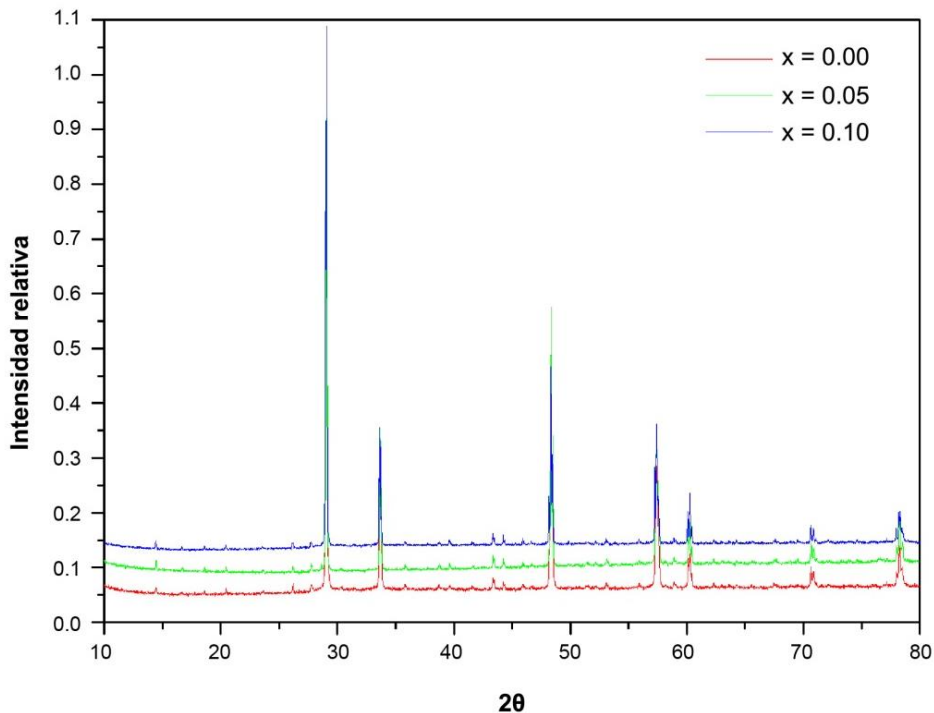


Figura 24. Patrones de difracción de rayos X
(muestras $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$).

A partir de estos resultados, se pudo comprobar para cada una de las muestras, que se logró la síntesis completa, lo cual se infiere de la ausencia de señales propias de los reactivos. Por otra parte, se formó la fase tipo weberita buscada para el compuesto Gd_3TaO_7 (Figura 25), lo cual se sabe debido a que estos difractogramas fueron comparados con la base de datos ICDD PDF2 acoplada al software *Match!*, en el cual se pudo observar claramente que se obtuvieron cada una de las reflexiones esperadas para las tres muestras. De igual manera, en esta figura se puede observar cómo los patrones de difracción son prácticamente idénticos para las tres muestras, indicando que se tiene la misma fase para todas las muestras, lo que implica que se logró introducir el calcio a la red cristalina sin que se perdiera la fase original.

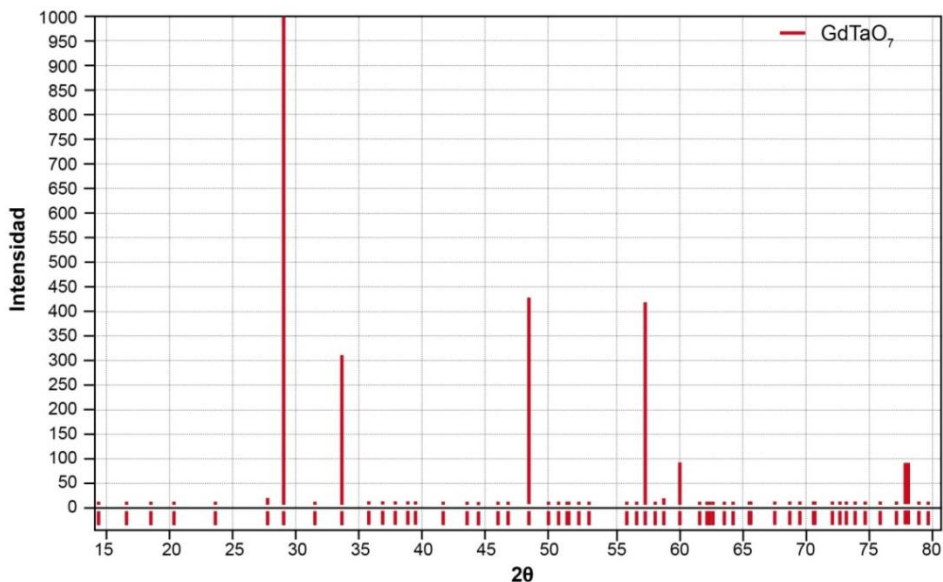


Figura 25. Reflexiones características del compuesto Gd_3TaO_7

En la figura siguiente se exponen los gráficos de Rietveld para las muestras $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$, (Figura 26). Se muestran los patrones de difracción experimentales obtenidos a partir de rayos X (Y_{obs}), los patrones de difracción teóricos generados mediante el software *FullProf* (Y_{calc}) y su diferencia ($Y_{obs} - Y_{calc}$). En este gráfico es notable la similitud de los tres gráficos de Rietveld, lo cual es consecuencia directa de la calidad del ajuste. El hecho de que el patrón teórico no difiera en gran medida del patrón experimental, implica que los parámetros cristalográficos obtenidos mediante este procedimiento, estarán apegados a la realidad en la misma medida.

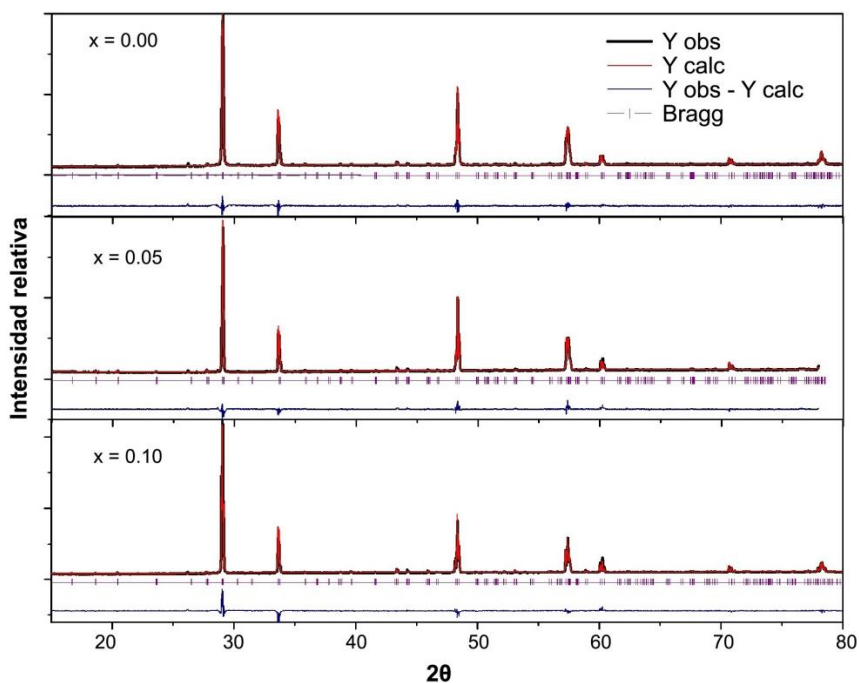


Figura 26. Gráficos de Rietveld (acoplados $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.1$).

