



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ESTRUCTURAL
DEL SISTEMA $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$ CON ESTRUCTURA TIPO WEBERITA**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. Jesús Emmanuel Ortega Guzmán

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado
Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química- UNAM.

Ciudad de México, agosto 2016



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA Y ESTRUCTURAL
DEL SISTEMA $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$ CON ESTRUCTURA TIPO WEBERITA**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. Jesús Emmanuel Ortega Guzmán



Ciudad de México, 2016

Jurado asignado:

Presidente:	Dr. Ciro Falcony Guajardo
Vocal:	Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro
Vocal:	Dr. José Manuel Saniger Blesa
Vocal::	Dra. María Elena Villafuerte Castrejón
Secretario:	Dr. Lauro Bucio Galindo

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química y Física de Sólidos F - 104, Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema:

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Sustentante:

I.Q. Jesús Emmanuel Ortega Guzmán

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme el cobijo y las oportunidades para obtener un pleno desarrollo profesional.

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por la paciencia y apoyo para desarrollar el proyecto, así como por las discusiones teóricas sobre los aspectos fundamentales de la fisicoquímica de los sistemas dieléctricos.

A toda mi familia por apoyarme en la decisión de seguir estudiando y alentándome a continuar adelante. En especial a mi madre Josefina por brindarme siempre su cariño e incondicional apoyo y sentirse orgullosa de lo que hago. A todos mis hermanos, presentes y ausentes, solo les quiero recordar que siempre estoy pensando en ustedes y tomo en cuenta todo lo que me dicen.

A los miembros del comité de sinodales Dr. Ciro Falcony Guajardo, Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro, Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dra. Ma. Elena Villafuerte Castrejón y al Dr. Lauro Bucio Galindo por todas las observaciones realizadas al trabajo y que permitieron que mejorara notablemente, tanto en contenido como en forma.

Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas y a todas las personas involucradas en él por el apoyo para la finalización del proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado mediante la beca con número de becario 294124, así como a los proyectos PAPIIT IN-223515 y PAIP 5000-9009 por los apoyos otorgados.

A mi novia Georgina Jaimes por todo el apoyo y amor que me ha brindado durante estos años de estar a mi lado. A todos mis amigos de la licenciatura Mario Ángel Rodríguez, Alberto Paz, Oldais Salinas, Viridiana Pérez, Rubén León, Patricio López, Jonathan Lozano, Eilly Hidalgo, Patricia Ornelas, Gina Pacheco, Jairo Ventura, Antonio Copado, Xóchitl, Omar Balderas, Sadik Hernández, Williams Diez de Bonilla, Cristopher, Dorian, Jessica, Daniel y demás.

A mis amigos de la carrera de Ingeniería y a los que conocí por medio de ellos, Mario Cruz, Salvador Camargo, Edgar Obregón, Magdalena Vera, Gabriel Gay, Fausto Ciseño, Hugo Valdez, Donovan Zacarías, Armando Joya y los que se me olviden. Gracias hermanos, me ayudaron a entender muchas cosas, tanto académicas como de la vida cotidiana.

A todos los miembros y amigos del laboratorio F-104 que se convirtieron en grandes amigos, Ernesto Bribiesca, Fernando Rendón, Oliver Martínez, Melisa Méndez, Nadia Calleja, Renata Miranda, Jorge Puga Lechuga, Angélica Sánchez.

A José Francisco Gómez y Carlos Cosío por la amistad brindada y por el apoyo en la comprensión de los temas referentes a la química y física de sólidos. A todos los amigos que conocí en el posgrado e hicieron más ameno este periodo de mi vida.

Índice

Resumen	11
Introducción	13
Marco teórico	17
Dieléctricos.....	17
Introducción	17
Transporte eléctrico	18
Polarización en dieléctricos.....	27
Ferroeléctricos	29
La estructura cristalina weberita.....	35
La weberita.....	35
Relación entre la fluorita y el pirocloro.....	37
Las estructuras tipo weberita.....	39
Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización	42
Espectroscopia de impedancia.....	42
El método de Rietveld	46
Desarrollo experimental	50
Hipótesis.....	50
Objetivos	50
Objetivo general.....	50
Objetivos particulares	50
Síntesis de los compuestos	52
Caracterización estructural	52
Propiedades de transporte eléctrico.....	53
Resultados y análisis de resultados	54
Síntesis e identificación de fases cristalinas.....	54
Caracterización estructural	58
Caracterización eléctrica	67
Conclusiones	87
Bibliografía	89

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de representación de las bandas de energía en los sólidos de izquierda a derecha: aislante; semiconductor; y metal.....	17
Figura 2. Mecanismo de autodifusión en los sólidos; v) sitio vacante, iv) vacancia generada e i) intersticial.....	21
Figura 3. Perfil energético y de migración intersticial de un átomo en la red.....	21
Figura 4. Perfil de energía de la migración de iones en presencia de un campo eléctrico aplicado. 24	
Figura 5. Gráfico lineal del comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad para un conductor iónico extrínseco (Izquierda) y uno donde se presentan tanto como conductividad intrínseca como extrínseca (Derecha).	25
Figura 6. Ciclo de histéresis de la polarización para un compuesto ferroeléctrico, utilizando el concepto de dominios eléctricos para explicar la formación de dicho ciclo.	31
Figura 7. Transiciones de fase ferroeléctricas sucesivas en el compuesto BaTiO ₃	32
Figura 8. Representación esquemática del comportamiento de la permitividad eléctrica y la polarización espontanea para a) transición ferroeléctrica de primer orden, b) transición ferroeléctrica de segundo orden y c) para un relajador ferroeléctrico [Tomada de (Damjanovic, 1999)].	33
Figura 9. Arreglo octaédrico de cationes A (izquierda) en la dirección [1, 0.04, 0.07] y en la dirección [0.1, 0, 1] (derecha). Las líneas negras representan la celda unitaria.(Tomada de (Cai & Nino, 2009))	36
Figura 10. (a) Red de cationes en (111) de la fluorita; (b) Capa de tetraedros AB ₃ ; (c) Capa de tetraedros A ₃ B en (011) de la weberita; (d) Transformación axial del pirocloro a weberita. (Tomada de (Cai & Nino, 2009)).....	38
Figura 11. Celda unitaria de la estructura tipo weberita para la estequiometría Ln ₃ MO ₇ . En azul se aprecian los octaedros MO ₆ y en verde los cubos deformados LnO ₈ . Entre las capas de poliedro se muestran los cationes Ln ³⁺ con coordinación siete (sin poliedro) [Tomada de (José Francisco Gomez-Garcia, 2014)]......	40
Figura 12. Las dos configuraciones de las cadenas en zigzag para los octaedros MO ₆ . Grupo espacial C222 ₁ (Izquierda) y grupo espacial Cmcm (Derecha) [Tomada de (José Francisco Gomez-Garcia, 2014)].	41
Figura 13. Diagramas de Nyquist para la respuesta eléctrica de dos circuitos RC, uno en paralelo (izquierda) y el otro en serie (derecha).....	44
Figura 14. Esquema del sistema de medición de espectroscopia de impedancia acoplado al horno de alta temperatura.	53
Figura 15. Celda unitaria y ángulo de enlace Ta-O5-Ta para el compuesto estequiométrico Dy ₃ TaO ₇	64
Figura 16. Distorsión de las cadenas de octaedros TaO ₆ en la dirección (101) debido a la inserción de escandio en la solución sólida.....	66
Figura 17. Dependencia de la resistividad en función de la temperatura para un sistema en diferentes condiciones de polarización de la red, en ambos casos (1) y (2) el comportamiento varía en función de la velocidad de los polarones. Tomada y modificada de(Myasnikov et al., 2005). ...	75

Índice de Gráficas

Gráfica 1. Patrón de difracción experimental del compuesto Dy_3TaO_7 , se observan las posiciones de Bragg reportadas por Yokogawa y Yoshimura(Yokogawa & Yoshimura, 1997) para la fase weberita.	54
Gráfica 2. Patrón de difracción de la mezcla 75% mol de Sc, se puede ver que a esta cantidad de escandio el sistema presenta varias fases cristalinas.	55
Gráfica 3. Análisis de los patrones de difracción para la solución sólida $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$. Se puede apreciar que cuando la composición de escandio es $x = 0.20$ ya no aparecen las reflexiones características de la weberita (entre 16° y 23°).	56
Gráfica 4. Patrones de difracción para el sistema $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$) con estructura tipo weberita.	57
Gráfica 5. Refinamiento de Rietveld para el compuesto Dy_3TaO_7 . Se muestran los parámetros de bondad del ajuste.	59
Gráfica 6. Refinamiento de Rietveld para el compuesto $Dy_{2.95}Sc_{0.05}TaO_7$. Se muestran los parámetros de bondad del ajuste.	60
Gráfica 7. Refinamiento de Rietveld para el compuesto $Dy_{2.9}Sc_{0.1}TaO_7$. Se muestran los parámetros de bondad del ajuste.	61
Gráfica 8. Refinamiento de Rietveld para el compuesto $Dy_{2.85}Sc_{0.15}TaO_7$. Se muestran los parámetros de bondad del ajuste.	62
Gráfica 9. Variación de los parámetros de red en función de la composición de escandio x; el error en cada uno de estos parámetros es de alrededor de dos órdenes de magnitud menor del valor central, por lo cual no alcanzan a observarse.	63
Gráfica 10. Variación de los parámetros cristalográficos de las cadenas TaO_6 en la dirección (101) como función de composición de escandio.	65
Gráfica 11. Espectros de impedancia para el compuesto Dy_3TaO_7 a diferentes temperaturas, se incluye el circuito equivalente que modela el comportamiento de la muestra.	68
Gráfica 12. Espectros de impedancia para el compuesto Dy_3TaO_7 a diferentes temperaturas.	69
Gráfica 13. Espectros de impedancia para el compuesto $Dy_{2.95}Sc_{0.05}TaO_7$ a diferentes temperaturas.	69
Gráfica 14. Espectros de impedancia para el compuesto $Dy_{2.9}Sc_{0.1}TaO_7$ a diferentes temperaturas.	70
Gráfica 15. Espectros de impedancia para el compuesto $Dy_{2.85}Sc_{0.15}TaO_7$ a diferentes temperaturas.	70
Gráfica 16. Comparativo entre los resultados obtenidos en modo AC versus los obtenidos en modo DC.	72
Gráfica 17. Comportamiento de la conductividad eléctrica como función de la temperatura para los compuestos de estudio.	72
Gráfica 18. Comportamiento de la resistividad en función de la temperatura de los compuestos sintetizados.	73
Gráfica 19. Comportamiento de la resistividad en función de la temperatura del compuesto Dy_3TaO_7 en la zona donde se presenta el aumento colosal de la resistividad.	74

Gráfica 20. Comportamiento de la conductividad eléctrica en función del inverso de la temperatura para los cuatro compuestos.....	77
Gráfica 21. Ajuste lineal para la gráfica tipo Arrhenius del compuesto $Dy_{2.9}Sc_{0.1}TaO_7$ partiendo de los datos obtenidos en modo DC.....	78
Gráfica 22. Gráficos tipo Arrhenius en la región de alta temperatura (regiones I y II) para los compuestos sintetizados.....	78
Gráfica 23. Comportamiento de la permitividad eléctrica de los compuestos, obtenidos de los ajustes de los espectros de impedancia.....	81
Gráfica 24. Comportamiento de la componente real de la permitividad eléctrica (ϵ') para los cuatro composiciones como función de la temperatura a diferentes frecuencias.....	82
Gráfica 25. Comportamiento de la componente imaginaria de la permitividad eléctrica (ϵ'') para los cuatro composiciones como función de la temperatura a diferentes frecuencias.	84
Gráfica 26. Pérdida dieléctrica como función de la temperatura para los cuatro compuestos medida a 1 MHz.	85
Gráfica 27. Comportamiento de la polarización como función del campo a 25 °C y de la tangente de pérdida del compuesto estequiométrico. Se observa la formación de un ciclo de histéresis.....	86

Índice de Tablas

Tabla 1. Grupos puntuales para los siete sistemas cristalinos y su clasificación según su simetría. 30	
Tabla 2. Tabla de posiciones atómicas en la estructura weberita.	35
Tabla 3. Valores de la capacitancia asociados a su posible fenómeno responsable.	45
Tabla 4. Datos cristalográficos de Dy_3TaO_7 con grupo espacial $C222_1$ y parámetros de red $a=10.5587(2)$ Å, $b=7.4692(1)$ Å, $c=7.5065(1)$ Å.	59
Tabla 5. Datos cristalográficos de $Dy_{2.95}Sc_{0.05}TaO_7$ con grupo espacial $C222_1$ y parámetros de red $a=10.5551(2)$ Å, $b=7.4617(2)$ Å, $c=7.5010(1)$ Å.	60
Tabla 6. Datos cristalográficos de $Dy_{2.9}Sc_{0.1}TaO_7$ con grupo espacial $C222_1$ y parámetros de red $a=10.5532(3)$ Å, $b=7.4560(2)$ Å, $c=7.4946(2)$ Å.	61
Tabla 7. Datos cristalográficos de $Dy_{2.85}Sc_{0.15}TaO_7$ con grupo espacial $C222_1$ y parámetros de red $a=10.5684(3)$ Å, $b=7.4407(2)$ Å, $c=7.4800(2)$ Å.	62
Tabla 8. Energías de activación de los compuestos obtenidas por espectroscopia de impedancia (AC) y medidas por el electrómetro (DC).....	79

Resumen

Los compuestos que presentan estructuras relacionadas con la estructura tipo fluorita defectuosa, presentan una gran variedad de propiedades tanto estructurales, como electrónicas interesantes. Al sustituir alguno de los cationes en estas redes por otros se pueden manipular estas propiedades y presentarse fenómenos interesantes.

Una estructura que resulta por demás interesante es la estructura tipo weberita, ya que en ella, al poseer una estructura cristalina no centrosimétrica, se pueden presentar muchos fenómenos de naturaleza eléctrica y magnética. Es de llamar la atención la correlación que tiene el radio de los cationes con la polarizabilidad en este tipo de compuestos, ya que facilita el estudio de las propiedades eléctricas, al poder correlacionar directamente los cambios en las propiedades con los cambios en la estructura cristalina.

En este trabajo se estudia la síntesis de los compuestos $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$ que presentan estructura tipo weberita con grupo espacial $C222_1$, así como las propiedades estructurales y eléctricas que se presentan como consecuencia del grado de sustitución de iones disprosio (Dy^{3+}) por iones escandio (Sc^{3+}) en la estructura.

Se lograron obtener cuatro compuestos con diferente composición de escandio y se observó que todos ellos cristalizan en el mismo grupo espacial ($C222_1$). La sustitución de disprosio por escandio se lleva principalmente en los sitios cristalográficos de disprosio sin cambiar el entorno de los átomos sustituidos, pero cambiando la direccionalidad de apilamiento de los octaedros TaO_6 .

En cuanto a las propiedades de transporte eléctrico se encontró que el transporte de carga se da por dos mecanismos diferentes con respecto a la temperatura. A temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, entre 25 – 250 °C el transporte es gobernado por la formación y movilidad de la cuasipartícula *gran-polarón*, mientras que en la región de alta temperatura el mecanismo es vía transporte de iones oxígeno (O^{2-}). Aunque las curvas de polarización del compuesto $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$ con ($x = 0$) presentan un comportamiento de tipo histéresis de esta propiedad, no se corroborar el fenómeno de ferroelectricidad en el

intervalo de temperatura de estudio; por el contrario, los valores de variables como la pérdida dieléctrica, parecen indicar que no existe una fase ferroeléctrica en el sistema estudiado.

Introducción

La estructura tipo fluorita (AO_2) es considerada como una de las más versátiles por la capacidad con la que se pueden obtener a partir de ella distintas estructuras derivadas, así como superestructuras que se relacionan entre sí (Yakubovich, *et. al.*, 1993). Las estructuras deficientes de aniones que se relacionan con ella, como son el pirocloro y la weberita, mantienen el empaquetamiento compacto de cationes en capas igual que en la estructura de la fluorita. La deficiencia de aniones conlleva a la modificación del entorno de estos cationes, haciéndolos distinguibles entre sí por medio de su coordinación, teniendo dos sitios catiónicos distintos, denotados por sitio A y sitio B (Cai & Nino, 2009). Debido a la gran versatilidad de estas estructuras, existe un gran número de compuestos que se derivan de esta estructura y que presentan una gran diversidad de propiedades físicas, así como fenómenos interesantes.

Otra de las características que hacen especialmente interesante el estudio de compuestos con estructuras derivadas de la fluorita, es que éstas, al ser muy parecidas estructuralmente, se hace relativamente fácil la transformación de una hacia cualquiera de las otras, manipulando parámetros como son la composición o las rutas de síntesis, para pasar, por ejemplo, de la estructura tipo fluorita a la weberita, o viceversa (Cai & Nino, 2009).

Son de especial interés, para los fines de este trabajo, las estructuras tipo weberita con composición Ln_3TaO_7 (Ln^{3+} : elemento de las tierras raras; Dy^{3+} , La^{3+} , Nb^{3+} , Pr^{3+} , etc), ya que se ha observado que presentan propiedades físicas y químicas relevantes, así como diversos fenómenos físicos asociados con la simetría de la estructura.

Dentro de los fenómenos físicos más interesantes que se encuentran reportados para los compuestos con esta estructura, se encuentra la aparición del fenómeno de ferroelectricidad; esto se debe a que esta estructura carece de centro de simetría lo cual se ha reportado en diversos compuestos (La serie $A_2Sb_2O_7$ (Pb, Sr y Ca) estudiada por (Ivanov, Tellgren, & Rundlöf, 1998)) . En el caso de los tantalatos, se ha encontrado un

comportamiento variado de las propiedades ferroeléctricas; mientras que el compuesto $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ con estructura de weberita ortorrómbica tiene una temperatura de transición a 166 K (Akishige & Ohi, 1992; Hushur, Shabbir, Ko, & Kojima, 2004; Ito, Akane, & Ohi, 1993), el compuesto isoestructural $\text{Eu}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ presenta un comportamiento paraeléctrico cuando menos hasta los 0.45 K (Kolodiazhnyi, Sakurai, & Matsushita, 2014).

Para los tantalatos también se ha encontrado que funcionan como semiconductores capaces de actuar como fotocatalizadores en la reacción de desproporción de agua para la formación de hidrógeno y oxígeno (Abe et al., 2004). En el terreno de los fenómenos magnéticos se ha reportado la aparición de fenómenos magnéticos poco convencionales, como lo es la frustración magnética por geometría (Fennell, Bramwell, & Green, 2001) y la formación de fases magnéticas como los llamados vidrios de espín (Gómez, Escudero, & Tavizon, 2014); en concreto, se tiene el caso del compuesto con composición Dy_3TaO_7 que es un vidrio de espín no convencional (Gómez et al., 2014).

Las propiedades dieléctricas que muestran muchos de estos compuestos también son muy atractivas, ya que presentan constantes dieléctricas intermedias (30 – 100) (Cai & Nino, 2007) y brindan un panorama ideal para correlacionar la polarizabilidad iónica y la permitividad dieléctrica con otros factores, ya que ésta tiene un comportamiento aproximadamente lineal entre la polarizabilidad dieléctrica y el radio iónico de las especies Ln^{3+} (Cai, 2010).

Adicionalmente, se ha reportado el fenómeno de relajación dieléctrica en compuestos con estructura de la familia de las fluoritas defectuosas, en concreto en pirocloros de bismuto (Huiling & Xi, 2002). Recientemente se ha observado también el mismo fenómeno en compuestos con estructura de pirocloro sin presencia de bismuto, como el caso del compuesto $\text{Ca}_{1.47}\text{Ti}_{1.47}\text{Nb}_{1.04}\text{O}_7$ (Roth et al., 2008).

Como se trata en la mayoría de las veces de compuestos dieléctricos, resulta motivante conocer el mecanismo mediante el cual la carga es transportada dentro del sólido, se han llevado a cabo estudios para determinar este mecanismo y se ha encontrado que en el caso de las series de compuestos $\text{Gd}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$ y $\text{Dy}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$ el mecanismo de conducción a alta

temperatura es vía iones de oxígeno (O^{2-}) (Gómez, 2014). A la fecha, no se ha encontrado en la literatura, para ningún compuesto de esta serie ni de otros, una propuesta consistente sobre el mecanismo de conducción eléctrica a temperaturas cercana a la ambiente.

Por lo anteriormente expuesto, resulta muy interesante el estudio de las propiedades eléctricas de los compuestos que presentan este tipo de estructuras de la familia de las fluoritas defectuosas. Este trabajo se centra en el compuesto estequiométrico Dy_3TaO_7 con estructura tipo weberita y con grupo espacial $C222_1$ (No. 20); en este se modifica la composición de la fórmula intercambiando iones Dy^{3+} con iones Sc^{3+} . La razón de elegir al escandio como catión sustitucional en la red cristalina es que es isovalente con Dy^{3+} , pero con un radio iónico menor (Shannon, 1976) y un menor número de electrones, lo cual puede hacer que se presenten fenómenos, tanto estructurales como electrónicos interesantes.

Se pretende llevar a cabo estudios cristalográficos para conocer el límite de solubilidad del escandio en la red tipo weberita, ya que se ha reportado que la composición Ln_2ScMO_7 forma una estructura de la familia de las fluoritas defectuosas, pero no pertenece al grupo de las estructuras tipo weberita con grupo espacial ya mencionado (Rossell, 1979), por lo que se parte del compuesto estequiométrico de disprosio Dy_3TaO_7 y se van introduciendo pequeñas variaciones en la composición de escandio, hasta observar el cambio de fase esperado (Rossell, 1979). Así mismo, se llevará a cabo la caracterización de las propiedades eléctricas y finalmente se correlacionarán los cambios en las propiedades eléctricas con los cambios en la estructura cristalina que se presentan en la solución sólida.

Las mediciones eléctricas se llevan a cabo utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia, usando un horno de alta temperatura adecuado para la inserción de una celda donde se llevan a cabo dichas mediciones.

La estructura de este trabajo se divide en seis capítulos. En el capítulo de **Marco Teórico** se da una breve introducción de cada uno de los fenómenos de estudio de este trabajo; como son los fenómenos físicos de los dieléctricos y la ferroelectricidad, también los distintos tipos de mecanismos de transporte eléctrico en estos sólidos. Adicionalmente se estudian los aspectos fundamentales de la estructura cristalina de las redes tipo weberita y en

especial la weberita ortorrómbica de composición Ln_3TaO_7 . En los ***Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización*** se dan las bases físicas, así como los fundamentos de la interpretación de los resultados obtenidos por las técnicas analíticas utilizadas en este trabajo. En el capítulo de ***Desarrollo experimental*** se presentan los procedimientos experimentales y las técnicas de caracterización que se usaron para llevar a cabo este estudio.

En el capítulo ***Resultados y análisis de resultados*** se presentan todos los resultados obtenidos y la discusión de los mismos, desde la síntesis de los compuestos y su caracterización estructural, como las mediciones de espectroscopia de impedancia y los ajustes que se realizaron. Por último se presentan las ***Conclusiones*** que se obtuvieron de este trabajo así como algunas ideas que se presentan para el trabajo posterior a este estudio y la ***Bibliografía***.

Marco teórico

Dieléctricos

Introducción

Los sólidos se pueden clasificar de acuerdo a su conductividad eléctrica en tres grupos: buenos conductores (metales), conductores medianos (semiconductores) y malos conductores (aislantes y dieléctricos). Los metales poseen conductividades que van de 10^4 a $10^6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; por el contrario, los dieléctricos presentan una conductividad menor a $10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y conducen la corriente eléctrica escasamente (Kittel, 1975). Estas diferencias en las conductividades típicas se deben a la distribución de las bandas de energía, mientras que en los metales las bandas de valencia y de conducción se traslapan, en los semiconductores y aislantes las bandas están separadas por una brecha energética.

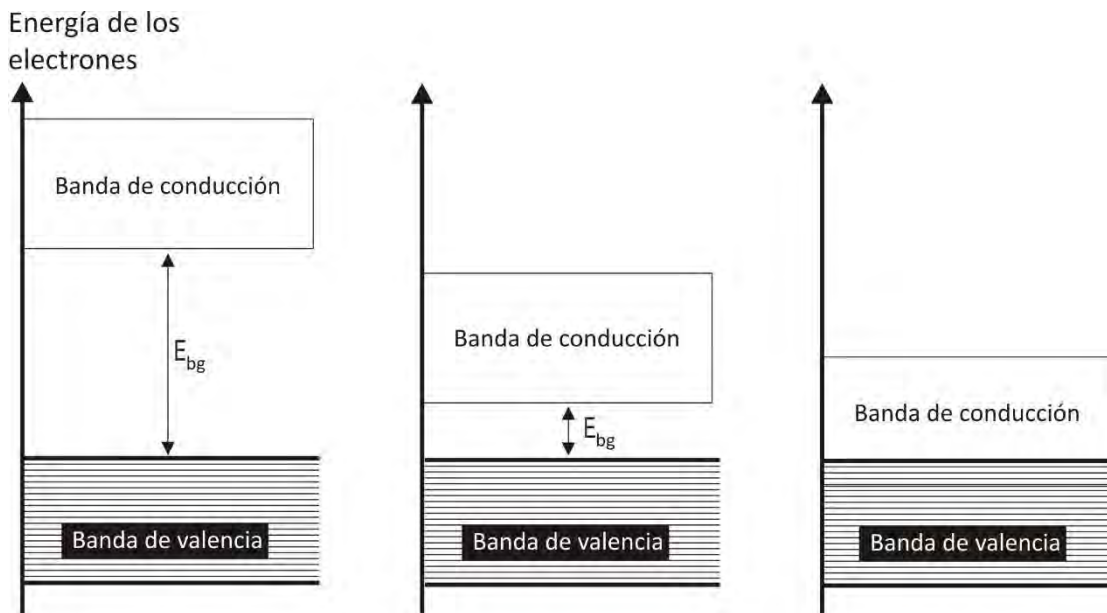


Figura 1. Diagrama de representación de las bandas de energía en los sólidos de izquierda a derecha: aislante; semiconductor; y metal.

Una de las diferencias más importantes entre los sólidos semiconductores y los aislantes se manifiesta en la dependencia de la conductividad con la temperatura. Mientras que en los semiconductores, aislantes y dieléctricos la conductividad aumenta de manera exponencial

con la temperatura, en los metales sucede lo contrario, su conductividad disminuye al aumentar la temperatura (Pavlopov, 1987).

Transporte eléctrico

Los dieléctricos poseen un ancho de banda prohibida que generalmente es mayor a los 3 eV (Kittel, 1975), por lo que a bajas temperaturas la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es muy poco probable, y por ende la concentración de portadores de carga es muy pequeña. Esto hace que la conductividad eléctrica en los dieléctricos sea extremadamente pequeña y que ésta se deba principalmente a impurezas en el sólido (dieléctricos con dopaje en partes por millón) (Pavlopov, 1987).

