



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio del comportamiento eléctrico del
sistema InTaO_4**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
Q U Í M I C A
P R E S E N T A
Nadia Alejandra Hernández Calleja



Ciudad Universitaria

Ciudad de México

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

VOCAL: Dr. Carlos Cosio Castañeda

SECRETARIO: Dr. Oliver Martínez Anaya

1er. SUPLENTE: Dr. Alfonso Ramón García Márquez

2º SUPLENTE: Dr. José Francisco Gómez García

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO F-104, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. José Francisco Gómez García

SUSTENTANTE:

Nadia Alejandra Hernández Calleja

Índice general

1	Resumen	1
2	Introducción	3
2.1	Energía y el mundo	3
2.2	Breve historia del hidrógeno	5
2.3	El hidrógeno	7
2.3.1	Generalidades	7
2.3.2	Interés	7
2.3.3	Producción y obtención	8
2.3.4	Usos actuales	10
2.4	Fotólisis de agua	12
3	Antecedentes	16
3.1	InTaO₄	23
3.2	Dopaje químico	27
3.3	Breve introducción a las técnicas de caracterización	29
3.3.1	Rayos X	29
3.3.2	Refinamiento de Rietveld	34
3.3.3	Fundamentos de la técnica de espectroscopia de impedancia	37
4	Hipótesis	43
5	Objetivos	43
5.1	Objetivo general	43
5.2	Objetivos particulares	43
6	Desarrollo experimental	45
6.1	Síntesis del compuesto InTaO₄	45



6.2	Caracterización estructural por el método de Rietveld	46
6.3	Caracterización eléctrica por espectroscopia de impedancia	47
6.4	Dopaje de InTaO ₄	50
7	Resultados y discusión	51
7.1	Difracción de rayos X.....	51
7.2	Refinamiento de Rietveld.....	56
7.3	Espectroscopia de impedancia y mediciones en DC.....	65
8	Conclusiones.....	81
9	Apéndices.....	83
9.1	Radiación electromagnética y espectro electromagnético	83
9.2	Rayos X	86
9.3	Impedancia: generalidades y conceptos previos	86
9.4	Anexo de resultados de rayos X.....	92
9.5	Anexo de resultados de refinamiento mediante el método de Rietveld...97	
9.6	Anexo de resultados de espectroscopia de impedancia.....	101
10	Índice de figuras	114
11	Índice de tablas	118
12	Índice de ecuaciones	120
13	Referencias	121



1 Resumen

En el presente trabajo se reporta el estudio del compuesto InTaO_4 de manera estructural y del comportamiento eléctrico que presenta. El interés en este compuesto es debido a que potencialmente podría presentar propiedades como mediador para la descomposición fotocatalítica de agua.

La intención de trabajar con este sistema se debe a que tiene una estructura cristalina tipo wolframita, perteneciente al grupo de minerales óxidos, los cuales presentan huecos entre los átomos que conforman la estructura.

La síntesis del compuesto, se realizó mediante la técnica de estado sólido convencional partiendo de In_2O_3 y Ta_2O_5 .

Para la caracterización estructural, se utilizó la técnica de difracción de rayos X de polvos, observando la formación de la fase InTaO_4 que adopta la estructura esperada en la que existen huecos entre los átomos que la conforman siendo estos indispensables para el proceso de fotocátalisis ya que se piensa, contribuyen importantemente en el mecanismo de la ruptura de los enlaces en la molécula de agua. Este compuesto, presenta al átomo de tántalo en coordinación octaédrica, que parece también ser importante en el proceso fotocatalítico.

Mediante el uso del método de refinamiento estructural de Hugo Rietveld, se logró obtener información más detallada de la estructura cristalina de este material.

Para hacer la caracterización eléctrica se usó la técnica de espectroscopia de impedancia, que consiste en medir la oposición que presenta la muestra al flujo de corriente cuando se aplica



una diferencia de potencial eléctrico de cierta frecuencia. La impedancia extiende el concepto de resistencia eléctrica a los circuitos de corriente eléctrica alterna.

Así mismo se realizó el intercambio del catión In^{3+} mediante un dopaje y se hizo la caracterización estructural y eléctrica para poder observar la modificación de sus propiedades como función del contenido del sustituyente.



2 Introducción

2.1 Energía y el mundo

Nuestra mayor fuente de energía es el Sol, sin él simplemente no sería posible la vida sobre la Tierra, así como el desarrollo de las actividades y progreso del ser humano el cual ha dependido muy estrechamente de la manera en la que ha sabido utilizar las energías que nos proporciona: luz y calor.

También existen otras formas de energía tanto renovables como no renovables que se encuentran sobre la Tierra y su atmósfera, actualmente la mayor fuente de energía que se aprovecha es de forma química, se trata del petróleo (tabla 1, tabla2). [1]

El poder disponer de las energías alternativas y básicas como son el petróleo, gas natural o carbón, es primordial para el bienestar y sustentabilidad de un país; de forma muy especial las energías renovables y menos contaminantes se han vuelto un objeto de suma importancia en el caso que las energías básicas escaseen o sean muy caras. Sin contar con una situación en la que la energía que tiene como fuente a los combustibles fósiles tiene una producción de sustancias asociadas que se están significando dificultades serias por las cantidades en las que éstas se están produciendo.

Es importante tomar en cuenta que el sol nos proporciona energía de manera gratuita, abundante y limpia es por eso que se debe evitar la mala utilización de otras energías que alteren el equilibrio ecológico y así mismo dañen los diversos ecosistemas.

A lo largo de los últimos años ha sido interesante para la comunidad científica la producción de estas energías alternativas y que se invierta dinero, tiempo y recursos en ellas, ya que son de gran ayuda para el ahorro de las energías no renovables y contribuyen de una manera muy



importante para la reducción de los niveles de contaminación que se han producido a lo largo de varios años.[1]

Tabla 1. Fuentes de energía renovables.

Tipo de energía	Procedencia
Eólica	El viento
Geotérmica	El calor del interior de la tierra
Hidráulica	El agua (ríos)
Mareomotriz	El mar
Solar térmica	El sol
Fotovoltaica	El sol
Proveniente de la biomasa	Materias agrícolas diversas
De gradiente térmico oceánico	El mar
Otras energías	Diversos

Tabla2. Fuentes de energía no renovables.

Tipo de energía	Procedencia
Carbón	Minas
Gas natural	Pozos
Otros gases	Obtención diversa
Petróleo y sus derivados	Pozos
Madera (leña)	Naturaleza
Nuclear	Mineral

Actualmente la población mundial ha crecido de manera exponencial, lo que demanda una mayor producción de bienes y servicios que sirvan para satisfacer las necesidades de la población, esto ha hecho que las fuentes de energía se estén sobre explotando y el deterioro del planeta ha ido aumentando debido a la contaminación que se produce, principalmente por el petróleo y los combustibles fósiles. De tal manera que en un futuro no muy lejano se



deberá recurrir a otras fuentes y se deberá tomar en cuenta el gran problema que poco a poco se ha ido causando.

La cantidad de recursos tanto materiales como energéticos son limitados en el planeta y si bien se conoce, la termodinámica no dice que la energía se puede transformar de un tipo a otro, sin embargo, existe cierta parte de la energía en forma de calor que no podrá utilizarse de manera que sirva para realizar un trabajo útil, así mismo Antoine Lavoisier menciona que *“En una reacción química, la materia no se crea ni se destruye, solo se transforma.”*[2] Por lo cual existen diversas maneras de transformar la materia para poder utilizarla como energía y posteriormente como trabajo útil como se hace con el petróleo.

2.2 Breve historia del hidrógeno

Hablando un poco de la historia de la química, podemos saber del hidrógeno en la primera referencia que se le hizo, ésta fue en el trabajo de identificación de dos gases diferentes en la formación de agua que realizó el inglés Henry Cavendish en 1766, quien le dio el nombre de “gas inflamable” más tarde Antoine Lavoisier le da el nombre por el cual lo conocemos hoy en día, “Hidrógeno”, generador de agua.

La primera aplicación práctica que se le dio a este gas fue en el siglo XVIII por el ejército francés para globos de reconocimiento, posteriormente Alemania lo empleó para lograr que sus dirigibles cruzaran el océano Atlántico e incluso como combustible para los llamados zeppelines, sin embargo, esta empresa concluyó después de la catástrofe de Hindenburg en 1937 (figura 1).[3]





Figura 1. El Hindenburg al momento de incendiarse.

Más tarde el hidrógeno se utilizó como combustible de motores de combustión interna en vehículos de todo tipo como son locomotoras y submarinos pero sin lograr mucho éxito.

En el siglo XIX la mayor producción energética se dio con el carbón y en el siglo XX con el petróleo, los cuales disminuyeron las posibilidades del uso del hidrógeno en una mayor escala. La industria química fue la única en seguir su uso, haciendo fertilizantes derivados del amoníaco y después, debido a la necesidad de eliminar azufre y otros componentes de las gasolinas y gasóleos de locomoción, así como complemento en la síntesis de diversos productos derivados del petróleo.

La preocupación del uso de estos combustibles inició más adelante debido al cuidado del ambiente y los posibles efectos sobre el clima, también contribuyó la inquietud por el agotamiento de los combustibles fósiles, trayendo consigo un gran interés, sobre todo en la industria automovilista por el empleo del hidrógeno.

El interés de las industrias aeroespacial y automovilista por el hidrógeno es debido a la llamada pila de combustible, donde el hidrógeno se puede combinar con oxígeno,



transformándose la energía química en electricidad. Este proceso de transformación ya había sido descubierto años atrás por el galés William R. Grove, pero el desarrollo de éste comenzó en la década de los 60's por la NASA para producir electricidad y agua en algunas misiones espaciales tripuladas como las del programa Apolo.[3]

Actualmente, un gran número de prototipos de las principales marcas de automóviles y autobuses emplean pilas de combustibles de tipos y combustibles diversos.

2.3 El hidrógeno

2.3.1 Generalidades

El hidrógeno es un elemento químico que se representa por el símbolo "H", al tener una masa atómica de 1.007947 una es el elemento más ligero, es incoloro, insípido e inodoro, tiene comportamiento de no metal y es altamente inflamable. Si mantenemos condiciones de temperatura y presión normales, lo encontramos como un gas diatómico (H_2), así mismo es el elemento más abundante del universo al constituir cerca del 75% de la materia visible. En la Tierra, el hidrógeno es el noveno elemento en abundancia y es responsable del 0.9% de la masa del planeta, está combinado en su mayor parte formando agua, sin embargo en la naturaleza se presenta en tres formas isotópicas: hidrógeno (posee 1 protón), deuterio (posee 1 protón y 1 neutrón) y tritio (posee 1 protón y 2 neutrones, además de ser radioactivo).[3]

2.3.2 Interés

Actualmente el interés en el hidrógeno, es debido a que es una de las principales fuentes de obtención de energía y de previsión sobre el posible agotamiento del petróleo ya que constituye la base energética actual de los países avanzados, especialmente del transporte.



La principal ventaja que tiene la combustión del hidrógeno es que únicamente produce agua, lo cual es de suma importancia ya que dentro de sus productos de reacción no emite otro tipo de gases de efecto invernadero como ocurre con los combustibles fósiles e incluso la biomasa.

Esta propiedad del hidrógeno le da un interés especial ya que es un vector energético para transporte de energía que lo hace competir de manera favorable con la electricidad en ciertos casos.

Una propiedad importante que presenta el H es su energía libre de combustión, el valor que tiene es de 120 (MJ/kg) en comparación con los 50 MJ/kg que produce el gas natural o con 44.6 MJ/kg del petróleo, sin embargo presenta una densidad muy baja que causa dificultades para su almacenamiento al momento de transporte.[3]

2.3.3 Producción y obtención

Inicialmente debemos conocer cuáles son las materias primas para obtener hidrógeno, como fuente principal. Tenemos al mar donde el hidrógeno está presente en un 11.19 % en peso. Así mismo, los combustibles fósiles, gas natural, petróleo, carbón y todos los organismos vivos, animales y vegetales lo contienen, es por eso que puede obtenerse de la biomasa y de algunos productos de origen animal como es el biogás.

No obstante debemos tener en cuenta que la molécula de agua es una molécula sumamente estable y que en todos los casos es necesario aportar energía para obtener el hidrógeno. Debido a que el hidrógeno no es una energía primaria, es preciso obtenerlo mediante alguna reacción química, ya sea de disociación de agua o por alguna reacción en la que el hidrógeno es un producto de reacción. (tabla 3)



Tabla 3. Producción de hidrógeno.

Proceso	Reacción
Altas temperaturas (mayores a 2200°C)	$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$
Electrólisis	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $2OH^- - 2e^- \rightarrow H_2O + 1/2 O_2$
Combustibles fósiles	$\left. \begin{array}{l} C \\ CH \\ -CH_2- \end{array} \right\} + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$
Foto procesos, radiación	$\left. \begin{array}{l} \text{energía (h}\nu\text{)} \\ \text{radiación } (\gamma) \end{array} \right\} + H_2O \rightarrow H_2 + 1/2 O_2$

Gran cantidad del hidrógeno producido se dedica a la fabricación de amoníaco, en las refinerías de petróleo, obtención de metanol, fabricación de productos químicos, etc., donde la producción se eleva a unos 60 millones de toneladas anuales de hidrógeno.[3]

Los métodos de producción de hidrógeno, se basan principalmente en los combustibles fósiles. Dependiendo de cada país y de las materias primas con las que cuente, se emplea el gas natural, carbón o derivados del petróleo y solamente en algunos pocos la electrólisis del agua.[3]

La gran necesidad de evitar o disminuir en lo posible las emisiones de CO₂ para contrarrestar el efecto invernadero y las consecuencias previsibles del calentamiento de la Tierra y del cambio climático, ha hecho necesaria la investigación para una eficiente producción de hidrógeno a base de agua por métodos térmicos. La alta temperatura necesaria para llevar a cabo estos procesos ha indicado que es necesario recurrir al uso de catalizadores y ciclos de reacciones químicas a fin de reducir la temperatura de trabajo y así requerir materiales que puedan funcionar en condiciones prácticas de resistencia mecánica y química adecuadas.[3]



2.3.4 Usos actuales

El hidrógeno actualmente se utiliza como combustible y generador de electricidad. Este elemento se puede usar como la gasolina o el diésel, siendo así, que cualquier motor de combustión interna debidamente adaptado, puede funcionar con él produciendo como únicas emisiones el vapor de agua.

Desde hace unos años, la NASA ha sido quien ha sacado mayor provecho poniéndolo en uso en los transbordadores espaciales usando también oxígeno líquido para propulsar sus cohetes internos.

En automoción hay varias empresas que ya han presentado prototipos de vehículos de combustión alimentados por hidrógeno, dentro de las empresas más activas en este campo está *BMW Hydrogen 7* para centrarse en la investigación y *Mazda* que presentó en 2006 el *RX-8 Hydrogen RE*, un coche propulsado por gasolina o hidrógeno.

Dentro del campo de generación de electricidad, el uso más prometedor es el de transformarlo en electricidad mediante una celda de combustible. Este proceso se da mezclando hidrógeno con oxígeno a través de unas membranas, las cuales separan los protones de los electrones, obligando así a estos últimos a pasar por el circuito externo donde se genera la electricidad, produciendo vapor de agua como único residuo (figura 2). Si se deseara, se podría utilizar cualquier combustible que contenga hidrógeno, sin embargo se producirían también emisiones de CO₂.



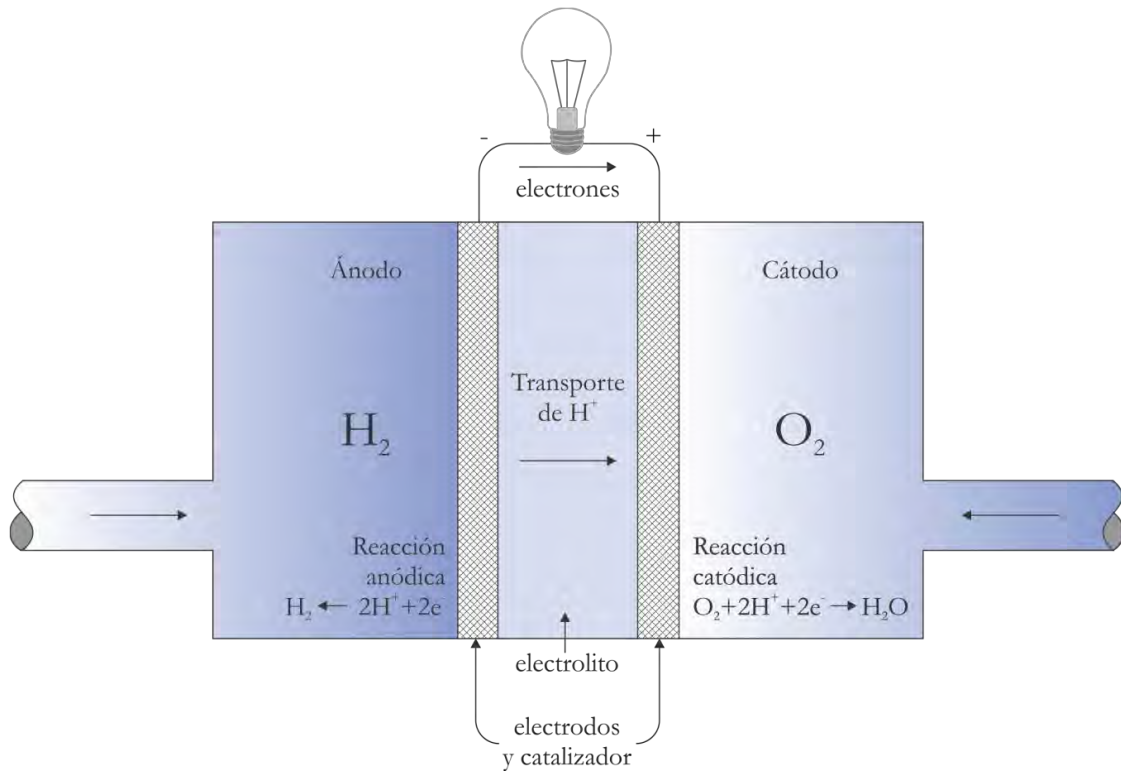


Figura 2. Pila de combustible.

Otro uso que se está dando a esta pila aparte del aporte en autos, es el de generador doméstico de calor y electricidad, reemplazando así a los calentadores de gas, en Japón ya existe un programa para incentivar su uso en los hogares así como también se plantea el uso de éste como almacén de electricidad eólica o solar.

Actualmente se ha investigado la conducción eléctrica basada en el uso de electrolitos sólidos, poniendo interés especial en el uso de soluciones sólidas de óxidos con una estructura tipo fluorita, en particular los óxidos ZrO_2 (zirconia) y CeO_2 (ceria) los cuales al ser dopados con cationes trivalentes pueden ser utilizados como electrolitos sólidos de celdas de combustible tipo óxido sólido, con mucho estos materiales son los que presentan las mejores propiedades para ser usados como electrolitos en las celdas combustibles de óxidos sólidos en altas temperaturas (temperaturas $\sim 1000^\circ C$), sin embargo la idea de poder encontrar materiales



cerámicos que operen en temperaturas más bajas ($\sim 500-600^{\circ}\text{C}$) es una idea latente que motiva nuevas búsquedas en otros materiales. Estos compuestos deben presentar una interfase sólido – sólido, la cual puede ser muy bien caracterizada mediante la técnica de espectroscopía de impedancia que nos habla de los valores de resistencia y capacitancia de tales materiales. Estos sólidos deben presentar una alta selectividad al transporte iónico y un comportamiento donde, al existir resistencia a la conducción de iones oxígeno, se favorece la movilidad de electrones o protones.

El principal resultado que se ha observado de estos compuestos ha sido la manera en que la estructura cristalina de los mismos y el tamaño de su agregación afectan las propiedades de conducción eléctrica en un cierto intervalo de temperaturas. Al presentar menor tamaño de grano, debido al método de síntesis o al dopaje de ellos, se modifican las propiedades de conducción eléctrica y los efectos de los granos (su bulto y su interfase), respecto a los granos cuya escala se encuentra en una escala micrométrica. También se reporta que debido al comportamiento que presentan la ceria (CeO_2) y la zirconia (ZrO_2) de conducción de protones a baja temperatura, se empezaron a probar estos óxidos en las llamadas celdas de concentración de agua, observando que es posible la generación de electricidad; sin embargo todavía es necesario el poder optimizar el diseño de los dispositivos así como de los materiales para poder obtener mejores resultados a los ahora obtenidos.[4]

2.4 Fotólisis de agua

Como ya se mencionó antes, dentro de los métodos para la obtención de hidrógeno se encuentra el de la fotólisis o foto-disociación (disociación provocada por la radiación electromagnética) que es la ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante.

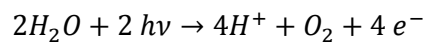


Se llama fotólisis a la disociación de moléculas por efecto de la luz o la radiación ultravioleta, y se refiere a la interacción de uno o más fotones con una molécula objetivo causando la ruptura de un enlace químico.[5]

La disociación de la molécula de agua mediante fotólisis, utilizando la energía solar, consiste en la captación de la radiación electromagnética mediante un catalizador. Esta radiación es convertida a energía química la cual se utilizará para romper enlaces en la molécula de agua para así poder obtener iones H^+ y OH^- . [6]

La foto disociación no está limitada al espectro visible ya que difícilmente se lleva a cabo la ruptura de enlaces con esta cantidad de energía [7], sin embargo cualquier fotón con suficiente energía (generalmente UV, rayos X y rayos gamma) puede romper los enlaces químicos de un compuesto. Un ejemplo de esto es la fotólisis de agua la cual ocurre por descomposición de la molécula de agua en sus elementos constituyentes (H y O) (figura 3).

Se representa de la siguiente manera:



Ecuación 1. Reacción general de fotólisis de agua.