En la próxima figura (Figura 27) se puede observar cómo se modifican los parámetros de celda a , b , c y el volumen de la celda en función de la cantidad de dopante. El eje de la izquierda corresponde a los valores de los parámetros a , b , y c de la celda unitaria; el eje de la derecha (en azul) corresponde a los valores del volumen de la celda. De manera general, se observa que los parámetros de celda a , b , y c permanecen prácticamente constantes, sin embargo, el volumen de la celda disminuye ligeramente en función de la variable x , esto se puede explicar por la diferencia entre los radios iónicos de Ca (120 pm), Gd (114 pm) y O (124 pm) (Shannon, 1976). Aunque Ca es 5% mayor que

Gd, por cada dos átomos de Ca que ingresan a la red cristalina, una vacancia de oxígeno es creada. De acuerdo con lo anterior, se esperaría observar una contracción en el volumen de la celda conforme aumenta la cantidad de dopante, lo cual ocurre de acuerdo a la figura 27.

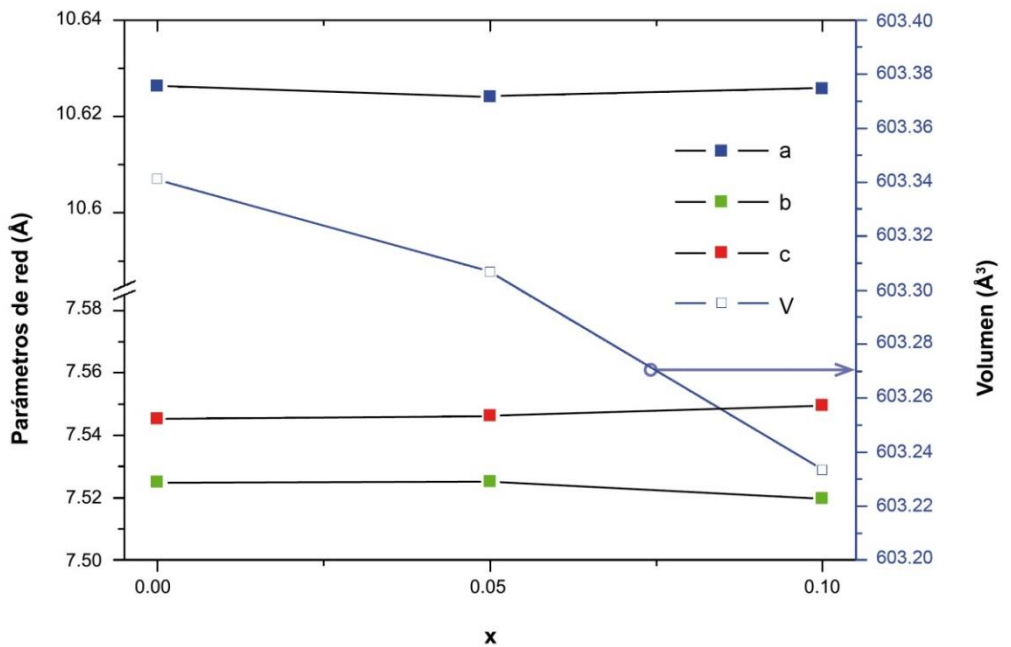


Figura 27. Variación de los parámetros de celda y el volumen en función de la variable x.

Partiendo de las posiciones atómicas obtenidas por el método de Rietveld, se generaron mapas tridimensionales de la celda unitaria del compuesto Gd_3TaO_7 (Figuras 28, 29, 30, 31 y 32) a partir del programa *Diamond* (Brandenburg, 2004). El objetivo de estas figuras es, en primer lugar, esquematizar los resultados obtenidos mediante el método de Rietveld y, en segundo lugar, mostrar los poliedros asociados a cada tipo de átomo, de manera que se observe su coordinación.

A continuación se presenta el modelo tridimensional de la celda unitaria de la muestra $x = 0$ en vista en las direcciones: $[1, 0, 0]$ (Figura 28), $[0, 1, 0]$ (Figura 29) y $[0, 0, 1]$ (Figura 30), asimismo se muestran los poliedros formados por los iones O^{2-} alrededor de los cationes Gd_1^{3+} y Gd_2^{3+} (Figura 31) y los poliedros formados por los iones O^{2-} alrededor de los cationes Ta^{5+} (Figura 32). Estos modelos fueron construidos utilizando la información sobre las posiciones atómicas obtenidas del refinamiento de la estructura cristalina de la muestra $x = 0.00$.

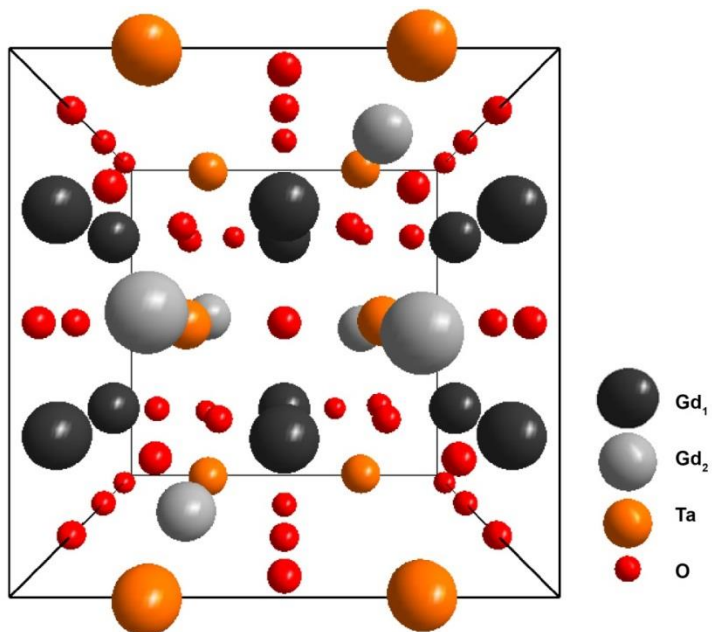


Figura 28. Modelo tridimensional de la celda unitaria de la estructura refinada.
Dirección $[1, 0, 0]$.