La conductividad eléctrica total de una sustancia es la suma de las conductividades parciales (σ_i) de los diferentes portadores de carga.

$$\sigma = \sum_i \sigma_i$$

Al cociente entre la conductividad parcial y la conductividad total se le conoce como el número de transporte (t_i) debido al portador de carga i . La suma de los números de transporte es igual a la unidad, ya que la suma de las conductividades eléctricas es igual a la conductividad total:

$$\sigma = \sigma_{iónica} + \sigma_{electrónica} = \sigma(t_{iónica} + t_{electrónica}) \text{ con } t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma}$$

Solamente un tipo de portador de carga gobierna el transporte, y dependiendo de la naturaleza del portador, será distinto el mecanismo de transporte; así en el caso de los dieléctricos existirán tres diferentes mecanismos (Tilley, 2008):

- Conducción de electrones.
- Conducción de iones.
- Transporte de polarones.

Conducción de electrones

Los dieléctricos poseen una estructura de bandas muy similar a los semiconductores y sólo se diferencian de éstos por el valor de la banda prohibida (Pavlopov, 1987). Como la banda prohibida en los dieléctricos es significativamente más grande que la de los semiconductores, se dice que la conductividad intrínseca es insignificante y por lo tanto solo existirá la conductividad dada por las impurezas de la red, es decir la conductividad extrínseca.

Dependiendo de la naturaleza de la impureza, se podrá tener dieléctricos tipo p o tipo n (semiconductores), si los portadores de carga son huecos (p^+) o electrones (n^-), en general la conductividad será:

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p$$

Donde n , p son las concentraciones y μ_n , μ_p las movilidades de los portadores de carga. Si se trata de conducción por impurezas, sólo existe un tipo de portador de carga en la ecuación anterior; en el caso de electrones, la concentración de portadores de carga es:

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\Delta E/k_B T}$$

Si predomina la dispersión de los portadores de carga por las vibraciones de la red, es decir, si no hay ninguna asociación entre los portadores de carga con los modos normales de vibración de la red, la movilidad de dichos portadores de carga tendrá una dependencia con la temperatura de la forma:

$$\mu = \frac{a}{T^{3/2}}$$

Al combinar las últimas dos ecuaciones con la expresión de la definición de conductividad debida a impurezas donadoras se obtendrá:

$$\sigma_{elec} = en\mu_n = \sigma_0 e^{-\Delta E/k_B T}$$

En el término σ_0 se agrupan todas las constantes involucradas y ΔE es el tamaño de la banda prohibida del dieléctrico (Kittel, 1975).

Conducción de iones.

En el caso de la conducción eléctrica por iones, es necesario estudiar la transferencia de carga y de masa en el sólido de manera simultánea. Para el estudio del transporte de masa en los sólidos, hay que recurrir al concepto de difusión (Tilley, 2012).

La difusión es el transporte de átomos, iones o moléculas a través del sólido debido a una fuerza motriz, en general esta fuerza es proporcional al gradiente de concentraciones de la especie transportada en el medio. Este proceso, por lo general, ocurre con menor rapidez en los sólidos que en las fases fluidas y depende de la dirección del transporte.

La difusión en estado estacionario en cualquier medio se puede estudiar utilizando la primera ley de Fick en su forma unidimensional.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx}$$

Donde J_i es el flujo difusivo de la especie i en el medio y que tiene un coeficiente de difusión D_i y una concentración c_i ; x es la coordenada de la trayectoria de longitud l de difusión en el medio. Al encontrarse en estado estacionario la ecuación toma la forma:

$$J_i = D_i \frac{(c_0 - c_f)}{l}$$

Las concentraciones en la expresión anterior son dadas por las condiciones a la frontera del problema, ya que se tiene una concentración de la especie transportada para un tiempo cero, que corresponde con la concentración inicial (c_0) y una concentración distinta cuando el sistema alcanza el estado estacionario (c_f).

En los cristales, un átomo puede migrar de una posición estable a otra; si existen vacancias en la estructura cristalina, los átomos o iones pueden saltar de su posición original hacia

una vacancia cercana o generarla, y de esta manera moverse dentro de todo el cristal. A este fenómeno se le conoce como autodifusión.

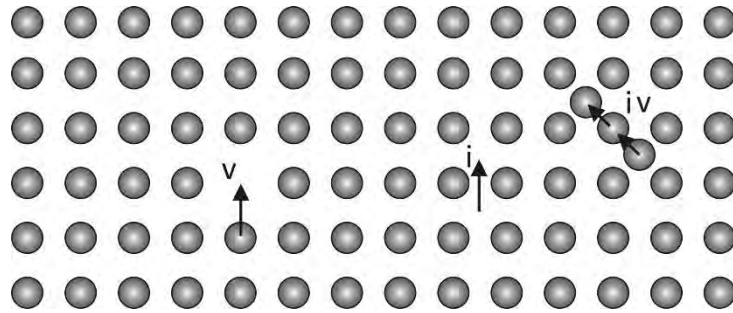


Figura 2. Mecanismo de autodifusión en los sólidos; v) sitio vacante, iv) vacancia generada e i) intersticial.

El proceso de autodifusión intersticial involucra el movimiento de los átomos de manera aleatoria a través del cristal, al no existir un gradiente de concentración que promueva la difusión, estos átomos tienen que vencer barreras energéticas que se crean al tratar de pasar a través de posiciones que no están ocupadas normalmente en la red.

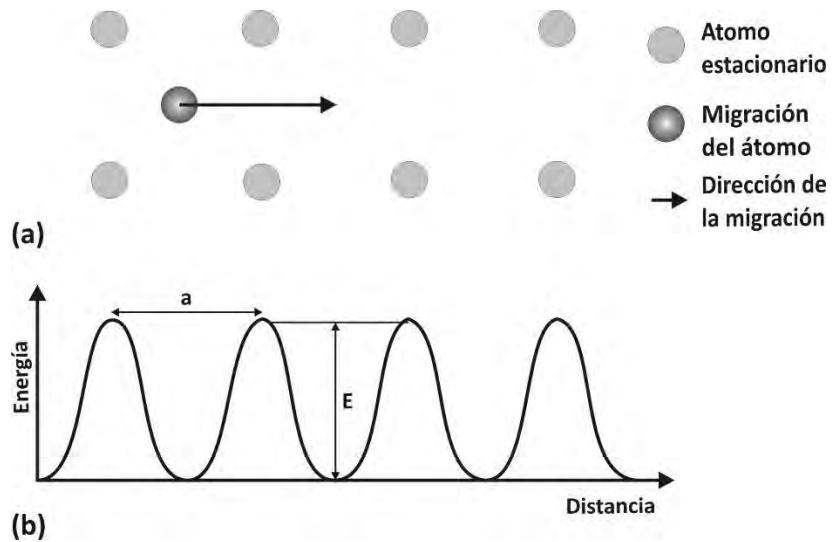


Figura 3. Perfil energético y de migración intersticial de un átomo en la red.

La migración de los átomos (J) a través de una distancia (a) será la diferencia entre la migración de un punto (1) a otro (2) y la migración en sentido inverso.

$$J = j_{1 \rightarrow 2} - j_{2 \rightarrow 1}$$

Este flujo de átomos está definido por el producto del número (n_i) y la probabilidad de migración hacia otro sitio ($\Gamma_{i \rightarrow k}$), relacionada con la frecuencia de vibración del átomo. El flujo de átomos en la red será entonces:

$$J = n_1 \Gamma_{1 \rightarrow 2} - n_2 \Gamma_{2 \rightarrow 1}$$

Al no existir una fuerza motriz del transporte de átomos, las probabilidades de migración en ambos sentidos será la misma y el número de estos se puede relacionar con su concentración ($n_i = a c_i$, caso unidimensional). Al multiplicar por un factor unitario (a/a) el flujo de átomos en la red será:

$$J = \frac{a^2 \Gamma (c_0 - c_f)}{a}$$

Al comparar esta ecuación con la obtenida para el transporte en estado estacionario, se infiere que la difusividad está determinada por la probabilidad de migración (Γ) y la distancia entre los espacios disponibles (a).

$$D = a^2 \Gamma$$

La descripción para la migración consta de dos términos, el primero de ellos se refiere a la probabilidad de que un átomo o ion cambie de su estado de mínima energía a otro con energía similar (p). Esta probabilidad se puede obtener a partir de la distribución de Maxwell-Boltzmann a través de la siguiente expresión.

$$p = \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$$

Donde E_m es la energía de activación de la difusión. El segundo término del que depende la migración es la frecuencia (ν) con la que los iones intentan migrar y está asociada con las vibraciones atómicas de la red. Así, la probabilidad de migración será:

$$\Gamma = v \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$$

Al tomar en cuenta el número de rutas disponibles para el proceso de difusión en el cristal, se introduce una constante geométrica (g), que hace que la difusividad se exprese de la siguiente manera.

$$\mathcal{D} = g a^2 v \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$$

Los términos de la frecuencia, el factor geométrico y la longitud de salto se pueden agrupar en una constante llamada \mathcal{D}_0 , obteniendo así una ecuación para la difusividad en función de la temperatura.

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)$$

Una vez develada la expresión para el coeficiente de difusión se puede obtener la ecuación de la conductividad eléctrica en el caso en que los portadores de carga sean iones a través de la relación de Nerst-Einstein. En general, la conductividad resulta del producto de la concentración de los portadores (c_i), la carga de estos (q_i) y la movilidad en el medio (μ_i) (Tilley, 2008).

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i = \sum_{i=1}^n c_i q_i \mu_i$$

En esta expresión se toman en cuenta todos los portadores de carga que intervienen en el mecanismo de la conducción. En el caso de la conducción de iones, estos son transportados de manera similar al caso que se presenta durante el fenómeno de la difusión, con la diferencia que en esta situación el movimiento de los iones es influenciado por la presencia de un campo eléctrico ($|\vec{E}|$) y por lo tanto los iones tienen una dirección preferencial de movimiento, dependiendo de su carga.

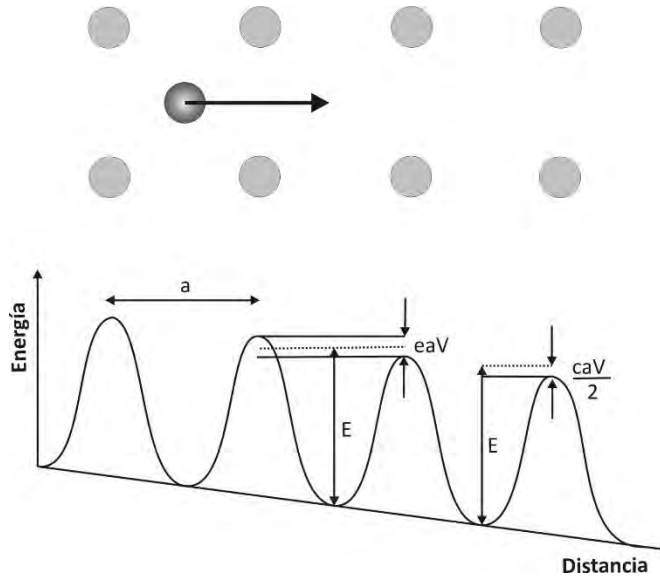


Figura 4. Perfil de energía de la migración de iones en presencia de un campo eléctrico aplicado.

Este campo eléctrico, que es producido por el flujo de las partículas cargadas, afecta la energía de activación del transporte de iones en comparación con el transporte de partículas sin carga, en función de la magnitud del campo en esa misma dirección, como se puede apreciar en la siguiente ecuación:

$$E_a = E_m - \frac{q_i a |\vec{E}|}{2}$$

Aquí E_a es la energía de activación para partículas cargadas; E_m energía de activación del transporte como si se tratara de partículas sin carga; q_i la carga de las partículas; a es la distancia entre puntos de red equivalentes y $|\vec{E}|$ el valor del campo eléctrico producido por el movimiento de las partículas. De esta manera se puede conocer la conductividad eléctrica asociada a iones, utilizando la relación de Nerst-Einstein, que relaciona la conductividad eléctrica con la movilidad de los portadores de carga y su coeficiente de difusión.

$$\sigma_{ionica} = c_i q_i \mu_i = \frac{q_i^2 c_i \mathcal{D}_i}{k_B T}$$

Introduciendo la expresión de la difusividad en esta ecuación y usando la energía de activación del proceso de conducción, se obtiene una relación para el comportamiento de la conductividad iónica como función de la temperatura.

$$\sigma_{ionica} = \frac{q_i^2 c_i}{k_B T} D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Para facilitar la visualización, se hace un gráfico del logaritmo natural del producto σT contra el inverso de la temperatura (gráfico tipo Arrhenius) y se puede obtener la energía de activación por medio de una extrapolación lineal de los datos. Con el valor de la energía de activación se puede inferir qué tipo de portador de carga gobierna el transporte eléctrico:

$$\ln(\sigma_{ionica} T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k_B T}$$

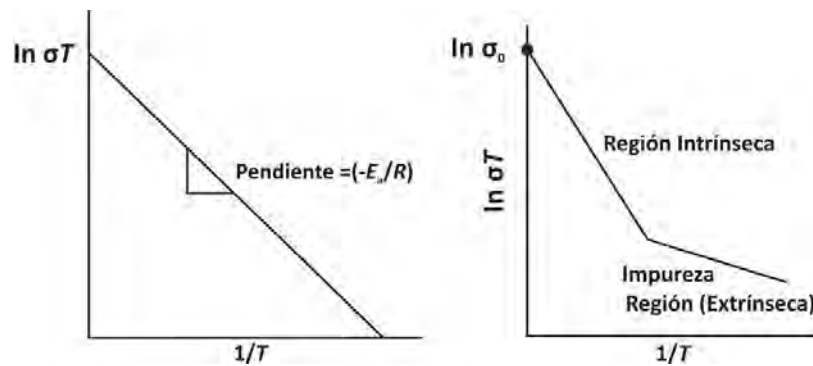


Figura 5. Gráfico lineal del comportamiento tipo Arrhenius de la conductividad para un conductor iónico extrínseco (Izquierda) y uno donde se presentan tanto como conductividad intrínseca como extrínseca (Derecha).

En ocasiones se presentan cambios en la energía de activación que se observan como cambios de la pendiente del gráfico. A bajas temperaturas el sólido contiene impurezas (región extrínseca) que facilitan la conducción eléctrica y al aumentar la temperatura, estas impurezas ya no participan en el proceso de conducción, teniendo así una conductividad debida solamente a los iones en movimiento (región intrínseca) y por ende, una mayor energía de activación (Kao, 2004).

Transporte por polarones.

Existe otro mecanismo de transporte de carga en los dieléctricos, llamado polarónico. La movilidad de los electrones (o huecos) en este tipo de sólidos es muy pequeña, ya que el ancho de la brecha energética es muy grande en comparación con la de los semiconductores (Kao, 2004), esto hace que el modelo de bandas resulte inapropiado para describir el comportamiento de la conductividad eléctrica.

Cuando los electrones (o huecos) de la capa de valencia se mueven a través de compuestos dieléctricos, estos polarizan con su campo la vecindad de la red cristalina, produciendo deformaciones locales de la misma. Estas deformaciones, o modos normales de vibración de la red, son conocidas como *fonones* y pueden asociarse al electrón que las causa, formando así una quasi-partícula llamada *polarón* (Pavlopov, 1987).

Los polarones poseen diferentes características físicas, dependiendo de la fuerza de interacción que se dé entre el electrón y la vibración de la red cristalina. Si la interacción es relativamente débil, la deformación de la red es pequeña pero abarca una gran área, mayor que el parámetro de red del cristal y por lo tanto la quasi-partícula es llamada *gran-polarón*. En este caso el polarón se comporta como un portador libre (electrón), pero con una masa efectiva mucho mayor, por lo cual la movilidad será mucho menor que el caso de los electrones, pero con un comportamiento similar, ya que al aumentar la temperatura, disminuirá la movilidad de carga (Pavlopov, 1987).

Por el contrario, si dicha interacción es fuerte, la deformación de la red será grande y abarcará un área mucho más centralizada que en el caso anterior, esta deformación es proporcional al parámetro de red del cristal y se le conoce como *petit-polarón* (pequeño en francés). El transporte de este tipo de polarones puede ser llevado a cabo por medio de dos mecanismos diferentes, dependiendo de la temperatura a la cual ocurran.

A bajas temperaturas, el *petit-polarón* se puede transportar por efecto túnel entre estados localizados y se le conoce como transporte de "*banda estrecha*". La dependencia de la movilidad con la temperatura es determinada por los modos de dispersión de la red y la

movilidad del polarón disminuye con la temperatura de manera análoga al caso de los semiconductores de banda ancha (Kao, 2004).

Sin embargo a altas temperaturas el mecanismo es muy distinto. Al encontrarse los electrones localizados en sitios específicos de la red como defectos, estos sólo se podrán mover a un sitio adyacente mediante un proceso de “salto” que es activado térmicamente, de manera similar al caso de la conducción por iones y la movilidad tendrá una expresión similar a la del proceso de conducción iónica, salvo por la diferencia en el orden de las energías de activación obtenidas.

Polarización en dieléctricos

Un dieléctrico es un material aislante polarizable, en el cual, bajo la acción de un campo eléctrico, los iones que componen al dieléctrico se polarizan y surge un momento dipolar eléctrico en el sólido, que consta de la suma de los momentos dipolares de los iones individuales y depende de la densidad de estos mismos (Pavlplov, 1987). A la relación entre el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen se le denomina *polarizabilidad*.

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i$$

Siendo \vec{p}_i el momento dipolar eléctrico del ion o átomo polarizado en el sólido, N el número de dipolos del cristal y V su volumen.

La polarizabilidad depende del medio y de la intensidad del campo eléctrico (\vec{E}), por lo que se puede describir a la polarización por medio de la ecuación:

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E}$$

A la magnitud $(\epsilon - 1) = \chi$ se le llama *susceptibilidad dieléctrica relativa*, ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío y ϵ es la permitividad eléctrica del sólido.

$$\varepsilon = 1 + \frac{|\vec{P}|}{\varepsilon_0 |\vec{E}|}$$

Se define a la permitividad eléctrica como la facilidad de un medio a ser polarizado al aplicarle un campo eléctrico y es el parámetro macroscópico más representativo en los dieléctricos (Pavlplov, 1987).

Las propiedades macroscópicas de los dieléctricos dependen de los procesos microscópicos que ocurren al interior cuando se aplica un campo eléctrico, para poder caracterizar los tipos de polarización hay que conocer, además de la naturaleza de las partículas, los tipos de interacciones interatómicas o intermoleculares que se dan en el sólido. Existen varios procesos de polarización; como la polarización electrónica elástica, que es inducida por un campo eléctrico externo y tiene varios fenómenos asociados (Pavlplov, 1987).

En el caso de dieléctricos que tienen una estructura cristalina que carece de centro de simetría, además de los mecanismos de polarización mencionados, que es inducida por un campo exterior, hay otros mecanismos en los que es posible llevar a cabo polarización *forzada* (Halasyamani & Poeppelmeier, 1998). En esta polarización forzada, el momento dipolar se puede producir por esfuerzos mecánicos (piezopolarización), por cambios de temperatura (piropolarización) o por efecto de radiación electromagnética (fotopolarización). Existen además algunos dieléctricos en los que puede existir polarización en ausencia de cualquier influencia (polarización espontánea) (Pavlplov, 1987).

El cambio de la polarización del cristal por efecto de la variación de la temperatura recibe el nombre de efecto piroeléctrico, en ausencia de campos externos el cambio en la polarización puede ocurrir sólo en los dieléctricos con polarización espontánea, es decir, que tienen los dipolos orientados en la misma dirección. Este caso es el ideal, cuando la temperatura $T = 0$ K, ya que al aumentar la temperatura ($T > 0$) los dipolos se comienzan a desordenar paulatinamente, haciendo que la polarización disminuya a medida que aumenta la temperatura.

Un piroeléctrico lineal es aquel en el que la polarización disminuye al aumentar la temperatura. Existe un grupo de piroeléctricos, en el que la polarización espontánea

depende de manera no lineal con la intensidad del campo y es reversible con respecto a la dirección y se les conoce con el nombre de ferroeléctricos (Pavlopov, 1987). La característica fundamental de los ferroeléctricos es que la dependencia de la polarización (\vec{P}) en función del campo eléctrico (\vec{E}) tiene la forma de un ciclo de histéresis (Kittel, 1975).

Ferroeléctricos

Un material ferroeléctrico es aquel que presenta polarización eléctrica espontánea. El fenómeno de la ferroelectricidad fue descubierto en 1921 por Joseph Valasek mientras estudiaba las propiedades piezoeléctricas de la sal de Rochelle (Haertling, 1999). Los compuestos ferroeléctricos son compuestos cristalinos que están polarizados y esa polarización es reversible con respecto a la dirección por la acción de un campo eléctrico (Patterson & Bailey, 2010).

Los compuestos ferroeléctricos pertenecen a un subgrupo de los dieléctricos con estructura cristalina no centrosimétrica, es decir, que no tienen un centro de simetría. Existen 32 grupos puntuales, de los cuales 21 son grupos no centrosimétricos y en 20 de ellos las estructuras con esta simetría presentan el fenómeno de piezoelectricidad (Tabla 1). Un subgrupo de los grupos no centrosimétricos posee un eje único de simetría, estos cristales se conocen como grupos polares y, además del fenómeno de piezoelectricidad, presentan piroelectricidad, es decir, que tienen polarización espontánea por efecto de la temperatura.

Así mismo, existe un subgrupo de los dieléctricos polares para los cuales la polarización espontánea puede cambiar de dirección al aplicarle un campo eléctrico de suficiente magnitud y que ese cambio en la polarización sea reversible a la acción del campo. Este grupo de estructuras cristalinas forman los llamados compuestos ferroeléctricos (Kasap & Capper, 2007).

Todos los cristales ferroeléctricos son piroeléctricos y piezoeléctricos, pero solo algunos cristales piezoeléctricos son ferroeléctricos. Así, podemos decir que un ferroeléctrico es un

dieléctrico con polarización espontanea que puede cambiar entre varios estados por la aplicación de un campo eléctrico (Patterson & Bailey, 2010).

Los materiales ferroeléctricos se caracterizan por la aparición de un ciclo de histéresis en su respuesta a la polarización, constante dieléctrica y resistividad elevadas, baja pérdida dieléctrica y una marcada dependencia de todos los parámetros con la temperatura (Haertling, 1999).

Sistema cristalino	Grupo puntual	Centrosimétricos	No centrosimétricos	
			Piezoeléctrico	Piroeléctrico
Triclínico	1, $\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1
Monoclínico	2, m, 2/m	2/m	2, m	2, m
Ortorrómbico	222, mm2, mmm	mmm	222, mm2	mm2
Tetragonal	4, $\bar{4}$, 4/m, 422, 4mm, $\bar{4}2m$, (4/m)mm	4/m, (4/m)mm	4, $\bar{4}$, 422, 4mm, $\bar{4}2m$	4, 4mm
Trigonal	3, $\bar{3}$, 32, 3m $\bar{3}m$	3, $\bar{3}m$	3, 32, 3m	3, 3m
Hexagonal	6, $\bar{6}$, 6/m, 622, 6mm, $\bar{6}m2$, (6/m)mm	6/m, (6/m)mm	6, $\bar{6}$, 622, 6mm, $\bar{6}m2$	6, 6mm
Cúbico	23, m3, 432, $\bar{4}3m$, m3m	m3, m3m	23, $\bar{4}3m$	---

Tabla 1. Grupos puntuales para los siete sistemas cristalinos y su clasificación según su simetría.

La dirección variable de la polarización espontanea es la responsable de la aparición del ciclo de histéresis en los ferroeléctricos. El comportamiento de la polarización eléctrica se explica de manera satisfactoria por medio del modelo de dominios ferroeléctricos. Un dominio ferroeléctrico es una región del cristalito que posee una orientación uniforme de los momentos dipolares y se separa de otros dominios en el grano por una pared de dominio.

En el estado inicial (1), los dominios ferroeléctricos se encuentran distribuidos de manera aleatoria, de modo que la polarización eléctrica del cristalito es cero, al aumentar el campo

eléctrico los dominios comienzan a alinearse en la dirección del campo aplicado (2), hasta que se alcanza un punto de saturación, donde todos los momentos están alineados en la dirección del campo (3) y el aumento en la polarización es lineal debido a la permitividad eléctrica del material, la ordenada al origen de esta curva se conoce como polarización de saturación (P_s). Al disminuir el campo hasta un valor de cero (4) se observa que el sistema tiene una polarización remanente (P_r). Si se aplica un campo eléctrico en la dirección contraria al anterior, la polarización comienza a disminuir hasta un valor de cero (5), a este valor del campo se le conoce como campo coercitivo (o campo crítico, $-E_c$). Si se continúa aumentando el campo eléctrico en la dirección opuesta a la inicial, los dominios ferroeléctricos comenzarán a alinearse llegando nuevamente a la saturación (6), aunque la alineación de los dipolos sea en dirección inversa a la anterior ($-P_s$). Al disminuir el campo eléctrico sucede lo mismo que al aplicarle el campo en la dirección antiparalela, completando el ciclo de histéresis (Figura 6).

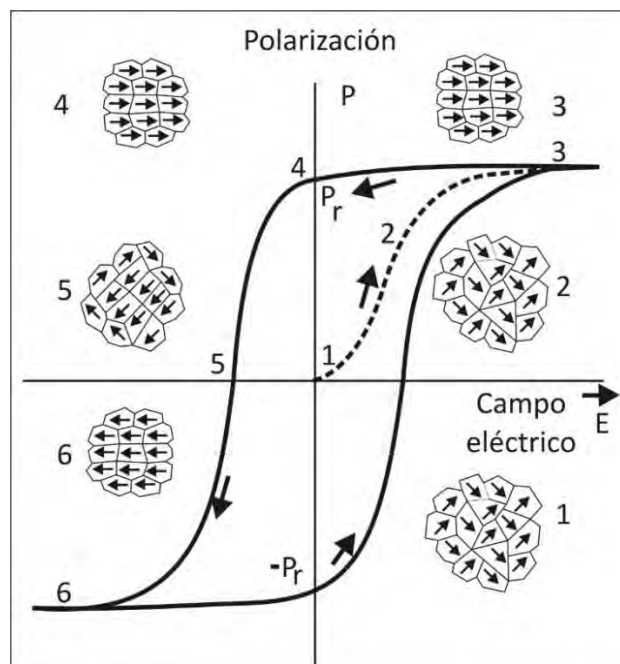


Figura 6. Ciclo de histéresis de la polarización para un compuesto ferroeléctrico, utilizando el concepto de dominios eléctricos para explicar la formación de dicho ciclo.