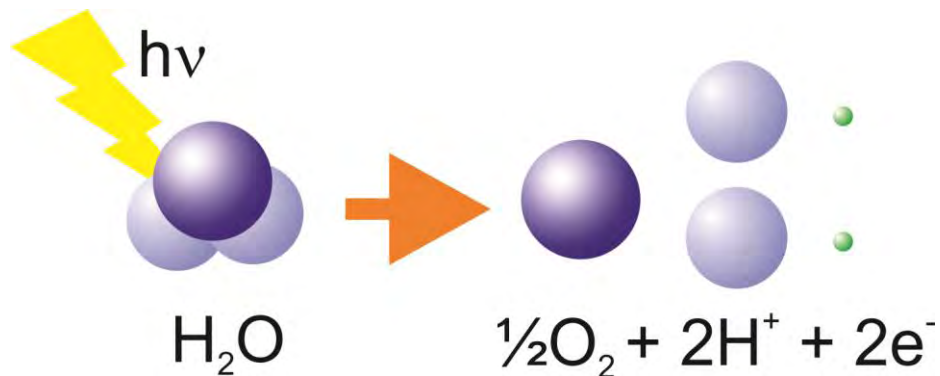


Figura 3. Fotólisis de agua, descomposición en sus elementos constituyentes.



La fotólisis de agua usando la energía solar es una fuente potencial de energía limpia y renovable para la obtención de energía.

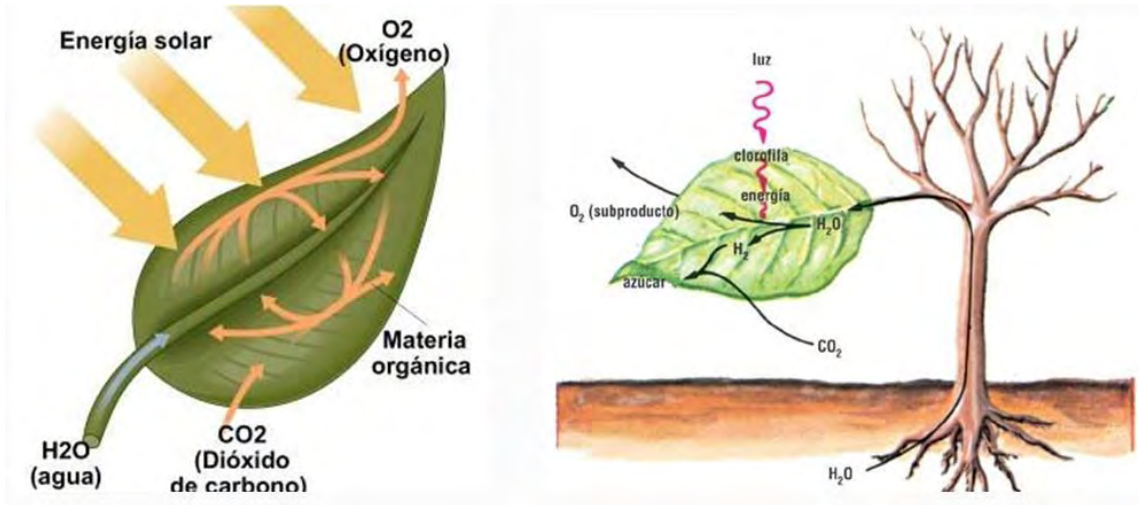


Figura 4. Fotólisis en el proceso de fotosíntesis.

Los primeros catalizadores adecuados para la fotólisis de agua o para activar la producción de hidrógeno por carbohidratos, se hicieron por medio de las plantas a base de agua y dióxido de carbono hace muchos años (figura 4).[6]



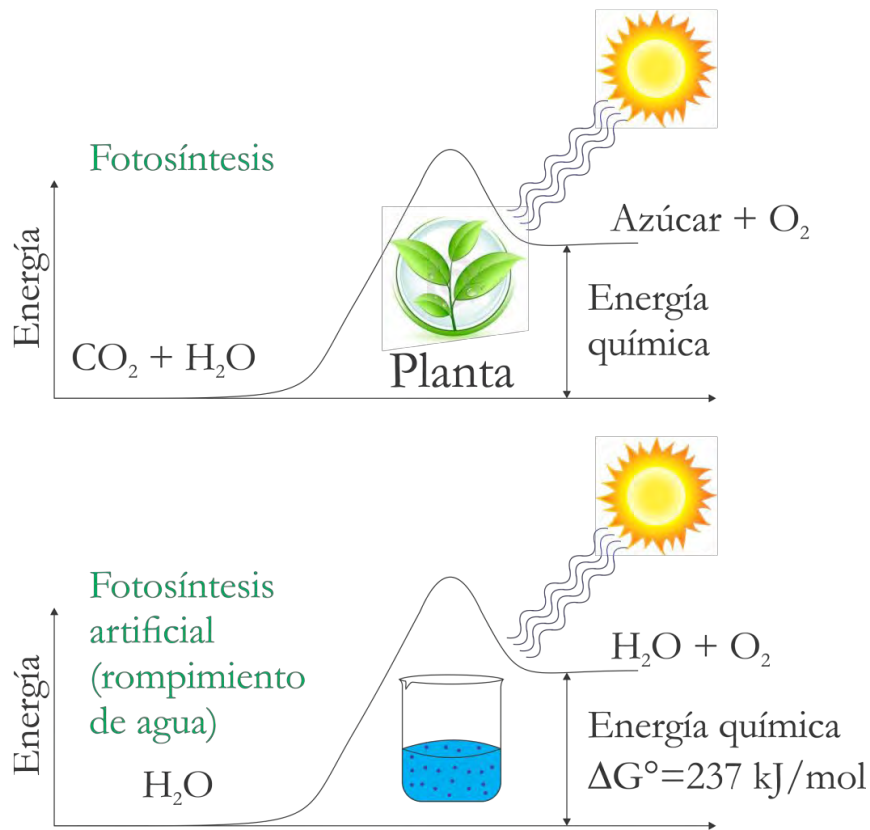


Figura 5. Comparación del proceso de fotosíntesis y fotólisis a partir de energía solar.

Sin embargo estos catalizadores funcionaban con luz ultravioleta la cual representa únicamente el 4% de la energía solar incidente en la superficie terrestre causando que el proceso fuese de bajo rendimiento. Por esta razón se han invertido esfuerzos en el desarrollo de foto catalizadores que sean capaces de utilizar luz visible con menor energía pero más abundante, la cual representa cerca del 43% de la energía solar incidente en la superficie terrestre (figura 5). Hoy en día, sistemas que utilicen catalizadores que sean suficientemente estables y eficientes para la práctica siguen investigándose y se está en búsqueda de mejores y nuevas alternativas a los originalmente propuestos que funcionan con base en radiación del intervalo UV del espectro electromagnético.



3 Antecedentes

Aunque la fotólisis de agua ha sido estudiada por muchos investigadores, un método que sea funcional aún no ha sido desarrollado.

Debido a que el agua es transparente a la luz visible, no puede descomponerse de manera directa únicamente por radiación con longitudes de onda menores que 190 nm.

Para la descomposición electroquímica de agua, es necesario aplicar al menos una diferencia de potencial eléctrico de 1.23 V entre los electrodos, la cual es equivalente a la energía de radiación con longitud de onda de 1000 nm (infrarrojo), esto nos ayuda a llevar a cabo un proceso anódico y las reacciones catódicas se pueden favorecer.[8]

La producción de un combustible libre de CO₂ se ha convertido en un tema de gran interés para los investigadores, en especial cuando se desea convertir la energía solar en energía química. Entre otras reacciones, la fotólisis de agua se ha convertido en una de las mejores alternativas para utilizar la energía solar.

Los procesos fotocatalíticos en semiconductores ocurren debido a la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV), la cual es la última banda ocupada, moviéndose a la banda de conducción (BC), que es la banda de menor energía que se encuentra desocupada, por la absorción directa de fotones con energía mayor o igual al valor del band gap (brecha prohibida -E_g) del semiconductor, para generar de esta manera un par hueco-electrón en las partículas de éste (figura 6). Es deseable que el semiconductor presente un área superficial grande para obtener la mayor cantidad de pares hueco-electrón que nos ayuden a la producción del H₂.



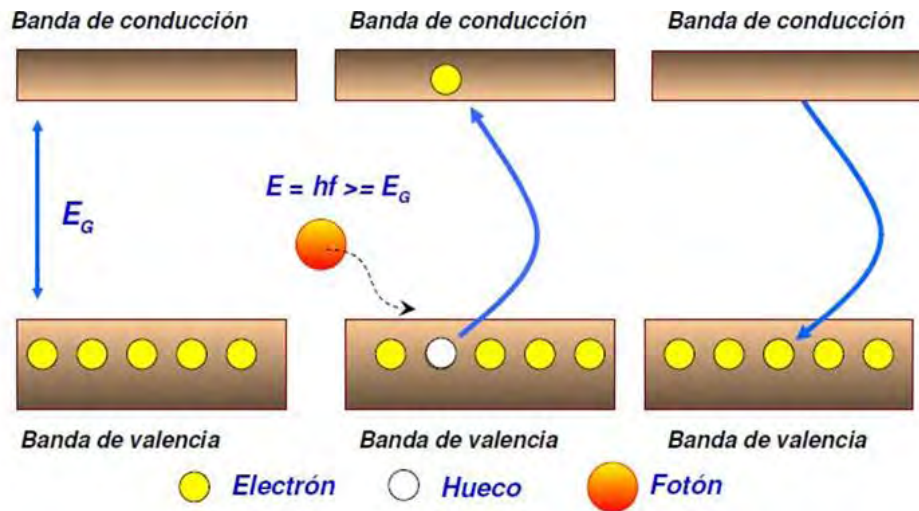


Figura 6. Generación del par hueco-electrón debido a incidencia de un fotón en la capa de valencia.

Así mismo, es importante mencionar que únicamente conducen aquellos electrones que se encuentran en la banda de valencia y que, al absorber la energía del fotón pueden desplazarse hacia la banda de conducción, sin embargo también se debe tomar en cuenta la separación entre estas bandas ya que ésta define que un sólido sea conductor, semiconductor o aislante, y a esta diferencia energética entre bandas es a lo que se le llama band-gap (figura 7).

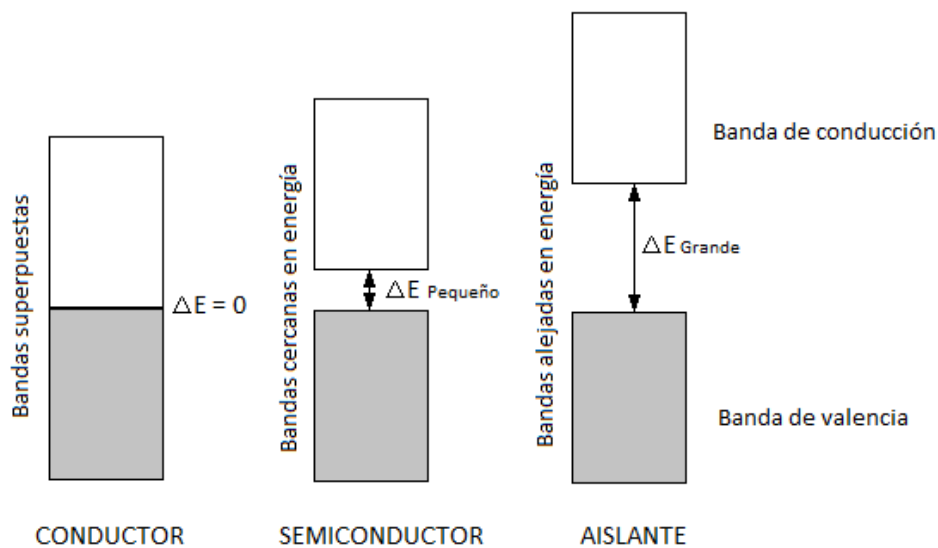


Figura 7. Diferencia entre conductor, semiconductor y aislante.



Si el compuesto absorbe energía, entonces se puede asociar cierta radiación y por lo tanto también una longitud de onda que corresponderá con cierta zona del espectro electromagnético. Si la energía absorbida se encuentra entre 1.7 y 3.1 eV (correspondiente a una longitud de onda entre ≈ 700 y 400 nm) la radiación estará dentro del espectro visible (figura 8).

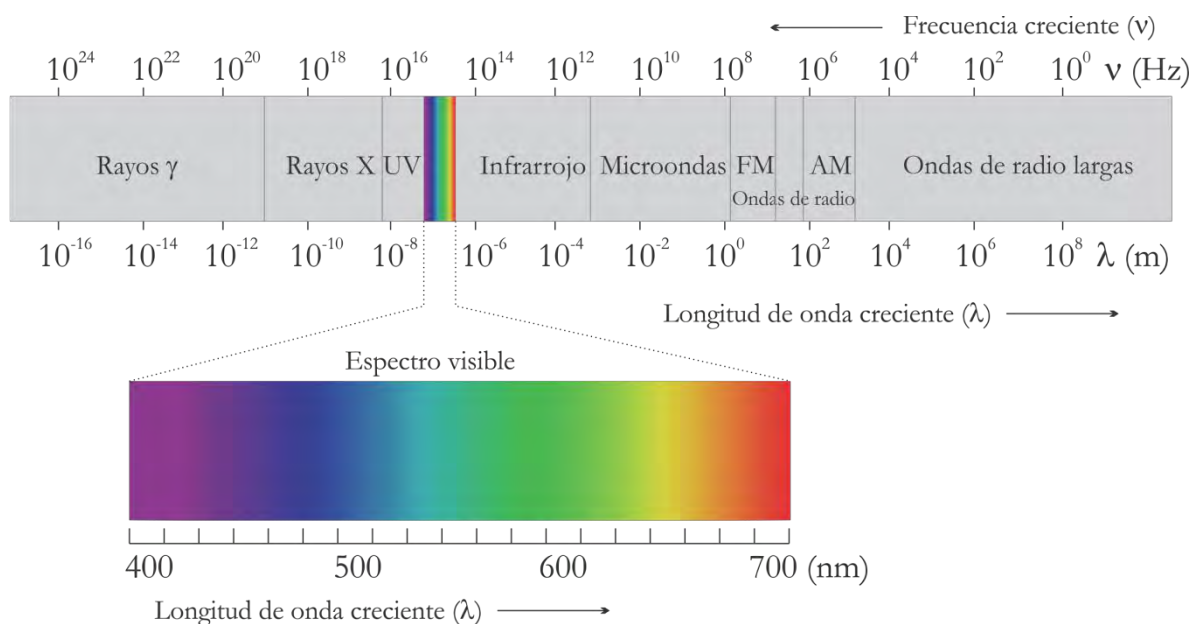
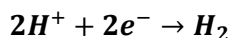
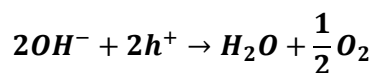


Figura 8. Espectro electromagnético.

Al producirse el par hueco-electrón, debido a la absorción del fotón, se pueden llevar a cabo las reacciones de reducción y oxidación del agua (ecuación 2, ecuación 3) en la capa de conducción y valencia respectivamente, con ayuda del hueco y el electrón excitado:



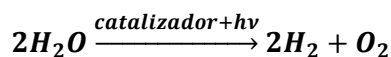
Ecuación 2. Reacción de reducción del hidrógeno.



Ecuación 3. Reacción de oxidación del oxígeno.



La fotólisis puede ocurrir en la superficie del semiconductor (figura 9) de acuerdo a la siguiente ecuación (ecuación 4):



Ecuación 4. Reacción de fotólisis mediada por un catalizador y energía.

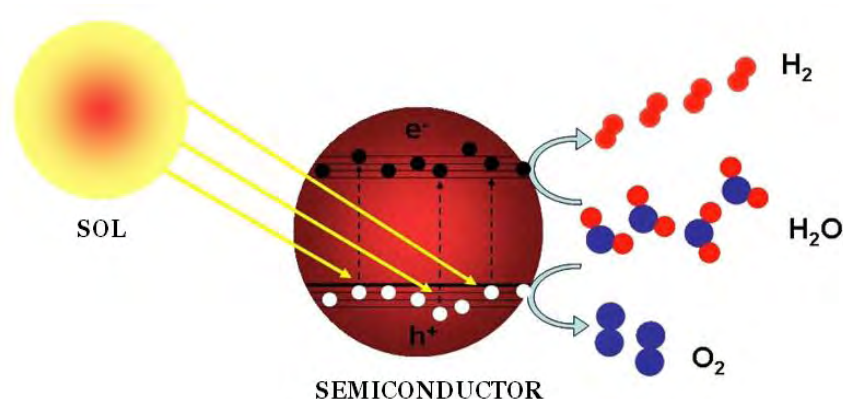


Figura 9. Reacciones redox del agua mediadas por el par hueco-electrón.

En el año de 1972 Honda y Fujishima [8] fueron los primeros en dar a conocer el uso de un catalizador semiconductor (TiO_2) para fotólisis de agua usando radiación ultravioleta, desde ese entonces los fotocatalizadores han tenido un interés muy especial y la conversión de la energía solar en hidrógeno como energía limpia se ha convertido en un tema de mayor interés generando más investigación hacia el mismo.

La eficiencia de la actividad fotocatalítica ha ido avanzando debido a la mejora en los materiales que lo soportan y las propiedades de impregnación de los metales. Varios investigadores han explorado con materiales diversos usando semiconductores como TiO_2 , $Ta_2(O_{1-x}N_x)_5$, WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , In_2O_3 y $InTaO_4$. Muchos metales tales como Sr, Cr, Fe, Ni y Cu se han utilizado en semiconductores como co-catalizadores para mejorar la actividad para fotólisis.[9]



Recientemente, algunas series de catalizadores que muestran actividad con la luz visibles han sido preparados dopando con indio (In) en varios óxidos de metales de transición (InMO_4 ; $M = \text{V}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$). [10] Vanadio, niobio y tántalo pertenecen a las series 3d, 4d y 5d respectivamente, por lo cual tienen diferentes brechas prohibidas. InVO_4 es el que tiene menor bandgap de 1.9 eV; InNbO_4 es intermedio al tener 2.5 eV y el ancho de banda que resulta más atractivo pertenece al InTaO_4 (2.6 eV) equivalente a $\lambda = 477.40$ nm correspondiente a la parte de luz visible en el espectro electromagnético. [9]

La diferencia entre las bandas de conducción de estos últimos, puede deberse a los orbitales *5d* del TaO_6 y *4d* del NbO_6 esto lleva a la diferencia de la actividad fotocatalítica de InNbO_4 e InTaO_4 . [11]

Los valores de potenciales eléctricos de la banda de conducción de InNbO_4 e InTaO_4 son más negativos que el valor del potencial de reducción del par H^+/H_2 (figura 10), ayudando a la formación de H_2 a partir de agua. La energía de la banda de valencia muestra cerca de 1.1 eV menos que los del nivel *2p* del O. El valor mayor de la energía de la banda de valencia en ambos compuestos, sugiere que tengan una estructura capaz de responder a excitaciones con irradiación de luz visible. [11]



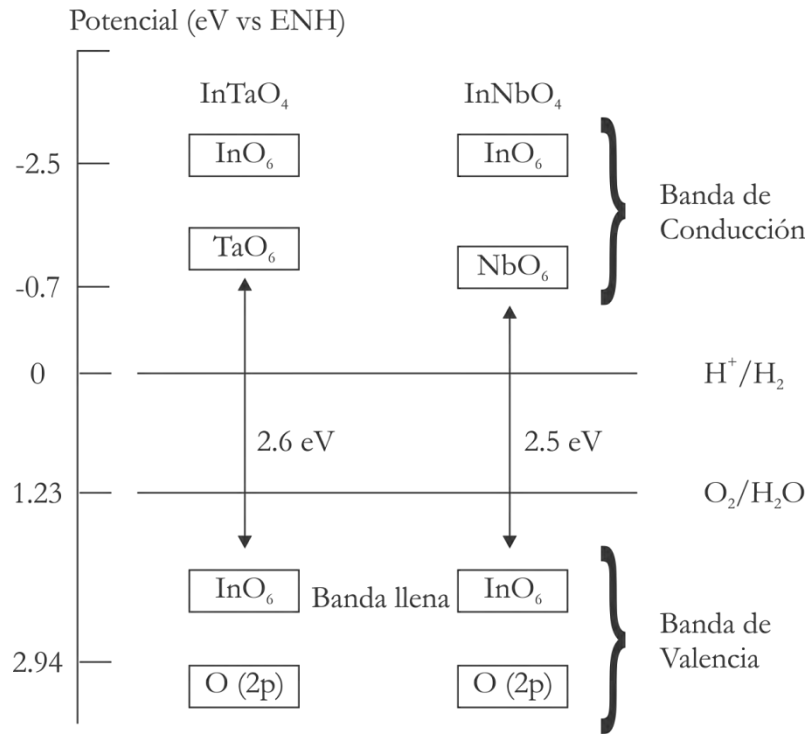


Figura 10. Potenciales eléctricos de reducción de InTaO₄ y InNbO₄ con referencia al ENH.

Para el proceso de fotocatalisis una leve modificación en la estructura electrónica de los semiconductores afecta directamente las propiedades fotocatalíticas y fotofísicas del semiconductor, es por eso que se pueden clasificar en 2 tipos, si el predominio es de electrones de se considera semiconductor tipo n, donde la reacción para obtención de oxígeno se lleva a cabo en la superficie del material; y si el predominio es de huecos, la reacción de obtención de hidrógeno será la que se lleve a cabo en la superficie del semiconductor clasificándolo como tipo p.