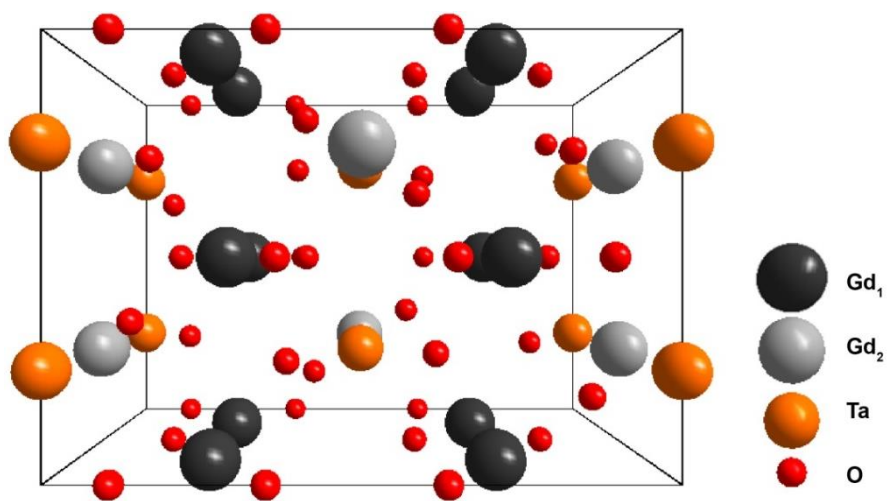


Figura 29. Modelo tridimensional de la celda unitaria de la estructura refinada.
Dirección $[0, 1, 0]$.

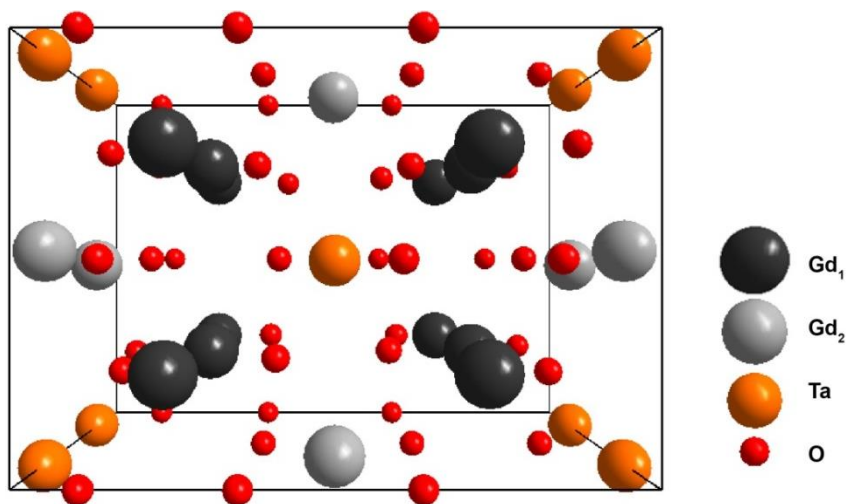


Figura 30. Modelo tridimensional de la celda unitaria de la estructura refinada.
Dirección $[0, 0, 1]$.

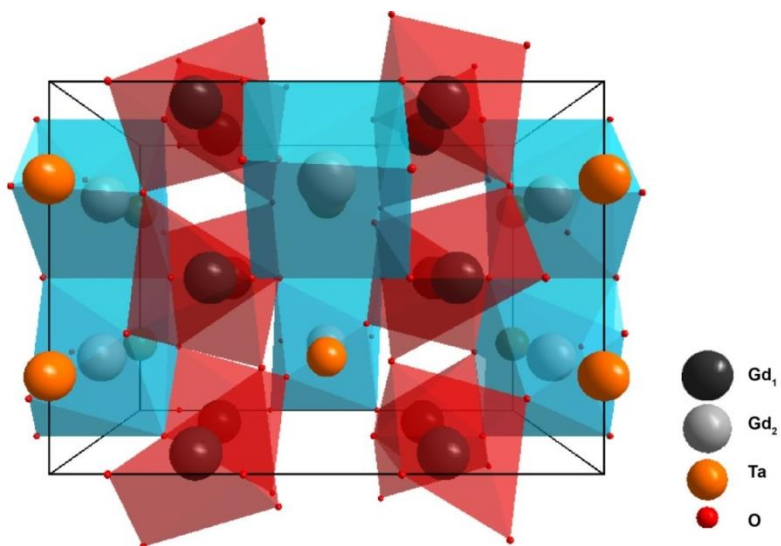


Figura 31. Modelo tridimensional de los poliedros formados por Gd_1 -O (octaedros rojos) y Gd_2 -O (cubos azules). Dirección $[0, 1, 0]$.

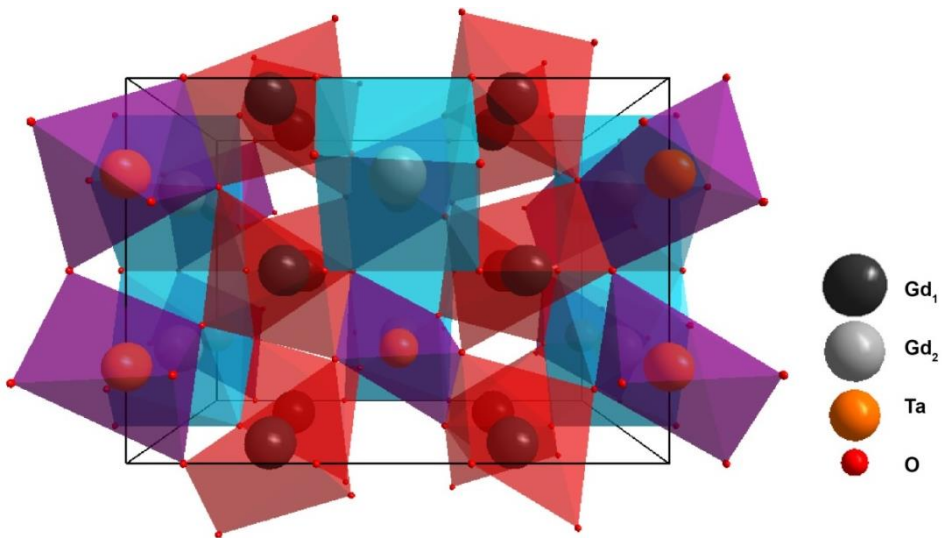


Figura 32. Modelo tridimensional de los poliedros formados por Ta-O (octaedros morados), Gd_1 -O y Gd_2 -O Dirección $[0, 1, 0]$.