Para la mayoría de los materiales ferroeléctricos, el estado polarizado solo existe en cierto intervalo de temperatura y fuera de este, los dipolos eléctricos seguirán existiendo pero en un estado desordenado, es decir, la orientación de los dipolos en el cristal será aleatoria. Este estado, en el que los dipolos se encuentran desordenados se conoce como fase paraeléctrica. La temperatura a la que ocurre la transición de fase ferroeléctrica a fase paraeléctrica se denomina temperatura de Curie (T_c), y la forma en la que ocurre la transición es característica de los materiales. Cuando la temperatura del sistema es mayor al punto de la transición la permitividad eléctrica decrece al aumentar la temperatura de acuerdo a la ley de Curie-Weiss (Damjanovic, 1999), expresada en la siguiente ecuación.

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C}{T - T_0}$$

El parámetro C es la llamada constante de Curie y T_0 es la temperatura de Curie-Weiss. Algunos compuestos ferroeléctricos presentan varias transiciones en sucesivas fases ferroeléctricas y finalmente la transición a la fase paraeléctrica (Figura 7).

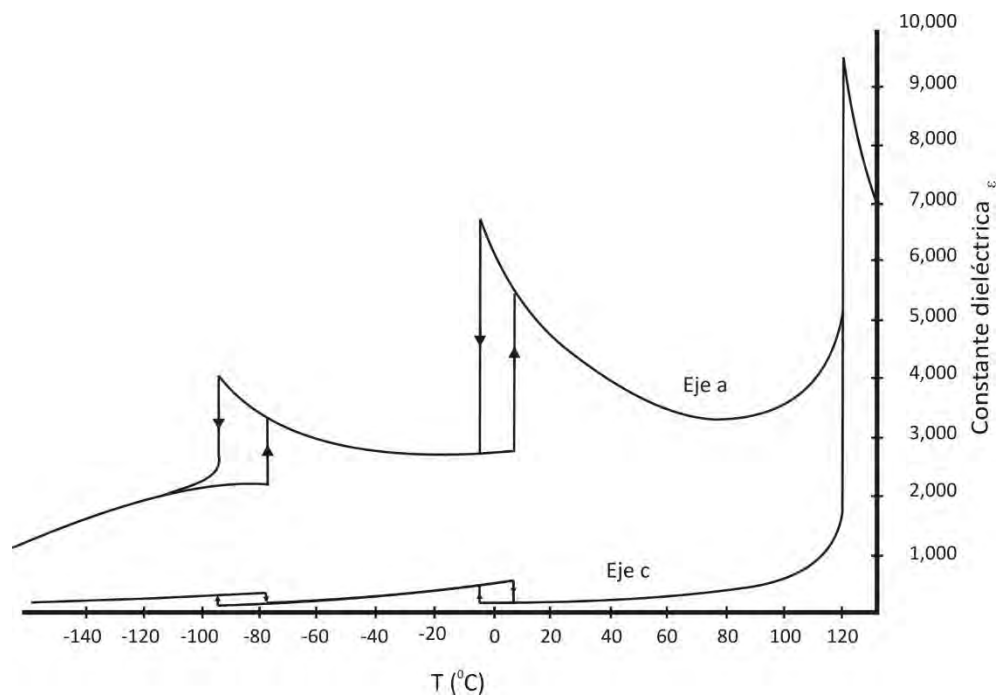


Figura 7. Transiciones de fase ferroeléctricas sucesivas en el compuesto $BaTiO_3$.

La transición de la fase ferroeléctrica a la fase paraeléctrica conduce a fuertes cambios en las propiedades eléctricas, por ejemplo, en la permitividad eléctrica (ϵ) y es acompañada por cambios en las dimensiones de la estructura cristalina (Damjanovic, 1999). En muchos casos, la transición de la fase ordenada a la fase aleatoria puede ser observada en el punto donde la permitividad eléctrica aumenta de manera abrupta, es decir, se comporta de manera discontinua (Kasap & Capper, 2007).

Las transiciones o cambios de fase, en general pueden ser de diferente orden, dependiendo de la forma en que cambian las propiedades. El orden de una transición de fase se define por la discontinuidad en las derivadas parciales de la energía libre de Gibbs. En una transición de n-ésimo orden, la derivada n-ésima de la energía libre (G) es una función discontinua a la temperatura a la cual ocurre la transición (Zemansky & Dittman, 1985).

En los ferroeléctricos las transiciones de fase en la temperatura de Curie T_c pueden ser de primer orden, transición de manera discontinua, o de segundo orden, es decir, una transición continua (Kasap & Capper, 2007). La transición se puede observar, como ya se ha mencionado, en el comportamiento de la permitividad eléctrica. Adicionalmente se puede observar la transición en el comportamiento de la polarización del material, como se puede ver en la Figura 8.

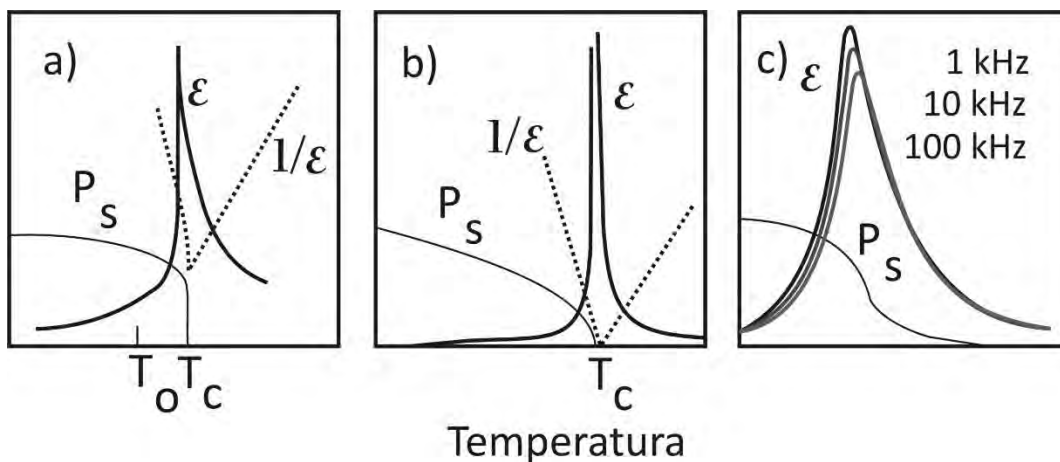


Figura 8. Representación esquemática del comportamiento de la permitividad eléctrica y la polarización espontanea para a) transición ferroeléctrica de primer orden, b) transición ferroeléctrica de segundo orden y c) para un relajador ferroeléctrico [Tomada de (Damjanovic, 1999)].

Existen otro tipo de materiales ferroeléctricos, llamados relajadores ferroeléctricos o relaxores, que presentan una transición de fase difusa y depende fuertemente de la frecuencia de medición (Peláiz-Barranco, Calderón-Piñar, García-Zaldívar, & González-Abreu, 2012). Una explicación para la formación de los relajadores ferroeléctricos puede ser que los momentos dipolares estén orientados al azar, como en la fase paraeléctrica, pero al bajar la temperatura no condensan en una fase ordenada, sino que los momentos dipolares se mantienen “congelados” orientados de manera aleatoria (Bokov & Ye, 2012). En este caso la polarización no se vuelve cero inmediatamente, pero decae gradualmente cerca de la temperatura de transición.

La estructura cristalina weberita

La weberita

La estructura cristalina de la fase weberita, con estequiometría típica $A_2B_2X_7$ (A y B son cationes metálicos, X es un anión) con grupo espacial *Imma* (No. 74) y cuatro unidades fórmula por celda unitaria. También se puede visualizar como un tipo de superestructura tipo fluorita (A_2X_2) deficiente de aniones y es isoestructural con el mineral llamado weberita, Na_2MgAlF_7 . Este mineral fue descubierto en Groenlandia por Theobald Weber en 1938, en cuyo honor se le asignó dicho nombre (Cai & Nino, 2009).

Átomo	Sitio de Wyckoff	Simetría de sitio	Posiciones atómicas		
			x/a	y/b	z/c
A1	4d	2/m	1/4	1/4	3/4
A2	4a	2/m	0	0	0
B1	4c	2/m	1/4	1/4	1/4
B2	4b	2/m	0	0	1/2
X1	8h	M	0	y ₁	z ₁
X2	16j	1	x ₂	y ₂	z ₂
X3	4e	mm2	0	1/4	z ₃

Tabla 2. Tabla de posiciones atómicas en la estructura weberita.

Como se puede apreciar en la Tabla 2, en la estructura weberita los cationes A se sitúan en las posiciones atómicas *4a* y *4d* con simetría de sitio *2/m* y presentan un número de coordinación de 8 con los aniones. Estos cationes tienen dos tipos distintos de ambientes de coordinación: los cationes situados en la posición atómica *4d* (A1) se encuentran en un cubo altamente distorsionado y presentan dos diferentes distancias de enlace A_1-X , estos cubos comparten aristas entre sí, formando cadenas en la dirección [100]. Los cationes A

que están en la posición cristalográfica $4a$ ($A2$) se encuentran dentro de pirámides hexagonales en las que los aniones están a tres diferentes distancias de los átomos centrales. Cada pirámide comparte vértices con otras pirámides y comparten una arista con un cubo $A1X_8$.

Los cationes B, por otro lado, se posicionan en los sitios cristalográficos $4b$ y $4c$ y poseen una coordinación de 6. La estructura de la weberita puede ser descrita como una red de octaedros BX_6 de vértices compartidos entré sí con penetración de los cationes A (Figura 9). También existen dos tipos de octaedros BX_6 dependiendo de su posición cristalográfica. Todos los vértices del octaedro formado por los cationes B en posición $4c$ se conecta con otro octaedro B, mientras que solo cuatro vértices del octaedro B2 ($4b$) se conectan con otros octaedros formados por cationes B.

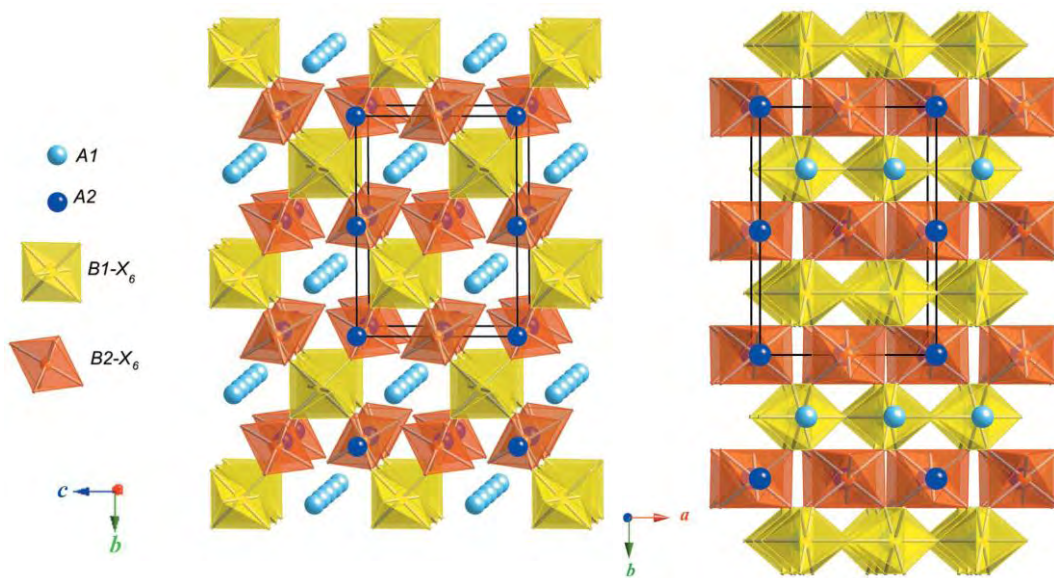


Figura 9. Arreglo octaédrico de cationes A (izquierda) en la dirección $[1, 0.04, 0.07]$ y en la dirección $[0.1, 0, 1]$ (derecha). Las líneas negras representan la celda unitaria. (Tomada de (Cai & Nino, 2009))

La disposición de los iones A y B conlleva a la formación de tres diferentes tetraedros de cationes. Seis aniones ocupan los dos tetraedros A_3B (A_3BX , con $X1$) y cuatro intersticios tetraédricos A_2B_2 (A_2B_2X , con $X2$) y ninguno localizado dentro de los sitios AB_3 ($AB_3[]$, donde $[]$ representa un sitio vacante) en la celda unitaria. El último anión ($X3$) posee una coordinación de cuatro y se encuentra fuera de los dos tetraedros AB_3 que comparten arista.

Relación entre la fluorita y el pirocloro

La weberita y el pirocloro ($A_2B_2X_7$) son dos estructuras muy relacionadas entre sí, ya que ambas son tipos de superestructuras de fluorita (AX_2), además, el número de coordinación es el mismo en ambas estructuras (Cai & Nino, 2009). Estas dos estructuras poseen subredes similares de cationes, que se componen de capas de tetraedros de cationes, las mismas que los planos (111) en la fluorita. Estas capas de cationes se alternan entre los tetraedros compuestos por cationes A_3B y AB_3 y son paralelas a los planos (111) en el pirocloro y a los planos (011) en la weberita. Las capas en el pirocloro también pueden ser descritas como capas de cationes tipo bronce de tungsteno hexagonal (HBT, por sus siglas en inglés).

La diferencia entre las estructuras pirocloro y weberita es el diferente apilamiento de las dos capas sucesivas de tetraedros A_3B y AB_3 . El grupo espacial de la weberita (*Imma*) es un subgrupo del grupo espacial *Fd-3m*. Si el parámetro de red de los pirocloro es $2a$ con respecto a la fluorita (a), los parámetros de red de la weberita ortorrómbica serán aproximadamente $2^{1/2}a$, $2a$ y $2^{1/2}a$.

Con la rotación de 45° sobre el eje b de la subred de cationes del pirocloro se obtiene la subred tipo weberita; en otras palabras, los planos (111) del pirocloro se convierten en los planos (011) de la nueva estructura. Esta rotación transforma el grupo espacial en *Imcm* (Cai & Nino, 2009).

En la fluorita, las reflexiones características están dadas por los planos (111), (200), (220), (311) y (222). Utilizando radiación de $Cu K\alpha$, la reflexión (111) se presenta con la mayor intensidad, aproximadamente a un ángulo $2\theta = 30^\circ$. En la estructura pirocloro las cinco reflexiones son debidas a los planos (222), (400), (440), (622) y (444) debido a que el parámetro de red se duplica con respecto a la fluorita. Otra gran diferencia entre los patrones de difracción de la fluorita y el pirocloro es la aparición de varias reflexiones de poca intensidad, especialmente las del plano (111) que se observan en el ángulo $2\theta = 15^\circ$ para esta última estructura. En la weberita ortorrómbica las cinco reflexiones de la fluorita se desdoblan, obteniendo así muchas más reflexiones en la weberita que en la fluorita; por

ejemplo, la reflexión más intensa de la fluorita $(111)_f$ o la del pirocloro $(222)_p$ se desdobra para la weberita en las reflexiones $(022)_w$ y $(220)_w$.

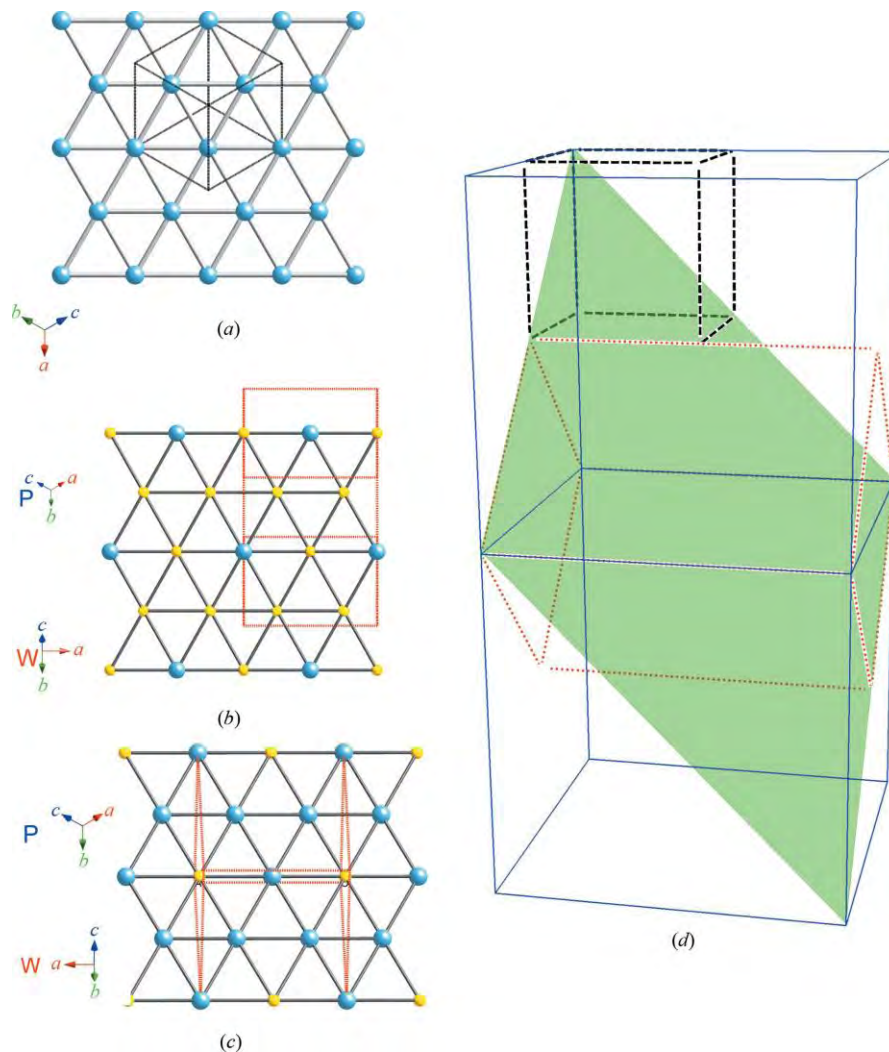


Figura 10. (a) Red de cationes en (111) de la fluorita; (b) Capa de tetraedros AB_3 ; (c) Capa de tetraedros A_3B en (011) de la weberita; (d) Transformación axial del pirocloro a weberita. (Tomada de (Cai & Nino, 2009))

Es importante recalcar que en las fluoritas cada anión se encuentra en el centro del tetraedro de cationes (A_4X). La distribución de los cationes A y B conduce a la formación de diferentes tetraedros de cationes: AB_3 , A_3B y A_2B_2 en la weberita, y A_4 , B_4 y A_2B_2 en la estructura pirocloro. La razón de esta formación de diferentes tetraedros de cationes es que en las weberitas y en los pirocloros es distinto el apilamiento de las dos capas vecinas AB_3 y A_3B (Cai & Nino, 2009).

Las estructuras tipo weberita

La estructura cristalina de la weberita presenta una gran variedad de modificaciones tanto estequiométricas como estructurales, incluyendo variantes monoclinicas y trigonales. Como se ha discutido con anterioridad, la unidad de construcción básica de la weberita son las capas de tetraedros AB_3 y A_3B .

Las diferencias entre estos tipos de estructuras de la weberita son el sistema cristalino y el número de bloques de las unidades mínimas de repetición (**N**) dentro de la celda unitaria. Existe una notación que combina **N** y la primera letra del sistema cristalino para diferenciar de manera general los diferentes tipos de weberitas. Por ejemplo, para la weberita clásica que se compone por dos bloques de tetraedros y su sistema cristalino es el ortorrómbico, se le asigna el nombre **2O**. Las weberitas que se encuentran reportadas son la **2O**, **2M**, **3T**, **4M**, **5M**, **6M**, **6T**, **7T** y **8O** (Cai & Nino, 2009).

La principal diferencia entre la weberita ortorrómbica clásica y las estructuras relacionadas es que las capas de tetraedros son paralelas a los planos (011) en la estructura clásica, mientras que en los otros tipos son paralelas a los planos (001). Existen dos posibilidades de que la weberita clásica pierda su centro de simetría; la primera de ellas ocurre cuando se introduce Cu^{2+} en la red $Na_2B^{2+}B^{3+}F_7$ en el sitio *B-1*, como por ejemplo en los compuestos Na_2CuCrF_7 y Na_2CuInF_7 donde el grupo espacial es reducido del grupo *Pmnb* al subgrupo *Imma*. La otra posibilidad sucede cuando el radio iónico situado en la posición *B-2* es mayor que aquel situado en *B-1*, debido al menor radio se produce una distorsión de la red mediante la cual los iones alojados en la posición *A-2* pasan de tener una coordinación ocho a una siete.

Un caso particular de esta distorsión se observa principalmente en aquellos compuestos que presentan fórmula general Ln_3BO_7 , en la que Ln^{3+} es un elemento de tierras raras y B^{5+} puede ser Os^{5+} , Re^{5+} , Ru^{5+} , Mo^{5+} , Ir^{5+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} o Ta^{5+} . En este caso los iones *B2* son iguales que los iones *A* y como resultado los sitios *A2* y *B2* se vuelven indistinguibles entre sí. Esta estructura posee un arreglo de capas BO_6-LnO_8 , como en las weberitas, además de una capa

de poliedros con coordinación siete (LnO_7) entre ellas. Esta estructura, pues, no mantiene el arreglo tridimensional de octaedros BO_6 , sino que los presenta únicamente en cadenas (Cai & Nino, 2007).

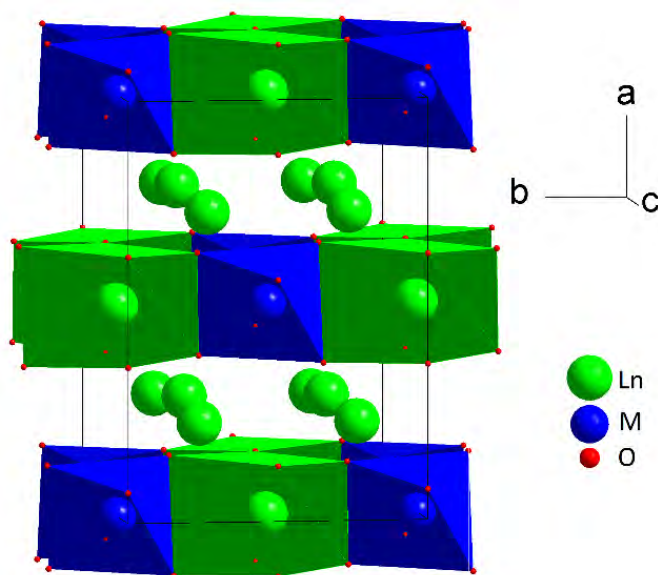


Figura 11. Celda unitaria de la estructura tipo weberita para la estequiometría Ln_3MO_7 . En azul se aprecian los octaedros MO_6 y en verde los cubos deformados LnO_8 . Entre las capas de poliedro se muestran los cationes Ln^{3+} con coordinación siete (sin poliedro) [Tomada de (José Francisco Gomez-Garcia, 2014)].

La estructura cristalina de esta variante fue determinada por Allpress y Rossell, asignando el grupo espacial $Cmcm$ a aquellos compuestos que contenían cationes Ln^{3+} grandes (Pr^{3+}); el grupo $C222_1$ para los que estaban formados por cationes medianos (Nd^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Ho^{3+}), y por último, los cationes pequeños (caso de Ln_2ScMO_7) formaron estructuras cúbicas con grupo espacial $Fd-3m$, que ya no se consideran estructuras tipo weberita (Rossell, 1979).

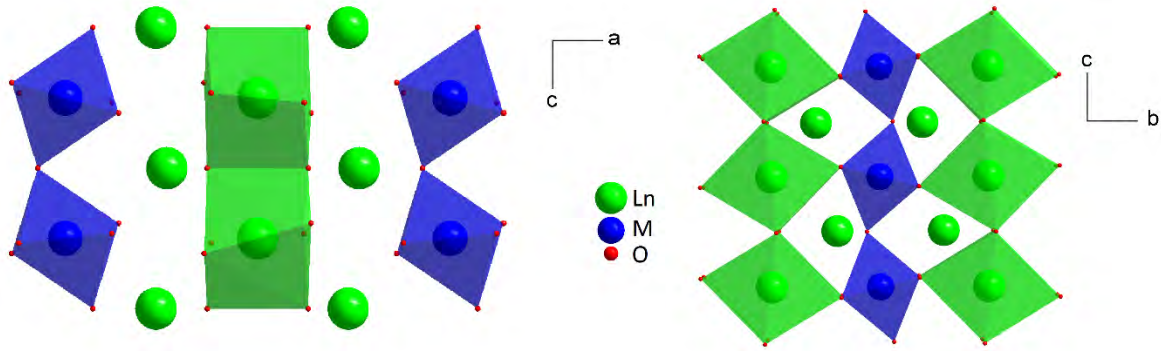


Figura 12. Las dos configuraciones de las cadenas en zigzag para los octaedros MO₆. Grupo espacial C₂₂₂₁ (Izquierda) y grupo espacial C_{mc} (Derecha) [Tomada de (José Francisco Gomez-Garcia, 2014)].

La diferencia estructural entre los dos grupos con estructura tipo weberita radica en el orden de la vacancia de oxígeno y el orden de los cationes M⁵⁺ y Ln³⁺, que permite observar un arreglo de octaedros MO₆ unidos por las aristas, que forman cadenas paralelas al eje *c*. Estas cadenas de octaedros presentan configuraciones en zigzag diferentes: mientras que para el grupo espacial C₂₂₂₁ el zigzag se observa en el plano (101), en el caso del grupo C_{mc} se presenta en el plano (011) (Cai & Nino, 2009).

Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización

Espectroscopia de impedancia

La espectroscopia de impedancia es una técnica de caracterización que se utiliza para conocer las propiedades eléctricas de los compuestos. La base del método es la medición de la impedancia (Z) como función de la frecuencia ($\omega = 2\pi f$) a temperatura constante.

La impedancia es una medida eléctrica análoga a la resistencia que depende de la frecuencia y relaciona la diferencia de potencial aplicada (V) con la intensidad de corriente (I) provocada. Por lo que se puede ver a la impedancia como

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_m \text{sen}(\omega t)}{I_m \text{sen}(\omega t \pm \theta)}$$

Donde θ es el ángulo de fase entre el voltaje aplicado y la corriente medida; el signo, por lo general es negativo para materiales capacitivos. Mediante transformadas de Fourier la ecuación anterior se puede visualizar en términos del módulo de la impedancia y del ángulo de desfase (Barsoukov & Macdonald, 2005).

$$Z(t) = |Z|e^{-i\theta}$$

Y aplicando la ecuación de Euler, se puede expresar en función de senos y cosenos.

$$Z(t) = |Z|\cos(\theta) - i|Z|\text{sen}(\theta)$$

De esta manera se observa que la impedancia consta de una parte real, denominada Z' (relacionada directamente con la resistencia), y de una parte imaginaria, denominada Z'' , también llamada reactancia (X).

$$Z(t) = Z' - iZ''$$

Así, la impedancia es una medida compleja y sólo se vuelve real cuando $\theta = 0$, que es el caso límite para comportamiento meramente resistivo. Existen otras medidas o cantidades

derivadas relacionadas con la impedancia. A estas medidas se les conoce como las medidas de la immitancia, son cuatro y las cuatro están relacionadas entre sí.