El trabajo que aquí se presenta representa una parte importante de un proyecto de mayor escala. Dentro de este proyecto se contempla la síntesis y caracterización estructural de los sólidos, así como determinar la manera en la que varía su comportamiento eléctrico y estructural como función de la composición química de los mismos, una vez que una cierta



estructura cristalina ha sido elegida para su estudio. Así, InTaO_4 representa un sistema interesante por el hecho de que, comparado con el compuesto Ta_2O_5 , presenta una atractiva reducción en el valor del ancho de brecha, para Ta_2O_5 ésta vale ~ 3.9 eV (lo cual lo hace fotocatalíticamente activo en la región del ultravioleta), mientras que para InTaO_4 este valor es de aproximadamente 2.5 eV (y también se ha reportado que es fotocatalíticamente activo en el intervalo de radiación visible del espectro, aunque con una eficiencia muy pobre). Estas diferencias en los valores de la brecha energética están relacionadas con los estados electrónicos involucrados en la excitación de los electrones de la banda de valencia a la de conducción, mientras que en Ta_2O_5 esta transición tiene componentes importantes de los estados $2p:\text{O} - 5d:\text{Ta}$, se piensa que en InTaO_4 dicha transición ocurre con la intermediación de estados del tipo $5p$ de In , y que estos estados son los responsables de que se abata el valor de la brecha energética. Esta es la razón por la que en este trabajo se hace un estudio de las características de la síntesis, las características estructurales y de transporte eléctrico de InTaO_4 ; después se pretende estudiar la posible incorporación de cationes como Pb y Bi en sitios de In , porque se anticipa que el valor de la conductividad y las brechas energéticas podrían verse importantemente modificadas por estas sustituciones.

Para la caracterización eléctrica de los semiconductores, se pueden utilizar diferentes técnicas como son voltamperometría cíclica, estudios de corriente-voltaje (para conocer los valores de la eficiencia de la fotoproducción de cargas), tratamientos de la superficie del catalizador con base en metales nobles como platino y óxidos de rutenio; así como realizar estudios de la durabilidad de los electrodos. En el caso de los semiconductores que actúan como mediadores de reacciones redox, un estudio muy importante refiere a la



forma en la que se modifica en valor del potencial redox como función del pH o del tipo de electrolito. En función del ambiente electroquímico se modifica el valor de la brecha energética y este valor es quizá el más importante de ser determinado. En el caso del vacío, que es donde se mide o se calcula el valor de la brecha energética, este valor no está directamente relacionado con el valor del potencial redox, que es finalmente el que determina si el sistema es o no adecuado para la producción de hidrógeno y oxígeno (o de ambos en el caso ideal de la fotólisis). Este tipo de estudios no corresponden a la caracterización de las propiedades de un sistema, sino al estudio de la interfase y a los posibles efectos que resultan en ella como resultado del efecto de un campo eléctrico. Así, una parte necesaria en la caracterización fisicoquímica de un sistema fotocatalítico corresponde con la caracterización eléctrica en presencia de un electrolito. La metodología más utilizada se conoce como determinación de los valores de banda plana. Los primeros valores que deben conocerse son aquellos asociados con las propiedades que resultan de la espectroscopia de impedancia, como son las conductividades del bulto y los valores de las capacitancias (entre las fronteras de grano). El estudio electroquímico subsecuente implica la metodología basada en el tratamiento de las interfaces y se debe a Mott-Shottky [12].

3.1 InTaO₄

El compuesto InTaO₄ se ha sintetizado por diversas rutas como la de sol-gel, hidrólisis termal y esterificación[13], donde se han utilizado, como precursores, nitrato de indio [In(NO₃)₃] y butóxido de tántalo [Ta(OC₄H₉)₅] en solución.[14]



Este compuesto tiene una estructura tipo wolframita perteneciente al grupo espacial $P2/a$ o No. 13, con un sistema monoclinico[15], los parámetros de red correspondientes son: $a=5.1550 \text{ \AA}$, $b=5.7700 \text{ \AA}$, $c=4.8210 \text{ \AA}$, $\beta=91.3500^\circ$ y posee un band gap de 2.6 eV.[11]

Dentro de la estructura (figura 11), los átomos de In, Ta y O tienen estado de oxidación de 3+, 5+ y 2- respectivamente.

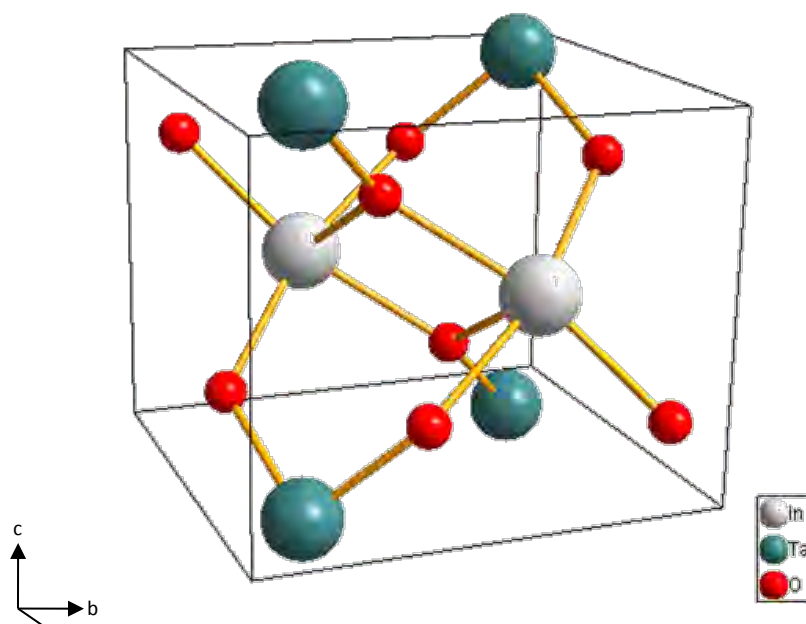


Figura 11. Celda unitaria donde se presenta la estructura cristalina de InTaO_4 .

En la Tabla 4 se mencionan las cargas y números de coordinación así como los radios iónicos efectivos según la tabla de Shannon-Prewitt [16] para cada uno de los átomos que forman el compuesto de estudio.

Tabla 4. Generalidades para los átomos constituyentes de InTaO_4

Elemento	Carga	No. de coordinación	Shannon-Prewitt Radio iónico efectivo(pm)
In	+3	6	80
Ta	+5	6	64
O	-2	3	136



Esta estructura está formada por dos diferentes tipos de octaedros InO_6 y TaO_6 lo cuales forman una capa compartiendo vértices entre sí (figura 12).

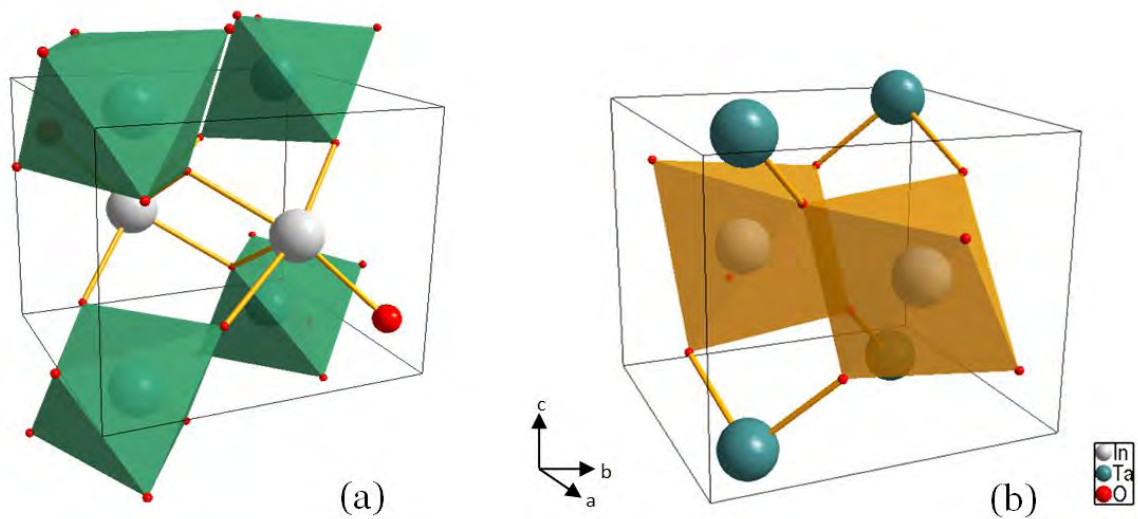


Figura 12. Coordinación de octaedros TaO_6 (a) y InO_6 (b) dentro del InTaO_4 .

InTaO_4 contiene 2 tipos de oxígenos: O (1) el cual está coordinado con dos átomos de Ta y uno de In, el O (2) está coordinado con dos átomos de In y uno de Ta [15] (figura 13).

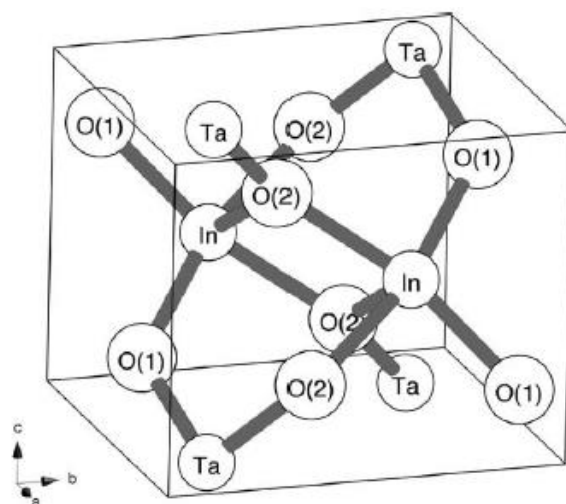


Figura 13. Tipos de O dentro de la estructura cristalina de InTaO_4 .



Dentro de la celda unitaria de este compuesto, los átomos de In, Ta y O ocupan la posiciones de Wyckoff 2f, 2e y 4g respectivamente. Tomando en cuenta que existen 2 oxígenos en posiciones cristalográficas distintas, cada átomo tiene asignados ciertos parámetros atómicos los cuales se muestran en la

Tabla 5. [10, 15]

Tabla 5. Parámetros atómicos de InTaO₄.

Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B
In	2f	0.2500	0.3219	0.5000	1.3
Ta	2e	0.2500	0.8259	0.0000	1.0
O(1)	4g	0.4380	0.1020	0.2150	0.6
O(2)	4g	0.9020	0.3830	0.2650	0.6

Para este compuesto se ha demostrado que tiene actividad fotocatalítica en la región visible, arriba de 500 nm[10], esto ayuda para la obtención de H₂ a partir de agua, sin embargo, ésta eficiencia de la conversión es muy baja.

El proceso de fotocátalisis con la mediación de un semiconductor, se presenta cuando el fotón incide en un electrón el cual se excita y pasa a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia. Si el potencial eléctrico de la banda de conducción es más negativo que el del hidrógeno, y el nivel de potencial eléctrico de la banda de valencia es más positivo que el del oxígeno, la descomposición de agua puede ocurrir sin la necesidad de aplicar un potencial eléctrico como en el caso de la electrólisis directa.



Se conoce que una leve modificación en la estructura del semiconductor tiene un efecto muy notorio en la concentración y movilidad de las cargas, lo cual afecta directamente las propiedades fotocatalíticas y fotofísicas del semiconductor.[11]

3.2 Dopaje químico

Al agregar impurezas de manera intencional a un semiconductor para modificar sus propiedades eléctricas se le conoce como dopaje. Las impurezas que se utilizan para poder hacer el dopaje dependen del material que se desea dopar teniendo así diversos tipos de materiales dopantes.

- Tipo n: este material posee átomos de impurezas que permiten la aparición de electrones sin huecos asociados a los semiconductores, los átomos de este tipo “donan” electrones sin desbalancear la neutralidad eléctrica y debido a que poseen un electrón no ligado, la energía para separarlo del átomo será menor que la necesaria para romper la unión en el semiconductor. Debido a que será mayor la cantidad de electrones que de huecos presentes en el sistema, lo primeros serán los portadores mayoritarios siendo función directa de la cantidad de átomos de impurezas introducidos. [18](Figura 14)



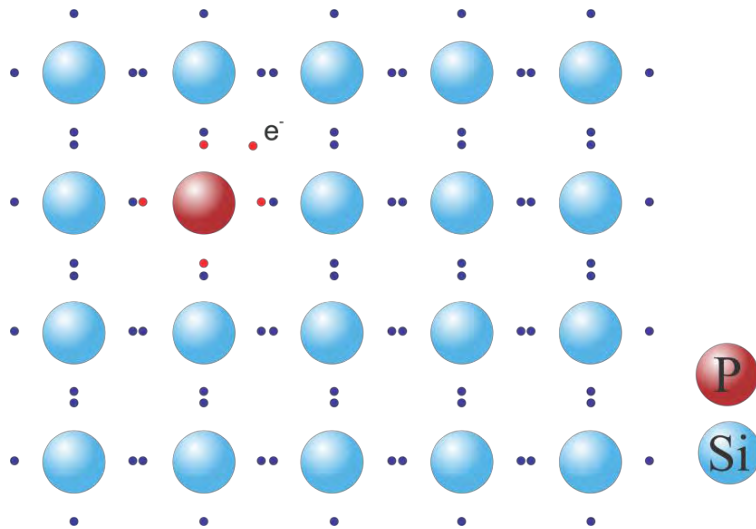


Figura 14. Representación de dopaje tipo n.

- Tipo p: se le conoce así al material que tiene átomos de impurezas que le permiten la formación de huecos sin que aparezcan electrones asociados a los mismos, este tipo de átomos son los que aceptan electrones sin modificar la neutralidad del sistema, sin embargo al tener comúnmente solo 3 electrones en su última capa de valencia, tomará electrones de los átomos cercanos generando más huecos que electrones siendo los primeros los portadores mayoritarios, y al igual que en el material tipo n, los portadores mayoritarios serán función directa de la cantidad de átomos de impurezas introducidos.[16](Figura 15)



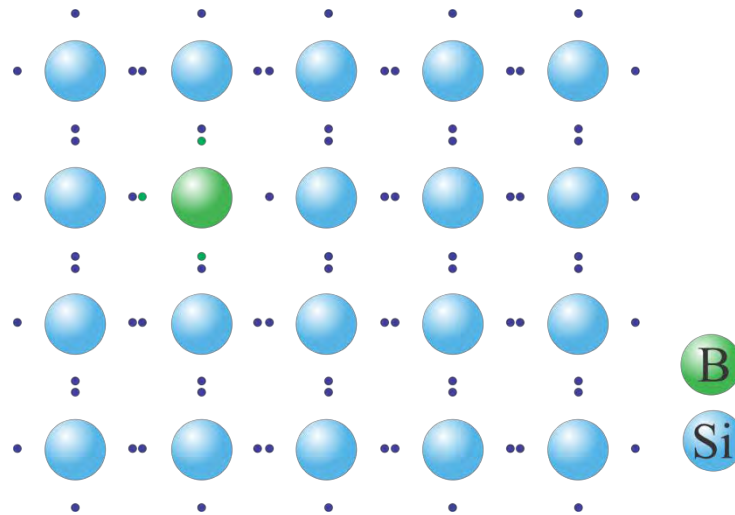


Figura 15. Representación de dopaje tipo p.

- Aliovalente, es decir hacer el dopaje introduciendo al sistema iones de diferente valencia de tal forma que el balance de carga sea alterado.[19]

3.3 Breve introducción a las técnicas de caracterización

3.3.1 Rayos X

Gran parte de lo que se conoce hoy en día acerca del interior de los sólidos es debido a la técnica de difracción de rayos X. Esta se ha vuelto una importante técnica en el análisis de diversas muestras, ya que nos ayuda a determinar el arreglo de átomos en los sólidos y para medir ángulos de enlace [20].

3.3.1.1 Generación

Los rayos X se generan al acelerar electrones a muy alta velocidad y haciéndolos chocar con un blanco metálico. Esta técnica genera dos tipos de radiación X, la primera debida a que las cargas en aceleración, emiten radiación electromagnética, así los electrones generan radiación a medida que se acercan al frenado en el blanco metálico. Ya que la radiación cubre una amplia gama de frecuencias, necesitamos una longitud de onda bien definida, por lo que tal radiación también se genera cuando los electrones acelerados



chocan con electrones que ocupan orbitales en las capas internas de los átomos y los alejan de esos. Esta colisión deja un hueco en el átomo, el cual se ocupa cuando un electrón de otra capa ocupa el lugar vacante liberando la energía como un fotón (Figura 16), el cual tiene energía elevada (correspondiente a los rayos X) debido a la diferencia de energía en las capas [20].

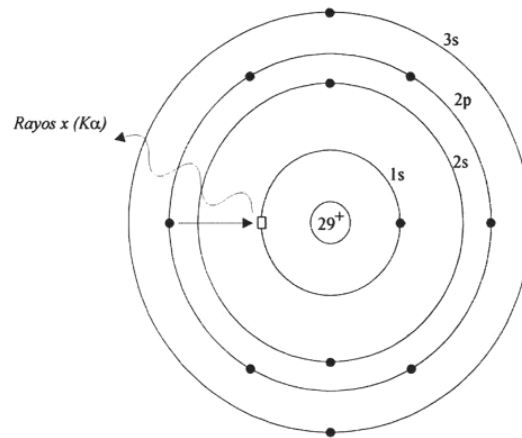


Figura 16. Esquema representativo de la generación de rayos X a nivel atómico.

3.3.1.2 Difracción

Para fines de los análisis de difracción, puede decirse que el fenómeno de difracción ocurre por la interferencia entre las ondas que se generan cuando hay un objeto en su trayecto y este objeto tiene dimensiones que son del orden de la longitud de onda de la radiación incidente. Una de las primeras demostraciones de la interferencia fue el experimento de Young (Figura 17) el cual consistió en hacer pasar luz a través de dos ranuras las cuales originaron un esquema sobre una pantalla. Cada ubicación en la pantalla correspondiente a una longitud de trayecto ligeramente diferente para las dos rutas desde las ranuras hasta su ubicación, algunas de estas diferencias generaron interferencias destructivas o constructivas produciendo así el patrón de franjas iluminadas y oscuras [20].



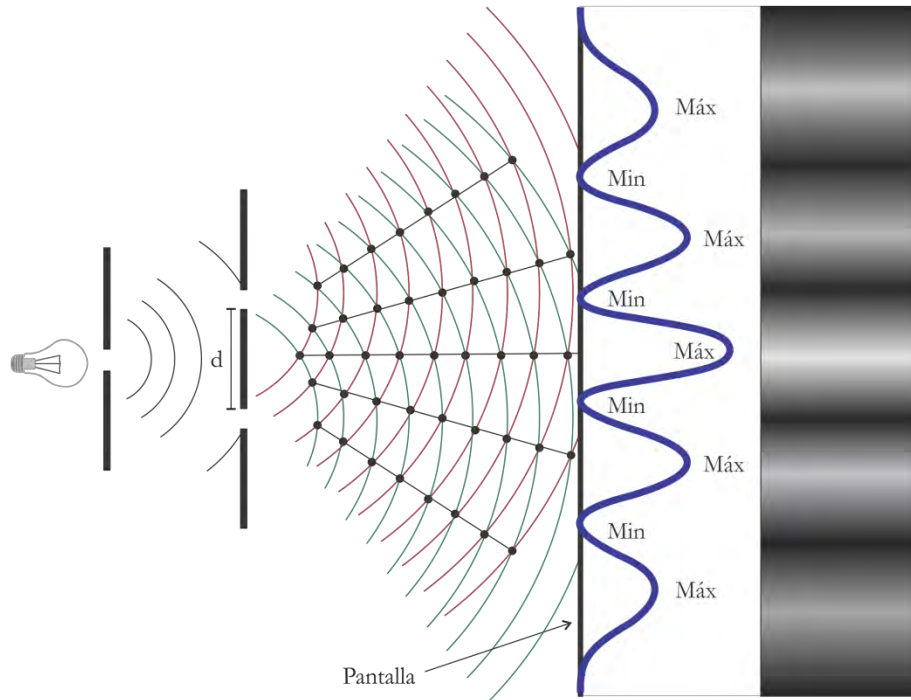


Figura 17. Experimento de la doble rendija de Young.

Un experimento de difracción de rayos X es una versión elaborada del experimento que realizó Young, donde las capas regulares de los átomos en un cristal actúan como un conjunto tridimensional de ranuras originando así un patrón de difracción que varía dependiendo de la orientación del cristal y la nueva ubicación de las “ranuras”.

La difracción ocurre cuando la longitud de onda de la radiación es comparable con los espacios característicos dentro del objeto que causan la difracción, por lo tanto, para poder obtener un patrón de difracción de rayos X es necesario que la radiación tenga una longitud de onda comparable con los espacios de separación entre las capas de átomos, por ejemplo en un cristal la separación es de aproximadamente 100 pm y por lo tanto deberá utilizarse radiación electromagnética que se aproxime a esta longitud de onda, que corresponde a la región de los rayos X. [20]



En la técnica de difracción de polvos (Figura 18) un haz monocromático de rayos X se dirige hacia una muestra pulverizada dispersa sobre un soporte, este haz choca con los átomos haciendo que los electrones que se encuentren en su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente[21], midiendo así, la intensidad de la difracción a medida que el detector se mueve a diferentes ángulos.