Resultados de la caracterización eléctrica

Se midieron las conductividades eléctricas entre las muestras $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$ en función de la temperatura, de acuerdo con lo establecido en la parte experimental, y se les graficó en conjunto con los valores de las conductividades en función de la temperatura de tres compuestos conocidos como buenos conductores iónicos de oxígeno: YSZ $((ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08})$, CGO $(Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9})$ y LSGM $((La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.98}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta})$ (Tarancón, 2009), (Shaula, Kharton, & Marques, 2005). a modo de comparación (Figura 33). Una vez realizadas estas mediciones, se procedió a estudiar la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno a 825, 637, 725 y 537°C. Estos resultados se presentan en una sola gráfica para favorecer la comprensión de la naturaleza de este experimento (Figura 34), De manera complementaria, se realizaron tres gráficas (Figuras 35, 36 y 37), una por cada muestra, en donde se compara la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno para las mismas cuatro temperaturas, pero agregando un punto extra, correspondiente a la presión parcial de oxígeno atmosférica. Este punto, es obtenido de la serie de datos que componen a la figura 32. Por último se muestran los resultados del experimento en atmósfera de agua a 816, 721, 630 y 533°C. De igual manera, se muestra todo en una misma gráfica (Figura 39).

En la figura 33 se compara el comportamiento del logaritmo natural de la conductividad multiplicada por la temperatura (K) en función del inverso de la temperatura (K) para las tres muestras

sintetizadas, y las de los compuestos YSZ, CGO y LSGM. En este gráfico se utiliza $y = \ln(\sigma T)$ y $x = \frac{1}{T}$ debido a que el comportamiento de la conductividad, como función de la temperatura, es exponencial, y a que, mediante el uso de estas variables, como se dijo en la sección experimental, es posible obtener la energía de activación a partir de las pendientes de estas rectas.

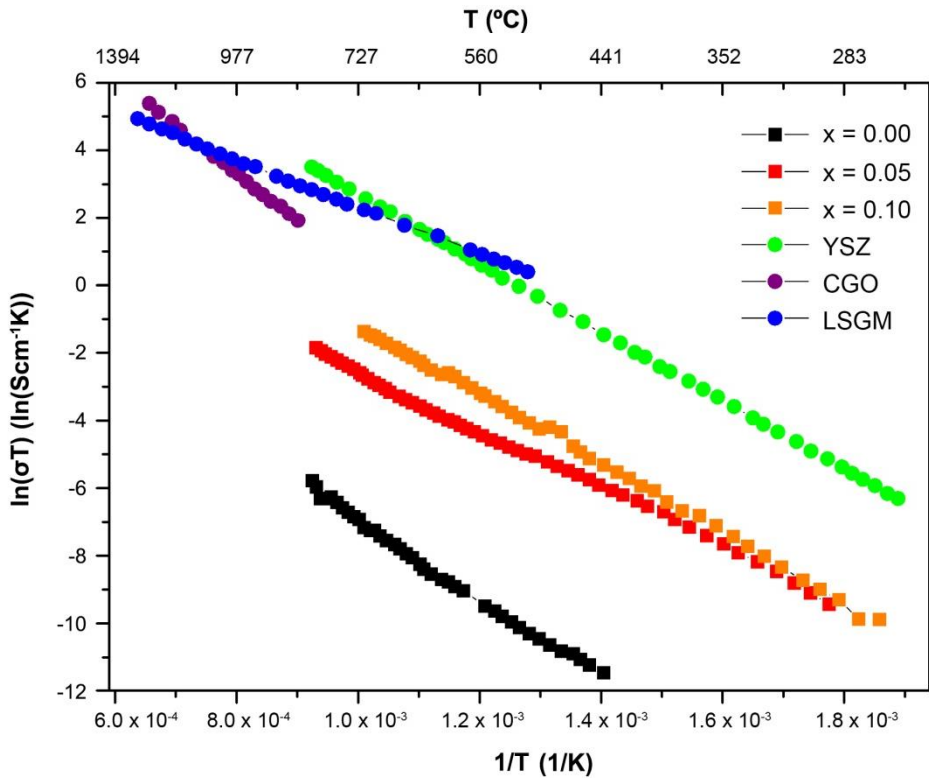


Figura 33. Comparación de las conductividades eléctricas entre las muestras $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$ y los compuestos YSZ, CGO y LSGM.

Quizás lo más notable en esta gráfica es que las pendientes de las rectas son muy parecidas entre sí, lo que implica que las energías de activación para el proceso de conducción son también muy similares (Tabla 5); sabiendo que YSZ, CGO y LSGM son buenos ejemplos de conductores iónicos de oxígeno, se puede confirmar que el ion oxígeno es el portador de carga en los compuestos $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$.

Lo segundo que se puede observar, es la diferencia que existe entre la magnitud de la variable dependiente de la muestra $x = 0.00$ y la de las muestras $x = 0.05$ y 0.10 , que es de casi 4 órdenes de magnitud. De la misma manera se observan casi 4 órdenes de magnitud entre las muestras $x = 0.05$ y $x = 0.10$ y los compuestos YSZ, CGO y LSGM; en este trabajo se asume que la conductividad para el compuesto Gd_3TaO_7 ($x = 0.00$) es predominantemente iónica, aunque podría ser que se tratara de un conductor eléctrico mixto, presentando conductividad iónica y, al mismo tiempo, electrónica. Por otro lado, dejando de lado esta hipótesis, el cambio en la conductividad para las muestras $x = 0.05$ y $x = 0.10$ es producto únicamente del cambio en la estequiometría en relación al compuesto $x = 0.00$, lo cual se explica por la generación de vacancias de oxígeno, de acuerdo con la hipótesis principal de este trabajo.

Por último, la diferencia entre la recta de $x = 0.05$ y la recta de $x = 0.10$ es casi nula a temperaturas bajas (200°C) y es de 1.5 órdenes de magnitud conforme se alcanza el límite superior de temperatura (800°C).

Si se observa con detenimiento, es posible pensar en la recta $x = 0.05$ como en la unión de dos rectas con pendientes iguales, una desplazada de la otra en el eje (y) por casi un orden de magnitud. Para analizar más detalladamente este comportamiento inesperado, es posible convertir los valores de (y) en valores de conductividad; una vez hecho esto, se observa que la conductividad de la muestra $x = 0.10$ ($\sigma_{x=0.10}$) es casi 500 veces mayor que la conductividad de la muestra $x = 0.00$ ($\sigma_{x=0.00}$) a lo largo de todo el eje (x). Por otro lado, $\sigma_{x=0.10}$ es aproximadamente 1.8 veces mayor que $\sigma_{x=0.05}$ en el intervalo de 400°C a 200°C , mientras que en el intervalo de 800°C a 600°C $\sigma_{x=0.10}$ es aproximadamente 4.5 veces mayor que $\sigma_{x=0.05}$. Puesto que el cambio en la conductividad de las muestras se debe al cambio en la estequiometría y, por lo tanto, a la concentración de vacancias de oxígeno, es comprensible pensar que la diferencia entre $\sigma_{x=0.00}$ y $\sigma_{x=0.10}$ se deba a que la concentración de vacancias de oxígeno en el material $\text{Gd}_{3-x}\text{Ca}_x\text{TaO}_{7-\frac{x}{2}}$ con $x = 0.10$ sea 500 veces mayor a la concentración de vacancias de oxígeno intrínsecas en Gd_3TaO_7 . Haciendo uso de este mismo razonamiento, puesto que la diferencia entre la variable x del compuesto $x = 0.05$ y del compuesto $x = 0.10$ es de 2 a 1, se esperaría que $\sigma_{x=0.10}$ fuera 2 veces mayor que $\sigma_{x=0.05}$, lo cual prácticamente ocurre en el intervalo de temperatura de 200°C a 400°C , en donde la proporción es de 1.8 a 1. Podría esperarse que esta recta continuara hasta el límite superior de temperatura para el experimento (800°C); sin embargo esto no ocurre ya que, entre los 400°C y 600°C , la recta se deforma para formar otra recta de igual pendiente,

pero de casi un orden de magnitud abajo en el eje (y), entre los 600°C y 800°C; desgraciadamente este comportamiento no puede ser explicado satisfactoriamente mediante las hipótesis, antecedentes y experimentos expuestos en este trabajo.