Además de la impedancia, otra de las medidas de la immitancia es la admitancia (Y), que es el inverso de la impedancia. Las otras dos medidas son el módulo eléctrico (M) y la permitividad dieléctrica (ϵ). Las cuatro cantidades son entidades complejas y tienen la siguiente forma (Barsukov & Macdonald, 2005).

$$Y = Z^{-1} = Y' + iY''$$

$$M = i\omega C_0 Z = M' + iM''$$

$$\epsilon = M^{-1} = \frac{Y}{i\omega C_0} = \epsilon' - i\epsilon''$$

En estas expresiones C_0 es la capacitancia del vacío al interior de la celda, calculada a partir del valor de la permitividad eléctrica del vacío y las dimensiones de la celda (Área perpendicular (A_c) de la celda y la distancia (l) entre los electrodos.

$$C_0 = \frac{\epsilon_0 A_c}{l}$$

La impedancia y la admitancia son usadas en análisis de los tiempos de relajación y de respuesta eléctrica en electrolitos, mientras que la permitividad y el módulo eléctrico se utilizan para análisis de la respuesta dieléctrica de los materiales (Barsoukov & Macdonald, 2005).

No siempre es sencilla la interpretación de los datos de impedancia, ya que son muchas las variables que se tienen que analizar, Z' , Z'' y la frecuencia. Para facilitar el análisis se recurre a la visualización por medio de diagramas de plano complejo Z'' vs Z' (Cole & Cole, 1941), también conocidos como diagramas Cole-Cole o de Nyquist.

El comportamiento eléctrico de las muestras se puede modelar como circuitos eléctricos equivalentes, utilizando elementos de circuitos conocidos, tales como resistores, capacitores, incluso inductores (Barsukov & Macdonald, 2005). De esta forma, al hacer ajustes sobre el modelo eléctrico de los datos experimentales, se pueden conocer las

propiedades físicas de los compuestos que se analicen por esta técnica, tales como la resistencia y la capacitancia.

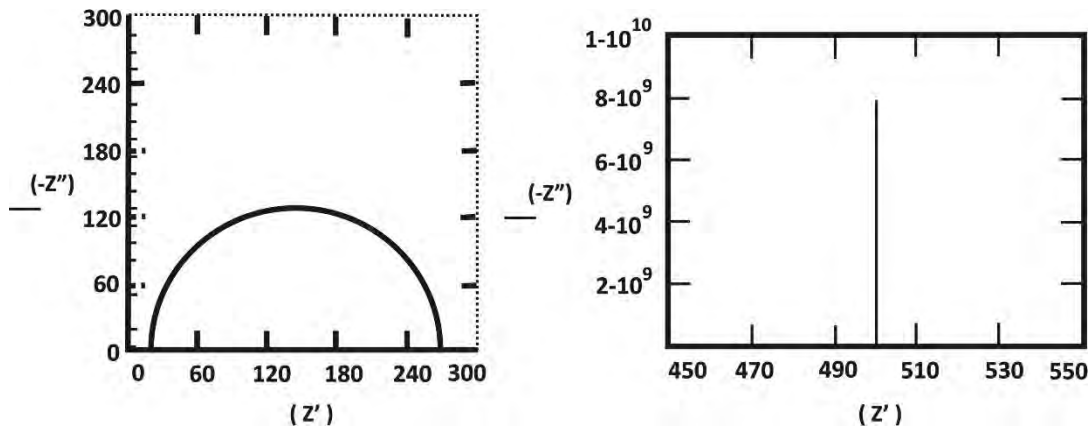


Figura 13. Diagramas de Nyquist para la respuesta eléctrica de dos circuitos RC, uno en paralelo (izquierda) y el otro en serie (derecha).

El comportamiento típico de los circuitos de prueba conformado por una resistencia y un capacitor (circuito RC) depende de la disposición espacial de los elementos, ya que pueden estar conectados en serie o en paralelo y la respuesta será diferente, como se puede ver en la Figura 13. En este tipo de diagramas, la resistencia del compuesto o del elemento que se está analizando es el valor de Z' cuando $Z'' = 0$, o cuando la frecuencia tiende a cero si el circuito está en paralelo; en el caso de circuitos en serie, la resistencia es el valor de Z' en cualquier frecuencia (West, Sinclair, & Hirose, 1997).

En el caso de los circuitos RC en paralelo, se cumple que $\omega RC = 1$ cuando Z'' es máxima; por lo que a partir de estos datos se puede conocer la capacitancia del material. Por lo general, los materiales sólidos se ajustan a un modelo RC en paralelo (Irvine, Sinclair, & West, 1990). Las relaciones entre la resistencia y la capacitancia con las mediciones de impedancia están dadas por:

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

El valor de la capacitancia de una muestra puede ser asociado con ciertos fenómenos responsables del almacenamiento de carga en el compuesto o elemento analizado, como se puede apreciar en la Tabla 3.

<i>Capacitancia (F)</i>	<i>Fenómeno asociado</i>
10^{-12}	Bulto o grano
10^{-11}	Segunda fase
$10^{-11}-10^{-8}$	Frontera de grano
$10^{-10}-10^{-9}$	Grano ferroeléctrico
$10^{-9}-10^{-7}$	Fenómenos superficiales
$10^{-7}-10^{-5}$	Interfase eletrodo-muestra
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

Tabla 3. Valores de la capacitancia asociados a su posible fenómeno responsable.

Es posible, con los datos de capacitancia y de resistencia de la muestra, estudiar la evolución de dichas variables en función de otras variables, tales como la temperatura, composición, diferencia de potencial aplicado, y así conocer el comportamiento eléctrico de la muestra en determinados fenómenos de interés (Irvine et al., 1990).

El método de Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento estructural mediante la cual se pueden determinar con gran precisión los parámetros asociados con un cierto patrón de difracción de una muestra policristalina, partiendo de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental mediante el procedimiento de mínimos cuadrados que se van minimizando de manera metodológica.

El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye tanto los aspectos estructurales tales como el grupo espacial, las posiciones atómicas en la red, los factores térmicos, factores instrumentales como es la anchura de las rejillas, el tamaño y orientación de los cristalitos, etc. La función a minimizar se denomina residuo S_y y que relaciona la diferencia entre el patrón de difracción observado y el calculado (Young, 1993).

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

Donde y_i : Intensidad observada (experimental) en el paso i

y_{ci} : Intensidad calculada

$w_i = 1/y_i$: Peso de la intensidad

Un patrón de difracción de un material cristalino se puede visualizar como una colección de perfiles individuales de reflexión, cada uno con su altura, posición, ancho medio y área bajo la curva (Young, 1993). Esta última es proporcional a la intensidad de la reflexión I_{hkl} (hkl son los índices de Miller del plano). A su vez, esta intensidad es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura.

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

Típicamente muchas reflexiones contribuyen a la intensidad observada (y_i) en el punto i del patrón de difracción. Las intensidades calculadas se determinan de los valores obtenidos de

$|F_{hkl}|^2$ del modelo estructural y sumando las contribuciones de las reflexiones en la vecindad, así como las del fondo, tomando la siguiente forma:

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi}$$

Las variables involucradas son s : Factor de escala

hkl : Índices de Miller de la reflexión

L_{hkl} : Contiene el factor de polarización, multiplicidad y de Lorentz

$\Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$: Función del perfil de reflexión

P_{hkl} : Función de orientación preferencial

A : Factor de absorción

F_{hkl} : Factor de estructura del plano (hkl)

y_i : Intensidad del fondo en el paso i

El factor de absorción efectiva A se toma como constante y sólo cambia con la geometría del instrumento de medición (Ramón-García, 2007; Young, 1993). Sólo se requiere el factor de estructura $|F_{hkl}|^2$, ya que la relación de intensidades de las dos longitudes de onda $K\alpha$ se absorbe en este factor. Uno de los parámetros más importantes es el factor de estructura, que indica la capacidad de difracción de los planos atómicos (Dinnebier & Billinge, 2008), que está dado por

$$F_{hkl} = \sum_j N_j F_j \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-M_j)$$

F_j es el factor atómico de dispersión, las variables x_j , y_j y z_j son las posiciones relativas del átomo j dentro de la celda unitaria. N_j es el múltiplo de ocupación de sitio para el j -ésimo sitio atómico y el término M_j se obtiene mediante

$$M_j = 8\pi^2 \overline{u_s^2} \sin^2 \theta / \lambda^2 = B_j \sin^2 \theta / \lambda^2$$

La entidad $B_j = 8\pi^2 \overline{u_s^2}$ se le conoce como el coeficiente de temperatura isotrópico y se relaciona con la vibración de los átomos originado por efecto de la temperatura.

La función del perfil de reflexión $\Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ determina la forma de los picos y existen varias funciones para modelarlo, entre ellas las utilizadas son la función Gaussiana (G), la función Lorentziana (L) y una combinación de ambas denominada pseudo-Voigt (pV) (Young, 1993).

El procedimiento de minimización de los cuadrados conduce a un conjunto de ecuaciones normales que involucran derivadas de todas las intensidades calculadas con respecto a cada parámetro ajustable (x_i, x_j) , obteniendo la solución por inversión de la matriz normal con elementos M_{jk} .

$$M_{jk} = - \sum_i 2\omega_i \left[(y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left(\frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right]$$

Entonces el método trata básicamente de la creación e inversión de una matriz $m \times m$, donde m es el número de parámetros a refinar (Young, 1993). Como la función residual se trata de una función no lineal, la solución se obtiene de manera iterativa, en el que las variaciones están dadas por:

$$\Delta x_k = \sum M_{jk}^{-1} \frac{\partial S_y}{\partial x_k}$$

Estas variaciones calculadas se aplican a los parámetros iniciales para obtener un modelo más adecuado y todo el procedimiento es repetido hasta la convergencia.

Los parámetros de ajuste durante el refinamiento indican el grado de acierto del modelo propuesto, los criterios de ajuste más utilizados son los siguientes:

El residuo del patrón pesado (R_{wp}) muestra el progreso del refinamiento y se calcula tomando en cuenta el residuo que se desea minimizar

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i W_i (y_i)^2} \right]^{1/2}$$

Aquí la nueva variable es W_i que es el peso asignado.

El valor esperado (R_{exp}), que refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción, o sea, los conteos estadísticos.

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i W_i (y_i)^2} \right]^{1/2}$$

N es el número de datos observados y P es el número de parámetros a refinar.

La bondad del ajuste (χ^2), que relaciona los residuos antes mencionados es muy utilizado por su fácil visualización numérica, ya que mientras más se acerque a uno este valor, mejor será el ajuste que se realice.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Además de los parámetros de ajuste, se debe de tomar en cuenta el iniciar los cálculos con modelos adecuados, tanto de grupo espacial como de los demás valores, ya que si no, el resultado podría arrojar un error del tipo falso positivo.

Desarrollo experimental

Hipótesis

Debido a la diferencia en los radios iónicos de Dy^{3+} y Sc^{3+} ($r_{Dy^{3+}} = 0.97 \text{ \AA}$, $r_{Sc^{3+}} = 0.87 \text{ \AA}$) (Shannon, 1976), la solución sólida $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$ presentará un límite de solubilidad en la fase weberita y se podría observar una segregación de fases o la formación de fases secundarias al tener cantidades de escandio que rebasen dicho límite. Así mismo, al tratarse de una celda no centrosimétrica, los compuestos que formen la solución sólida sustitucional en la fase weberita podrían presentar el fenómeno de ferroelectricidad.

Objetivos

Objetivo general

Investigar la relación que existe entre las propiedades de transporte eléctrico y la composición de la solución sólida en la fase weberita del sistema $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$.

Objetivos particulares

Sintetizar los compuestos $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$ en fase weberita por el método de estado sólido convencional, partiendo de cantidades estequiométricas de los óxidos correspondientes, Dy_2O_3 , Sc_2O_3 y Ta_2O_5 . Adicionalmente se busca encontrar el límite de solubilidad de escandio (Sc) en la fase weberita.

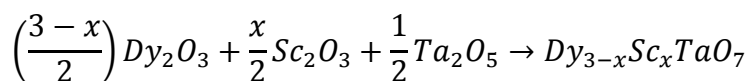
Realizar la caracterización cristalográfica mediante la técnica de difracción de rayos-X, haciendo un análisis de ausencias sistemáticas y posteriormente llevar a cabo el refinamiento de las estructuras cristalinas por el método de Rietveld.

Usando la técnica de espectroscopia de impedancia, obtener el comportamiento de la permitividad eléctrica y de las propiedades de transporte eléctrico del sistema en la región de alta temperatura 300-900 K. De esta forma se pretende caracterizar las posibles transiciones de orden eléctrico, además de proponer un mecanismo plausible para la conducción eléctrica en el intervalo de altas temperaturas.

Correlacionar los cambios en las propiedades de transporte eléctrico con los cambios en la estructura cristalina de los compuestos.

Síntesis de los compuestos

Los compuestos se sintetizaron por el método de estado sólido convencional, mezclando cantidades estequiométricas de los óxidos de los metales involucrados (Dy_2O_3 , Sc_2O_3 y Ta_2O_5) de acuerdo a la ecuación descrita más adelante. La mezcla de reactivos se molió en un mortero de ágata usando acetona como medio dispersante. Una vez obtenida la mezcla homogénea de los reactivos, ésta se comprimió de manera uniaxial con una presión de 350 MPa formando pastillas de 13 mm de diámetro y de 1mm de espesor, aproximadamente.



Las pastillas obtenidas se calcinaron en una mufla a una temperatura de 1400 °C en atmosfera de aire durante 72 horas con tres moliendas intermedias.

Adicionalmente, las pastillas se sinterizaron a 1600 °C durante una hora y posteriormente a 1500 °C durante cuatro horas.

Caracterización estructural

La identificación de fases cristalinas se realizó a través de estudios de difracción de rayos-X por el método de polvos, usando un difractómetro Bruker D8® con lámpara de Cu con radiación $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) acoplado a un detector Lynxeye®. Los patrones de difracción fueron colectados en la escala de 2θ en el intervalo de 10° a 110° a temperatura ambiente. El tamaño de paso y tiempo de detección fueron de 0.02° y 1.5 s respectivamente.

La caracterización estructural de cada uno de los compuestos se llevó a cabo haciendo un análisis de ausencias sistemáticas, la correspondiente indexación y por último en los compuestos que presentaron estructura tipo weberita se refinó la estructura cristalina utilizando el método de Rietveld por medio del programa de cómputo GSAS (Larson & Von Dreele, 2004) acoplado a la interfaz gráfica EXPGUI (Toby, 2001).

Propiedades de transporte eléctrico

El estudio de las propiedades de transporte eléctrico se basó en las mediciones de espectroscopia de impedancia. Para ello se usó un Analizador de Impedancias Wayne Kerr 6500B en un intervalo de frecuencias de 20 Hz a 10 MHz y en un intervalo de temperaturas de ~ 25 °C a 660 °C. Las mediciones se llevaron a cabo en una celda de tubo de cuarzo acoplado con una brida de acero inoxidable que permite sellar el sistema, para dar estabilidad térmica y un completo control de la atmosfera. En la brida se encuentran las terminales que se conectan al analizador de impedancia además de un termopar tipo K para monitorear la temperatura interna de la celda de medición. La celda se coloca al interior de una mufla Thermolyne 4000 acondicionada para este tipo de mediciones, como se puede apreciar en la Figura 14.

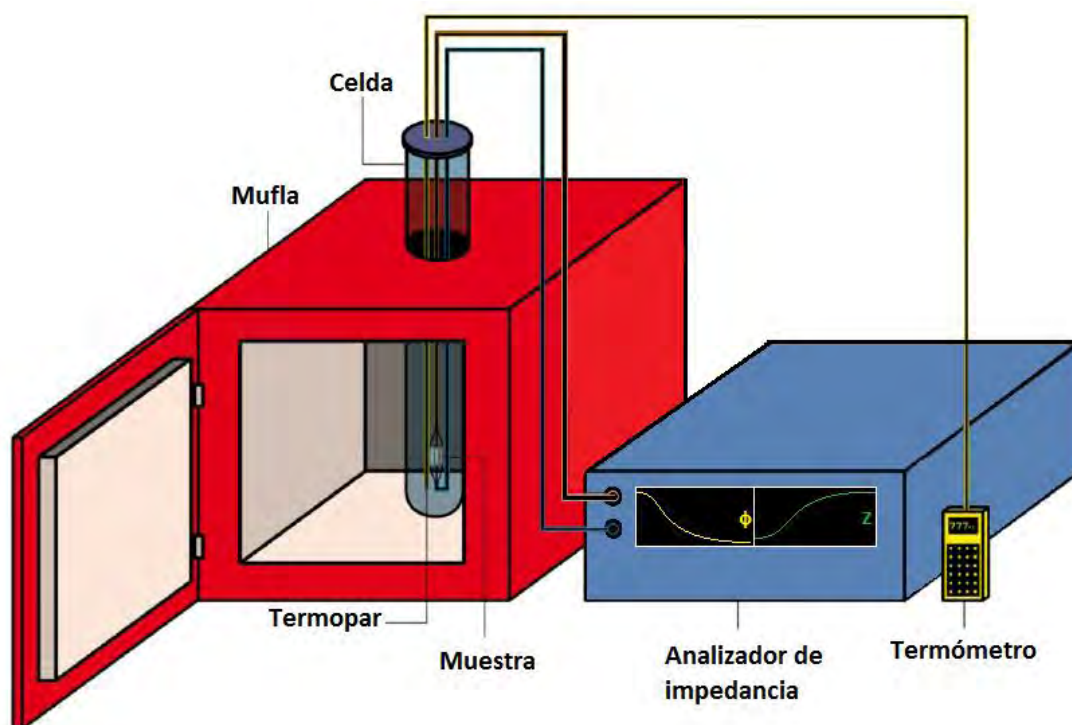


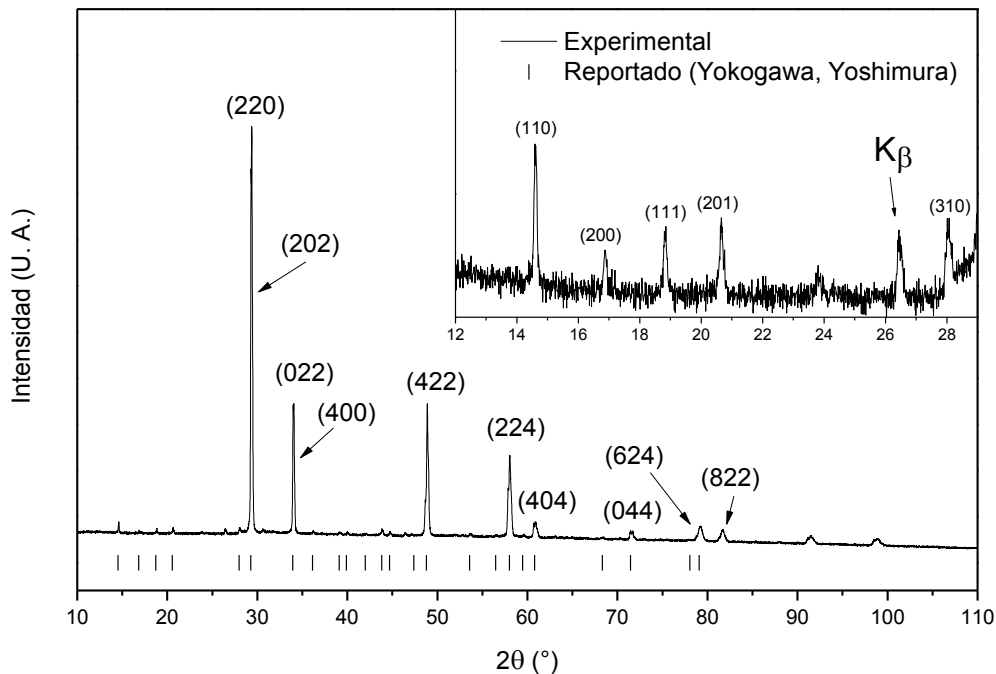
Figura 14. Esquema del sistema de medición de espectroscopia de impedancia acoplado al horno de alta temperatura.

Resultados y análisis de resultados

Síntesis e identificación de fases cristalinas

Se determinó el límite de solubilidad para el sistema $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$. Para esto se realizó la síntesis de los compuestos según la ecuación química descrita con anterioridad, variando las composiciones de escandio cada $x = 0.5$ desde $x = 0$ hasta $x = 3$; ya que en el caso de Y la solución sólida es completa (Gómez, 2014).

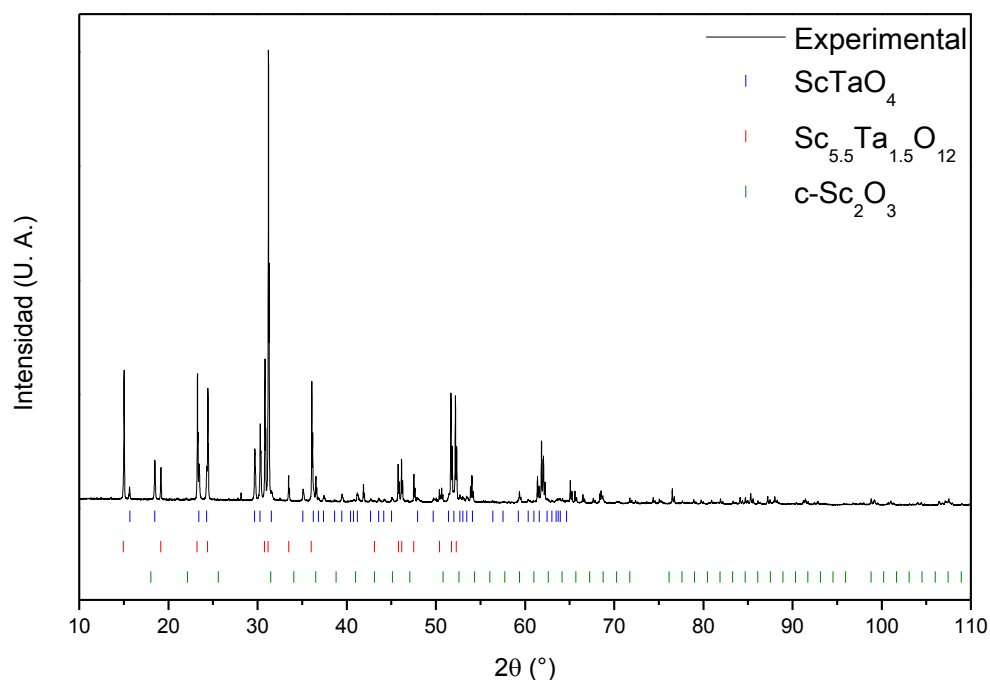
Partiendo del análisis del compuesto estequiométrico de disprosio Dy_3TaO_7 , se observó que presenta las mismas reflexiones que las reportadas por Yokogawa y Yoshimura (Yokogawa & Yoshimura, 1997). Esta estructura cristalina posee un sistema cristalino ortorrómbico con grupo espacial $C222_1$ (No. 20), correspondiente con la estructura tipo weberita (Cai & Nino, 2009).



Gráfica 1. Patrón de difracción experimental del compuesto Dy_3TaO_7 , se observan las posiciones de Bragg reportadas por Yokogawa y Yoshimura (Yokogawa & Yoshimura, 1997) para la fase weberita.

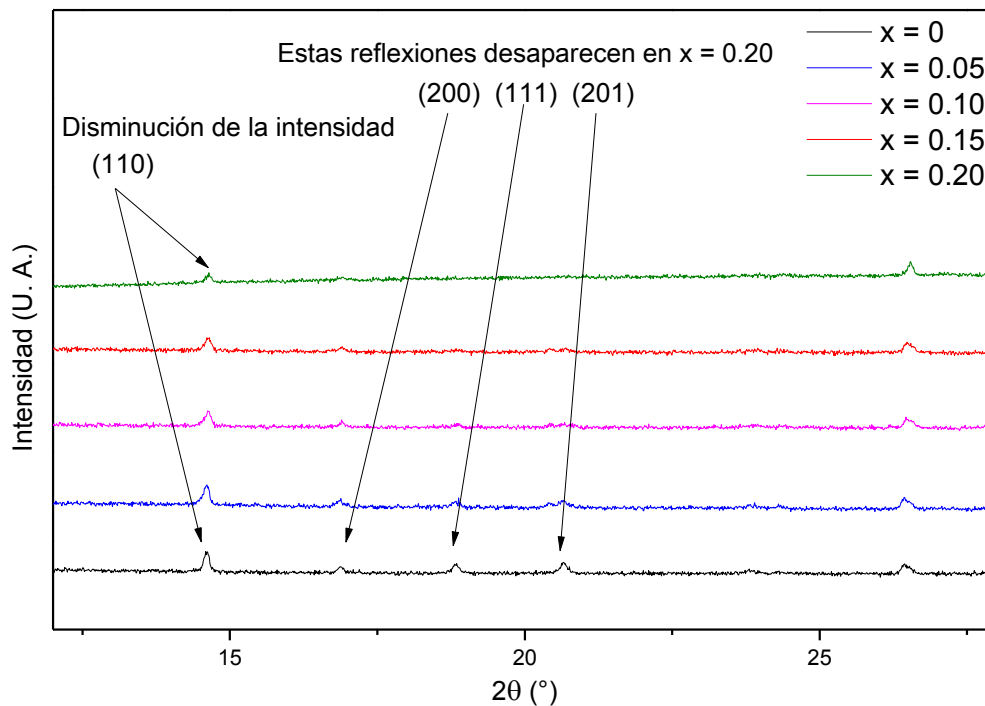
Al realizar el análisis de los patrones de difracción para todas las composiciones hipotéticas se observó que estos presentan un cambio drástico cuando la cantidad de escandio es superior a $x = 2.0$. Yokogawa y Yoshimura (Yokogawa & Yoshimura, 2004) han reportado que para el sistema $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (3:1) se forma una mezcla de fases de los compuestos $\text{Sc}_{5.5}\text{Ta}_{1.5}\text{O}_{12}$ con estructura romboédrica y ScTaO_4 con estructura tipo wolframita, así como óxido de escandio (Sc_2O_3) que no alcanza a reaccionar. Lo anterior fue corroborado en los experimentos de difracción realizados en el presente trabajo.

Para las composiciones donde la cantidad de escandio es menor que $x = 2.0$ se puede apreciar que se forma una fase aparentemente pura, aunque la desaparición de las reflexiones entre los ángulos $10^\circ - 20^\circ$ hace pensar que ocurre un cambio de fase estructural. Adicionalmente a la desaparición de dichas reflexiones, se ha encontrado en la literatura que para compuestos con estequiometría Ln_2ScMO_7 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Eu}, \text{etc}; \text{M} = \text{Nb}, \text{Sb}, \text{Ta}$) los compuestos cristalizan en fase pirocloro (Rossell, 1979) con grupo espacial $\text{Fd-}3\text{m}$ (No. 227).