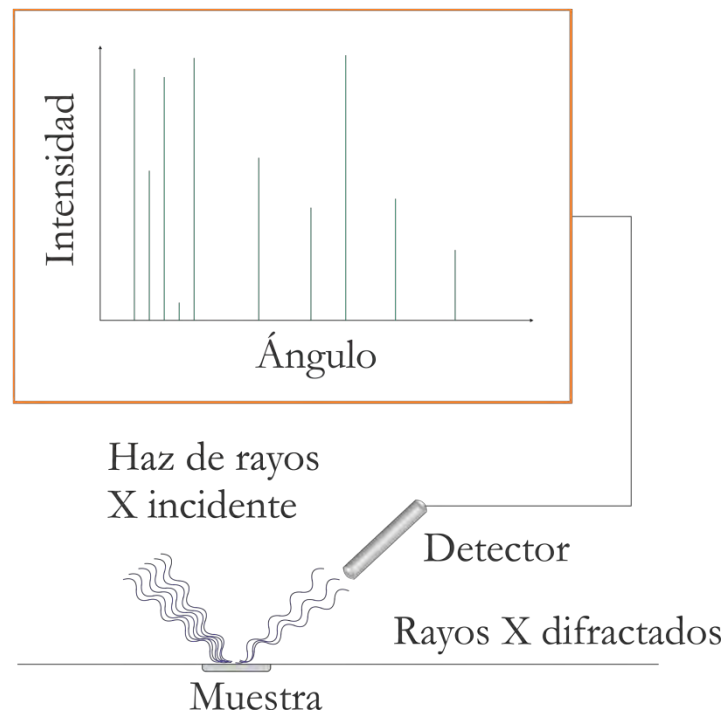


Figura 18. Difracción de polvos.

El patrón obtenido siempre es característico del ordenamiento cristalino del material de la muestra y se puede identificar comparándolo con alguna base de datos de patrones obtenidos por otros investigadores. Si bien se puede decir que el patrón obtenido es la huella digital del compuesto, éste puede utilizarse también para identificar el tamaño y la forma de la celda unitaria midiendo el espacio entre las líneas del patrón de difracción. La ecuación que sirve para analizar los resultados de un experimento de este tipo es la ley de Bragg (Ecuación 5)[20].



$$2d_{hkl} \text{sen}\theta = \lambda$$

Ecuación 5. Ley de Bragg.

En esta ecuación λ es la longitud de onda de la difracción de rayos X, θ es el ángulo de dispersión, d corresponde al espaciamiento interplanar y hkl son los índices de Miller que sirven para identificar un sistema de planos [21].

La técnica de difracción de monocristal o cristal único es mucho más elaborada, y se necesita un cristal de al menos 0,1 nm de lado. Una vez que el cristal se ha separado, se coloca en el centro de un difractómetro de cuatro círculos (Figura 19), un dispositivo que hace rotar a cristal y al detector de manera tal que el patrón de difracción completo puede registrarse bajo el control de una computadora.[20]

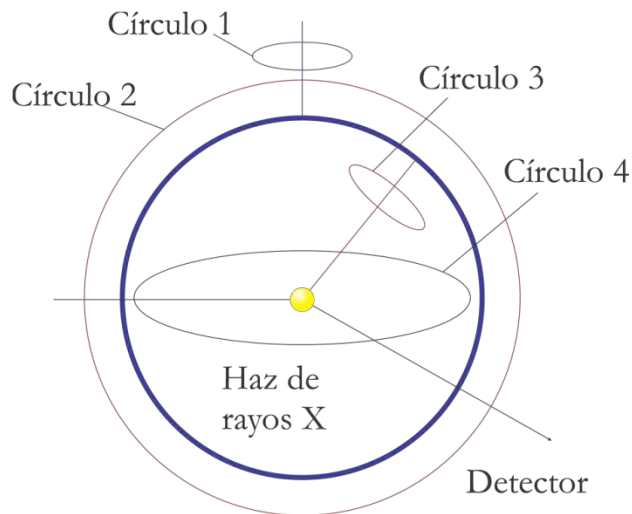


Figura 19. Difractómetro de cuatro círculos.

Los datos en crudo que se obtienen, consisten de las intensidades de los rayos X en todas las combinaciones de los ángulos del difractómetro, la computadora las analiza estas medidas y convierte en las ubicaciones de los átomos y a este proceso se le conoce como



síntesis de Fourier. El producto final es una descripción detallada de la ubicación de todos los átomos en el cristal y los ángulos de enlace, así como la longitud entre éstos.[20]

3.3.2 Refinamiento de Rietveld

El refinamiento de Rietveld, es un método usado desde 1969, que nos ayuda en la caracterización estructural de materiales cristalinos a partir del patrón de difracción de rayos X de los polvos. [22] Es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas que originalmente fue diseñado para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos X con muy buenos resultados.

Este método ha tenido mucho éxito debido a que su creador, Hugo Rietveld, decidió distribuirlo de manera gratuita entre la comunidad científica, tradición que se ha mantenido entre investigadores y hoy en día se mantiene vigente. Algunos de los programas que se emplean y son libres para su uso son: DBWS, Fullprof, Rietan, etc.[20,21]

Esta técnica de refinamiento tiene la capacidad de ayudar a determinar con mayor precisión los parámetros estructurales de la muestra como son parámetros de red, posiciones atómicas etc.; funciona a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados.

En el modelo teórico que se construye a partir de una propuesta detallada de la estructura inicial del cristal, se incluyen ciertos aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria etc. Asimismo se incluyen factores instrumentales que contemplan la óptica del equipo de difracción de



rayos X sobre la medición y cuyo efecto se ve en el perfil de las reflexiones que se originan del experimento.

La técnica como se mencionó está basada en el ajuste de un patrón teórico y uno experimental, básicamente consiste en minimizar por mínimos cuadrados la función S_y , la cual se denomina residuo y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y: \sum W_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2$$

Ecuación 6. Función imaginaria que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción en el método de Rietveld.

En esta función $Y_{i(obs)}$ y $Y_{i(calc)}$ son las intensidades experimental y calculada en el punto i (i normalmente representa a un ángulo de difracción, una distancia o una energía) del patrón de difracción, respectivamente; W_i es el inverso de $Y_{i(obs)}$ y se define como el peso respectivo dado a estas intensidades; mientras que la suma es sobre todos los puntos para los que se ha medido el difractograma. [20, 21]

Como la función que se minimiza es S_y , con ella se genera un residuo (Ecuación 7):

$$R_{wp} = [S_y / (\sum w_i y_{i(obs)}^2)]^{1/2}$$

Ecuación 7. Residuo generado por la función S_y .

El valor de éste se emplea como criterio para determinar qué tan bueno es el ajuste entre los dos difractogramas (experimental y teórico). Para que el valor de este residuo sea pequeño se requiere que todas las partes que contribuyen al difractograma sean modeladas correctamente. [23]

Otro criterio numérico usado y de gran importancia durante el proceso de refinamiento, es el parámetro llamado χ ; cuando éste alcanza un valor de 1.3 o menor, el refinamiento es considerado como satisfactorio



$$\chi = [S_y/(N - P)]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e}$$

Ecuación 8. Relación de los residuos, el cual nos indica la calidad de ajuste.

Donde R_e es el residuo esperado y se define como:

$$R_e = [(N - P) / (\sum w_i y_{i(obs)})]^{1/2}$$

Ecuación 9. Residuo esperado.

Sin duda alguna, los criterios numéricos nos brindan una buena idea de cómo se va llevando a cabo el proceso para el ajuste del patrón de difracción, pero es importante mencionar que una herramienta que nos ayude a ir visualizando el avance es necesaria durante este proceso.

Dentro de los factores importantes en el refinamiento de las estructuras cristalinas se debe tomar en cuenta la calidad de los patrones de difracción experimentales, en estos la relación ruido de fondo-señal de difracción, debe ser pequeña, esto se logra con tiempos largos de exposición de la muestra a radiación de rayos X, midiendo las cuentas con buenos detectores o teniendo fuentes de radiación muy potentes. Dado que las cuentas medidas asociadas a una señal de difracción siguen una distribución de Poisson (incrementan de manera exponencial con el tiempo de medición) y aquellas asociadas al ruido de fondo son proporcionales al tiempo de medición, la mejor manera de tener buenos patrones para refinar, es obteniéndolos con mucho tiempo de medición en cada paso.

La técnica de cómo refinar algún patrón de difracción a través de este método es variada y depende del sistema que se desea refinar y de los criterios que use la persona que ejecuta



el refinamiento, pero en general los parámetros que se refinan, así como su secuencia son los mostrados en la tabla 6.[24]

Tabla 6. Metodología convencional de cómo llevar a cabo un refinamiento de patrón de difracción de rayos X.

Parámetros	Secuencia de refinamiento
Factor de escala	1
Desplazamiento del patrón	1.5 o no se refina
Fondo del patrón	2
Parámetros de red	2
W	3 o 5
Posiciones atómicas	3
Orientación preferencial	4 o no se refina
Desplazamientos isotrópicos	5
U y V	Último o no se refina
Desplazamientos anisotrópicos	Último

3.3.3 Fundamentos de la técnica de espectroscopia de impedancia

La técnica de espectroscopia de impedancia (EIS por sus siglas en inglés) es un método que se basa en el uso de una señal de corriente eléctrica alterna que es aplicada a un electrodo y se determina la respuesta correspondiente. Esta técnica debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva cuando se trabaja en condiciones al equilibrio siendo sensible a pequeños cambios en el sistema permitiendo la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores. [25], [26]

El procedimiento más usado es aquel en el cual se aplica una pequeña señal de potencial eléctrico alternante a un electrodo o material estudiado y se mide su respuesta en



corriente eléctrica a diferentes frecuencias. [26] La impedancia se define como el cociente entre el potencial eléctrico aplicado y la intensidad de corriente medida a la salida.

La impedancia de un sistema se encuentra definida por la razón entre la amplitud del voltaje y el valor de la corriente. (Ecuación 10).

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)}$$

Ecuación 10. Ecuación general de impedancia.

V=diferencia de potencial eléctrico (volts)

Z=impedancia

I=corriente eléctrica

La respuesta eléctrica del material a un estímulo de campo eléctrico dependiente del tiempo tendrá que ver con la estructura física del material, con los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Es por eso que si se hace una medida de impedancia en un intervalo de frecuencias adecuado y los resultados se representan en los ejes de un sistema cartesiano convencional, de acuerdo a los datos obtenidos, es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. [25]

El desarrollo matemático de esta teoría permite describir la impedancia de un sistema en términos de una componente real y una componente imaginaria. De la parte real (Z') se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria (Z'') la capacitancia C o inductancia (anexo 9.3, página 86).

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos en un ensayo de espectroscopia de impedancia [25]:



1. *Diagrama de Nyquist*: donde se representa la parte imaginaria multiplicada por $-1(-Z'')$, vs la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.
2. *Diagramas de Bode*: donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log\omega$). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada principalmente al comportamiento de la respuesta eléctrica como función de la frecuencia.

Debido a que la impedancia es una función análoga a la resistencia eléctrica, también es posible usar la ley de Ohm para hacer el análisis, como con otros circuitos eléctricos. En la práctica lo que se hace es proponer diversos modelos de circuitos equivalentes los cuales se ajustan a los datos obtenidos de manera experimental para poder, de esta manera, obtener propiedades físicas a partir de los espectros, tales como resistencia eléctrica y capacitancia eléctrica.

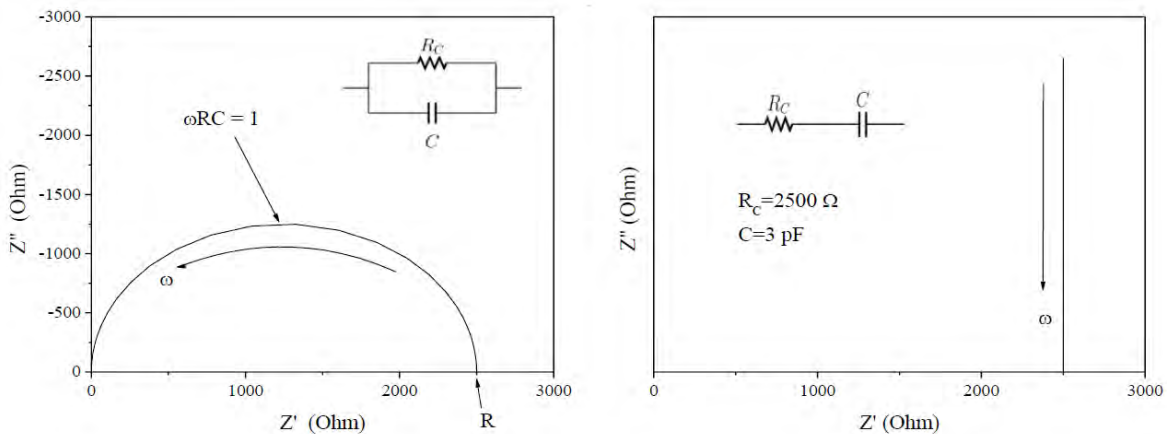


Figura 20. Diagrama de Nyquist para la respuesta eléctrica de dos circuitos RC (izquierda: circuito RC en paralelo, derecha: circuito RC en serie).

En la figura 20 se muestra el comportamiento típico de un circuito de prueba conformado



por un resistor eléctrico y un capacitor eléctrico (comúnmente denominado circuito RC), la disposición de estos elementos puede ser en serie o en paralelo, mostrando así una respuesta a la espectroscopia de impedancia totalmente diferente. En la imagen, la resistencia eléctrica de ambos circuitos es de 2500Ω y la capacitancia eléctrica de 3 pF (valores estándar para un compuesto con conducción iónica).[19,22] A partir de estos diagramas es posible apreciar que la resistencia eléctrica de material es el valor de Z' cuando $Z'' = 0$ en bajas frecuencias si el circuito RC está en paralelo; y la resistencia eléctrica es el valor de Z' en cualquier frecuencia cuando el circuito RC está en serie. Para el espectro del circuito RC en paralelo se cumple que $\omega RC = 1$ cuando Z'' es máxima, a partir de estos se puede conocer la capacitancia eléctrica del material.[24]

Experimentalmente se observa que el comportamiento eléctrico de muchos sólidos puede ser adecuadamente modelado cuando estos se simulan con circuitos RC en paralelo. Una vez obtenido el espectro de impedancia de una muestra en particular, el siguiente paso es proponer un modelo de circuitos equivalentes y realizar un ajuste con el espectro experimental, para esto es necesario conocer la relación entre la capacitancia eléctrica y resistencia eléctrica de la muestra con Z' (ecuación 11) y Z'' (ecuación 12)

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

Ecuación 11. Relación capacitancia eléctrica-resistencia eléctrica con Z' de un circuito RC en paralelo.

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

Ecuación 12. Relación capacitancia eléctrica-resistencia eléctrica con Z'' de un circuito RC en paralelo.



Debido a que algunas muestras poseen propiedades eléctricas que no se pueden ajustar con un único circuito RC en paralelo, para este tipo de muestras se necesitan combinaciones de circuitos RC en paralelo y el ajuste de cada elemento se vuelve bastante difícil de realizar si no se tiene la ayuda de un ordenador y un software especializado como es ZView® [24]. Las ecuaciones mostradas anteriormente hacen referencia a un circuito RC con comportamiento ideal, el cual muestra un semicírculo perfecto, en la práctica, el comportamiento de las muestras difícilmente se trata a través de este tipo de circuito y es necesario un análisis más detallado de cada uno de los componentes, a partir de los cuales es posible obtener información precisa de la microestructura eléctrica de la muestra estudiada [19,23].

Tabla 7. Valores de capacitancia eléctrica y su posible interpretación eléctrica.

Capacitancia (F)	Fenómeno asociado
10^{-12}	Bulto o grano
10^{-11}	Segunda fase
$10^{-11} - 10^{-8}$	Frontera de grano
$10^{-01} - 10^{-9}$	Grano de ferroeléctrico
$10^{-9} - 10^{-7}$	Fenómeno superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interfase electrodo-muestra
10^{-4}	Reacciones electroquímicas

A partir de la respuesta capacitiva de las muestras estudiadas es posible asociar dicha respuesta con una interacción eléctrica como las mostradas en la tabla 7. Si a esto le añadimos que cada respuesta capacitiva tiene asociada una resistencia eléctrica (las respuestas eléctricas se asocian con circuitos RC en paralelo) es posible estudiar la resistencia eléctrica de alguna contribución especial dentro de una muestra y de esta



manera ver su evolución frente a otras variables como son: temperatura, composición química etc. Por esta razón la técnica de espectroscopia de impedancia resulta ser muy útil para el estudio eléctrico de muestras cerámicas al permitir estudiar cada una de las diferentes contribuciones a las respuestas eléctricas que presenta una muestra.[19,22]



4 Hipótesis

El sistema InTaO_4 puede ser obtenido mediante una reacción de estado sólido y la estructura cristalina obtenida será isoestructural con la exhibida por la weberita. Es posible conseguir sistemas derivados de esta estructura prístina a partir de sustituciones del cation In^{3+} , reemplazándolo parcialmente por Bi, Pb y Zr. Las soluciones sólidas obtenidas mantendrán la estructura de weberita y tendrán un comportamiento eléctrico que dependerá del contenido del cation sustituyente.

5 Objetivos

5.1 Objetivo general

El enfoque principal de este trabajo se sustenta en la síntesis de compuesto InTaO_4 mediante la ruta de estado sólido convencional, partiendo de reactivos diferentes a los reportados en la literatura como son In_2O_3 y Ta_2O_5 , así como lograr disminuir la brecha energética del compuesto para el estudio posterior de éste como mediador en la reacción de fotólisis de agua.

5.2 Objetivos particulares

Caracterizar la estructura mediante la técnica de difracción de rayos X apoyándonos del método de refinamiento de Rietveld.

Medir las propiedades eléctricas mediante el uso de la técnica de espectroscopia de impedancia.



De igual manera, se intentará dopar la muestra para realizar el intercambio del átomo de In por algún otro con características similares para de esta manera poder comparar su estructura y comportamiento eléctrico.



6 Desarrollo experimental

El sistema de interés se sintetizó mediante la técnica de estado sólido convencional [29] el cual es el método más usado para la preparación de sólidos policristalinos cerámicos. Dicha técnica consiste en mezclar 2 o más sólidos, de forma homogénea apoyándonos de un líquido orgánico volátil (los más comunes acetona o alcohol) y dar un tratamiento térmico a esta mezcla para su análisis posterior. La condición principal de esta ruta de síntesis parte del hecho de que la calcinación de los reactivos de partida, que generalmente son óxidos, carbonatos, nitratos, hidróxidos, etc., nos lleva a óxidos de tamaño de partícula que los hace más reactivos que en su presentación convencional de óxidos en la misma reacción química.

6.1 Síntesis del compuesto InTaO_4

Para la síntesis del compuesto InTaO_4 , In_2O_3 (*Aldrich, 99.99%*) y Ta_2O_5 (*Aldrich, 99.99% metal basis*) previamente secos fueron los reactivos de partida.

Cantidades estequiométricas de los reactivos se mezclaron, molieron y empastillaron. Estas pastillas se pusieron en reacción durante 48 horas a 1100°C ; finalizado este tiempo, se repitió el proceso de moler, empastillar y calentar hasta cumplir por 144 horas; una vez obtenida esta muestra, se obtuvo el difractograma para su análisis posterior. Esa misma muestra, después de obtener el resultado mediante rayos X (difractómetro Bruker D8 Advance, $K\alpha_{\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$, sin monocromador, filtro de Ni y detector de “ojo de lince”) tuvo un tratamiento térmico conocido como sinterización el cual se realizó a 1200°C durante 2 horas. Este es el tratamiento térmico que se da a un polvo o compactado cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla para incrementar la densidad y la



resistencia mecánica de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas, posterior a esto, se volvió a estudiar por difracción de rayos X.

6.2 Caracterización estructural por el método de Rietveld

La caracterización estructural se hizo por medio del refinamiento de los patrones de difracción obtenidos mediante el método de Rietveld, este método sirvió para poder definir si el compuesto obtenido era el deseado y si la fase era pura. Este análisis se hizo con ayuda del programa de cómputo Fullprof Suite [14,15] haciendo primero la identificación de la fase del compuesto sintetizado con el programa de identificación de fases cristalinas Match®.

Los parámetros utilizados para el modelo inicial del refinamiento fueron los reportados por Zou, Matsushima y colaboradores [11], [17](tabla 4).

El procedimiento para hacer estos refinamientos consistió en ir ajustando poco a poco los valores tomando como estándar interno LaB₆ (U:0.004133, V: -0.007618, W: 0.003415) iniciando con la función de escala, el cero (desplazamiento), fondo (polinomio de 6 coeficientes), Y (ancho de pico), a, b y c (parámetros de red de la celda), β (ángulo de la celda unitaria), pref1 (orientación preferencial), W (parámetro de la función de Caglioty) y finalmente Biso (factores térmicos). Cada uno de estos parámetros se refinó hasta lograr su convergencia y posteriormente se refinó el siguiente parámetro siguiendo el orden citado anteriormente hasta finalmente poder obtener los mejores parámetros de bondad χ^2 y R_{wp} . Al final del proceso de refinamiento, se concluyó una minimización simultánea de todas las variables del refinamiento, buscando la consistencia del proceso.



Para saber si fue correcto el refinamiento nos basamos en:

- Sentido físico del resultado (gráficos y valores de salida de las variables).
- R_{wp} : es el residuo matemático que indica la minimización del proceso (<15% bueno, <7% excelente).
- R_B : evalúa las reflexiones observadas con las propuestas por el modelo.
- R_{exp} : calidad estadística de los datos obtenidos.
- S^2 ó χ^2 : es la relación entre R_{wp} y R_{exp} que es la calidad de los datos y del ajuste, pudiendo decir que si el valor obtenido es cercano a 1 se puede considerar como un buen ajuste, si se encuentra entre 2-5 muy bueno, 5-7 se considera medio y mayor a 9 malo.

Estos valores de bondad nos indican el ajuste de los difractogramas entre el modelo teórico y el patrón experimental.