Tabla 5. Valores de las energías de activación para las muestras $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$ y los compuestos YSZ, CGO y LSGM.

Compuesto	Ea (eV)	U(Ea)
$x = 0$	1.00532	0.01119
$x = 0.05$	0.73167	0.00495
$x = 0.1$	0.87948	0.00428
YSZ	0.87569	0.00115
CGO	1.21539	0.01039
LSGM	0.60390	0.00280

En la figura 34 se expone el comportamiento de las muestras $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$ en función de la presión parcial de oxígeno a 825, 637, 725 y 537°C. Al ser una gráfica de 4 variables (σ, P_{O_2}, T, x), es posible analizarla desde varios puntos de vista.

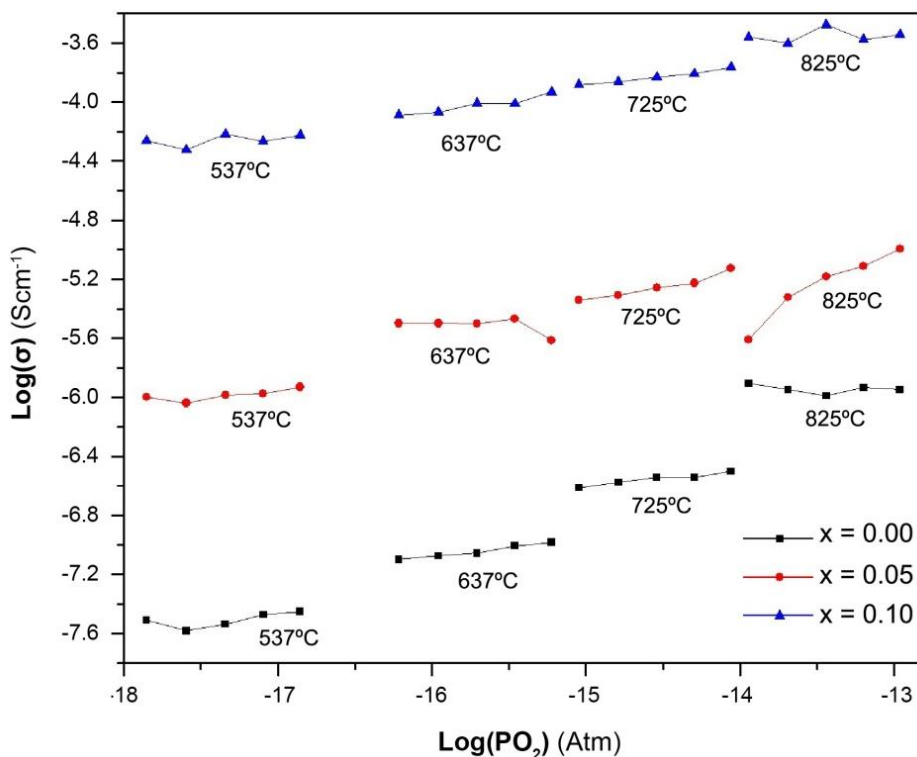


Figura 34. Comportamiento de las muestras $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$ en función de la presión parcial de oxígeno.

Por una parte, si se divide la gráfica en cuatro columnas separándolas por temperaturas, se obtienen 4 gráficas de isoterma del tipo $\text{Log}(\sigma) = f(x, P_{O_2})$, viendo de manera individual cada una de estas gráficas, pese a la desviación de algunos puntos, se puede observar una tendencia en el aumento de la conductividad conforme aumenta la presión parcial de oxígeno. Observando de manera conjunta las cuatro gráficas, se puede ver, salvo por la desviación de la serie ($x = 0.05$, 825°C), que el aumento en la presión parcial de oxígeno no modifica de

manera especial a ninguna muestra en relación a las demás. Lo anterior significa que la diferencia de conductividades entre muestras se mantiene, independientemente del aumento en la presión parcial de oxígeno, esto significa que la diferencia en la conductividad de las muestras está enteramente determinada por la temperatura. Por otra parte, si se divide este gráfico en tres filas, se obtienen tres gráficas del tipo $\text{Log}(\sigma) = f(T, P_{O_2})$ en donde se puede observar el comportamiento de cada una de las tres muestras por separado. Por la estructura de estas gráficas, parecería que cada una de estas 4 series de 5 puntos se podrían juntar formando una tendencia lineal a lo largo de todo el eje x , sin embargo no hay que olvidar que en realidad son isotermas, y que el mayor efecto en el aumento de la conductividad se debe a la temperatura y no a la presión parcial de oxígeno. El aumento de la conductividad en función de la temperatura es claro y puede ser explicado por lo anteriormente mencionado en la introducción, en la sección de conductividad iónica. Por otro lado el aumento de la conductividad en función de la presión parcial de oxígeno, aunque cuantitativamente no es significativo comparado con el efecto de la temperatura, puede ser claramente observado. Este aumento se puede deducir de las pendientes de cada una de las series de 5 puntos, ya que, a excepción de las series ($x = 0.05, 637C^\circ$) y ($x = 0.00, 825C^\circ$) todas tienen pendientes positivas. Como complemento a esta gráfica, se construyeron 3 gráficas del tipo $\text{Log}(\sigma) = f(T, P_{O_2})$, una por cada compuesto (Figuras 35, 36 y 37), en las cuales se muestra un punto extra para la presión parcial de oxígeno en el aire, que fue obtenido de la serie de datos que componen a la figura 33.