Gráfica 2. Patrón de difracción de la mezcla 75% mol de Sc, se puede ver que a esta cantidad de escandio el sistema presenta varias fases cristalinas.

Para poder estudiar la región en la que es estable la fase weberita, se propuso variar la composición del sistema cada $x = 0.05$ a partir del compuesto estequiométrico, que presenta dicha fase. Al analizar los difractogramas para las composiciones con ($0 < x < 0.2$) se puede ver que las reflexiones que se presentan entre los ángulos mencionados en el punto anterior, desaparecen entre las composiciones $x = 0.15$ y $x = 0.20$ (Gráfica 3), lo cual es indicativo de que una posible transición de fase estructural se encuentra entre estas composiciones y que el límite de solubilidad de escandio en la fase del tipo weberita de Dy_3TaO_7 , para formar una solución sólida del tipo $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$ se encuentra entre este par de valores de composición (x).

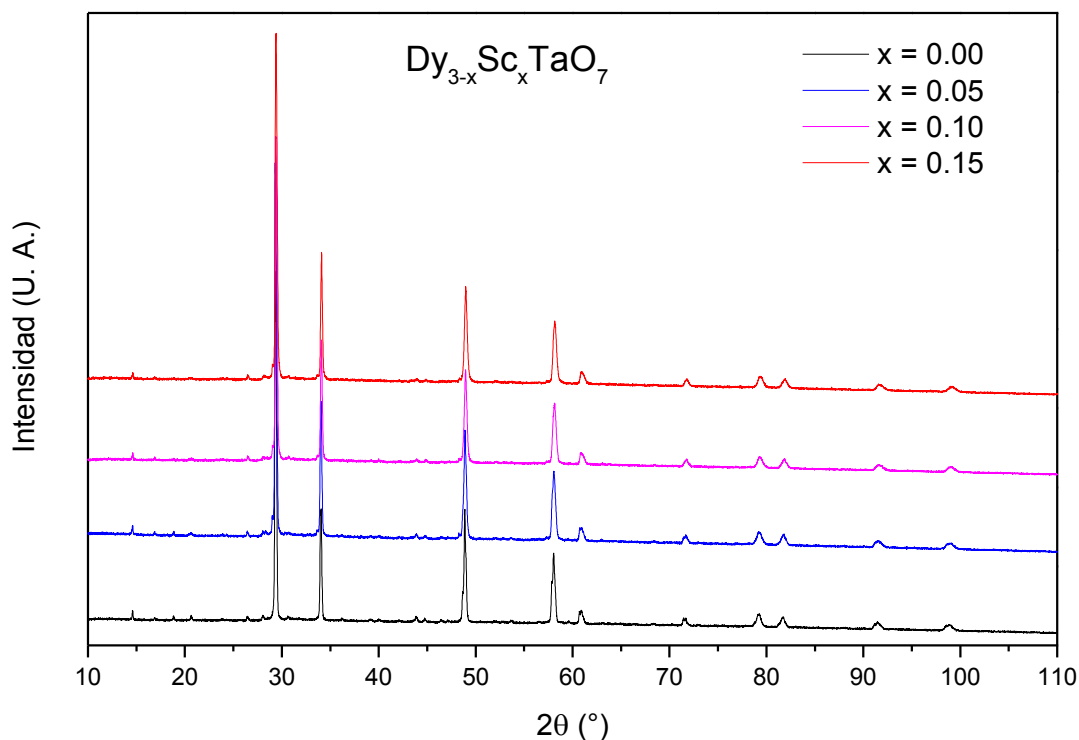


Gráfica 3. Análisis de los patrones de difracción para la solución sólida $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$. Se puede apreciar que cuando la composición de escandio es $x = 0.20$ ya no aparecen las reflexiones características de la weberita (entre 16° y 23°).

Un hecho a destacar en la Gráfica 3, es que las reflexiones parecen desaparecer desde valores menores de composición al indicado, pero al realizar una observación detallada de

dichas reflexiones se alcanza a observar para dichas composiciones todavía están presentes y para el compuesto con $x = 0.20$ ya no se pueden apreciar.

Por estas razones en este trabajo se estudian los compuestos que poseen estructura tipo weberita y se acotan a solo cuatro; Dy_3TaO_7 ($x = 0$), $\text{Dy}_{2.95}\text{Sc}_{0.05}\text{TaO}_7$ ($x = 0.05$), $\text{Dy}_{2.9}\text{Sc}_{0.1}\text{TaO}_7$ ($x = 0.1$) y $\text{Dy}_{2.85}\text{Sc}_{0.15}\text{TaO}_7$ ($x = 0.15$). Para saber si la red se transforma en una estructura tipo pirocloro al aumentar la cantidad de escandio, se tiene que hacer un análisis de ausencias sistemáticas para los patrones de difracción de los compuestos en los que se piensa que ocurrió el cambio de fase, además de resolver la estructura por distintos métodos, mismos que no se realizan en este trabajo y solamente se hace una descripción de aquellos que cristalizan en fase tipo weberita de grupo espacial $\text{C}222_1$.



Gráfica 4. Patrones de difracción para el sistema $\text{Dy}_{3-x}\text{Sc}_x\text{TaO}_7$ ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$) con estructura tipo weberita.

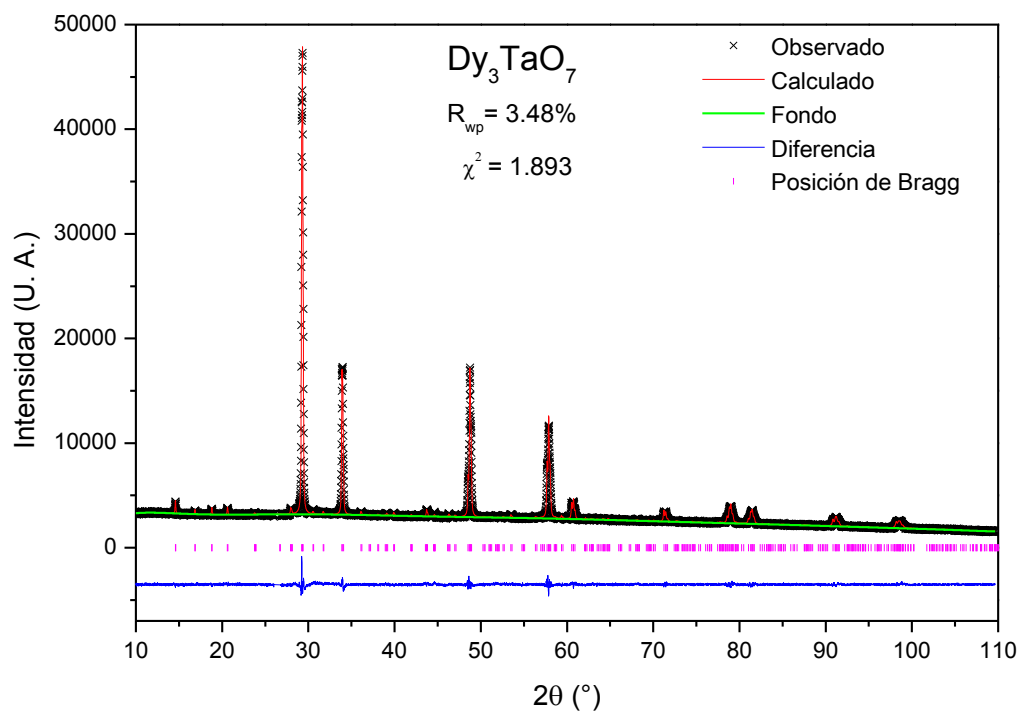
Caracterización estructural

Para obtener información detallada acerca de la estructura cristalina de cada uno de los compuestos sintetizados, se llevó a cabo el refinamiento estructural de los patrones de difracción mediante el método de Rietveld utilizando el código GSAS (Larson & Von Dreele, 2004).

La estrategia de refinamiento consistió primero en ajustar el fondo, seguido del refinamiento de los parámetros de red. Posteriormente se ajustó el cero (desplazamiento respecto al goniómetro) y el perfil de las reflexiones. Por último se refinaron las posiciones atómicas y los parámetros térmicos de cada uno de los átomos cristalográficos. La ocupación cristalográfica se fijó por medio de la composición y no se refinó en ninguno de los compuestos, ya que al tratarse de óxidos refractarios las pérdidas con temperatura son mínimas, además no se detectaron reflexiones de los reactivos originales.

El modelo de estructura cristalina inicial fue tomado de los valores reportados por Gómez y colaboradores (Gomez et al., 2014) para el compuesto estequiométrico Dy_3TaO_7 . Los parámetros refinados se fueron ajustando uno a uno hasta la convergencia. Una vez obtenidos todos los parámetros para el compuesto estequiométrico, se utilizaron como modelo inicial para los siguientes compuestos en composición de escandio.

Los resultados de los ajustes en los patrones de difracción se pueden apreciar de manera gráfica para cada compuesto en las Gráfica 5, Gráfica 6, Gráfica 7 y Gráfica 8, respectivamente, incluyendo los valores de la bondad del ajuste y las tablas con los parámetros estructurales encontrados.

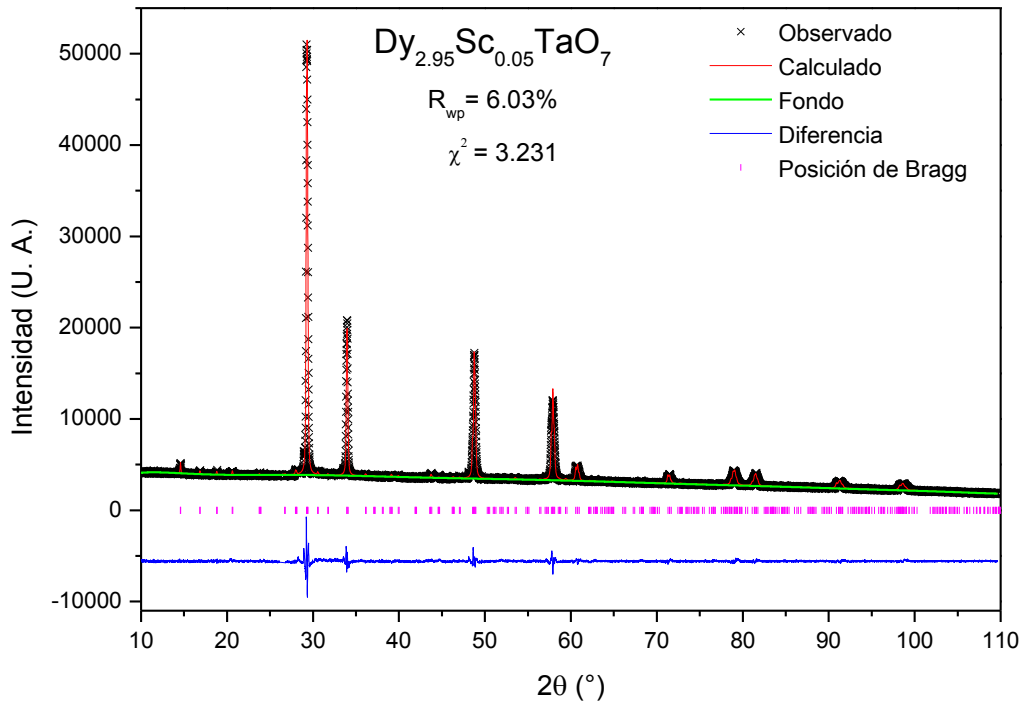


Gráfica 5. Refinamiento de Rietveld para el compuesto Dy_3TaO_7 . Se muestran los parámetros de bondad del ajuste.

Parámetros atómicos

Átomo	Posición de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Dy1	4b	1	0	0.4985(10)	1/4	0.0281(13)
Dy2	8c	1	0.23606(20)	0.2423(11)	0.0007(13)	0.0320(7)
Ta	4b	1	0	0.0155(8)	1/4	0.0283(3)
O1	8c	1	0.0959(20)	0.2006(29)	0.3083(32)	0.0181(1)
O2	8c	1	0.1311(21)	0.798(4)	0.264(5)	0.0379(9)
O3	4a	1	0.1454(27)	1/2	0	0.016(12)
O4	4a	1	0.1523(26)	1/2	1/2	0.0203(3)
O5	4a	1	0.0953(28)	0	0	0.0077(3)

Tabla 4. Datos cristalográficos de Dy_3TaO_7 con grupo espacial $C222_1$ y parámetros de red $a=10.5587(2)$ Å, $b=7.4692(1)$ Å, $c=7.5065(1)$ Å.

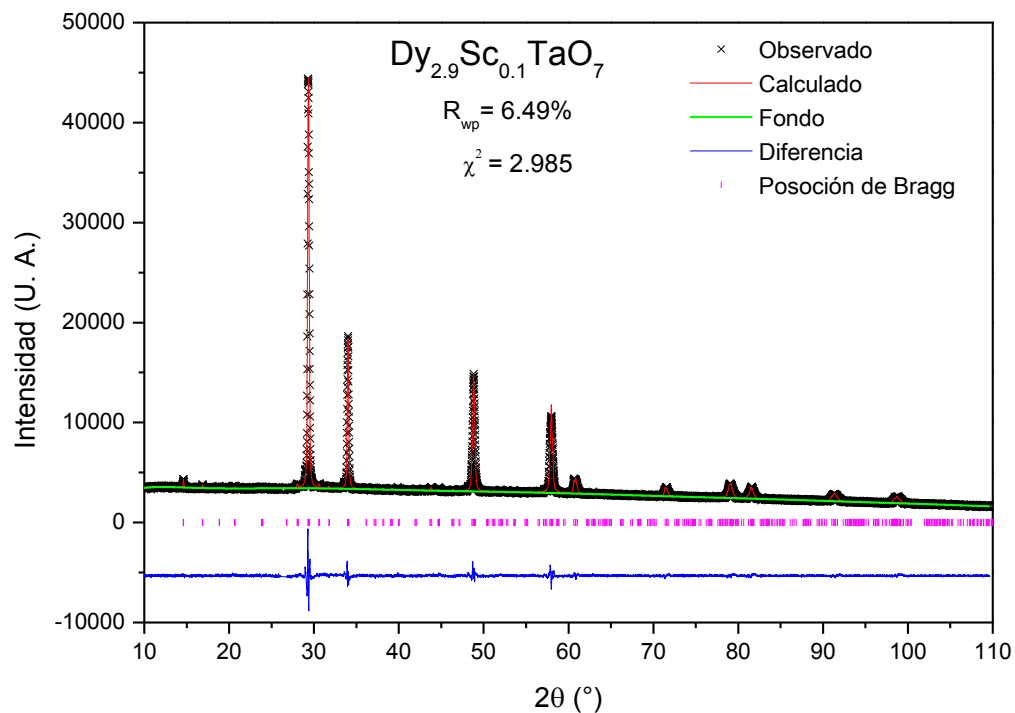


Gráfica 6. Refinamiento de Rietveld para el compuesto $Dy_{2.95}Sc_{0.05}TaO_7$. Se muestran los parámetros de bondad del ajuste.

Parámetros atómicos

Átomo	Posición de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Dy1	4b	0.98333	0	0.5184(9)	1/4	0.0245(24)
Sc1	4b	0.01667	0	0.5184(9)	1/4	0.0245(24)
Dy2	8c	0.98333	0.24025(35)	0.2509(13)	0.0023(11)	0.0235(15)
Sc2	8c	0.01667	0.24025(35)	0.2509(13)	0.0023(11)	0.0235(15)
Ta	4b	1	0	-0.0018(11)	1/4	0.0725(31)
O1	8c	1	0.1123(30)	0.214(5)	0.246(6)	0.0203
O2	8c	1	0.0890(31)	0.785(6)	0.3029(31)	0.0290
O3	4a	1	0.176(7)	1/2	0	0.1178
O4	4a	1	0.156(4)	1/2	1/2	0.0000
O5	4a	1	0.115(5)	0	0	0.0349

Tabla 5. Datos cristalográficos de $Dy_{2.95}Sc_{0.05}TaO_7$ con grupo espacial $C222_1$ y parámetros de red $a=10.5551(2)$ Å, $b=7.4617(2)$ Å, $c=7.5010(1)$ Å.

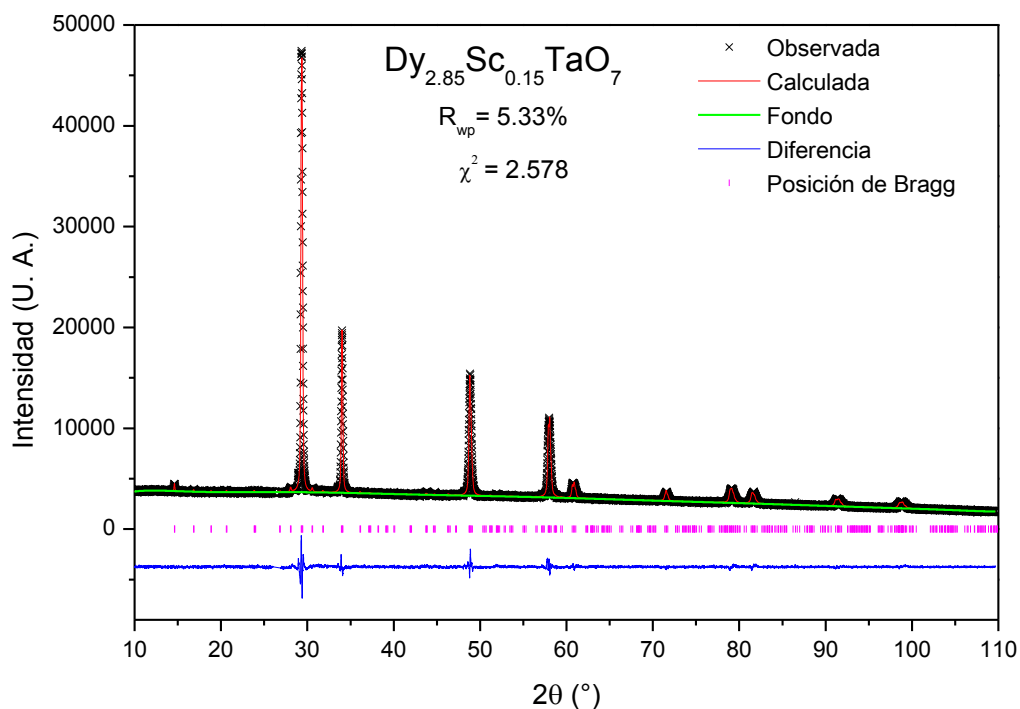


Gráfica 7. Refinamiento de Rietveld para el compuesto $Dy_{2.9}Sc_{0.1}TaO_7$. Se muestran los parámetros de bondad del ajuste.

Parámetros atómicos

Átomo	Posición de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Dy1	4b	0.96667	0	0.5092(19)	1/4	0.0303(30)
Sc1	4b	0.03333	0	0.5092(19)	1/4	0.0303(30)
Dy2	8c	0.96667	0.2400(4)	0.2561(11)	-0.0040(9)	0.0348(16)
Sc2	8c	0.03333	0.2400(4)	0.2561(11)	-0.0040(9)	0.0348(16)
Ta	4b	1	0	-0.0026(15)	1/4	0.0437(26)
O1	8c	1	0.103(5)	0.288(4)	0.287(5)	0.0439(10)
O2	8c	1	0.101(5)	0.770(5)	0.219(5)	0.0346(10)
O3	4a	1	0.295(6)	1/2	0	0.144(26)
O4	4a	1	0.140(5)	1/2	1/2	0.0078(10)
O5	4a	1	0.128(5)	0	0	0.0133(10)

Tabla 6. Datos cristalográficos de $Dy_{2.9}Sc_{0.1}TaO_7$ con grupo espacial $C222_1$ y parámetros de red $a=10.5532(3)$ Å, $b=7.4560(2)$ Å, $c=7.4946(2)$ Å.



Gráfica 8. Refinamiento de Rietveld para el compuesto $Dy_{2.85}Sc_{0.15}TaO_7$. Se muestran los parámetros de bondad del ajuste.

Parámetros atómicos

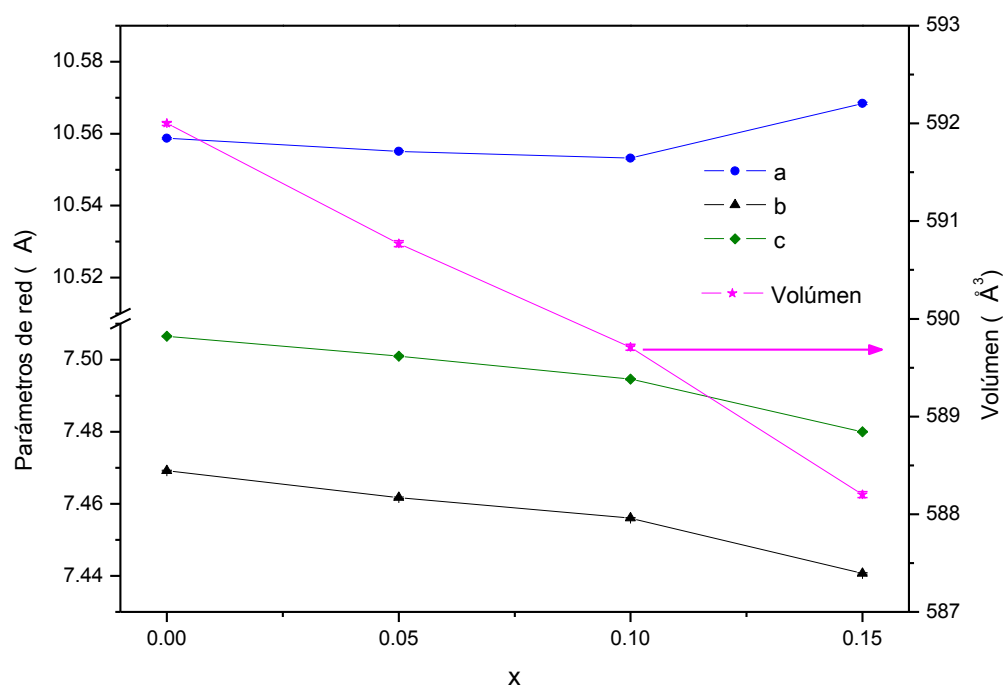
Átomo	Posición de Wyckoff	S.O.F.	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
Dy1	4b	0.95	0	0.4913(16)	1/4	0.048(4)
Sc1	4b	0.05	0	0.4913(16)	1/4	0.048(4)
Dy2	8c	0.95	0.2430(4)	0.2503(10)	-0.0022(34)	0.0246(14)
Sc2	8c	0.05	0.2430(4)	0.2503(10)	-0.0022(34)	0.0246(14)
Ta	4b	1	0	-0.0044(13)	1/4	0.058(4)
O1	8c	1	0.0746(25)	0.269(4)	0.265(7)	0.0412(10)
O2	8c	1	0.12167(10)	0.75936	0.25391	0.0250(10)
O3	4a	1	0.231(5)	1/2	0	0.054(19)
O4	4a	1	0.155(4)	1/2	1/2	0.0066(10)
O5	4a	1	0.131(5)	0	0	0.0346(10)

Tabla 7. Datos cristalográficos de $Dy_{2.85}Sc_{0.15}TaO_7$ con grupo espacial $C222_1$ y parámetros de red $a=10.5684(3)$ Å, $b=7.4407(2)$ Å, $c=7.4800(2)$ Å.

Al analizar los parámetros de bondad de los ajustes, se observa que los refinamientos son adecuados, ya que los valores de ambos indican un buen ajuste; también corrobora la elección apropiada del modelo inicial y del grupo espacial.

Se construyó la celda unitaria de cada uno de los compuestos a partir de los parámetros estructurales obtenidos, y con base en las modificaciones de la celda unitaria, se estudiaron las variaciones en los parámetros que produce la sustitución de Dy^{3+} por Sc^{3+} en la red cristalina.

Como se puede observar en la Gráfica 9, los parámetros de red van disminuyendo conforme se aumenta la composición de escandio hasta una composición con $x = 0.15$, donde el parámetro de red a aumenta. A pesar de esto, la celda continúa con la reducción de volumen debido a que la disminución en los parámetros b y c compensa esta situación, esto en concordancia con el hecho de que se está incorporando un catión Sc^{3+} , con menor radio iónico que Dy^{3+} .



Gráfica 9. Variación de los parámetros de red en función de la composición de escandio x ; el error en cada uno de estos parámetros es de alrededor de dos órdenes de magnitud menor del valor central, por lo cual no alcanzan a observarse.

Conforme aumenta la cantidad de escandio, el volumen de la celda va disminuyendo debido al menor radio de éste en comparación con el de disprosio ($r_{Dy^{3+}} = 0.97 \text{ \AA}$, $r_{Sc^{3+}} = 0.87 \text{ \AA}$ (Shannon, 1976)) y al ser este decremento lineal, se puede afirmar que la solubilidad de escandio para estos valores de composición en la fase weberita es homogénea y que la sustitución de Sc^{3+} por Dy^{3+} no tiene sitios preferentes (ocurre igual en los $4b$ y $8c$), como lo establece la ley de Vegard (Vegard, 1921).