6.3 Caracterización eléctrica por espectroscopia de impedancia

La pastilla sinterizada tuvo cierta preparación antes de ser montada en el portamuestras de la celda de cuarzo del equipo de espectroscopia de impedancia (La cápsula de cuarzo resiste choques térmicos, no se elonga con las temperaturas, es transparente, se puede crear vacío o meter flujo de algún gas pudiendo crear un sistema cerrado relativamente barato). Inicialmente se cortó con una sierra de disco de diamante pegándola a un portaobjetos con ayuda de la mínima cantidad de cera laca fundida; ahí se pegó la pastilla y se colocó en la cortadora que contenía un poco de agua desionizada en la charola donde está el disco para proceder a hacer el corte necesario. Para despegar la muestra del portaobjetos una vez cortada se disolvió la cera en etanol caliente. Se hicieron las



mediciones necesarias para conocer el área y grosor ya que más adelante serían necesarias. Se pintó la muestra con pintura especial de platino (*TR-7905, Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.®*) teniendo cuidado de pintar únicamente las caras y no el canto de la pasilla ya que si sucediera esto se mediría un corto circuito y no la muestra, se deja secar durante aproximadamente 2 horas y se mete a la mufla para fijar la pintura a 600°C durante 2 horas más.

Para medir la muestra, se montó en el portamuestras de la cápsula de cuarzo (Figura 21) acoplada al equipo de espectroscopia de impedancia, la muestra se colocó entre las 2 placas de alúmina haciendo un puente de contacto entre ellos con cada una de las caras de la pastilla sin que se tocaran los electrodos entre sí, una vez hecho esto, con ayuda de un multímetro, se hizo una lectura para verificar que la muestra estuviera colocada de manera correcta entre los electrodos y sin corto circuito alguno. Se colocó este dispositivo dentro de la cápsula de cuarzo y ésta dentro de la mufla teniendo cuidado de no tocarla con los dedos

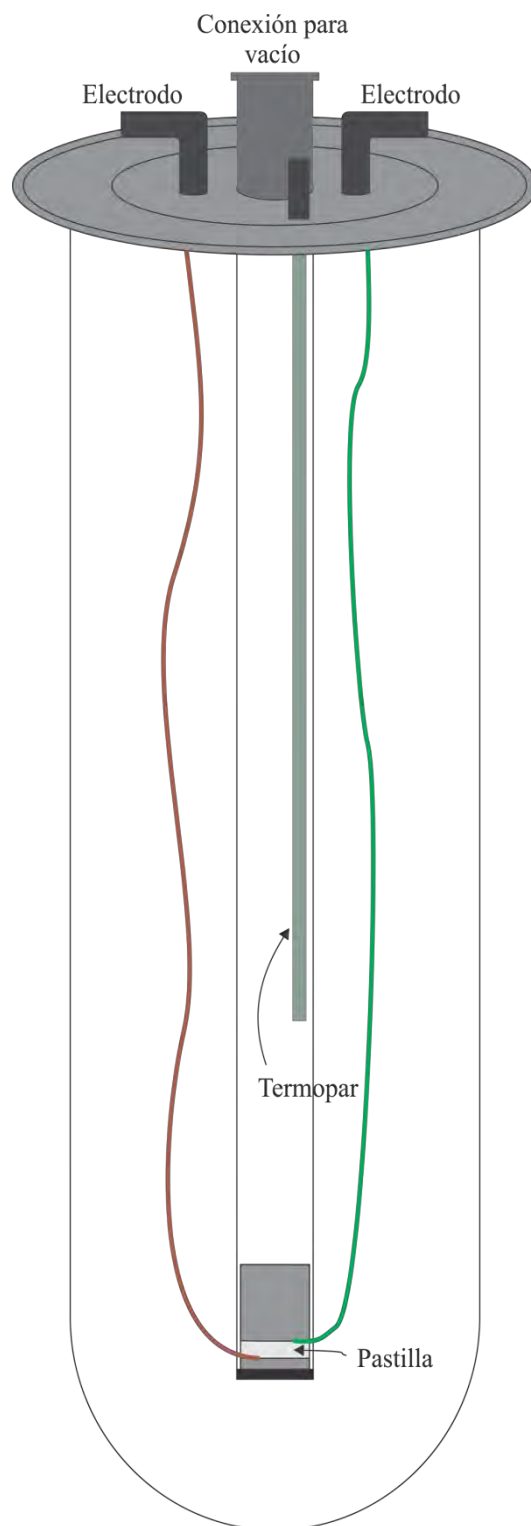


Figura 21. Representación de la cápsula de cuarzo con el portamuestras.



ni nada graso ya que las sales se incrustan en el material haciendo que éste pierda sus propiedades cristalinas así como su dureza. Se conectaron los cables del equipo a la tapa de la capsula poniendo como parámetros iniciales 200 mV y 20 Hz, se encendió la mufla hasta subir a 600°C verificando ésta con un termopar tipo K que se encuentra dentro de la cápsula, a esta temperatura se dejó durante 2 horas para llegar al equilibrio térmico entonces se hizo la lectura de la primer temperatura. Posteriormente se fue bajando la temperatura de 25 en 25°C hasta llegar a temperatura ambiente (25°C) dejando estabilizar cada temperatura aproximadamente 1-2 horas.

Generalmente se miden diferencias de potencial eléctrico menores a 1.0 V para evitar reacciones redox entre los electrodos y la muestra.

A la par de este análisis mediante la técnica de impedancia, se realizó el estudio de la medición de la resistencia eléctrica, éstas son mediciones con corriente eléctrica directa (DC) al contrario que con la técnica de impedancia la cual utiliza corriente eléctrica alterna (AC), esto se hizo con ayuda de un electrómetro *Keithley modelo 6514*, esto para poder comparar posteriormente los resultados obtenidos por ambas vías de medición. Las mediciones con el electrómetro se hicieron en las mismas condiciones en que se hicieron las de impedancia obteniendo los datos correspondientes a la resistencia eléctrica.

El tratamiento de los datos obtenidos se hizo con ayuda de los programas Origin 8 y ZView®.



6.4 Dopaje de InTaO₄

Para lograr hacer el intercambio del átomo de In³⁺ se intentó hacer el dopaje con 3 diferentes iones, Pb⁴⁺, Bi³⁺ y Zr⁴⁺ que podrían ayudar a crear portadores de carga y al mismo tiempo observar los posibles estados intermedios en el band gap del compuesto prístino. Los cationes introducidos, tienen radios iónicos de 78 pm, 103 pm y 72 pm respectivamente con número de coordinación 6.

Los compuestos que se desean obtener tienen como fórmula general:

- In_{x-1}Bi_xTaO₄ (x= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0)
- In_{x-1}Pb_xTaO₄ (x= 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0)
- In_{x-1}Zr_xTaO₄ (x= 0.05, 0.10 y 0.15)

La síntesis de los compuestos dopados se hizo de la misma manera que el compuesto prístino, por lo tanto se siguió el mismo método y se utilizaron las mismas condiciones al momento de hacer la síntesis y el tratamiento térmico. Se hicieron 2 pastillas de cada una de las muestras de Pb y Bi y únicamente se modificó la temperatura de sinterización de las muestras tratando una pastilla a 1200°C y otra a 1300 °, se hizo esto debido a que a 1200 °C no se lograba la sinterización del polvo.

Para las muestras de Zr se siguió el mismo método de síntesis y se dio el tratamiento térmico de sinterización a 1200°C.

Posterior a esto, se llevó a cabo la caracterización de cada una de las muestras utilizando las mismas técnicas ya mencionadas anteriormente para el compuesto sin dopar.



7 Resultados y discusión

Para conocer algunas de las características de este compuesto, se hizo la caracterización estructural mediante rayos X apoyándonos del método de refinamiento de Rietveld, posterior a esto se hizo la caracterización eléctrica mediante el método de espectroscopia de impedancia y el de resistencia eléctrica mediante el uso de un electrómetro.

7.1 Difracción de rayos X

Una vez sintetizadas las muestras de estudio, se hizo la identificación de las fases presentes en éstas por medio de la técnica de difracción de rayos X usando un difractómetro Bruker D8 Advance con lámpara de Cu con radiación $K\alpha$ de 1.5406 Å acoplado a un detector ojo de lince, sin monocromador y con filtro de níquel. Las condiciones de trabajo del equipo se ajustaron a 40 kV de diferencia de potencial eléctrico y a 30 mA de intensidad de corriente eléctrica. Los patrones de difracción fueron colectados a temperatura ambiente en el intervalo de 10° a 70° en escala 2θ . El tamaño de paso y tiempo de detección fueron 0.02° y 0.3 s respectivamente.

En el difractograma de la muestra InTaO_4 después de cumplidas 144 horas de reacción (figura 22), se logra observar la fase deseada, sin embargo, se nota menor intensidad en algunas reflexiones respecto al patrón reportado en la base de datos *International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File* (00-025-0391), posterior a esto, la muestra se sinterizó y se volvió a analizar mediante difracción de rayos X, a partir del difractograma obtenido de la muestra después de este tratamiento térmico (figura 23), se observó una mejor correspondencia con el patrón teórico, pudiendo decir que el InTaO_4



obtenido mediante la ruta sintética elegida, presenta una celda con estructura tipo wolframita perteneciente al grupo espacial P 2/a.

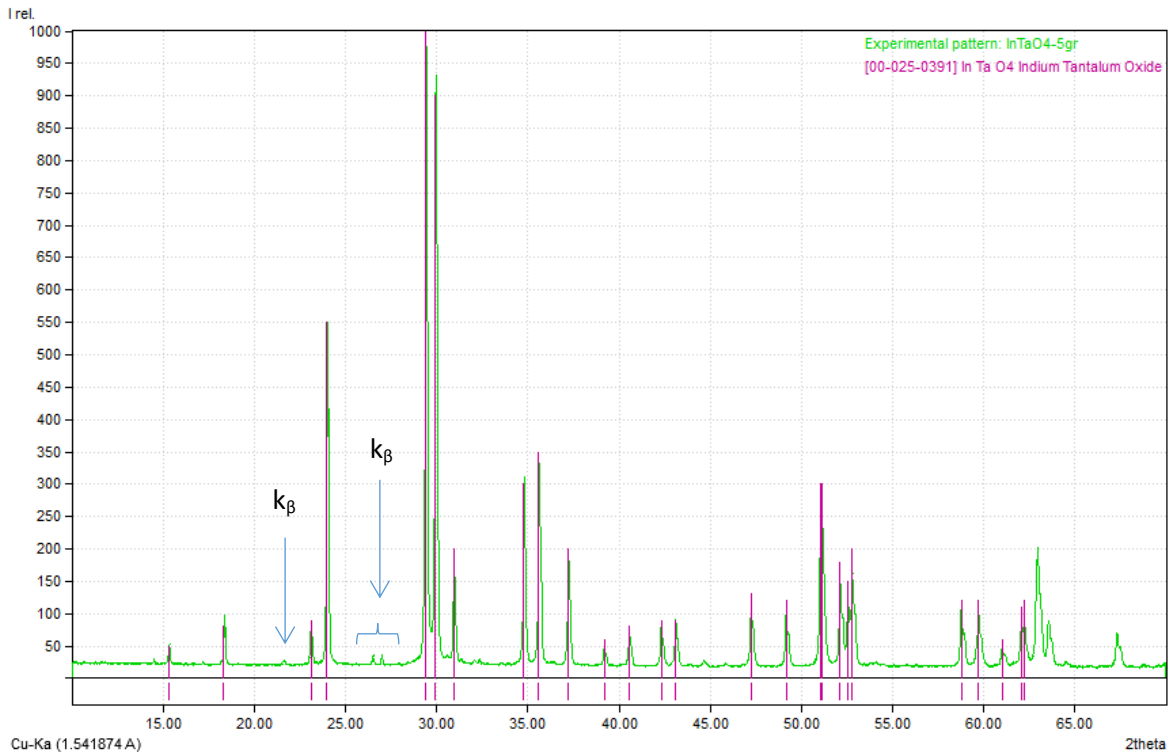


Figura 22. Patrón de difracción de rayos X para la muestra InTaO₄ antes del tratamiento de sinterización.

Además de esta fase deseada, no se logró observar la presencia de alguna otra por lo cual es oportuno decir que el producto presenta una sola fase después del tratamiento térmico a 1200°C que se le dio para sinterizar, únicamente se logran observar las reflexiones correspondientes a las reflexiones asociadas con λ correspondiente a k_{β} de Cu, las cuales se identificaron al hacer los cálculos correspondientes.



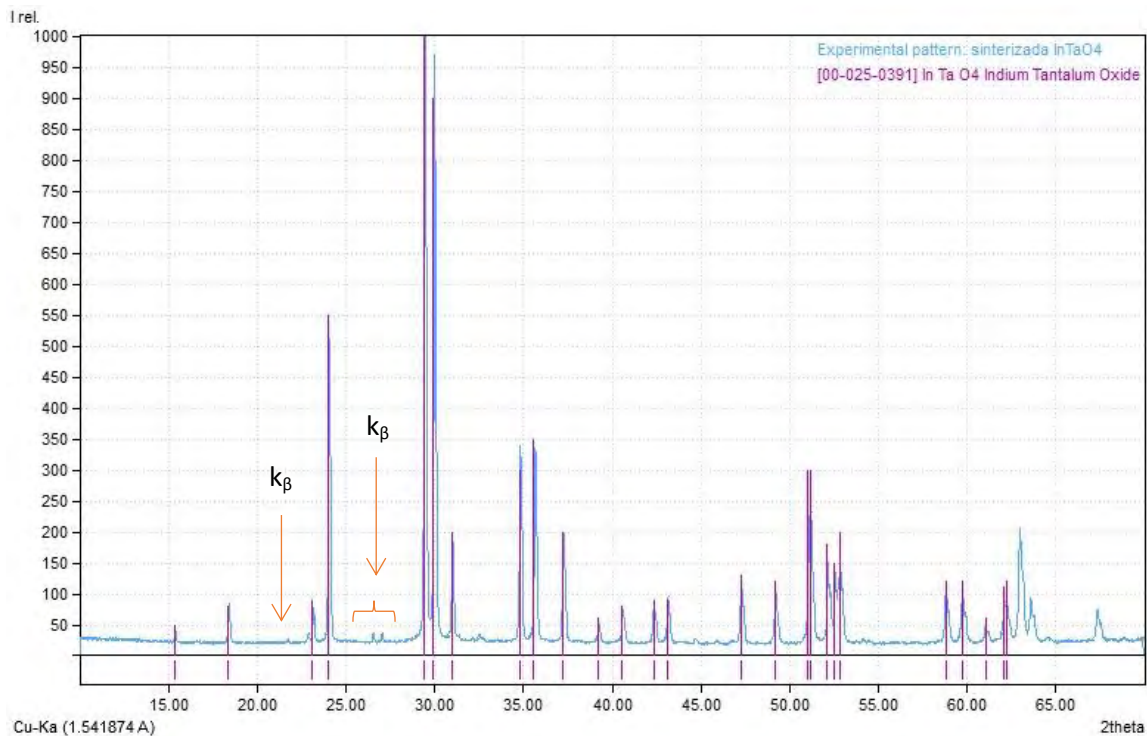


Figura 23. Patrón de difracción de rayos X para la muestra InTaO_4 posterior al tratamiento térmico de sinterización.

De igual manera los difractogramas obtenidos se compararon visualmente con los obtenidos por diversos autores como Zou y Chen [12, 24, 27], notando así la correspondencia de estos.

Los resultados obtenidos nos dejan ver que el método de síntesis es un método eficaz para la obtención del InTaO_4 . Cabe señalar que el método de síntesis reportado en este trabajo es muy sencillo comparado con los diversos reportados en la literatura como son:

- Sol gel, en el cual se utilizan otros reactivos como el HNO_3 , además de los reactivos de partida o sales que contengan el ión de interés, así como el equipo que se requiere utilizar como es una caja de guantes. [9]
- Hidrólisis termal el cual utiliza varios precursores para llevar a cabo la reacción [14].



Para las muestras dopadas se realizó difracción de rayos X únicamente después del tratamiento de sinterización. A 1200°C, se obtuvieron los difractogramas para todas las muestras de Bi y para $x = 0.6, 0.8$ y 1.0 de Pb, ya que se perdieron las muestras de $x = 0.2$ y 0.4 al momento de hacer la sinterización, debido a la dificultad para empastillar estas muestras, se supuso que al agregar 1% en peso de alcohol polivinílico facilitaría este proceso, sin embargo las muestras se deshicieron al aumentar la temperatura una vez iniciado el tratamiento térmico. La sinterización a 1300°C se hizo tomando en cuenta los resultados obtenidos de los difractogramas de las muestras sinterizadas a 1200°C, es por eso que el tratamiento solamente se realizó con muestras $x = 0.2$ y 0.6 con los polvos que aún se tenían de éstas, intentando obtener la fase deseada de manera pura.

Para todas las muestras se obtuvo el difractograma correspondiente, observando que con Pb y Bi, no se logró obtener la fase esperada ya que los difractogramas mostraban impurezas en las muestras, por lo tanto no se siguió con el análisis de éstas debido a que los resultados que se obtuvieran no se le podrían atribuir a la fase pura. Los difractogramas de estas muestras se muestran en las páginas 94 y 95.

En los difractogramas de las muestras en las que se trató de incorporar al Zr como sustituyente, se puede ver la fase deseada, notando que para estas muestras se observan ciertas reflexiones correspondientes a impurezas en el sistema que en este caso se atribuyen a la fase de Ta_2O_5 (Figura 58, página 97), sin embargo en la muestra con $x = 0.05$ (Figura 24), las reflexiones correspondientes a la fase de Ta_2O_5 tienen una intensidad muy pequeñas, apenas detectables en los límites de detección de la técnica. Por lo tanto consideramos que es posible realizar los estudios y asignarle las propiedades a la fase deseada, teniendo presente que la fase secundaria contribuye de una manera mínima.



Tomando esto en cuenta, se decidió continuar el estudio únicamente con la muestra $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$ y la muestra sin dopar, sin embargo tratando de obtener la fase con las estequiometrias correspondientes a $x=0.10$ y 0.15 , se decidió agregar a todas las muestras de Zr otro tratamiento térmico, éste se hizo calentándolas a $1150^{\circ}C$ durante 72 horas y posteriormente obteniendo su patrón de difracción de rayos X, en los cuales se observa que no se logró mejorar notoriamente la composición de las muestras de interés (Figura 58, página 97) y la muestra de $x=0.05$ nos sigue mostrando las reflexiones correspondientes a la fase pura, únicamente mostrando una mínima diferencia en el ancho de las reflexiones, lo cual corresponde a una modificación en el tamaño de partícula (Figura 57, página 96). Al notar esta diferencia en este último difractograma mencionado, se decidió continuar con el estudio de la muestra obtenida antes de hacer este tratamiento térmico debido a que no causaría gran diferencia en los análisis posteriores.

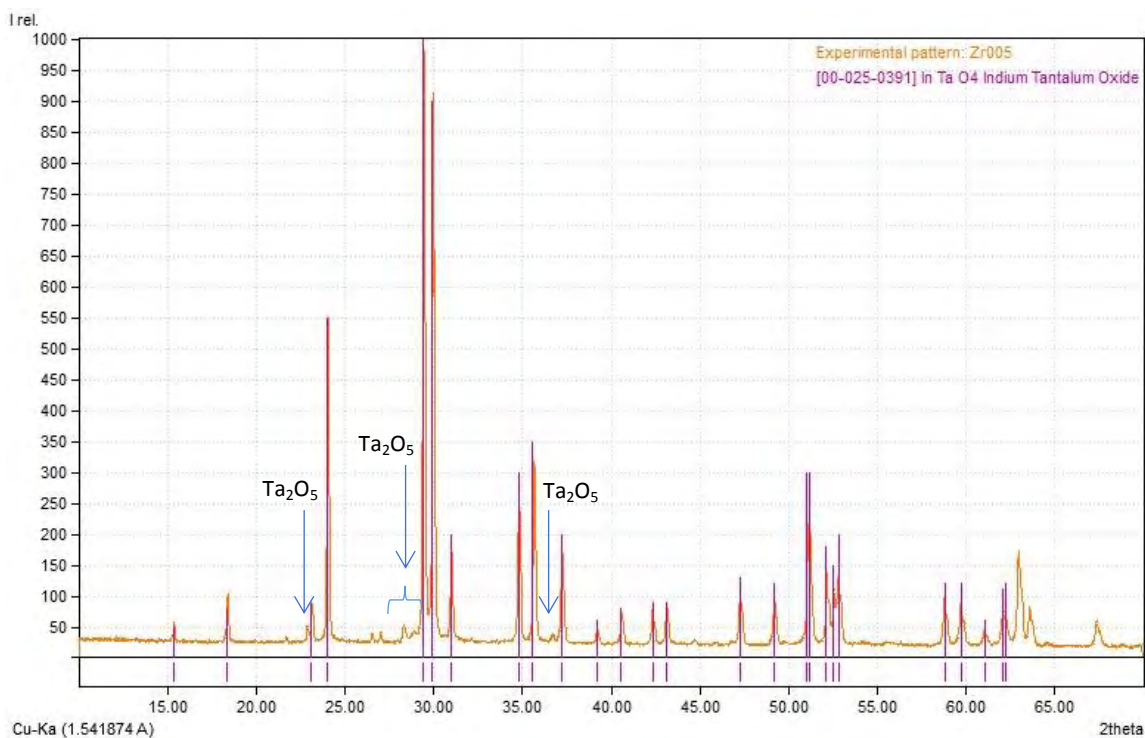


Figura 24. Patrón de difracción de rayos X para la muestra $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$.



7.2 Refinamiento de Rietveld

La caracterización estructural se realizó apoyándonos por el método de refinamiento de Rietveld (anexo 3.3.1, página 29). El análisis se hizo con ayuda del programa de cómputo Fullprof [25, 26] tomando para modelo inicial los parámetros reportados por Shigenori Matsushima y colaboradores [17] detallados en la

Tabla 5, página 26.

Siguiendo con la caracterización estructural, la estrategia de refinamiento consistió en ir ajustando los parámetros, fondo, escala, etc., hasta la convergencia siguiendo el orden ya citado antes.