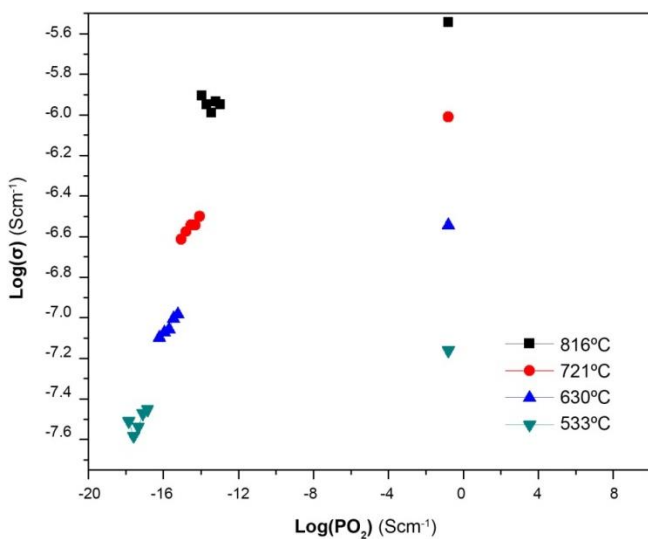


Figura 35. Comparación con la presión parcial de oxígeno en el aire.
Muestra $x = 0.00$.

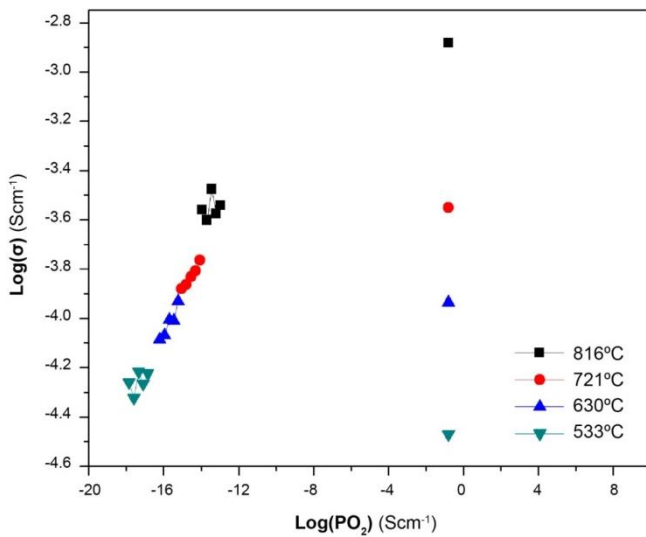


Figura 36. Comparación con la presión parcial de oxígeno en el aire.
Muestra $x = 0.05$.

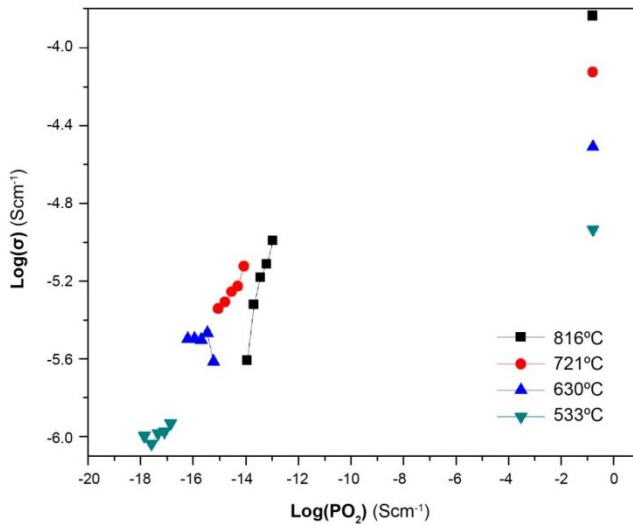


Figura 37. Comparación con la presión parcial de oxígeno en el aire.

Muestra $x = 0.10$.

De manera general, en estas últimas tres figuras, se observa que la conductividad sigue aumentando conforme aumenta la presión parcial de oxígeno hasta llegar a la presión parcial de oxígeno en la atmósfera, lo cual verifica la afirmación realizada en la descripción de la figura 34, con relación al aumento de la conductividad conforme al aumento de la presión parcial de oxígeno.

De acuerdo con los resultados en las figuras 34, 35, 36 y 37, lo consultado en la literatura y lo esperado de la ecuación 11, se genera la hipótesis de que las medidas obtenidas en el experimento del gráfico 34 se encuentran únicamente en la zona de conductividad iónica. Se sabe que no se alcanzó la zona de conducción tipo n, ya que en ningún momento se pudo observar la pendiente esperada de $-\frac{1}{4}$ de la ecuación

11 y que no se alcanzó la zona de conducción tipo p, ya que no se observó la pendiente correspondiente de $\frac{1}{4}$; de acuerdo con la literatura (Lee & Yoo, 2000), (Navas & zur Loye, 1997). El comportamiento típico de estos materiales (Figura 38) puede ocurrir a distintos valores en la presión parcial de oxígeno, por lo que la zona de conducción tipo n para el compuesto $Gd_{3-x}Ca_xTaO_{7-\frac{x}{2}}$ podría encontrarse en atmósferas aún más reductoras, y la zona de conducción tipo p probablemente se encuentre en las zonas intermedias de las figuras 34, 35 y 36.

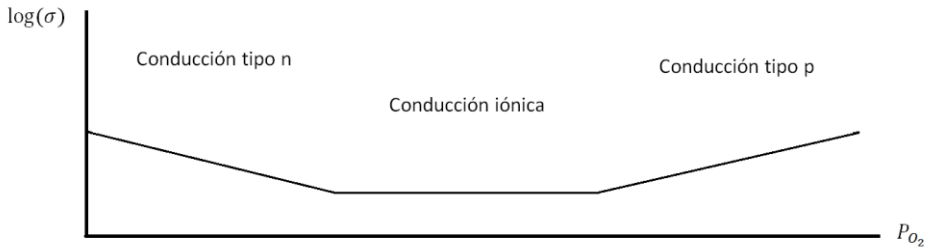
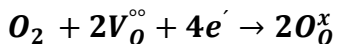


Figura 38. Esquema del comportamiento eléctrico de un conductor iónico de oxígeno en función de la presión parcial de oxígeno; en este esquema se muestran las tres zonas de conducción debidas a las reacciones de tipo óxido-reducción a bajas, medias y altas presiones de oxígeno.

Por último, a pesar de no poder explicar enteramente el aumento de la conductividad en relación al aumento de la presión parcial de oxígeno; se observó en la literatura (Navas & zur Loye, 1997) que este comportamiento puede ocurrir en la zona de conductividad iónica y que no es necesariamente un error experimental. Sin embargo, intentando

explicar este comportamiento, se plantea como hipótesis que la conductividad en el material puede estar limitada por la cantidad de oxígeno en los alrededores de la muestra. Tomando en cuenta la reacción catódica (Ecuación 17), en donde el oxígeno molecular es transformado en el ion O^{2-} (el cual es responsable de la conducción), se hace evidente que si no existe suficiente oxígeno en el cátodo, la reacción que permite la conducción iónica se ve impedida; de manera que conforme se aumenta la cantidad de oxígeno, es decir la presión parcial de oxígeno, en los alrededores de la muestra, aumenta la cantidad de iones móviles y, por lo tanto, aumenta la conductividad eléctrica.