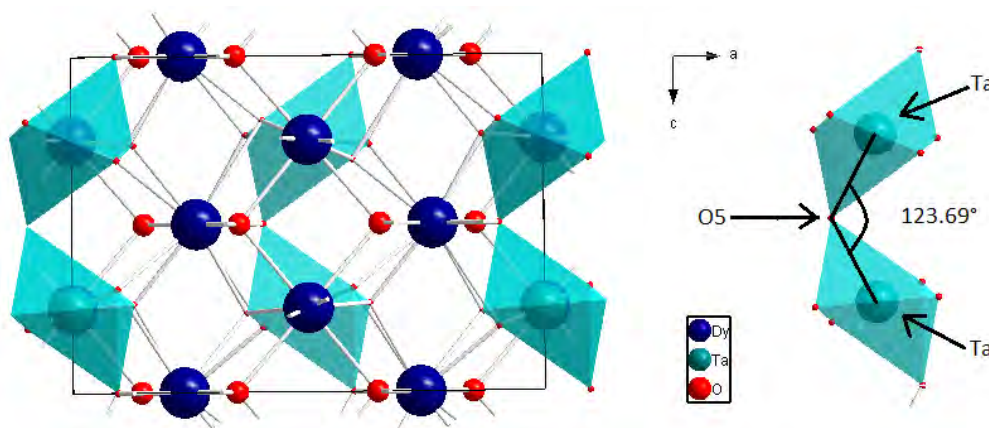
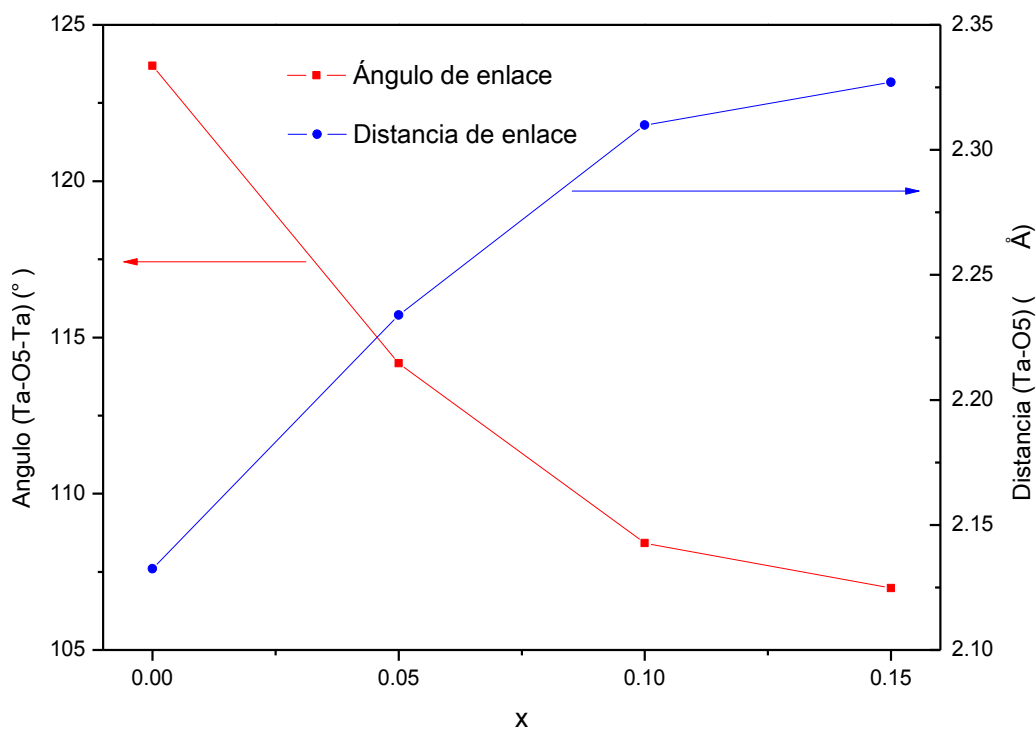


Figura 15. Celda unitaria y ángulo de enlace Ta-O5-Ta para el compuesto estequiométrico Dy_3TaO_7 .

La estructura tipo weberita con grupo espacial $C222_1$ tiene como característica principal la formación de cadenas de octaedros TaO_6 en la dirección (101) , en conformación de zigzag. Mediante el refinamiento de la estructura cristalina, se encontró que para el compuesto estequiométrico las cadenas de octaedros se forman en configuración de zigzag, con un ángulo de enlace Ta-O5-Ta de 123.69° , como se puede apreciar en la Figura 15.

La sustitución de iones Dy^{3+} por Sc^{3+} en la red provoca una deformación de toda la red haciéndose muy notoria en la coordinación del disprosio en la posición cristalográfica $8c$. Una de las consecuencias que resalta de esta deformación es la disminución en la distancia de enlace Dy2-O5, lo cual produce que el ángulo de enlace Ta-O5-Ta sea menor conforme aumenta la concentración de escandio, provocando que los octaedros pierdan la alineación con la dirección (101) , como se puede apreciar en la Gráfica 10 y en la Figura 16.

En la Tabla 7, correspondiente a la estructura cristalina del compuesto $Dy_{2.85}Sc_{0.15}TaO_7$, se observa que el error asociado a las posiciones de los diferentes oxígenos cristalográficos es grande en comparación con el error de los mismos parámetros en los otros compuestos. Esto es debido a que el refinamiento para este compuesto presentó algunos problemas de convergencia, teniendo que dejar fijos algunos parámetros ya refinados para poder refinar los parámetros faltantes, haciendo que el error aumente en cada uno de los parámetros refinados después de la exclusión de aquellos que presentaban problemas de convergencia. Por esta razón pareciera que el ángulo de enlace disminuye y vuelve a aumentar en la última estructura cristalina (Figura 16), pero la Gráfica 10 comprueba que el ángulo continúa aumentando.



Gráfica 10. Variación de los parámetros cristalográficos de las cadenas TaO_6 en la dirección (101) como función de composición de escandio.

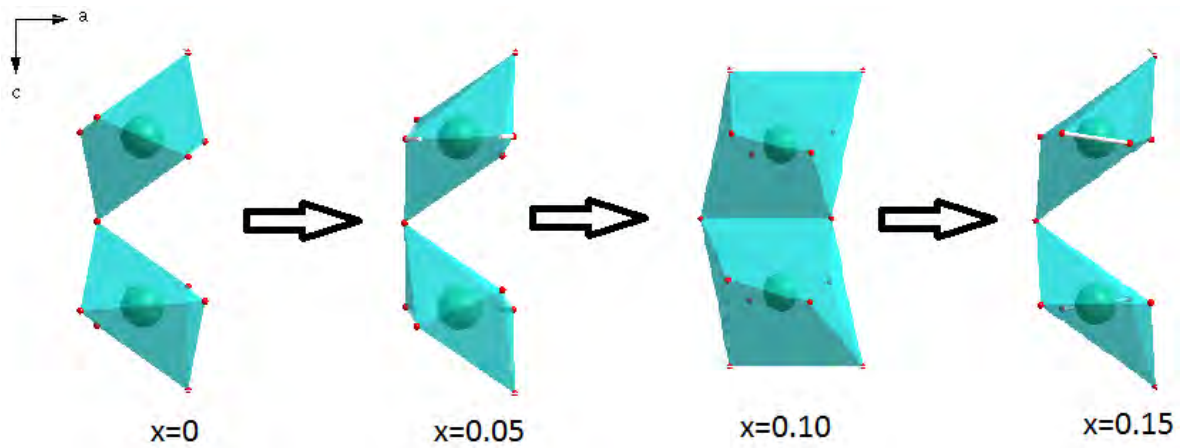


Figura 16. Distorsión de las cadenas de octaedros TaO_6 en la dirección (101) debido a la inserción de escandio en la solución sólida.

Al observar que la coordinación del tántalo no cambia y que la distorsión de las cadenas de octaedros es debida a la disminución de la distancia de enlace con el disprosio en la posición cristalográfica $8c$, se puede asegurar que la solución sólida se forma al sustituir estos por átomos de escandio, como se pensó en un principio.

Caracterización eléctrica

El estudio de las propiedades eléctricas de los compuestos se realizó en el Analizador de Impedancias Wayne Kerr 6500B[®], en las condiciones antes descritas de intervalos de temperatura y frecuencias de la señal eléctrica. Para realizar dichas mediciones, se hicieron pastillas de aproximadamente 1 mm de espesor, las cuales fueron sometidas posteriormente a un proceso de sinterización a 1600 °C por 2 horas y a 1500 °C por 6 horas, esto con el fin de disminuir la cantidad de poros y aumentar la densidad de las muestras.

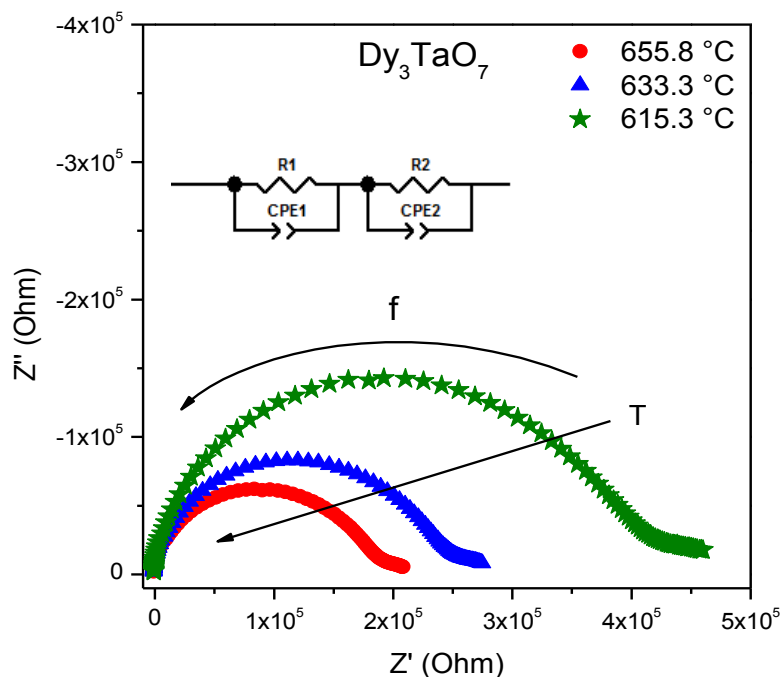
Todas las pastillas se cortaron de manera simétrica para facilitar el cálculo del área superficial. Para la formación de los electrodos de contacto, se pintaron las caras de las pastillas con platino coloidal de la marca Tanaka Kikinzoku Kogyo K. K. [®] y se llevaron a un proceso de secado a 600 °C durante dos horas para lograr una buena adhesión del platino a la superficie de la muestra.

Como se trata de compuestos dieléctricos, se determinó en mediciones preliminares que todos presentaban un comportamiento altamente resistivo y se realizaron las mediciones utilizando la máxima diferencia de potencial de trabajo del equipo (1V).

Bajo estas condiciones se obtuvieron los espectros de impedancia de los compuestos de estudio como los mostrados en la Gráfica 11. Se puede apreciar que dichos espectros constan de un semicírculo deformado en la región central o también se puede visualizar como dos semicírculos perfectos unidos entre sí en la región central, además se observa una ligera desviación en la región de las bajas frecuencias. El comportamiento en la región de bajas frecuencias se atribuye a la interacción electrodo-interface de la muestra (Irvine et al., 1990).

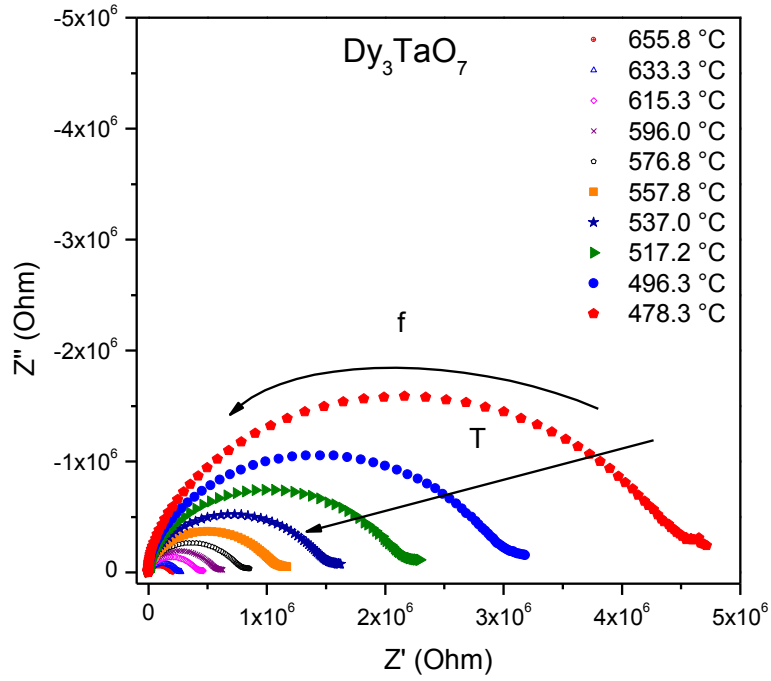
Para poder obtener información de los espectros de impedancia, se debe plantear un modelo físico de circuitos equivalentes y posteriormente hacer un ajuste de los parámetros involucrados como son la resistencia y la capacitancia del circuito con los datos experimentales. El comportamiento en las bajas frecuencias se puede modelar con un

elemento capacitor de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) (Cole & Cole, 1941). Para la muestra, se puede proponer un arreglo de circuitos RC (resistencia y capacitancia en paralelo), con la modificación del elemento capacitivo reemplazado por un elemento de fase constante (CPE), ya que puede haber desviaciones del comportamiento ideal en la muestra debido a vibraciones de la red cristalina u otros factores.

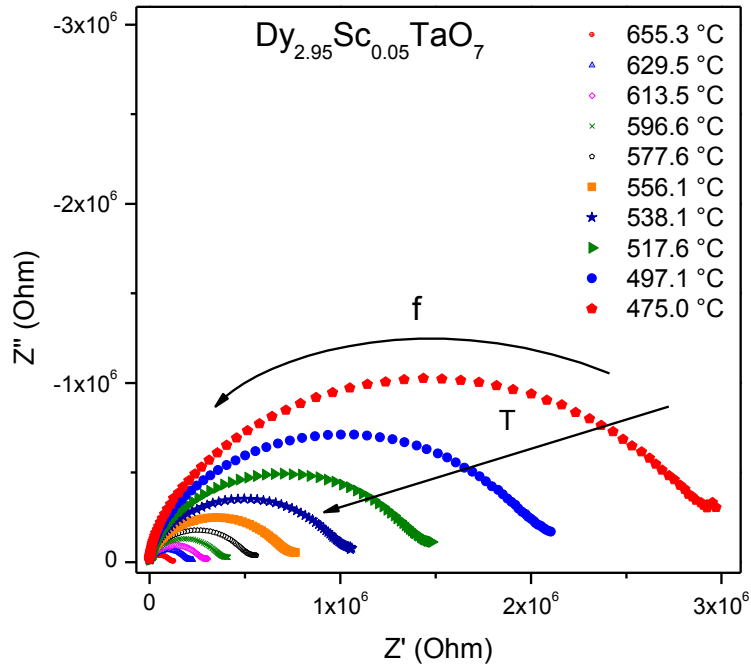


Gráfica 11. Espectros de impedancia para el compuesto Dy_3TaO_7 a diferentes temperaturas, se incluye el circuito equivalente que modela el comportamiento de la muestra.

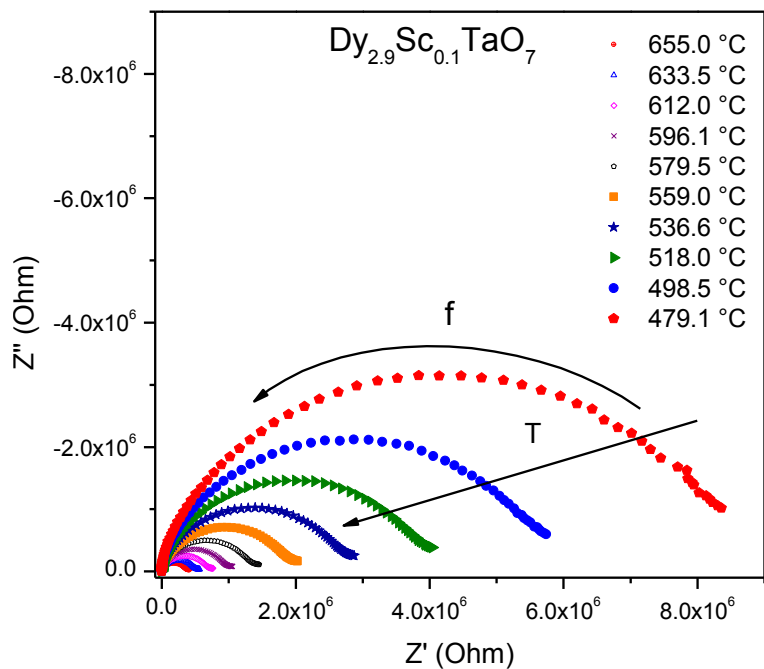
El modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales fue un circuito que consiste de dos elementos RC conectados en serie, como se puede apreciar en la Gráfica 11. De esta forma se obtienen los espectros de impedancia para todos y cada uno de los compuestos a diferentes temperaturas y a partir de estos datos se pudo obtener la resistencia y la capacitancia para cada una de las temperaturas de estudio. Los espectros de impedancia de cada compuesto se pueden apreciar en la Gráfica 12, Gráfica 13, Gráfica 14 y Gráfica 15, el modelo físico fue el mismo en todos los casos.



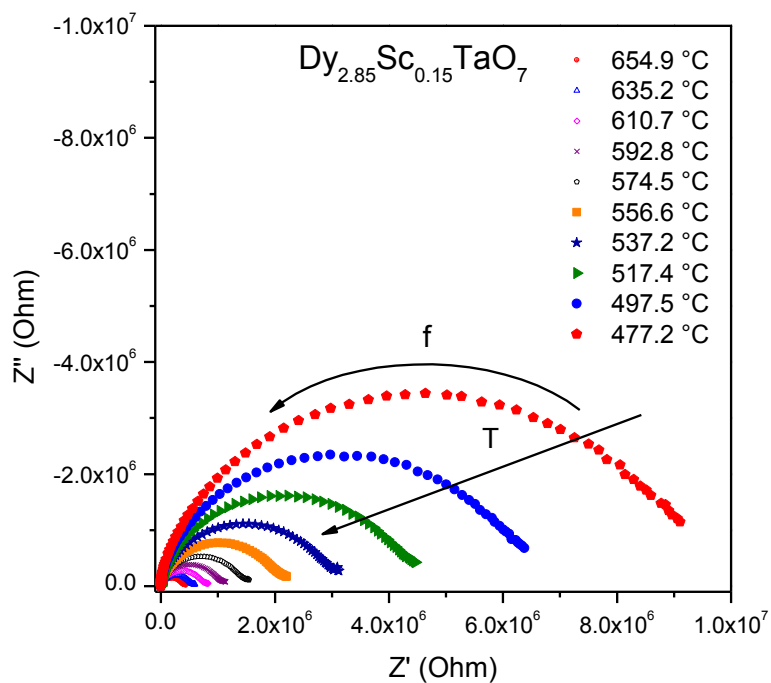
Gráfica 12. Espectros de impedancia para el compuesto Dy₃TaO₇ a diferentes temperaturas.



Gráfica 13. Espectros de impedancia para el compuesto Dy_{2.95}Sc_{0.05}TaO₇ a diferentes temperaturas.



Gráfica 14. Espectros de impedancia para el compuesto $Dy_{2.9}Sc_{0.1}TaO_7$ a diferentes temperaturas.



Gráfica 15. Espectros de impedancia para el compuesto $Dy_{2.85}Sc_{0.15}TaO_7$ a diferentes temperaturas.

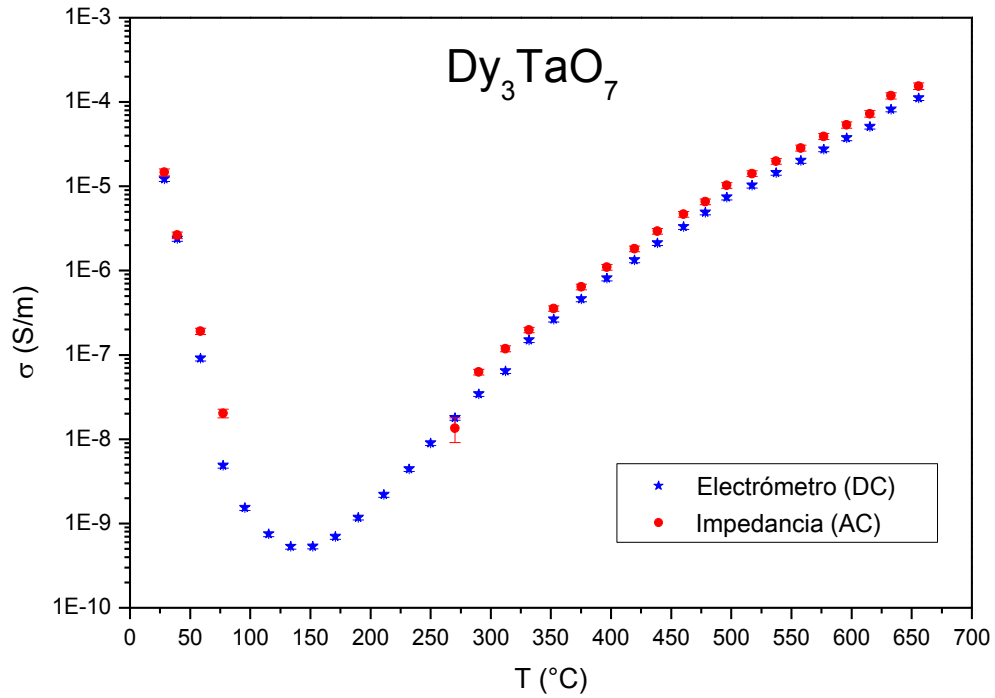
Los ajustes se realizaron con ayuda del software ZView® para obtener los valores de resistencia y capacitancia, y así poder observar el comportamiento de estas propiedades en función de la temperatura y la composición. Con los valores de la resistencia (R), usando el área de las caras (A) y el grosor de las pastillas (l), se puede obtener el valor de la conductividad eléctrica (σ) para cada una de las temperaturas, así como de la resistividad (ρ), para tener un panorama más amplio de los fenómenos concernientes a la conducción eléctrica dentro de los compuestos.

$$\sigma = \frac{l}{AR} \qquad \rho = \frac{AR}{l}$$

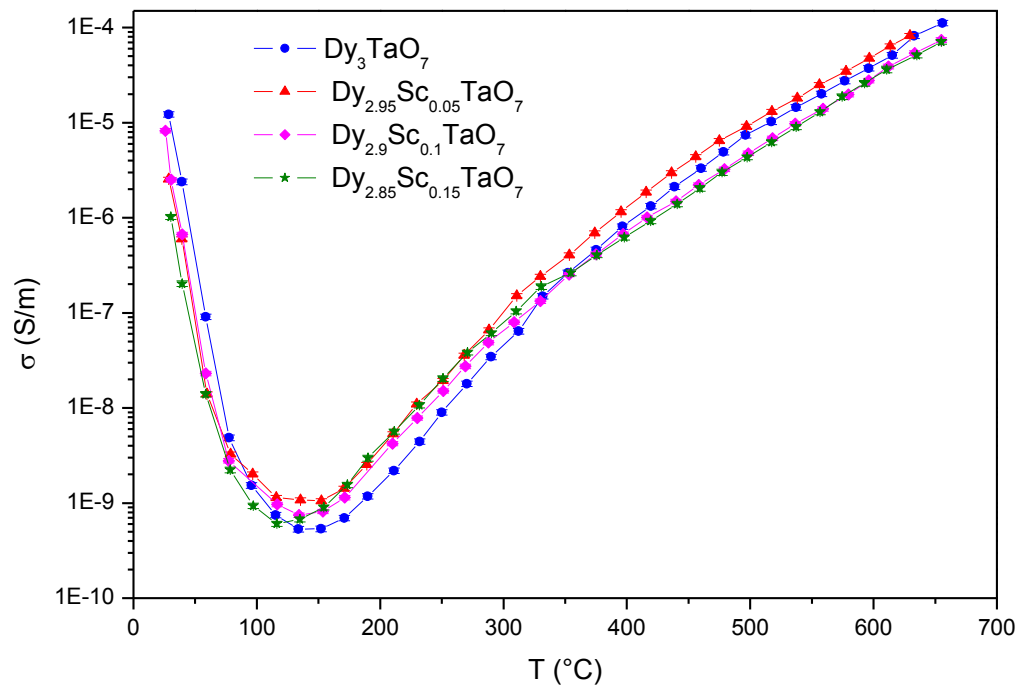
Así mismo se midió la resistencia en modo DC utilizando un electrómetro Keithley® modelo 6514 observando que los datos obtenidos por ambos métodos muestran la misma tendencia y valores, como se puede apreciar en la Gráfica 16.

Existe una región de temperatura en la cual la resistencia del material supera los límites de detección del analizador de impedancia y sólo se tiene certeza del comportamiento en el modo DC (electrómetro). Lo anterior obedece al diseño de los instrumentos, ya que el electrómetro, al usar voltajes mayores, tiene un límite de detección de hasta 200 G Ω . Al realizar el comparativo de los datos obtenidos por ambos métodos (analizador de impedancia, AC, y electrómetro, DC) se puede apreciar que la tendencia es igual y por lo tanto se da validez a los datos de impedancia de ambos sistemas de medición (Gráfica 16). Para tener un panorama del comportamiento en todo el intervalo de estudio se usan los datos encontrados con el electrómetro (DC).

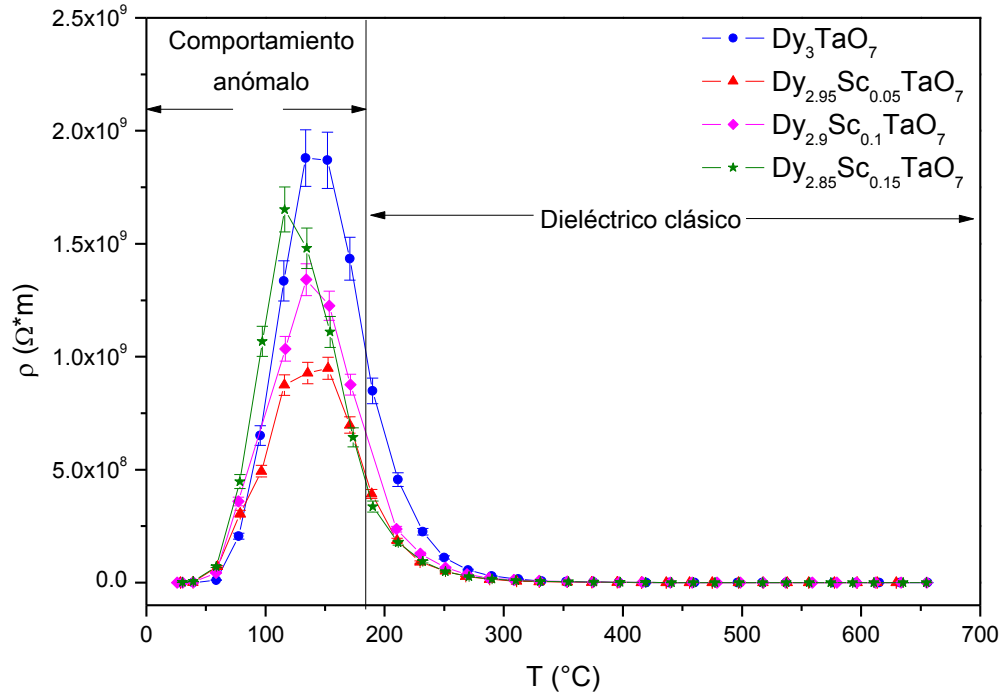
Así, en las gráficas mostradas se puede observar el comportamiento de la conductividad y la resistividad ($1/\sigma$) en función de la temperatura para los cuatro compuestos sintetizados (Gráfica 17 y Gráfica 18).



Gráfica 16. Comparativo entre los resultados obtenidos en modo AC versus los obtenidos en modo DC.