Para hacer estos refinamientos se utilizó LaB₆ como estándar interno, que nos permitió establecer algunos de los parámetros del instrumento (equipo de difracción en las condiciones mencionadas, así como los parámetros que definen la función para definir el perfil de las reflexiones). El refinamiento se hizo tanto para la muestra sin el tratamiento térmico (figura 25), para la sinterizada (figura 26) y para la muestra dopada de Zr con X=0.05 (Figura 27), obteniendo así los valores de bondad y los parámetros atómicos de cada una de éstas.



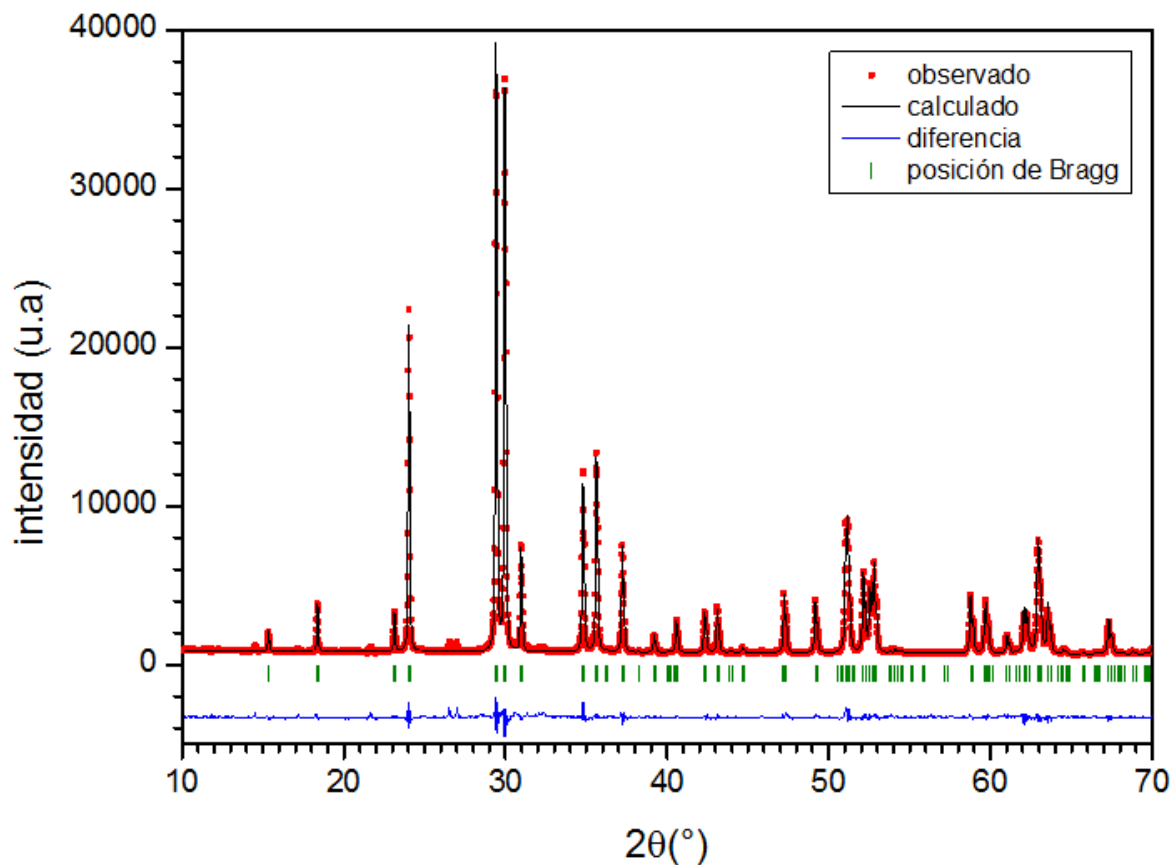


Figura 25. Refinamiento de Rietveld para InTaO_4 sin sinterizar.

Tabla 8. Parámetros estructurales de InTaO_4 sin sinterizar, después del refinamiento mediante el método de Rietveld.

InTaO_4		Grupo espacial: $P2/a$ (13)			
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)
In	2f	0.2500	0.32159(3)	0.5000	0.464(6)
Ta	2e	0.2500	0.82515(26)	0.0000	0.473(6)
O(1)	4g	0.43498(15)	0.10723(13)	0.2177715	0.407(31)
O(2)	4g	0.90531(15)	0.37829(14)	0.26378(15)	0.263(28)



Tabla 9. Valores de bondad y parámetros de red obtenidos mediante el método de Rietveld para la muestra de InTaO₄ sin sinterizar.

InTaO ₄		Sin sinterizar
Parámetros de red	a (Å)	5.15671(4)
	b (Å)	5.7747(5)
	c (Å)	4.82957(5)
	α	90°
	β	91.40627(47)°
	γ	90°
Valores de bondad	R _p	6.87
	R _{wp}	7.37
	R _{exp}	3.70
	χ^2	3.97

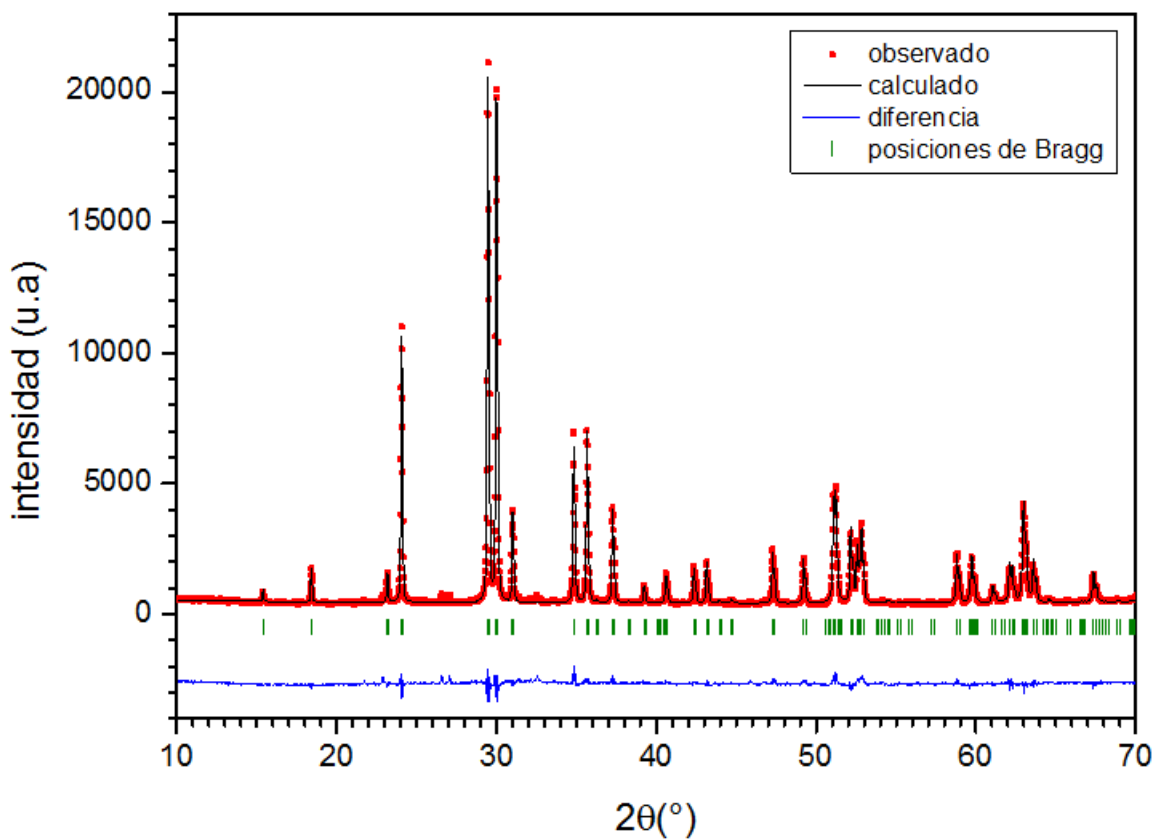


Figura 26. Gráfico de refinamiento de Rietveld para InTaO₄ sinterizado.



Tabla 10. Parámetros atómicos InTaO₄ sinterizado, después del refinamiento mediante el método de Rietveld.

InTaO ₄ (sinterizada)		Grupo espacial: P2/a (13)			
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)
In	2f	0.2500	0.32163(5)	0.5000	0.492(9)
Ta	2e	0.2500	0.82591(3)	0.0000	0.196(8)
O(1)	4g	0.42530(25)	0.12287(22)	0.24316(23)	3.399(54)
O(2)	4g	0.90194(23)	0.39009(19)	0.26015(21)	0.599(41)

Tabla 11. Valores de bondad y parámetros de red obtenidos mediante el método de Rietveld para la muestra de InTaO₄ sinterizada.

InTaO ₄		Sinterizada
Parámetros de red	a (Å)	5,15757(6)
	b (Å)	5.77524(7)
	c (Å)	4.83054(6)
	α	90°
	β	91.40652(65)°
	γ	90°
Valores de bondad	R _p	9.74
	R _{wp}	10.2
	R _{exp}	5.13
	χ ²	3.95



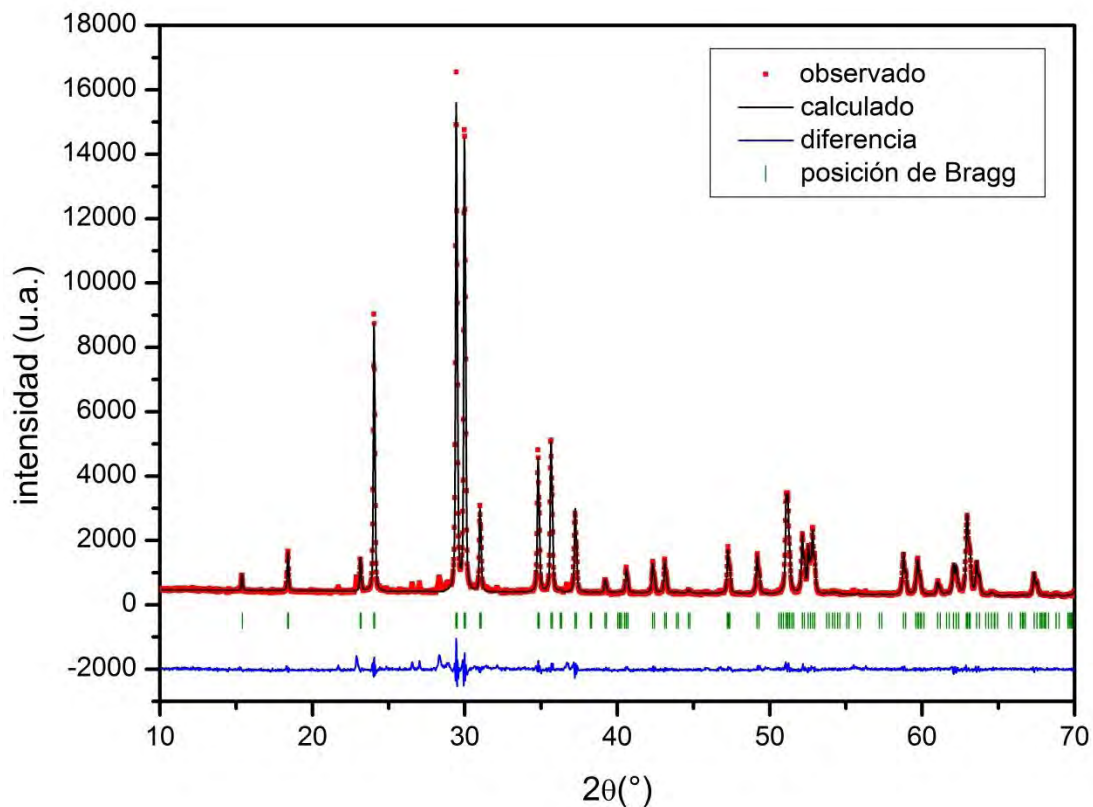


Figura 27. Gráfico de refinamiento de Rietveld para $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$.

Tabla 12. Parámetros estructurales $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$ después del refinamiento mediante el método de Rietveld.

$Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$			Grupo espacial: P2/a (13)		
Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B(Å ²)
In/Zr	2f	0.2500	0.32167(5)	0.5000	1.40918(16)
Ta	2e	0.2500	0.82517(4)	0.0000	1.15997(15)
O(1)	4g	0.44019(26)	0.10425(21)	0.21501(25)	1.14140(115)
O(2)	4g	0.90149(26)	0.37537(23)	0.26265(28)	0.67219(116)



Tabla 13. Valores de bondad y parámetros de red obtenidos mediante el método de Rietveld para la muestra de $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$.

$Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$		
Parámetros de red	a (Å)	5.158612(7)
	b (Å)	5.773087(8)
	c (Å)	4.832251(8)
	α	90°
	β	91.403137°(73)
	γ	90°
Valores de bondad	R_p	9.78
	R_{wp}	11.00
	R_{exp}	6.00
	χ^2	3.34

Con los valores obtenidos de los parámetros atómicos, parámetros de red y valores de bondad, fue posible hacer las estructuras que presentan los compuestos que se sintetizaron de manera experimental. En estos modelos de las estructuras cristalinas se pueden ver las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria sin sinterizar (Figura 28) y sinterizada (Figura 30), así como de los octaedros que se presentan, los cuales corresponden a InO_6 y TaO_6 en la muestra sin sinterizar (Figura 29), como en la sinterizada (Figura 31). A partir de las estructuras obtenidas del compuesto sintetizado, fue posible hacer una comparación con la estructura reportada en la literatura [7,12,20], observando así la correspondencia de los átomos y sus posiciones así como de los octaedros, tanto para la muestra sin tratamiento térmico como para la muestra sinterizada.



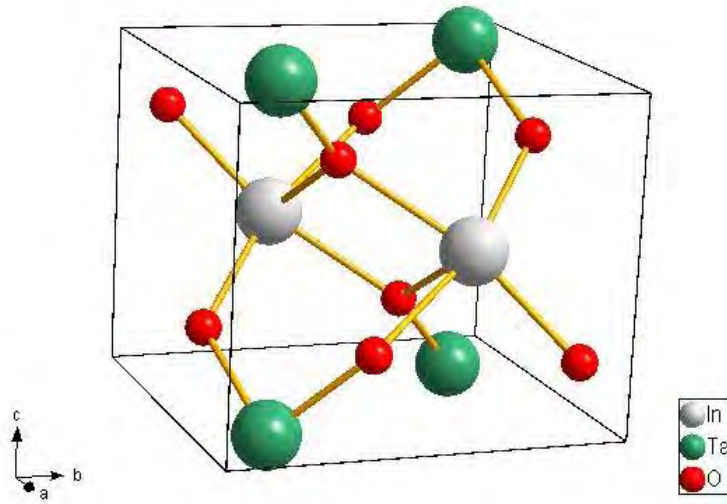


Figura 28. Estructura del InTaO_4 sintetizado sin tratamiento térmico.

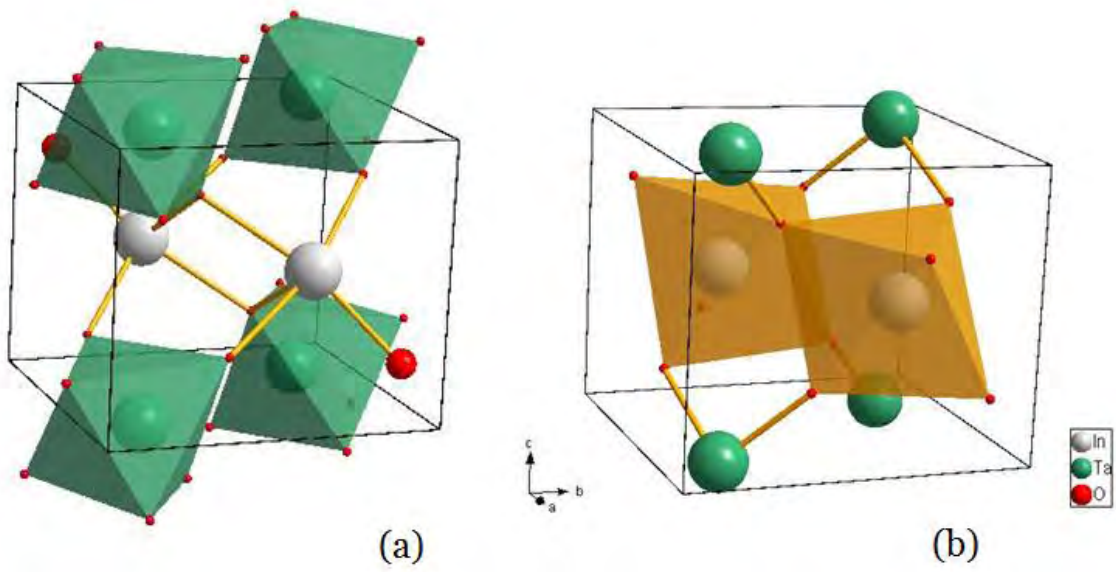


Figura 29. Coordinación de octaedros TaO_6 (a) y InO_6 dentro del InTaO_4 sintetizado, sin tratamiento térmico.

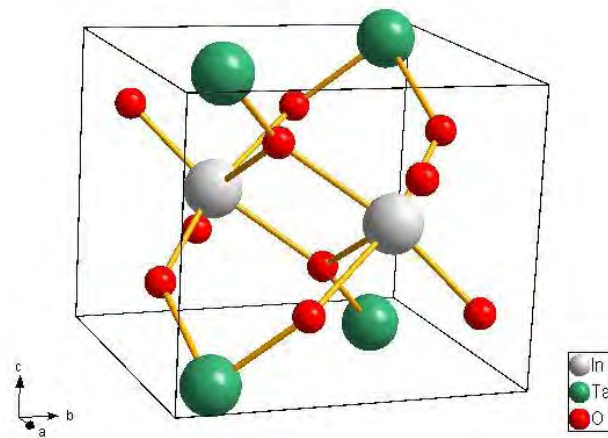


Figura 30. Estructura del InTaO_4 sintetizado y sinterizado.

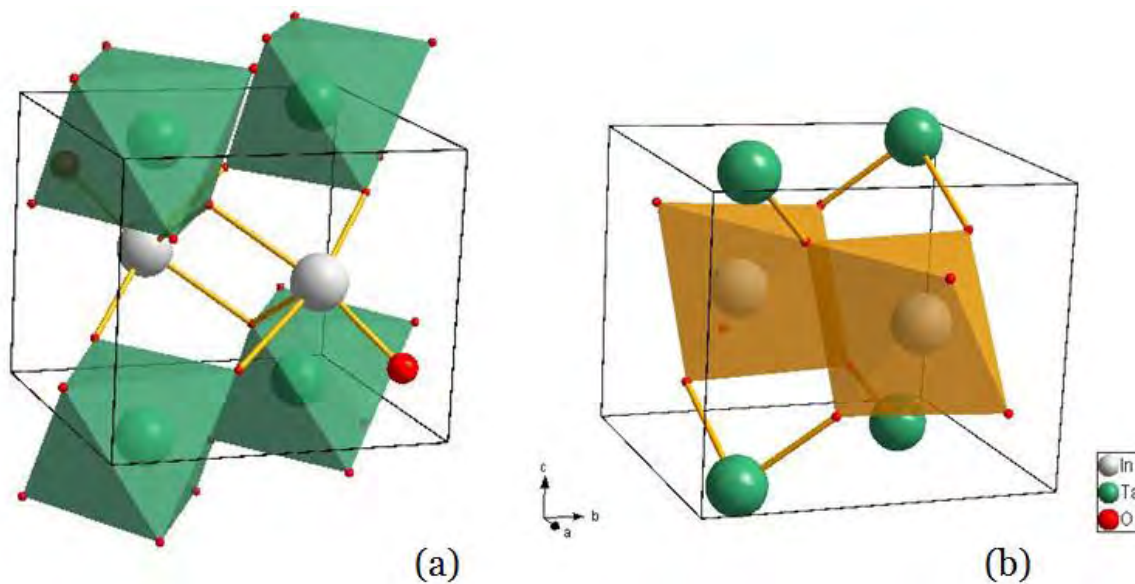


Figura 31. Coordinación de octaedros TaO_6 (a) y InO_6 (b) dentro del InTaO_4 sinterizado.

De igual manera se modelaron las estructuras de la muestra dopada con Zr ($\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$), observando la correspondencia de las posiciones de los átomos con la estructura de InTaO_4 y los diferentes octaedros dentro de la estructura, correspondientes a ZrO_6 y TaO_6 (figura 32).

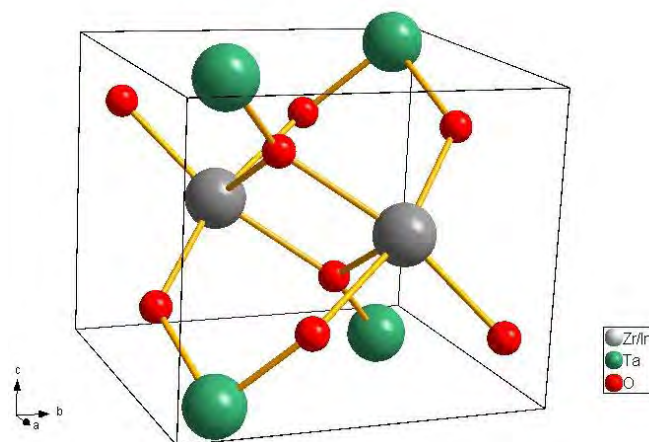


Figura 32. Estructura del $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$.