Ecuación 17

A continuación se presentan los resultados de los experimentos en atmósferas de agua a 816, 721, 630 y 533°C, de igual manera, se muestra todo en una misma gráfica para facilitar la comprensión del fenómeno (Figura 39).

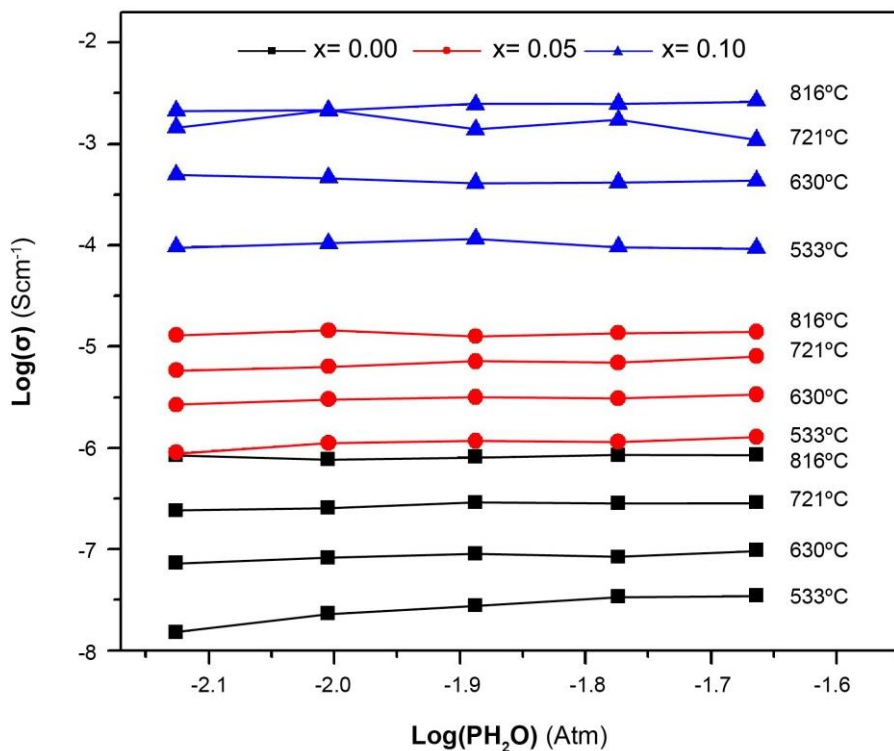


Figura 39. Comportamiento de las muestras $x = 0.00$, $x = 0.05$ y $x = 0.10$ en función de la presión parcial de H_2O .

En esta figura se puede observar que no ocurre ningún cambio significativo en la conductividad para ninguna de las muestras en función de la presión parcial de agua y, por lo tanto, no ocurre ninguna reacción de óxido-reducción entre el material y el agua como la planteada en la ecuación 12.

Conclusiones

A lo largo de este trabajo, se lograron los siguientes puntos:

- Se introdujo el catión Ca^{2+} a la estructura cristalina de Gd_3TaO_7 generando el compuesto $Gd_{3-x}Ca_xTaO_{7-\frac{x}{2}}$ sin que se perdiera la fase tipo weberita.
- Se alteraron los parámetros de la celda unitaria, disminuyendo su tamaño en función de la cantidad de dopante (x).
- Se modificaron las propiedades de conducción eléctrica en el material, aumentando esta última con respecto al aumento en la variable x.
- Se determinó la energía de activación para la conductividad iónica en las 3 muestras.

Se concluye que se generaron vacancias de oxígeno y que la conductividad en el material es de tipo iónica, lo que es producto de la concentración de vacancias de oxígeno, las cuales fueron generadas por la descompensación electrostática, producida por la incorporación del ion Ca^{2+} en la estructura de Gd_3TaO_7 . Al someter las tres muestras a experimentos de conductividad en función de la presión parcial de oxígeno, no se pudieron observar las reacciones de óxido-reducción esperadas, sin embargo se observó que la conductividad aumenta ligeramente cuando se incrementa la presión parcial de oxígeno, lo cual no se pudo explicar satisfactoriamente. Por último, se observa que no existe ninguna interacción entre la muestra y el agua en estado gaseoso.

Bibliografía

- Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College. (2013, 06 06). *Database of Ionic Radii*. Retrieved 06 06, 2013, from Database of Ionic Radii: <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
- Anatyчук, L. I. (1998). Physics of Thermoelectricity. *Institute of Thermoelectricity*, 2-12.
- Blakeley, M. P., Cianci, M., Helliwell, J. R., & Rizkallah, P. J. (2004). Synchrotron and neutron techniques in biological crystallography. *Chemical Society Reviews*, 548 – 557.
- Bonazzi, P., Bindi, L., Zoppi, M., Capitani, G. C., & Olmi, F. (2006). Single-crystal diffraction and transmission electron microscopy studies, of silicified pyrochlore from Narssarssuk. *American Mineralogist*, 794-801.
- Brandenburg, K. (2004). *Diamond Version 3.0a*. Bonn, Alemania: Crystal Impact GRB.
- Cai, L., & Nino, J. C. (2009). Complex ceramic structures. I. Weberites. *Acta Crystallographica Section B*, 0-100.
- Carvajal, J. R. (2009). *Fullprof [Software descargado]*. Francia: Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS).
- Galperin, Y. M. (2004). *Introduction to Modern Solid State Physics*. Oslo Norge: Department of Physics, University of Oslo.
- Gaskell, D. R. (1995). *Introduction to the thermodynamics of materials*. Washington, DC : Taylor & Francis.

- Giuseppetti, G., & Tadini, C. (1978). Re-examination of the crystal structure of weberite. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 57-62.
- Gómez García, J. F. (2008). Síntesis, estructura y transporte eléctrico de la perovskita deficiente de cationes CeNb₃O₉ Dopada con Mg. In J. F. Gómez García, *Síntesis, estructura y transporte eléctrico de la perovskita deficiente de cationes CeNb₃O₉ Dopada con Mg* (pp. 0-100). México D.F: UNAM.
- Gratton, J. (2003). *Termodinámica e Introducción a la Mecánica Estadística*. Buenos Aires: Julio Gratton.
- Guilmeau, E., Chateigner, D., Suzuki, T. S., Sakka, Y. K., Henrist, C., & Ouladdiaf, B. (2004). Rietveld Texture Analysis of Alumina Ceramics by Neutron Diffraction. *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, 102-106.
- Haar, L., Gallagher, J. S., & Kell, G. S. (1984). NBS/NRC Steam Tables. *Hemisphere Publishing Corp., New York*, 1-20.
- Hahn, T. (2005). *International Tables for Crystallography Volume A SPACE-GROUP SYMMETRY*. Dordrecht, The Netherlands: SPRINGER.
- Hill, R. J. (1992). Rietveld Refinement Round Robin. I. Analysis of Standard X-ray and Neutron Data for PbSO₄. *International Union of Crystallography Commission on Powder Diffraction*, 589-610.
- Kakani, S. (2004). *Material Science*. Daryaganj, New Delhi: New Age International (P) Ltd., Publishers.
- Karpus, V., Tumenas, S., Suchodolskis, A., Arwin, H., & Assmus, W. (2013). Optical spectroscopy and electronic structure of the face-centered icosahedral quasicrystals Zn-Mg-R (R=Y, Ho, Er). *Physical Review B. Condensed Matter and Materials Physics*, (88), 9.