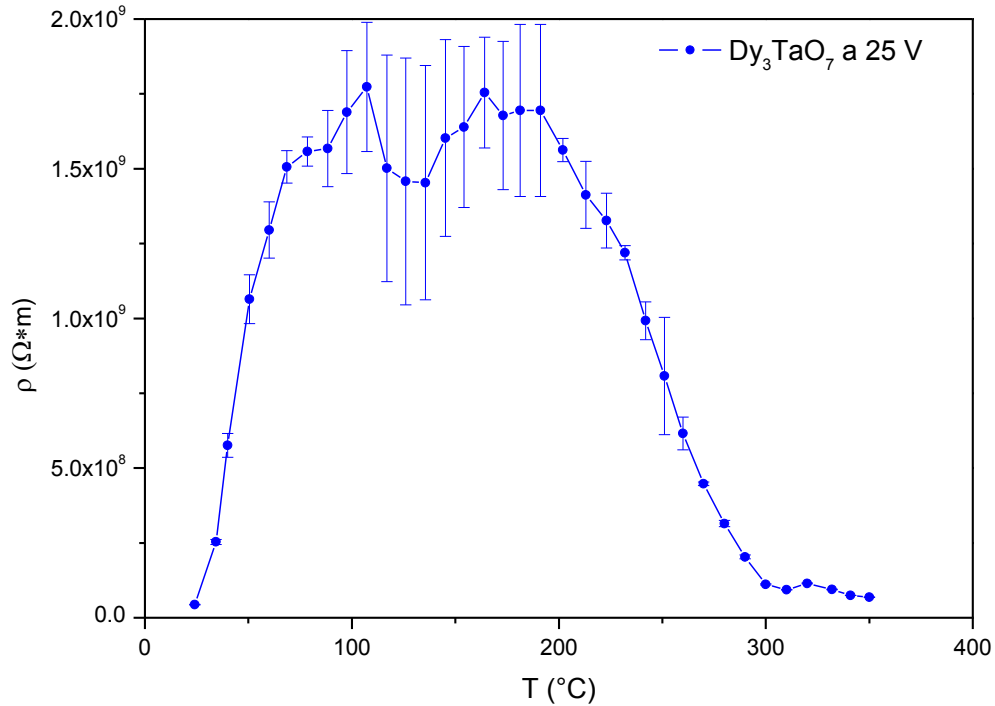
Gráfica 17. Comportamiento de la conductividad eléctrica como función de la temperatura para los compuestos de estudio.



Gráfica 18. Comportamiento de la resistividad en función de la temperatura de los compuestos sintetizados.

A pesar de la escasa conductividad eléctrica en comparación con semiconductores y metales (Pavlplov, 1987), se pueden proponer hipótesis sobre el mecanismo de transporte eléctrico para este grupo de compuestos. Como se puede observar en la Gráfica 18, existe un comportamiento que no corresponde con el de un dieléctrico clásico (25 – 180 °C) y presenta un aumento muy importante en la resistividad; mientras que en la zona de alta temperatura (180 – 700 °C) se comporta como un dieléctrico clásico que disminuye su resistividad de manera logarítmica con respecto al aumento de la temperatura.

Para conocer la naturaleza de este importante aumento de la resistividad, se realizaron mediciones de corriente usando un voltaje constante para que, a partir de la ley de Ohm, se pueda conocer la resistencia de los compuestos como función de la temperatura, esto con el fin de descartar que dicho aumento se deba a una transición de fase cristalográfica; ya que en caso de que se tratara de una transición de fase estructural se esperarías observar este aumento en la resistividad de una forma abrupta, como la correspondiente a una transición de fase de primer orden (Zemansky & Dittman, 1985).



Gráfica 19. Comportamiento de la resistividad en función de la temperatura del compuesto Dy_3TaO_7 en la zona donde se presenta el aumento colosal de la resistividad.

Como se puede observar en la Gráfica 19, el comportamiento de la resistividad, utilizando el electrómetro en la modalidad de medición de corriente (que tiene mejor resolución), es similar al obtenido midiendo la resistencia directamente. El comportamiento de la resistividad no parece estar asociado con una transición de fase estructural en los compuestos.

Otra explicación para el aumento de la resistividad es la formación y movilidad de la cuasi-partícula llamada **gran-polarón**. Dado que se ha reportado que en el caso de dieléctricos que consisten de óxidos metálicos complejos con alta carga iónica, se presenta la formación y el transporte de carga eléctrica por dicha cuasi-partícula, la resistividad presenta un gran aumento conforme incrementa la temperatura del sistema, con un subsecuente decremento después de una temperatura determinada (Myasnikov, Myasnikova, & Kusmartsev, 2005) , como se puede apreciar en la Figura 17.

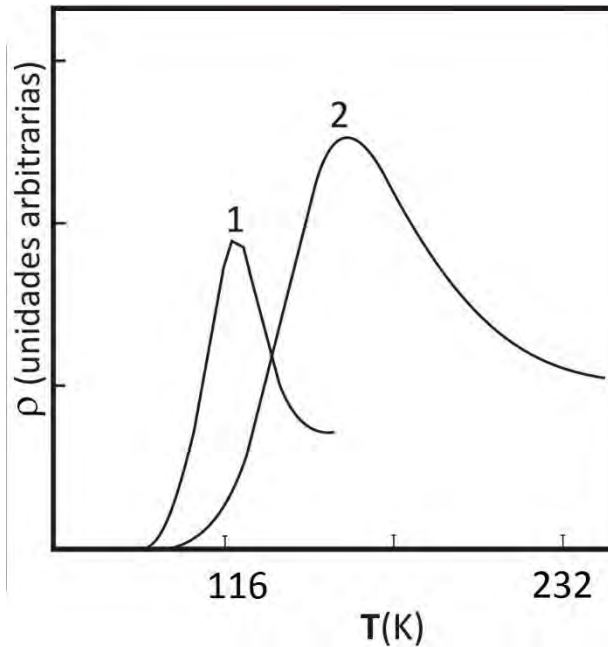


Figura 17. Dependencia de la resistividad en función de la temperatura para un sistema en diferentes condiciones de polarización de la red, en ambos casos (1) y (2) el comportamiento varía en función de la velocidad de los polarones. Tomada y modificada de(Myasnikov et al., 2005).

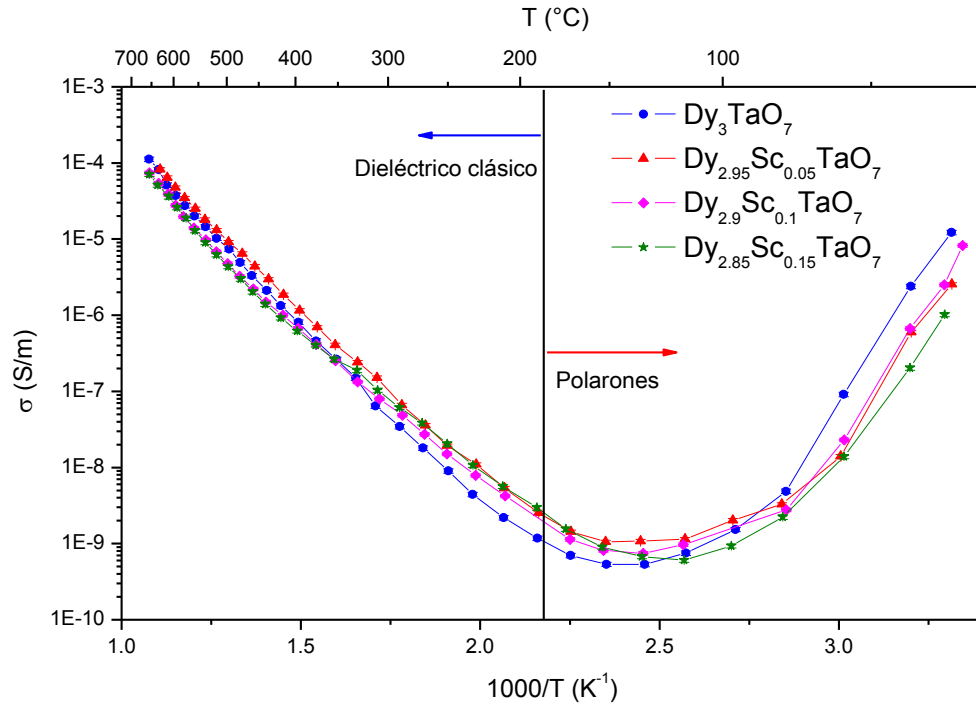
Este comportamiento de la resistividad se explica por el hecho de que existe una asociación con la temperatura entre el gran-polarón y el *petit*-polarón. A bajas temperaturas el que gobierna el mecanismo de conducción es el gran-polarón, que se comporta como un portador de carga libre como el electrón, solo que con una masa efectiva miles de veces mayor, por eso la resistividad aumenta de manera considerable con la temperatura. Cuando la energía del sistema es mayor que la de formación del gran-polarón, estos se disocian y el *petit*-polarón es la partícula que gobierna la transferencia de carga; el comportamiento de la resistividad cambia debido a que la movilidad de estas cuasipartículas es mediante un mecanismo vía saltos, por el contrario del mecanismo de los portadores de carga libres, la resistividad alcanza un máximo y comienza a decrecer de forma exponencial hasta una temperatura donde la energía del sistema es mayor a la de los *petit*-polarón, donde también se disocian y comienza el comportamiento de un dieléctrico clásico (Myasnikov et al., 2005).

Al observar la gráfica de la resistividad como función de la temperatura (Gráfica 18) de estas composiciones, se puede observar que el comportamiento de esta propiedad es similar en

todos los casos, ya que todos presentan un máximo de la resistividad entre 100 – 200 °C. Lo que cabe destacar en este comportamiento es que éste máximo tiene un valor distinto para cada una de las curvas, aunque no tiene un comportamiento que sea sistemático cuando se revisa su dependencia con la composición de las muestras, ya que la curva correspondiente al compuesto estequiométrico Dy_3TaO_7 es la que presenta el mayor valor de la resistividad en el máximo. El siguiente compuesto, tomando como referencia la composición de escandio ($x = 0.05$), presenta el menor aumento de la resistividad y en los siguientes compuestos aumenta nuevamente el valor de éste máximo.

Los cambios mencionados en el máximo de la resistividad pueden tener muchas explicaciones factibles. Una de ellas es que tal vez la inserción de iones Sc^{3+} provoca, además de la disminución del volumen de la celda, un cambio en la masa efectiva de la cuasipartícula formada al ser este ion de menor masa y radio que el Dy^{3+} . Otra explicación es que tiene que ver con el cambio de polarizabilidad del sistema al sustituir el Dy^{3+} por Sc^{3+} , ya que éste segundo al ser de menor radio y más concentrada la carga eléctrica, puede ser más polarizante del ambiente. Lo cierto es que para tener certeza de lo que ocasiona estas variaciones en el comportamiento de la resistividad al variar la composición del sistema se requieren de simulaciones atomísticas, que por su complejidad y extensión no se consideran en este trabajo.

Así, una vez que se descarta un cambio de fase estructural, se plantea la hipótesis de que este comportamiento de la resistividad se deba al mecanismo de transporte de carga, que se da por la formación y movilidad del gran-polarón, aunque se necesita corroborarlo por medio de estudios de la conductividad eléctrica en modo AC (Choi, Kim, & Kim, 1992; Yildiz, Iacomí, & Mardare, 2010), experimentos de termo-potencia y de espectroscopia de microondas (Myasnikov et al., 2005).



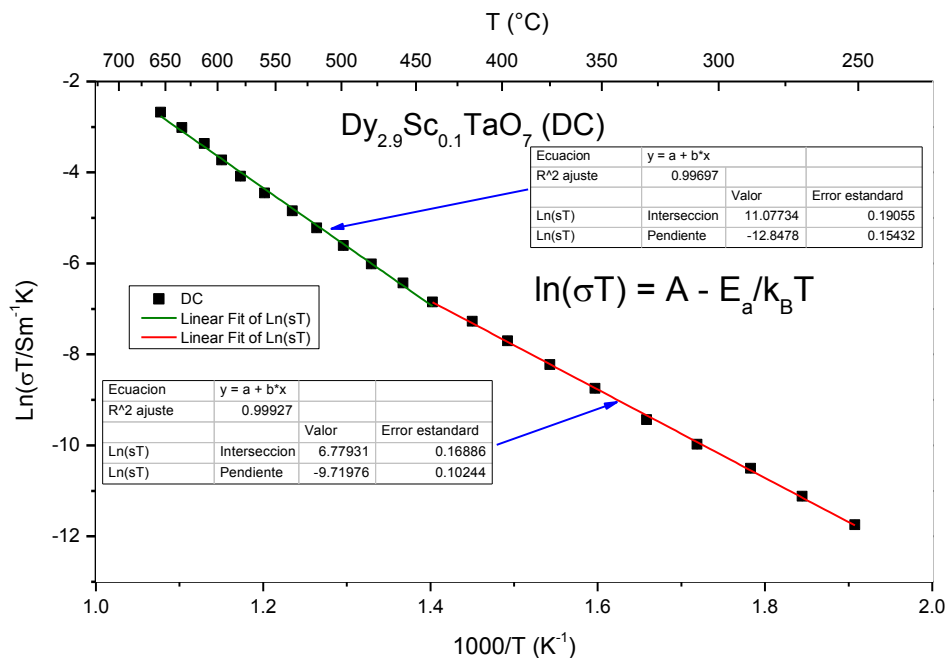
Gráfica 20. Comportamiento de la conductividad eléctrica en función del inverso de la temperatura para los cuatro compuestos.

En la región de alta temperatura, donde se asume que el sistema se comporta como un dieléctrico clásico, se recurrió a la representación de Arrhenius, donde se hace un gráfico del logaritmo natural del producto de la conductividad y la temperatura absoluta versus el inverso de la temperatura, como lo expresa la ecuación siguiente:

$$\ln(\sigma T) = A - \frac{E_a}{k_B T}$$

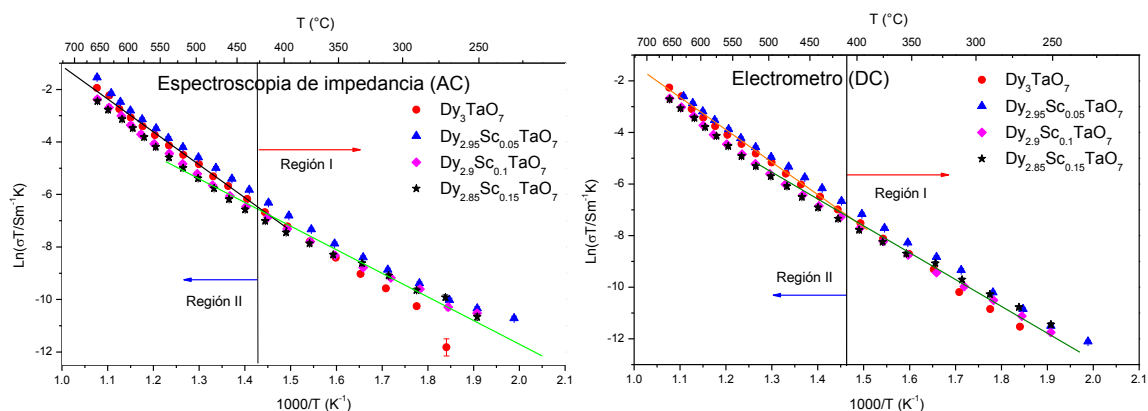
Para determinar los valores del factor pre-exponencial (**A**) y de la energía de activación (**E_a**) del proceso de conducción eléctrica que aparecen en esta ecuación para las gráficas de conductividad de cada uno de los compuestos estudiados, se realiza un ajuste de los datos experimentales. De esta manera y de acuerdo con valores típicos de la energía de activación se puede hacer una propuesta sobre el mecanismo por el cual la carga eléctrica es transportada en estos materiales. A partir de la pendiente de las rectas se puede conocer la energía de activación, partiendo de la ecuación:

$$m = -\frac{E_a}{k_B}$$



Gráfica 21. Ajuste lineal para la gráfica tipo Arrhenius del compuesto $Dy_{2.9}Sc_{0.1}TaO_7$ partiendo de los datos obtenidos en modo DC.

Se puede observar en la Gráfica 21, que el comportamiento es lineal aunque existe un cambio de pendiente en las rectas del gráfico tipo Arrhenius, esto indica un cambio en la energía de activación que se da a altas temperaturas. Como se puede apreciar en la Gráfica 22, este cambio en la pendiente se presenta en todos los compuestos, utilizando los datos de conductividad obtenidos por los métodos antes mencionados.



Gráfica 22. Gráficos tipo Arrhenius en la región de alta temperatura (regiones I y II) para los compuestos sintetizados.

De esta manera se pueden distinguir dos regiones con diferente energía de activación en el intervalo de temperaturas que se ha estudiado. De manera inmediata se pueden distinguir las dos regiones, las cuales se denominarán Región I (220 °C a 450) y Región II (450 °C a 680 °C). Los ajustes se realizaron también para los datos obtenidos mediante espectroscopia de impedancia, reportando los valores en la Tabla 8:

<i>Compuesto</i>	<i>Modo</i>	<i>Región I</i>	<i>Región II</i>
<i>Formula</i>	x	-----	E _a (eV)
<i>Dy₃TaO₇</i>	0	AC	0.967
<i>Dy₃TaO₇</i>	0	DC	1.005
<i>Dy_{2.95}Sc_{0.05}TaO₇</i>	0.05	AC	0.899
<i>Dy_{2.95}Sc_{0.05}TaO₇</i>	0.05	DC	0.887
<i>Dy_{2.9}Sc_{0.1}TaO₇</i>	0.1	AC	0.706
<i>Dy_{2.9}Sc_{0.1}TaO₇</i>	0.1	DC	0.838
<i>Dy_{2.85}Sc_{0.15}TaO₇</i>	0.15	AC	0.665
<i>Dy_{2.85}Sc_{0.15}TaO₇</i>	0.15	DC	0.756

Tabla 8. Energías de activación de los compuestos obtenidas por espectroscopia de impedancia (AC) y medidas por el electrómetro (DC).

Estos valores concuerdan bien con aquellos reportados en la literatura para sistemas en los que la conducción procede por el movimiento de iones de oxígeno (Subbarao & Maiti, 1984), aunque estos valores pueden variar, ya que dependen de muchos factores, entre ellos la estructura cristalina y las cargas iónicas de los metales de transición (Gomez, 2014). Por dicha razón se infiere que el mecanismo de transporte de carga en esta región es debida al movimiento de iones oxígeno O²⁻. La razón del cambio en la pendiente es que a altas temperaturas (en este caso 450 °C) la movilidad de los iones se ve afectada y por eso aumenta el valor de la energía de activación. Al desconocer los modos normales de vibración de la red no se puede abordar de manera más profunda como se ve afectada la movilidad de los portadores de carga con la composición y la temperatura, y solo se puede asegurar que ésta se modifica.

Para corroborar el mecanismo de transporte de carga, se deben realizar estudios de espectroscopia de impedancia variando la presión parcial de oxígeno y observar cambios de la conductividad eléctrica en función de dicha presión (Irvine et al., 1990).

Así, pues, a manera de resumen sobre la conductividad eléctrica en estos sistemas, se puede mencionar que el mecanismo de transporte de carga eléctrica en el sistema $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$ con $(0 < x < 0.2)$ en todo el intervalo de temperatura de estudio es por dos mecanismos distintos. A bajas temperaturas dicho transporte está asociado con la movilidad de la cuasi-partícula denominada gran-polarón, obteniéndose un comportamiento del tipo metálico (no por el valor, sino por la pendiente $d\rho/dT$) aunque con valores de la resistividad muy grandes en comparación con el de los metales. Fuera del intervalo de existencia de los polarones, a temperaturas mayores a los 180 °C, el mecanismo de transporte de carga es debido a la movilidad de los iones oxígeno (O^{2-}).

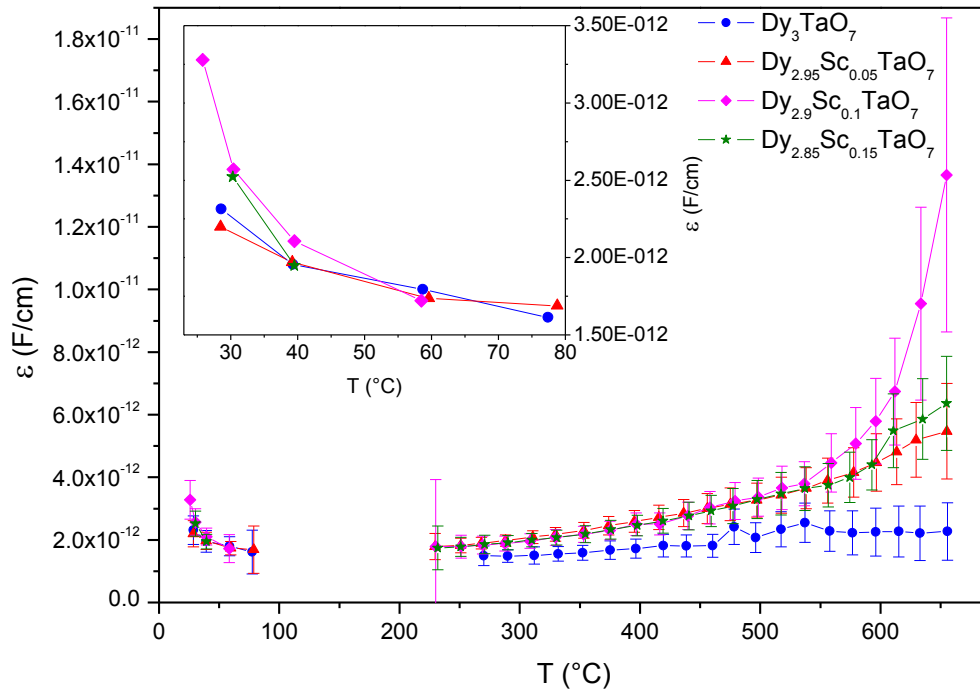
Además de conocer el mecanismo mediante el cual la carga eléctrica fluye dentro del material, por medio de la espectroscopia de impedancia, también se pueden conocer las propiedades dieléctricas de los compuestos. Con los datos de capacitancia (C), obtenidos del ajuste de los datos, se puede calcular la permitividad eléctrica y analizar su comportamiento en función de la temperatura; utilizando la relación entre la permitividad eléctrica y la capacitancia con las dimensiones de la pastilla (área (A) y grosor (l)), bajo el modelo de capacitancia de placas paralelas infinitas en las que se introduce el dieléctrico.

$$\varepsilon = \left(\frac{l}{A}\right)C$$

De esta forma se puede apreciar de manera general el comportamiento de la permitividad eléctrica como función de la temperatura para el sistema de estudio, mostrando las gráficas de permitividad eléctrica para los cuatro compuestos de estudio.

De la Gráfica 23 se puede observar que todos los compuestos presentan un comportamiento con una tendencia similar, se puede apreciar un aumento significativo en la permitividad a partir de los 500 °C. Este aumento corresponde con el cambio en la energía de activación provocado por un cambio en el mecanismo de conducción que se observó

mediante las variaciones en la pendiente de las gráficas tipo Arrhenius del modelo iónico. No se profundiza en las razones por las cuales cambia dicha pendiente ya que puede deberse a diversos factores, como la supresión del aporte debido a las impurezas o cuestiones estructurales.



Gráfica 23. Comportamiento de la permitividad eléctrica de los compuestos, obtenidos de los ajustes de los espectros de impedancia.

Así mismo, se puede apreciar que la permitividad eléctrica aumenta conforme la temperatura disminuye hasta alcanzar la temperatura ambiente ($\sim 30^\circ\text{C}$). Este aumento de la permitividad hace pensar en la aparición de una transición de fase ferroeléctrica, por eso se procedió a calcular y analizar las componentes real e imaginaria de la permitividad eléctrica. Para calcular ambas propiedades, se utilizó la relación que guardan ambas con las partes real e imaginaria de la impedancia y se analizaron en su forma referida a la permitividad eléctrica del vacío. De esta forma se obtuvieron las componentes real e imaginaria de la permitividad eléctrica de los materiales.

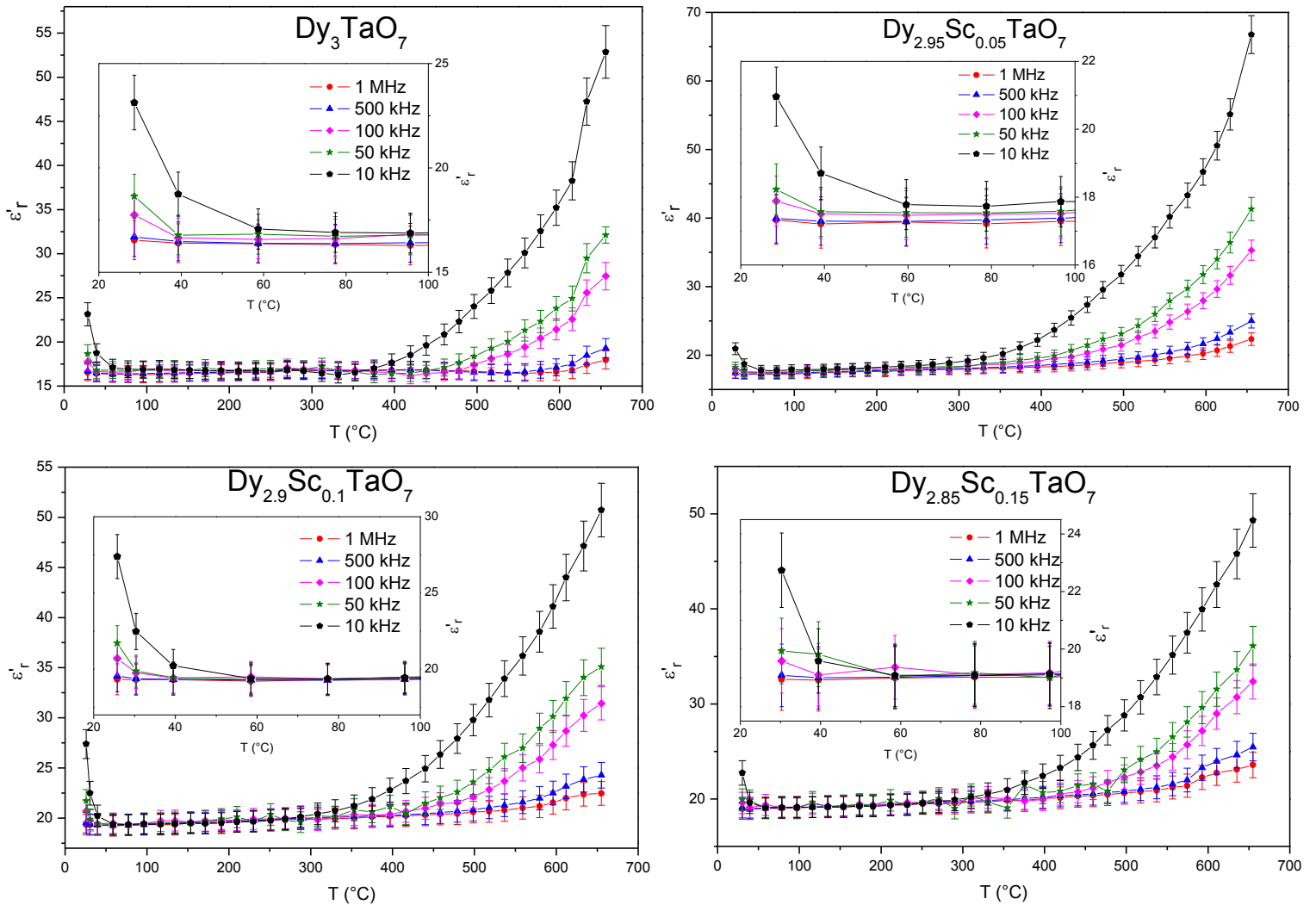
La componente real de la permitividad eléctrica relativa está dada por:

$$\varepsilon'_r = \frac{1}{\omega C_0} \left(\frac{-Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right)$$

Mientras que la componente imaginaria de la permitividad eléctrica relativa es:

$$\varepsilon''_r = \frac{1}{\omega C_0} \left(\frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right)$$

Con base en estas ecuaciones se puede llevar a cabo un análisis por separado de cada una de estas componentes, observando que en ambos casos el comportamiento era el mismo que en el caso del módulo de la permitividad eléctrica observado en la Gráfica 23.