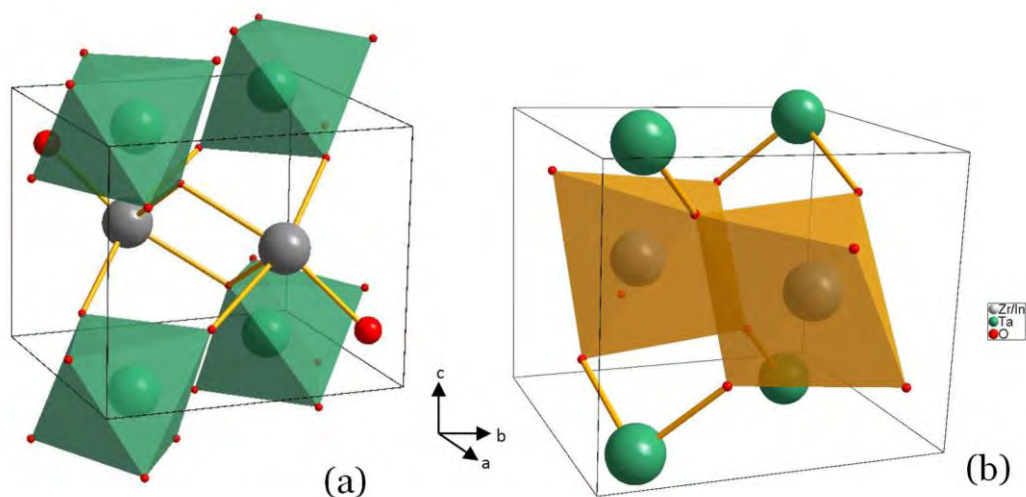


Figura 33. Coordinación de octaedros TaO_6 (a) y ZrO_6 (b) en del $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$.

Los refinamientos para las muestras de $In_{1-x}Zr_xTaO_4$ con $x=0.10$ y 0.15 se muestran en el anexo 9.5 (página 97), cabe notar que al hacer estos refinamientos se observa la presencia de otra fase que corresponde a Ta_2O_5 la cual al parecer, se va formando al ir añadiendo el ZrO_2 (figura 58, página 97). El hecho de que la intensidad de las reflexiones presentes, asociadas con las fases no deseadas, incremente con el contenido de ZrO_2 , puede casi invariablemente asociarse con la dificultad de incorporar a este catión Zr^{4+} en la fase de weberita y formar así la solución sólida.



7.3 Espectroscopia de impedancia y mediciones en DC

En esta parte, es importante mencionar las diferencias entre los 2 métodos de medición de resistencia eléctrica. La resistencia eléctrica que se obtiene con el electrómetro también se conoce como resistencia total que es la que se mide con corriente eléctrica directa, esto es, su valor resulta de una medición en condiciones de una diferencia de potencial constante. En este caso, el flujo de electrones va en un solo sentido (del polo negativo al polo positivo, sujeto a fenómeno de polarización), al obtener los datos mediante esta técnica nos brinda cierta incertidumbre debido a que la muestra se polariza y los valores fluctúan sin mantenerse estables (el valor que se tomó para fines de este trabajo fue a tiempo igual a cero segundos, una vez iniciada la medición). La resistencia eléctrica equivalente es la que se obtiene mediante la técnica de espectroscopia de impedancia haciendo uso de corriente eléctrica alterna y de un circuito equivalente el cual nos ayuda a calcular la resistencia sin tener que preocuparnos de los efectos de polarización de la muestra y fluctuación de datos. Por los motivos expuestos anteriormente se puso mayor interés en la técnica de impedancia, sin embargo los datos obtenidos con corriente eléctrica directa se utilizaron para poder comparar los ajustes realizados.

La caracterización eléctrica, se hizo apoyándonos en la técnica de espectroscopia de impedancia, este análisis se realizó utilizando el siguiente equipo: *Precision Impedance Analyzer 6500B Series* de *Wayne Kerr Electronics*. Las mediciones eléctricas se realizaron en un intervalo de frecuencias de 20 Hz a 15 MHz, aplicando una diferencia de potencial eléctrico de 200 mV y dentro del intervalo de temperatura de 25 °C a 600 °C. A partir de la respuesta del equipo, éste nos da los valores del módulo de impedancia así como el ángulo



de desfase, a través de estos datos es posible calcular los valores de impedancia tanto real como imaginaria en los diferentes intervalos de mediciones realizadas.

Estas mediciones nos brindaron información correspondiente a una visión muy general del tipo de comportamiento eléctrico y transporte que se presentan los compuestos. Para hacer estas mediciones se hicieron pastillas de la muestra sin dopar y para las muestras de Zr, tratando de que éstas quedaran con aproximadamente 2 mm de grosor. De todas las pastillas se tomaron medidas tanto de área como grosor y el diámetro ya era conocido por el tipo de pastilladora usada.

Para disminuir la cantidad de poros en las muestras, éstas se sometieron al proceso de sinterizado ya mencionado anteriormente (1200 °C por 2 horas). El tratamiento que se le hizo a las pastillas, antes de la caracterización eléctrica consistió en la inspección estructural para descartar posibles fracturas ya que estas podrían crear falsas interfaces durante la caracterización por impedancia. Una vez que las pastillas ya no tenían fracturas se pulieron las caras y se pintaron con platino coloidal para así poder crear los electrodos de contacto. Se usó platino por su alta conductividad eléctrica incluso a temperaturas elevadas, además de sus propiedades electroquímicas que lo hacen un buen electrodo en este tipo de caracterización [24]. Una vez pintadas las pastillas se sometieron a un tratamiento térmico por 2 horas para una buena adhesión del platino a la muestra.

La celda de medición utilizada para el estudio de las diversas muestras, consta de un tubo o cápsula de cuarzo, acoplada con una tapa de la que salen las terminales eléctricas las que se conectan al analizador de impedancia y permiten a su vez sellar el sistema; también posee una salida para un termopar tipo K que permite monitorear la temperatura interna



de la celda de medición. Dentro de la celda, se encuentra un soporte de cuarzo con pastillas de alúmina que sirven de porta muestra. Los electrodos de medición usados son de platino y estos están blindados por un tubo de alúmina y una capa de pintura de platino exterior para evitar, en medida de lo posible, contaminación eléctrica. Para cada medición se consideró que el equilibrio se obtenía después de esperar dos horas después de haber fijado las condiciones de medición (temperatura constante y atmósfera de aire)

Con las mediciones hechas a cada muestra, se obtuvieron los datos necesarios para poder graficar y obtener los espectros de impedancia como los mostrados en la figura 35, donde se observan semicírculos casi perfectos para la muestra InTaO_4 , los cuales se obtuvieron respondiendo al modelo CPE (Constant Phase Element), siguiendo el circuito mostrado en la figura 34 que consta de un resistor eléctrico (R_1) y un capacitor eléctrico de fase constante (CPE).

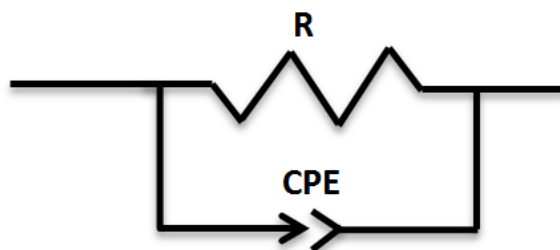


Figura 34. Circuito CPE utilizado para el ajuste de los espectros de impedancia.

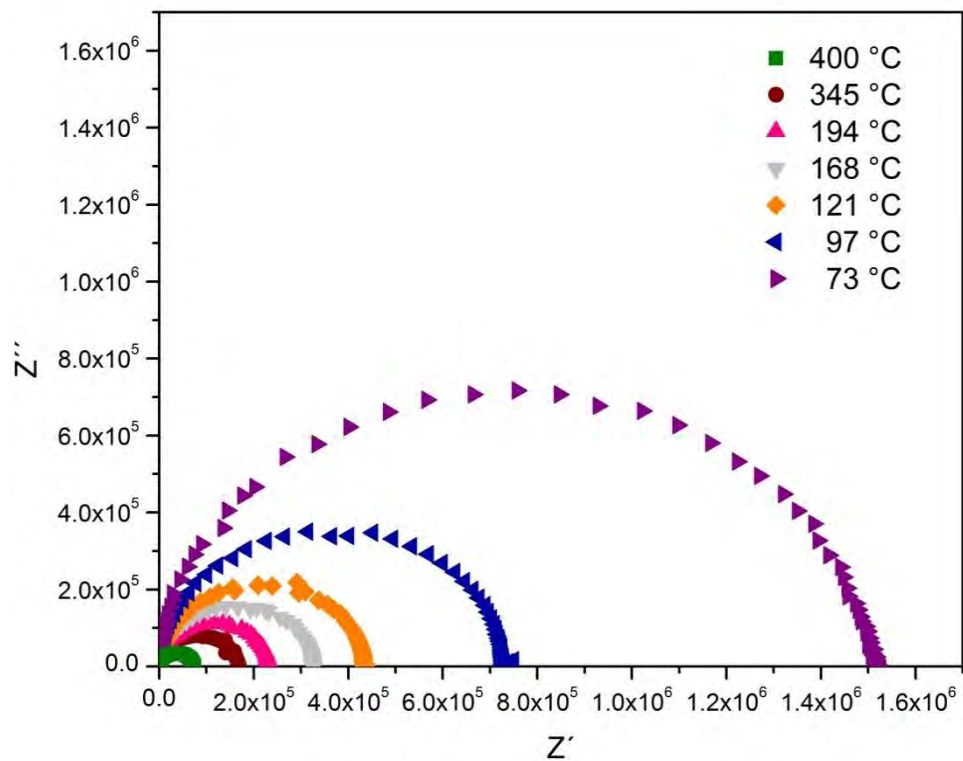


Figura 35. Diagrama de Nyquist para los espectros de impedancia de la muestra InTaO_4 .

Una vez que se obtuvieron los valores de resistencia eléctrica y conductividad eléctrica, se hicieron los gráficos correspondientes, poniendo interés especial en las gráficas tipo Arrhenius. A continuación se muestran los gráficos obtenidos para la muestra de InTaO_4 (figura 36), los cuales brindan información sobre el tipo de intercambios y comportamiento que tiene la muestra.

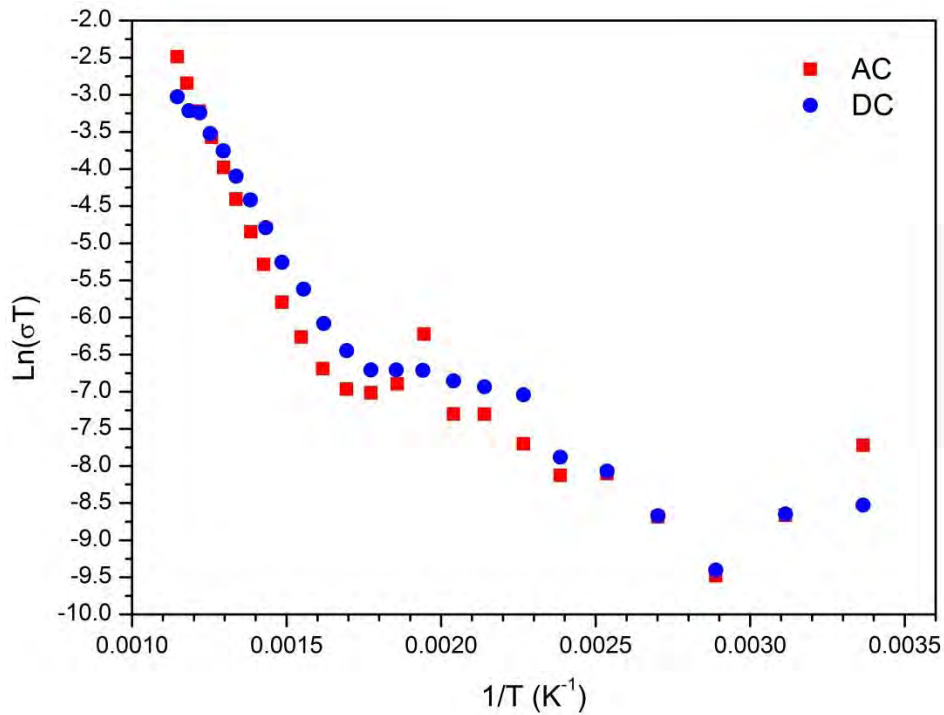


Figura 36. Gráficos tipo Arrhenius en AC y DC para la muestra InTaO₄.

Tomando en cuenta que se hicieron a la par de las mediciones de impedancia, mediciones con un electrómetro para poder obtener la resistencia eléctrica con corriente eléctrica directa, se logró comparar así los datos obtenidos por ambas técnicas de medición.

Los datos obtenidos mediante éstas técnicas nos permiten ver un comportamiento muy similar entre estas, pudiendo observar en el gráfico diferentes zonas las cuales están delimitadas por las pendientes, obteniendo así 4 diferentes zonas de cada una de las diferentes gráficas (figura 37).



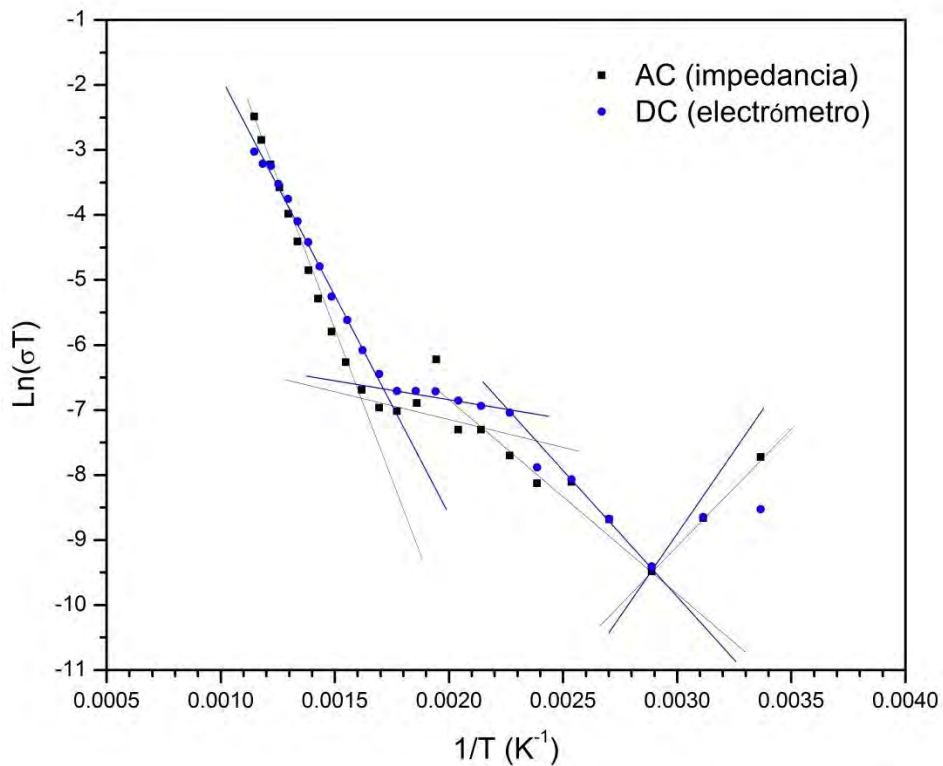


Figura 37. Comparación de las diferentes zonas y pendientes en las gráficas de corriente eléctrica alterna (AC) y corriente eléctrica directa (DC) de conductividad y temperatura para la muestra InTaO₄.

Observando estas pendientes podemos inferir un tipo de transporte eléctrico, sin embargo debemos dilucidar si este es iónico o electrónico, para esto se hizo uso de dos diferentes métodos, el modelo de transporte iónico (masa/carga) y el de semiconductor (electrones), estos dos modelos nos van a permitir decidir qué tipo de intercambio se está dando dentro del compuesto a partir de las pendientes observadas en el gráfico y los valores de las energías de activación típicos para cada uno de los flujos de carga/masa.

El modelo de transporte iónico está basado en la difusión, necesitando cierta energía de activación para mover los iones (ecuación 13).



$$\sigma = \frac{A}{T} e^{-Ea/K_B T}$$

Ecuación 13. Fórmula general para el modelo de transporte iónico.

En el modelo de transporte eléctrico de semiconductor, los electrones cambian de nivel de energía por medio de transiciones electrónicas (ecuación 14).

$$\sigma = A e^{-Ea/K_B T}$$

Ecuación 14. Fórmula general para el modelo de transporte electrónico de un semiconductor.

Aplicando álgebra a estas ecuaciones, podemos lograr hacer un ajuste como el de una línea recta donde a partir de la pendiente podemos obtener la energía de activación (ecuación 15) con ayuda de la constante de Boltzmann ($K_B=8.6173324 \times 10^{-5}$ eV/K):

$$-Ea = m \cdot K_B$$

Ecuación 15. Energía de activación.

A continuación se presentan los ajustes realizados para cada zona, junto con los resultados obtenidos para la energía de activación con ambos modelos tanto para AC (figura 38 y figura 40), como para DC (figura 39 y figura 41) para la muestra de InTaO_4 .



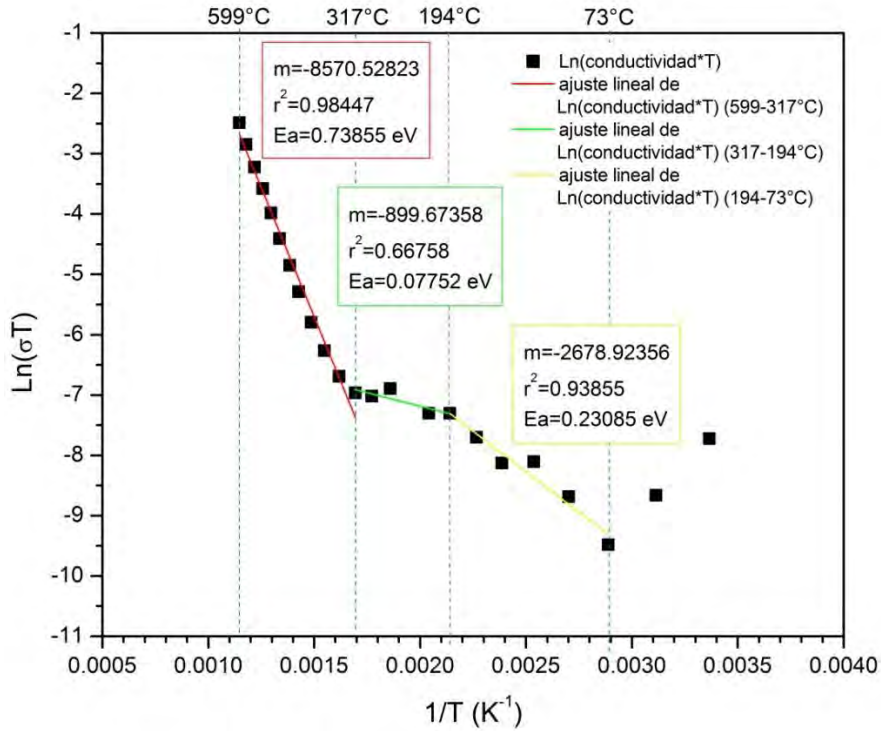


Figura 38. Energías de activación de InTaO_4 , siguiendo el modelo de conducción iónica para mediciones AC.

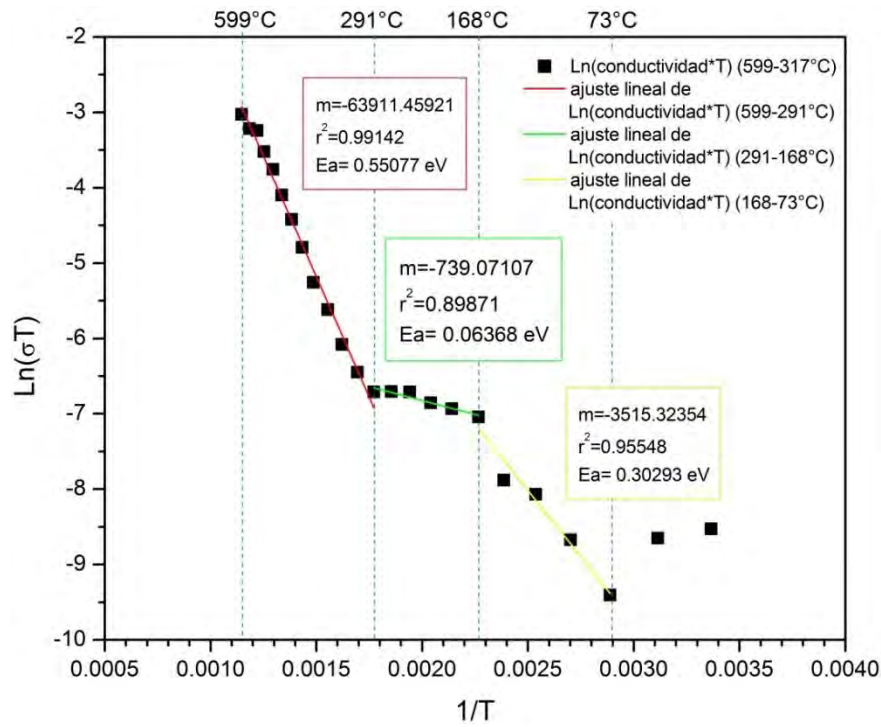


Figura 39. Energías de activación de InTaO_4 , siguiendo el modelo de conducción iónica para mediciones DC.