- Lee, D.-K., & Yoo, H.-I. (2000). Electrochemical Determination of the Oxygen Permeability of LCC. *Journal of The Electrochemical Society*, 2835-2843.
- Maier, J. (2004). Physical Chemistry of Ionic Materials. In J. Maier, *Physical Chemistry of Ionic Materials* (pp. 0-100). Stuttgart, Germany: John Wiley & Sons, Ltd.
- Mehrer, H. (2007). *Diffusion in Solids, fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Münster, Germany: Springer.
- Mendenhall, W., Beaver, R. J., & Beaver, B. M. (2008). *Introducción a la probabilidad y estadística*. México, D.F.: Cengage Learning.
- Navas, C., & zur Loye, H. C. (1997). Conductivity studies on oxygen-deficient Ruddlesden-Popper phases. *Solid State Ionics*, 171-176.
- Ralph, J. (1993). *Mindat.org*. Retrieved 10 19, 2013, from <http://www.mindat.org/>
- Shannon, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances. *Acta Crystallographica*, A32, 751.
- Shaula, A. L., Kharton, V. V., & Marques, F. M. (2005). Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type La₁₀x (Si,Al) 6O₂₆+d. *Journal of Solid State Chemistry*, 2050–2061.
- Smart, L. E., & Moore, E. A. (2007). *Solid state chemistry an introduction*. London New York Singapore: Taylor & Francis Group.
- Tarancón, A. (2009). Strategies for Lowering Solid Oxide Fuel Cells Operating Temperature. *Energies*, 1130-1150.
- Tilley, R. J. (2004). *Understanding solids: the science of materials*. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.

- Tilley, R. J. (2006). Crystals and Crystal Structures. In R. J. Tilley, *Crystals and Crystal Structures* (pp. 0-100). West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.
- Tilley, R. J. (2008). *Defects in Solids*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Von Dreele, R. B. (1990). X-ray and neutron crystallography, a powerful combination. *Los Alamos Science, Los Alamos National Laboratory Journal Collection*, Volume 19, Article 9.
- Wakeshima, M., Nishimine, H., & Hinatsu, Y. (2004). Crystal structures and magnetic properties of rare earth tantalates RE₃TaO₇ (RE = rare earths). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 4103.
- Wende, H., Scherz, A., Sorg, C., Baberschke, K., Gross, E. K., Appel, H., et al. (2007). XMCD analysis beyond standard procedures. *AIP Conference Proceedings*, Vol. 882 Issue 1, p78.
- Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method*. Georgia Institut of Technology, Atlanta : Oxford University Press.

Apéndices

Apéndice A

Los valores de las pendientes obtenidas mediante las regresiones lineales, así como las incertidumbres asociadas a estos valores, fueron calculadas de la siguiente manera (Mendenhall, Beaver, & Beaver, 2008):

Para la ecuación de la línea recta:

$$y = mx + b$$

Donde x la variable independiente, y es la variable dependiente, m es el valor de la pendiente y b es el valor de la ordenada al origen.

Obtención del valor de la pendiente m :

$$m = \frac{Z_{xy}}{Z_{xx}}$$

Obtención del valor de la ordenada al origen b :

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$

Donde \bar{x} es el valor de promedio de la variable x y \bar{y} es el valor de promedio de la variable y .

Obtención del valor de la incertidumbre pendiente Um :

$$Um = \sqrt{\frac{\sigma^2}{Z_{xx}}}$$

Obtención del valor de la incertidumbre pendiente Ub :

$$Ub = Um \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N}}$$

En donde:

$$Z_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{[\sum x_i]^2}{N}$$

$$Z_{xy} = \sum x_i y_i - \frac{[\sum x_i][\sum y_i]}{N}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum (y_i - mx_i - b)}{N - 2}$$

N = número de datos

Nota: la expresión:

$$\sum x_i$$

Denota:

$$\sum_1^n x_i$$

Apéndice B

Datos de la presión parcial de agua en función de la temperatura (Haar, Gallagher, & Kell, 1984):

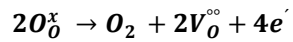
T (C°)	P (kPa)
0	0.61129
1	0.65716
2	0.70605
3	0.75813
4	0.81359
5	0.8726
6	0.93537
7	1.0021
8	1.073
9	1.1482
10	1.2281
11	1.3129
12	1.4027
13	1.4979
14	1.5988
15	1.7056
16	1.8185
17	1.928
18	2.0644
19	2.1978

Apéndice C

Detalle de la obtención de las ecuaciones 13 y 14

Bajas presiones de oxígeno:

Partiendo de la siguiente ecuación química:



Se establece su constante de equilibrio:

$$K = \frac{(P_{O_2})[V_0^{\circ\circ}]^2[e']^4}{[O_0^x]^2}$$

Puesto que los valores de las concentraciones de las especies $V_0^{\circ\circ}$ y O_0^x no se modifican prácticamente, es posible considerarlas como constantes para este equilibrio, obteniéndose una nueva constante de equilibrio K' :

$$K' = (P_{O_2})[e']^4$$

Utilizando la ecuación 3

$$\sigma = ne\mu$$

Y substituyendo en ella $[e']$ se obtiene la siguiente ecuación:

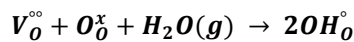
$$\sigma_{e'} = K'' (P_{O_2})^{-\frac{1}{4}}$$

La cual es posible linealizar aplicando el logaritmo en ambos lados de la igualdad

$$\log(\sigma_e) = K''' - \frac{1}{4} \cdot \log(P_{O_2})$$

Hidratación:

Partiendo de la siguiente ecuación química:



Se establece su constante de equilibrio:

$$K = \frac{[OH_o^{\circ}]^2}{(P_{H_2O})[O_o^x][V_o^{\circ\circ}]}$$

Puesto que los valores de las concentraciones de las especies $V_o^{\circ\circ}$ y O_o^x no se modifican prácticamente, es posible considerarlas como constantes para este equilibrio, obteniéndose una nueva constante de equilibrio K' :

$$K' = (P_{H_2O})^{-1} [e]^{-2}$$

Utilizando la ecuación 3 y substituyendo en ella $[e]$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$\sigma_{OH_o^{\circ}} = K'' (P_{H_2O})^{\frac{1}{2}}$$

La cual se linealiza aplicando el logaritmo en ambos lados de la igualdad

$$\log(\sigma_{OH_o^{\circ}}) = K''' + \frac{1}{2} \cdot \log(P_{H_2O})$$