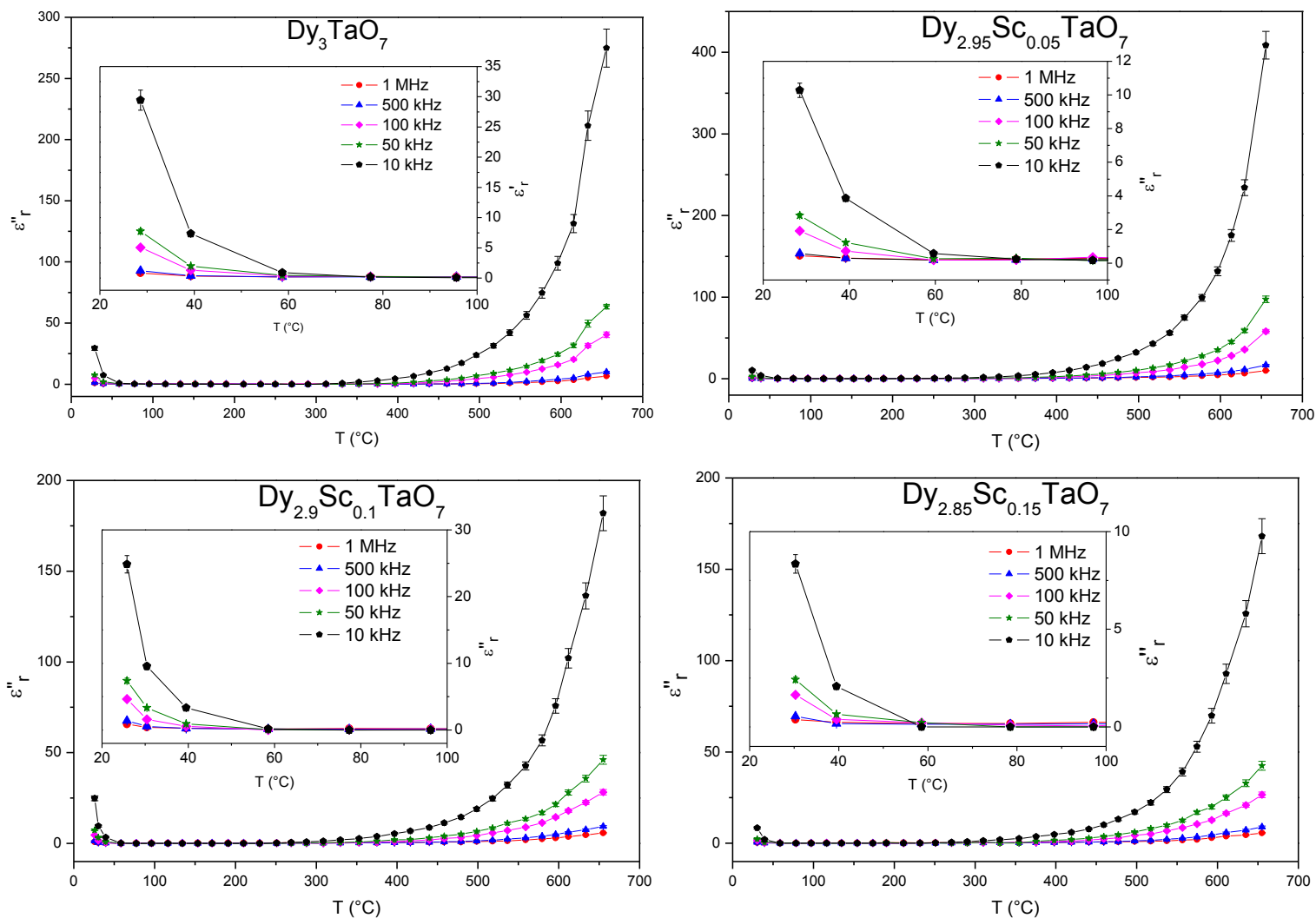
Gráfica 24. Comportamiento de la componente real de la permitividad eléctrica (ε'_r) para los cuatro composiciones como función de la temperatura a diferentes frecuencias.

En la Gráfica 24 se muestra la evolución de la parte real de la permitividad eléctrica (ϵ') con respecto a la temperatura a diferentes frecuencias. Se aprecia que en todos los casos el comportamiento es similar entre ellos y además que es parecido al observado en el módulo de la permitividad (Gráfica 23), ya que en todas las gráficas se presenta un aumento de la permitividad eléctrica al acercarse a la temperatura cercana a los 30 °C, además de otro aumento importante de esta propiedad a temperaturas superiores a los 300 °C.

A diferencia de la Gráfica 23, donde existe una región de temperatura (entre 100 – 200 °C) en la que no hay datos debido a la elevada resistencia de los compuestos y no se pueden realizar los ajustes de los datos, en la Gráfica 24 si es posible calcular esos puntos por medio de los datos de impedancia directamente, con las ecuaciones antes descritas. Lo mismo sucede con los datos de la parte imaginaria de la permitividad (Gráfica 25).

Como sucede con la componente real de la permitividad eléctrica, la componente imaginaria también presenta dos aumentos significativos, uno al acercarse a la temperatura ambiente (~30 °C) y otro a temperaturas superiores a los 400 °C.

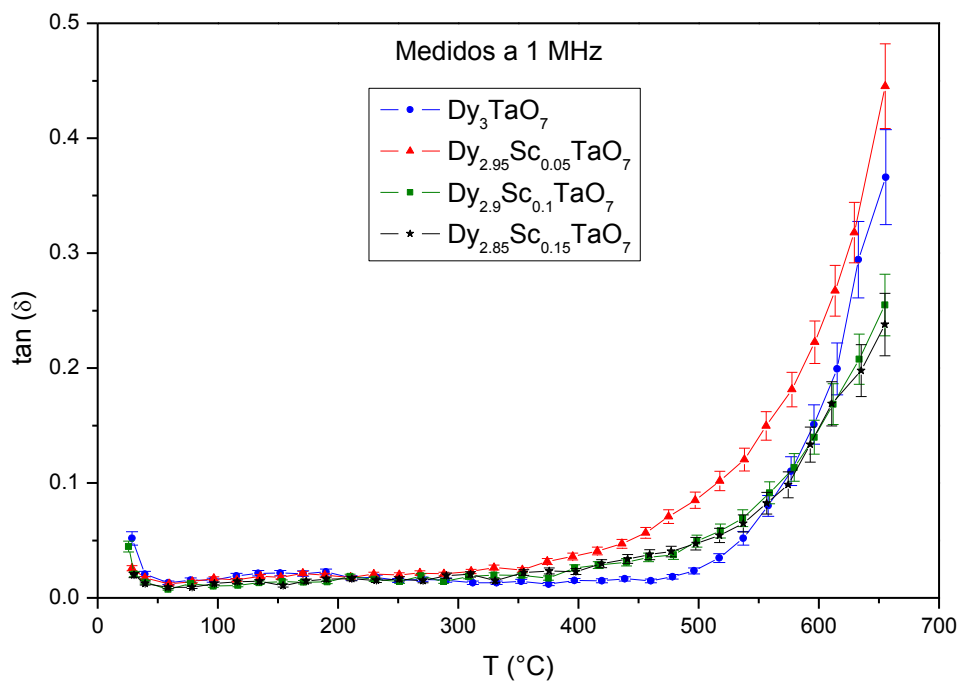
Con base en el comportamiento mostrado por ambas componentes de la permitividad en la región de alta temperatura (superior a los 400 °C) se puede decir que estos aumentos de ambas componentes de la permitividad se debe a que el sistema se vuelve más conductor y va adquiriendo mayor capacidad de almacenar energía (aumentos de la parte real); también adquiere una mayor capacidad de absorción, pero una mayor facilidad de perder energía (incrementos de la componente imaginaria). Como se puede ver en ambas partes de permitividad eléctrica, la parte imaginaria aumenta para todos los compuestos un orden de magnitud más que la parte real conforme aumenta la temperatura y esto debe estar asociado a que el medio va adquiriendo mayor facilidad a disipar la energía (Fröhlich, 1958). Estos cambios en ambas partes de la permitividad se puede deber a que en esta región de temperatura ya se observa la aportación de la movilidad de los iones oxígeno (O^{2-}) en la constante dieléctrica.



Gráfica 25. Comportamiento de la componente imaginaria de la permitividad eléctrica (ϵ'') para los cuatro composiciones como función de la temperatura a diferentes frecuencias.

El aumento de ambas componentes de la permitividad a la temperatura cercana a los 30 $^{\circ}\text{C}$ hace pensar en una transición de fase ferroeléctrica, ya que estos cambios de la permitividad muchas veces se asocian con este tipo de transiciones de orden-desorden de los momentos dipolares eléctricos en los compuestos. Para comprobar si se trata de este tipo de transiciones se tiene que llevar a cabo mediciones de la permitividad eléctrica a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente y observar si se lleva a cabo un cambio en el comportamiento de la permitividad como los ya mencionados en este escrito con anterioridad.

Para observar el comportamiento dieléctrico de los compuestos se recurrió al comportamiento de la pérdida dieléctrica como función de la temperatura (Gráfica 26), observando que todos los compuestos se comportan como dieléctricos de baja pérdida en baja temperatura y al aumentar la temperatura el sistema se comporta más conductor, esto en concordancia con los resultados de la conductividad. No se observa un comportamiento sistemático de la pérdida dieléctrica con la composición de escandio en la red.

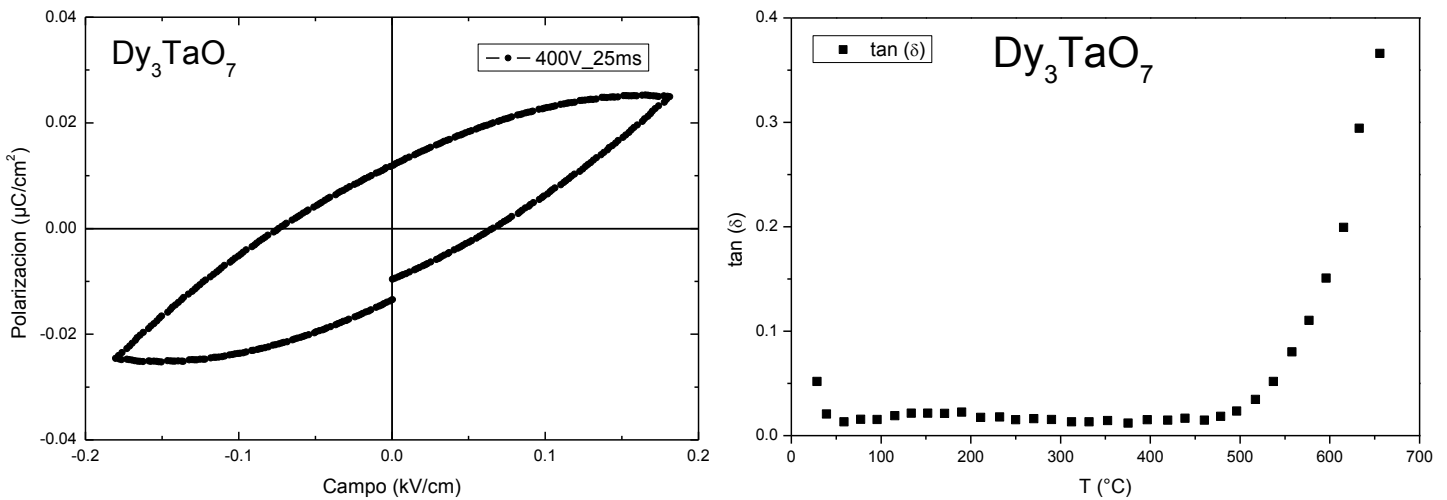


Gráfica 26. Pérdida dieléctrica como función de la temperatura para los cuatro compuestos medida a 1 MHz.

Adicionalmente se realizaron experimentos de polarización en función del campo, para saber si estos compuestos presentaban la formación de ciclos de histéresis, característicos del fenómeno de ferroelectricidad.

Como se puede apreciar en la Gráfica 27, el compuesto estequiométrico presenta la formación de un ciclo de la polarización, pero se ha reportado en la literatura que este tipo de ciclos son los llamados ciclos “bananas” y corresponden al comportamiento de un dieléctrico de baja pérdida, como se puede apreciar en los valores de la tangente de pérdida

a temperatura cercana a la ambiente (aproximadamente $\tan(\delta) = 0.05$), y no al de un compuesto ferroeléctrico (Loidl, Krohns, Hemberger, & Lunkenheimer, 2008; Scott, 2007).



Gráfica 27. Comportamiento de la polarización como función del campo a 25 °C y de la tangente de pérdida del compuesto estequiométrico. Se observa la formación de un ciclo de histéresis.

A voltajes mayores a 1kHz se observó que el comportamiento de la polarización es más próximo al de un compuesto paraeléctrico medido con ruido (Evans, 2011) que al de un ferroeléctrico. En el caso de las demás composiciones se observa un comportamiento similar, por lo cual se dice que ninguno de los compuestos de estudio forma una fase ferroeléctrica en el intervalo de temperaturas estudiado, aunque aún no se sabe a qué se atribuye el aumento de la permitividad eléctrica a temperatura cercana a los 30 °C.

De manera general, se puede decir que ninguna de las composiciones forma una fase ferroeléctrica en el intervalo de temperatura estudiado; para complementar de manera adecuada los análisis aquí mostrados se requiere de un estudio exhaustivo de las propiedades eléctricas de estos compuestos a temperaturas por debajo del intervalo incluido, tanto de espectroscopia de impedancia como de propiedades dieléctricas y de polarización.

Conclusiones

- Se consiguió sintetizar mediante el procedimiento de estado sólido convencional cuatro compuestos del sistema $Dy_{3-x}Sc_xTaO_7$ ($x = 0, 0.05, 0.10$ y 0.15) con estructura tipo weberita. Además se encontró que el sistema presenta un límite de solubilidad para el catión Sc^{3+} y que éste se presenta para un valor de composición cuando menos de $x = 0.15$.
- Por medio del refinamiento de las estructuras cristalinas por el método de Rietveld se encontró que los compuestos presentan una estructura tipo weberita ortorrómbica con grupo espacial $C222_1$ y que, de acuerdo con el análisis de los parámetros de red en función de la composición de Sc^{3+} , el sistema forma una solución sólida en el intervalo $0 \leq x \leq 0.15$.
- El análisis, tanto de parámetros de red como de la simetría local de los átomos en la red cristalina, permite establecer que los cationes de escandio (Sc^{3+}) se incorporan en la red cristalina en los sitios cristalográficos de disprosio únicamente y no en las posiciones cristalográficas de tántalo. Además se pudo observar que la inserción de dichos cationes en la red provoca una disminución en la direccionalidad de apilamiento de los octaedros TaO_6 .
- Las propiedades de transporte eléctrico mostraron que el transporte de carga se da, presumiblemente, mediante dos mecanismos diferentes. Mientras que a baja temperatura el mecanismo que gobierna el transporte de carga es el movimiento de la cuasipartícula gran-polarón, a alta temperatura es de naturaleza iónica, siendo el portador de carga los iones de oxígeno O^{2-} .

- La espectroscopia de impedancia permitió el estudio de las propiedades dieléctricas del material, observando que al disminuir la temperatura hacia la temperatura ambiente comienza a aumentar la permitividad eléctrica de todos los compuestos, obteniendo máximos cerca de los 30 °C, haciendo pensar en una posible transición de fase de naturaleza ferroeléctrica en la vecindad de esta temperatura.
- Las mediciones de polarización muestran que ninguna de las composiciones forma una fase ferroeléctrica en el intervalo de temperatura estudiado, ya que esos ciclos de la polarización no corresponden a los de un compuesto ferroeléctrico, si no al de un compuesto paraeléctrico, pero no se sabe si a menores temperaturas se de una transición de fase de los dipolos eléctricos, que explicaría el aumento de la permitividad eléctrica observado.

Bibliografía

- Abe, R., Higashi, M., Zou, Z., Sayama, K., Abe, Y., & Arakawa, H. (2004). Photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ over R₃TaO₇ and R₃NbO₇ (R = Y, Yb, Gd, La): Effect of crystal structure on photocatalytic activity. *Journal of Physical Chemistry B*, *108*(3), 811–814. doi:10.1021/jp036300v
- Akishige, Y., & Ohi, K. (1992). Low Frequency Dielectric Dispersion in Sr₂Ta₂O₇. *Journal of the Physical Society of Japan*, *61*, 1351–1356. doi:10.1143/JPSJ.61.1351
- Barsoukov, E., & Macdonald, J. R. (2005). *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. America (Second.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Barsukov, E., & Macdonald, J. R. (2005). *Impedance Spectroscopy*, *20*, 289–305.
- Bokov, A. A., & Ye, Z.-G. (2012). Dielectrics relaxations in relaxor ferroelectrics. *Journal of Advanced Dielectrics*. doi:10.1142/S2010135X1241010X
- Cai, L. (2010). Fundamental structure-dielectric property relationships in fluorite-related ceramics. *Tesis de Doctorado*.
- Cai, L., & Nino, J. C. (2007). Structure and dielectric properties of Ln₃NbO₇ (Ln = Nd, Gd, Dy, Er, Yb and Y). *Journal of the European Ceramic Society*, *27*, 3971–3976. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.077
- Cai, L., & Nino, J. C. (2009). Complex ceramic structures. I. Weberites. *Acta Crystallographica. Section B, Structural Science*, *65*(Pt 3), 269–90. doi:10.1107/S0108768109011355
- Choi, B. C., Kim, J. B., & Kim, J. N. (1992). Ionic conduction associated with polaronic hopping in KTiOPO₄ single crystal. *Solid State Communications*, *84*(11), 1077–1080. doi:10.1016/0038-1098(92)90444-E

- Cole, K. S., & Cole, R. H. (1941). Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, 9(1941), 341. doi:10.1063/1.1750906
- Damjanovic, D. (1999). Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Reports on Progress in Physics*. doi:10.1088/0034-4885/61/9/002
- Dinnebier, R. E., & Billinge, S. J. L. (2008). *Powder Diffraction* (p. 582). doi:10.1039/9781847558237
- Evans, J. T. (2011). Characterizing Ferroelectric Materials. *Radiant Technologies, Inc.*
- Fennell, T., Bramwell, S. T., & Green, M. a. (2001). Structural and magnetic characterization of Ho_3SbO_7 and Dy_3SbO_7 . *Canadian Journal of Physics*, 79, 1415–1419. doi:10.1139/cjp-79-11/12-1415
- Fröhlich, H. (1958). *Theory of Dielectrics, Dielectric Constant and Dielectric Loss*. (E. C. Jackson, Willis; Fröhlich, Herbert; Mott, N. F.; Bullard, Ed.) (2d ed., p. 192). Oxford: Clarendon Press.
- Gomez-Garcia, J. F. (2014). *Estudio experimental de la estructura y propiedades electrónicas en redes magnéticas de óxidos con estructura de weberita Ln_3TaO_7 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$ y Dy)*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Gomez-Garcia, J. F., Escudero, R., & Tavizon, G. (2014). Spin glass behavior in the $\text{Dy}_{3-x}\text{Y}_x\text{TaO}_7$ ($0 \leq x \leq 1$) system. *Journal of Solid State Chemistry*, 217, 42–49. doi:10.1016/j.jssc.2014.04.029
- Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797–818. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x

- Halasyamani, P. S., & Poepelmeier, K. R. (1998). Noncentrosymmetric Oxides. *Chemistry of Materials*, 10(10), 2753–2769. doi:10.1021/cm980140w
- Huiling, D., & Xi, Y. (2002). Dielectric relaxation characteristics of bismuth zinc niobate pyrochlores containing titanium. *Physica B: Condensed Matter*, 324, 121–126. doi:10.1016/S0921-4526(02)01284-X
- Hushur, a, Shabbir, G., Ko, J.-H., & Kojima, S. (2004). The phase transitions of ferroelectric $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ crystals by MDSC, Brillouin and dielectric spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37, 1127–1131. doi:10.1088/0022-3727/37/7/028
- Irvine, J. T. S., Sinclair, D. C., & West, A. R. (1990). Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Advanced Materials*, 2(3), 132–138. doi:10.1002/adma.19900020304
- Ito, K., Akane, H., & Ohi, K. (1993). Raman Scattering of Ferroelectric Soft Mode in $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 62, 2520–2521. doi:10.1143/JPSJ.62.2520
- Ivanov, S., Tellgren, R., & Rundlöf, H. (1998). Structural Aspects of Ferroelectric Phase Transitions in the Complex Metal Oxides $\text{A}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (A = Pb, Sr, Ca) with Weberite Structure. *Materials Science Forum*, 278-281, 768–772. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.278-281.768
- Kao, K. C. (2004). *Dielectric Phenomena in Solids. Dielectric Phenomena in Solids* (First., pp. 213–282). Academic Press. doi:10.1016/B978-012396561-5/50014-1
- Kasap, S., & Capper, P. (2007). Handbook of Electronic and Photonic Materials. *Materials Today*. doi:10.1016/S1369-7021(06)71793-X
- Kittel, C. (1975). *Introducción a la física del estado sólido* (Tercera Ed.). Editorial Reverté, S. A.

- Kolodiaznyi, T., Sakurai, H., & Matsushita, Y. (2014). Structure, magnetism, specific heat, and dielectric properties of $\text{Eu}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Applied Physics Letters*, *105*(2014), 202903. doi:10.1063/1.4902345
- Larson, a. C., & Von Dreele, R. B. (2004). *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (Vol. 748).
- Loidl, a, Krohns, S., Hemberger, J., & Lunkenheimer, P. (2008). Bananas go paraelectric. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *20*, 191001. doi:10.1088/0953-8984/20/19/191001
- Myasnikov, E. N., Myasnikova, a. E., & Kusmartsev, F. V. (2005). Coherence of the lattice polarization in large-polaron motion. *Physical Review B*, *72*, 224303. doi:10.1103/PhysRevB.72.224303
- Patterson, J., & Bailey, B. (2010). *Solid-State Physics. Solid-State Physics Introduction to the Theory* (pp. 513–544). doi:10.1007/978-3-642-02589-1
- Pavlopov, P. V. (1987). *Física del estado sólido* (Primera Ed.). Moscú: Editorial Mir.
- Peláiz-Barranco, A., Calderón-Piñar, F., García-Zaldívar, O., & González-Abreu, Y. (2012). Relaxor Behaviour in Ferroelectric Ceramics. In *Advances in Ferroelectrics* (Vol. 3, pp. 85–107). doi:10.5772/52149
- Ramón-García, M. L. (2007). *Introducción al Método Rietveld* (p. 34). México.
- Rossell, H. J. (1979). Fluorite-related phases Ln_3MO_7 , Ln = rare earth, Y or Sc, M = Nb, Sb, or Ta. II. Structure determination. *Journal of Solid State Chemistry*, *27*, 115–122. doi:10.1016/0022-4596(79)90150-6
- Roth, R. S., Vanderah, T. a., Bordet, P., Grey, I. E., Mumme, W. G., Cai, L., & Nino, J. C. (2008). Pyrochlore formation, phase relations, and properties in the $\text{CaO-TiO}_2\text{-(Nb,Ta)}_2\text{O}_5$

- systems. *Journal of Solid State Chemistry*, *181*, 406–414.
doi:10.1016/j.jssc.2007.12.005
- Scott, J. F. (2007). Ferroelectrics go bananas. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *20*, 021001. doi:10.1088/0953-8984/20/02/021001
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, *32*, 751–767.
doi:10.1107/S0567739476001551
- Subbarao, E. C., & Maiti, H. S. (1984). Solid electrolytes with oxygen ion conduction. *Solid State Ionics*, *11*, 317–338. doi:10.1016/0167-2738(84)90024-9
- Tilley, R. J. D. (2008). *Defects in Solids*. *Defects in Solids* (pp. 1–529).
doi:10.1002/9780470380758
- Tilley, R. J. D. (2012). *Understanding solids : the science of materials* (Vol. 5, p. 593). John Wiley & Sons Ltd.
- Toby, B. H. (2001). A Graphical User Interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography*, *34*, 210–221.
- Vegard, V. L. (1921). Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Journal of Materials Science*, *1*, 79–90. doi:10.1007/BF00549722
- West, A. R., Sinclair, D. C., & Hirose, N. (1997). Characterization of Electrical Materials, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy. *Journal of Electroceramics*, *1*, 65–71. doi:10.1023/A:1009950415758
- Yakubovich, O., Urusov, V., Massa, W., Frenzen, G., & Babel, D. (1993). Structure of Na₂Fe₂F₇ and structural relations in the family of weberites Na₂M^{II}M^{III}F₇. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, *619*, 1909–1919.
doi:10.1002/zaac.19936191115

- Yildiz, A., Iacomi, F., & Mardare, D. (2010). Polaron transport in TiO₂ thin films. *Journal of Applied Physics*, 108(October). doi:10.1063/1.3493742
- Yokogawa, Y., & Yoshimura, M. (1997). Formation and Stability Regions of the High-Temperature Fluorite-Related Phase in the R₂O₃-Ta₂O₅ System (R = La, Nd, Sm, Ho, Er, and Yb). *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 1965–1974. doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb03079.x
- Yokogawa, Y., & Yoshimura, M. (2004). High-Temperature Phase Relations in the Sc₂O₃-Ta₂O₅ System. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 1585–1588. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb01962.x
- Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method. International Union of Crystallography. Crystal Research and Technology* (p. 298). doi:10.1002/crat.2170300412
- Zemansky, M. W., & Dittman, R. H. (1985). *Calor y Termodinámica*. (McGraw-Hill, Ed.) (Sexta.). México.