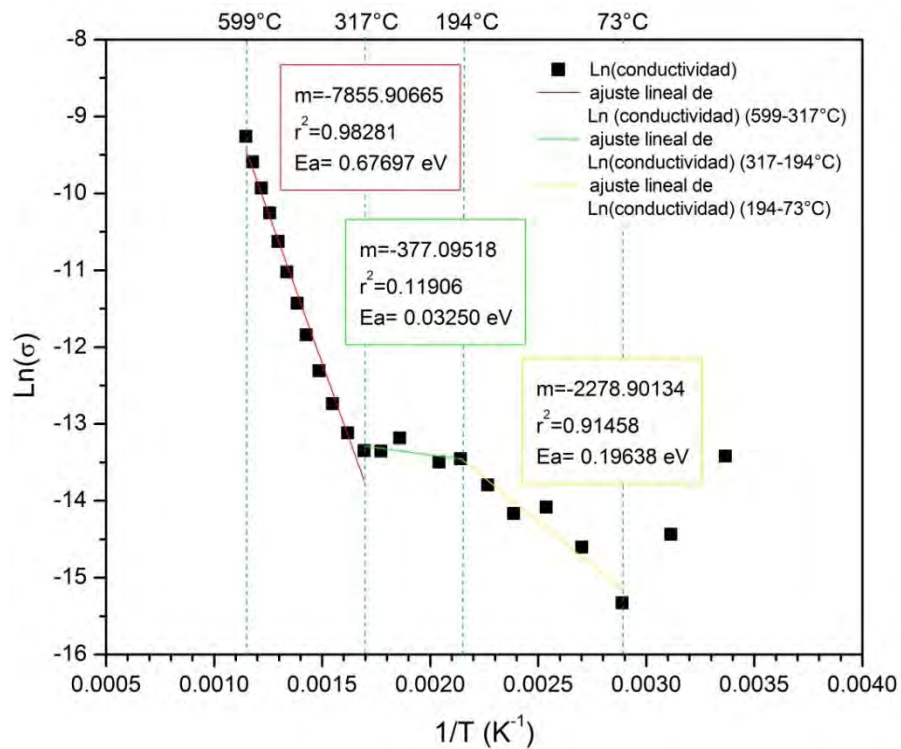


Figura 40. Energías de activación de InTaO_4 , siguiendo el modelo de semiconductor para mediciones AC.

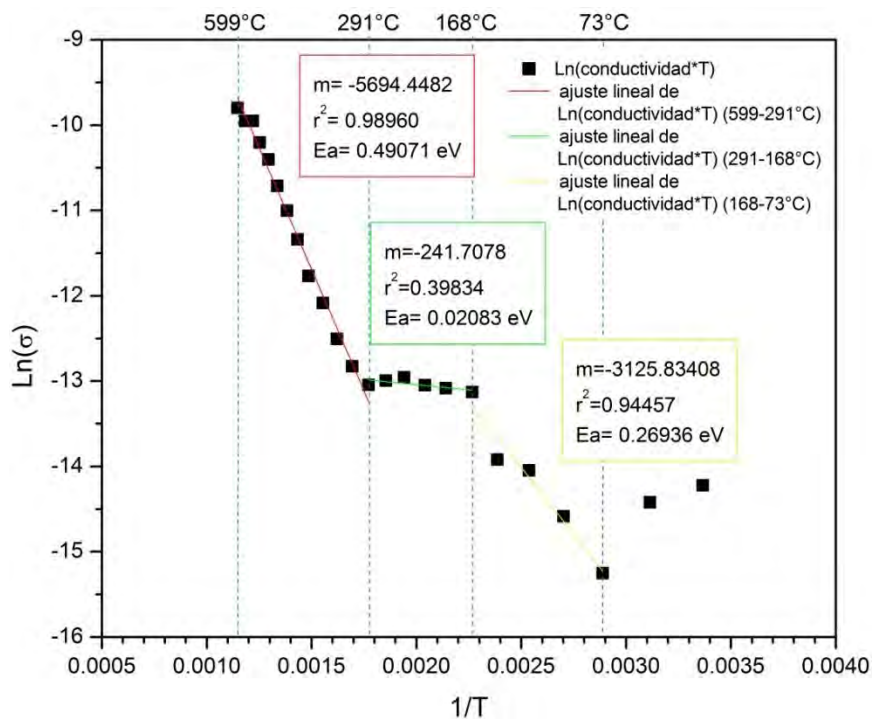


Figura 41. Energías de activación siguiendo el modelo de semiconductor para mediciones DC.



Tabla 14. Energías de activación obtenidas por los dos diferentes modelos tanto en AC como DC.

	T(°C)	Conducción iónica	Semiconductor	
		Ea (eV)		λ (nm)
AC	599-317	0.73855	0.06769	183.35388
	317-194	0.07753	0.03250	3819.75435
	194-73	0.23085	0.19638	632.06376
DC	599-291	0.55077	0.49071	252.95005
	291-168	0.06369	0.02083	5959.30688
	168-73	0.30293	0.26936	460.80851

A partir de los datos obtenidos de las energías de activación (tabla 14), se logró observar un mejor ajuste con el modelo iónico, por lo que podemos considerar que el compuesto presenta movimiento de los iones dentro de su estructura. Al aplicar el modelo como si se tratase de una conducción electrónica de un semiconductor, vemos que los valores asociados con la promoción de electrones (o huecos portadores de carga), éste sistema presentaría absorción en la zona del IR, el visible y UV (figura 8)(revisar tabla 14 en la columna de longitud de onda), esto indicaría la presencia del color negro (absorción de toda la banda visible del espectro) en el compuesto, sin embargo un vez que se trata de un compuesto blanco, el modelo y los valores de las energías de promoción de los electrones en el mecanismo de conducción, nos llevan a concluir que el modelo de conducción electrónica no es el apropiado para éste sistema.

A partir de los reportes de la literatura [28, 29], podemos observar que los valores de energías de activación obtenidos con el primer modelo a temperaturas altas corresponden a un transporte iónico. Sabemos que las cargas de cada uno de los iones que se encuentran en la celda son 5+, 3+ y 2- para Ta, In y O respectivamente, así mismo conocemos que



entre menor sea la carga de un ion menor energía se necesitará aplicarle para lograr “moverlo”, es por eso que podemos asociar las energías de activación de las pendientes correspondientes a temperaturas de 599 °C a 317 °C (altas temperaturas) y de 194 °C a 73 °C (bajas temperaturas) en AC, así como de 599 °C a 291 °C (altas temperaturas) y de 168 °C a 73 °C (bajas temperaturas) en DC a movimiento de iones O^{2-} ya que si la energía de activación se encuentra entre 0.6 y 1.4 el transporte iónico corresponderá a estos[28,29]. La pendiente que se observa a bajas temperaturas en el gráfico de conductividad se puede asociar a la presencia de los defectos intrínsecos de la estructura, esto quiere decir que son los defectos que ya existían en la estructura desde su formación, mientras que la pendiente que se encuentra en altas temperaturas se debe a la conductividad debida a los defectos extrínsecos de la estructura los cuales son los defectos que se inducen dentro de ésta. Cabe resaltar que la pendiente que se encuentra entre 168°C y 291°C, tiene una energía de activación muy pequeña esto puede deberse a que empieza a tener mayor predominio la presencia de defectos extrínsecos en la estructura. Estos resultados aplican tanto para AC como para DC con el modelo de conducción iónica.

Adicionalmente, podemos mencionar que por debajo de los 73 °C, se observa una pendiente positiva en las mediciones eléctricas, este comportamiento es inusual y se espera realizar un análisis posterior para esta región.

Para la muestra dopada con Zr ($Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$) también se hizo la caracterización eléctrica siguiendo el mismo procedimiento que para la muestra sin dopar. Para esta muestra se puede ver en el diagrama de Nyquist (figura 42) que a temperaturas altas, los datos sí ajustan al circuito CPE propuesto, sin embargo al ir disminuyendo la temperatura empieza a aparecer ruido en las mediciones, debido a un aumento en la resistencia



eléctrica que presenta la muestra, el cual no permite hacer el ajuste de manera correcta, sin embargo los diagramas obtenidos para la muestra se presentan en el anexo 9.6, página 110.

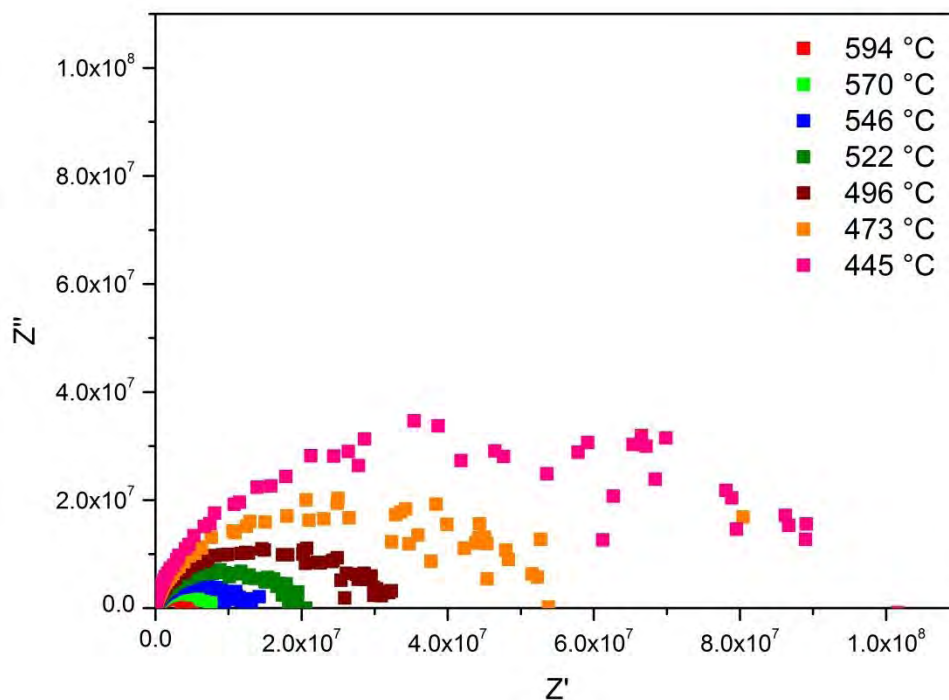


Figura 42. Espectros de impedancia representativos para $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$ tomados en el intervalo de temperatura indicado. El circuito equivalente también corresponde con un RC en paralelo.

Se continuó con el análisis de la muestra con los datos hechos con DC, estos datos nos muestran que la conductividad disminuye bastante por lo tanto la muestra se está haciendo más resistiva al hacer reaccionar el compuesto prístino con el Zr, notando la diferencia en la zonas por las pendientes en el gráfico (figura 43).



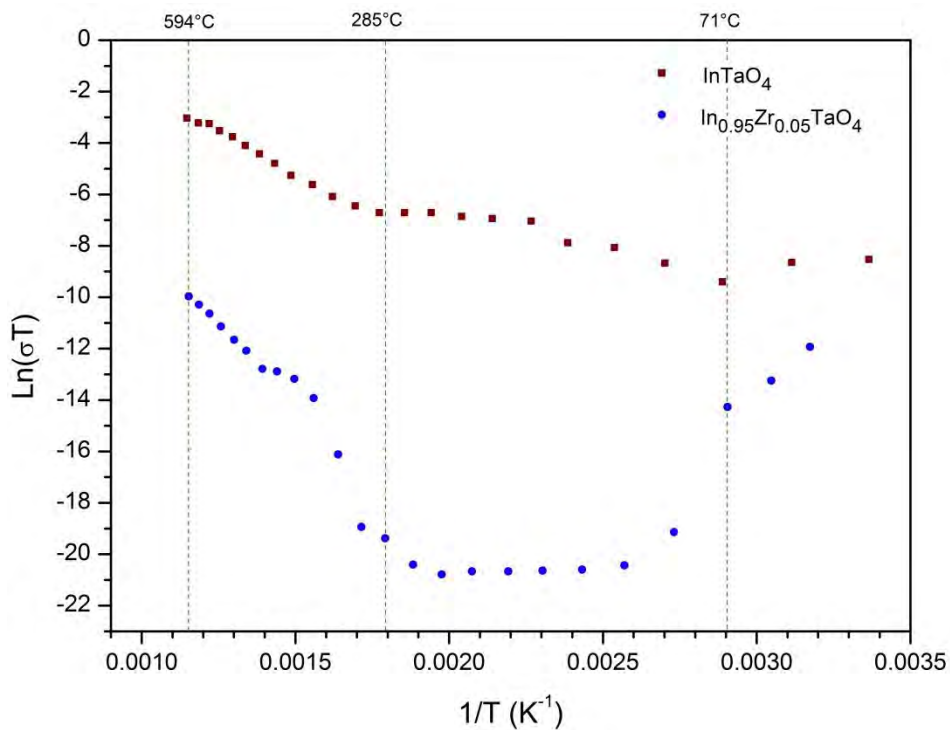


Figura 43. Gráfica representativa de conductividad por temperatura respecto al inverso de la temperatura para las mediciones en DC para $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$.

A partir de estos gráficos, podemos decir que el dopaje sí se lleva a cabo, ya que en el compuesto aunque existe la fase Ta_2O_5 , al tener como fase mayoritaria el compuesto $InTaO_4$ se observaría el comportamiento eléctrico ya conocido de éste, sin embargo no es así y se puede decir que el dopaje se lleva a cabo, generando la creación de defectos extrínsecos causados por el intercambio entre In^{3+} y Zr^{4+} donde el sitio queda con una carga positiva la cual tendrá que compensarse ya sea con vacancias de Ta^{5+} o con un exceso de O^{2-} .

Debido a que la conductividad es una propiedad que está directamente relacionada con el número de defectos y de cierta energía de activación, se infiere que la compensación de carga, se hace mediante el ingreso de cationes O^{2-} cancelando defectos (vacancias) del $InTaO_4$, además al sustituir el ion metálico (In^{3+}) con el ion Zr^{4+} , los átomos de oxígeno



cercanos a éste, se verán más localizados haciendo que la movilidad del oxígeno disminuya provocando que la muestra se vuelva más resistiva. Esto mismo sucede con los compuestos de Zr con $x=0.10$ y 0.15 los cuales se muestran en comparación con el compuesto sin dopar en la figura 44 observando entonces que a medida que se añade Zr la conductividad de la muestra disminuye hasta que llega el punto de saturación de las vacancias.

Tomando en cuenta la pendiente que se observa a altas temperaturas se hace el tratamiento de datos para poder obtener las energías de activación y dilucidar entre el tipo de transporte que se presenta dentro de la estructura en éste intervalo de temperaturas, los resultados obtenidos se muestran en la figura 45 y tabla 15.

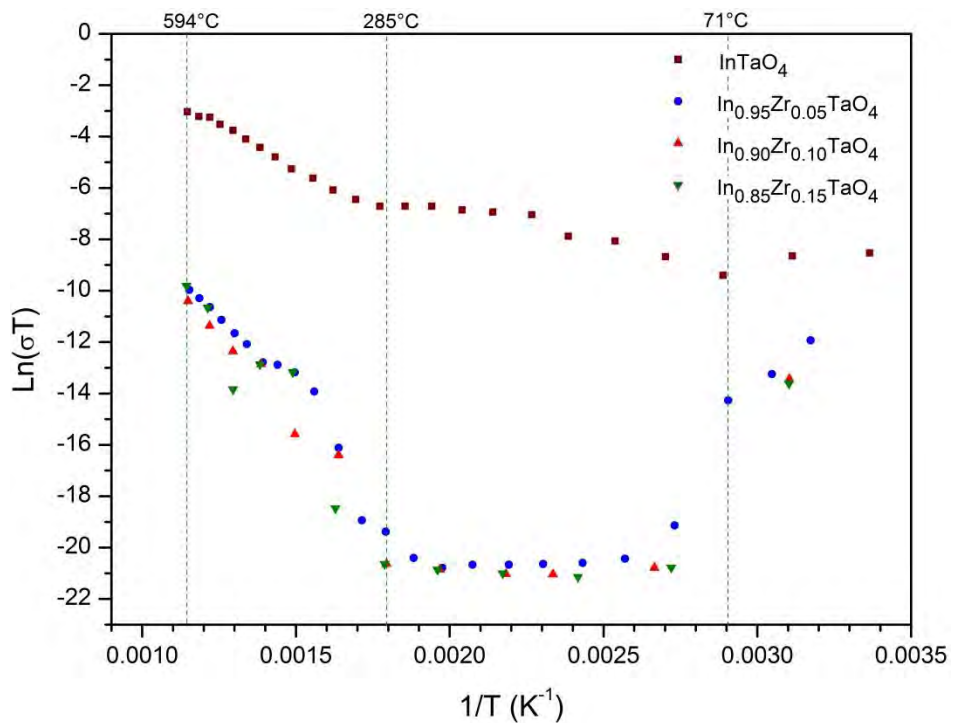


Figura 44. Comparación del comportamiento eléctrico en DC de las diversas muestras dopadas con zirconio y la muestra sin dopar.



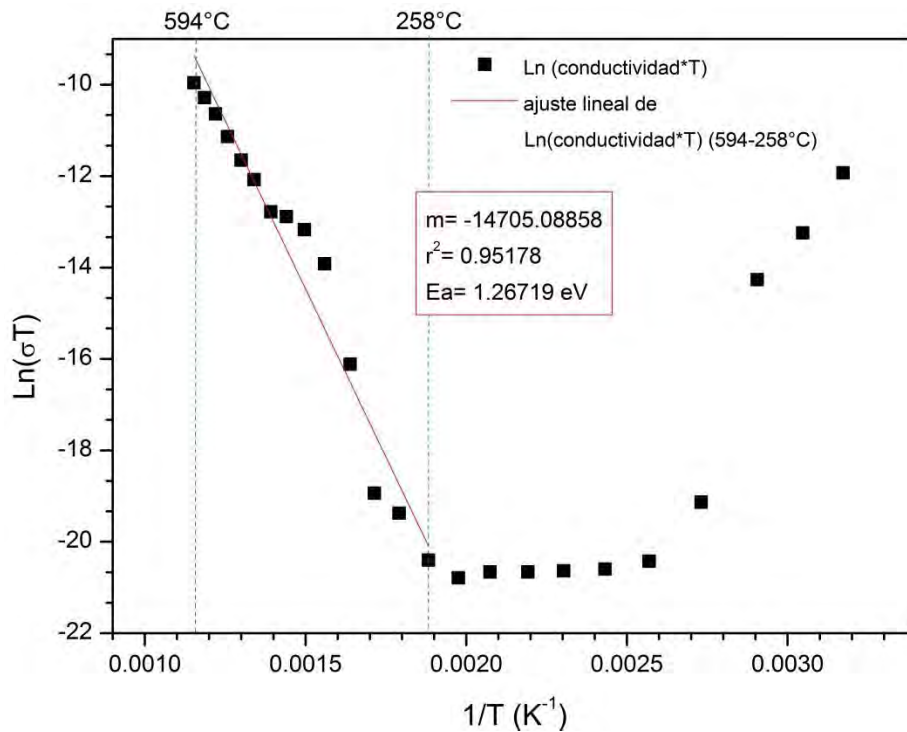


Figura 45. Energía de activación para la muestra $\text{In}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{TaO}_4$ siguiendo el modelo de conducción iónica para mediciones DC.

Tabla 15. Energías de activación obtenidas en DC para las diversas muestras dopadas con Zr mediante el modelo de conducción iónica.

DC	Conducción iónica
muestra	Ea(eV)
Zr x=0.05 594-258 °C	1.26719
Zr x=0.10 597-284 °C	1.29344
Zr x=0.15 601-286 °C	1.40828

Los resultados que se reportan en éste trabajo, son indicativos de que, al igual que en InTaO_4 , el transporte puede ser asociado con la movilidad de iones O^{2-} . La incorporación de iones Zr^{4+} parece no mejorar la concentración de portadores de carga y una vez que se



observa que la energía de activación varía con el contenido de Zr, podríamos suponer un escenario en el que la presencia de Zr no implica la presencia de defectos intersticiales de O^{2-} de manera local en la estructura. De ésta manera los iones O^{2-} que en el caso de $InTaO_4$ funcionan como portadores de carga, se encontrarían ahora más sujetos por la presencia de Zr^{4+} en lo sitio de la red cristalina, incrementando los valores de la resistividad eléctrica como una función del contenido de Zr. Así pues, el efecto de Zr^{4+} en la red cristalina actuando como un sustituyente aliovalente, no es el de propiciar un aumento en la concentración de portadores de carga, introduciendo defectos de O^{2-} para compensar la carga de Zr, sino la de actuar como un localizador de iones O^{2-} , disminuyendo su movilidad y produciendo muestras más resistivas.



8 Conclusiones

- Se sintetizó el compuesto InTaO_4 mediante una reacción de estado sólido convencional partiendo de In_2O_3 y Ta_2O_5 . Este procedimiento implica tiempos de reacción más prolongados y temperaturas más altas que las reportadas en la literatura del tema
- El compuesto adoptó la estructura tipo wolframita perteneciente al grupo espacial $P2/a (13)$.
- El patrón de difracción de rayos X sugiere la presencia de una fase policristalina de muy buena pureza, InTaO_4 .
- El refinamiento estructural por el método de Rietveld tuvo indicadores de muy buena calidad en el mismo. Aunque no se realizó el refinamiento considerando fases secundarias, se puede considerar que se obtuvo alta pureza en la fase de InTaO_4 .
- Partiendo de los resultados obtenidos por el método de espectroscopia de impedancia, se obtuvieron energías de activación que permitieron identificar que InTaO_4 presenta transporte iónico con un mecanismo en el que los portadores de carga son los iones O^{2-} cuya movilidad se da por defectos intrínsecos en la estructura.
- La sustitución isovalente de Bi en InTaO_4 , para formar $\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_4$, y aliovalente en $\text{In}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TaO}_4$, no produjo fases de buena pureza. En el caso de la sustitución con Zr, se observó buena pureza en muy bajos límites de composición de Zr.



-
- El compuesto inicial dopado con una mínima cantidad de Zr modifica las propiedades eléctricas, mostrando mayor resistencia con respecto al compuesto sin dopar.
 - La sustitución de In^{3+} por Zr^{4+} para formar la fase $\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TaO}_4$, produce muestras más resistivas, que en el caso de una conductividad asociada con iones O^{2-} , puede pensarse como resultado de una mayor localización de los portadores de carga debido a la presencia de un catión más densamente cargado.
 - Las energías de activación obtenidas para el compuesto dopado con Zr se asocian a transporte iónico con O^{2-} como portadores de carga. En tal mecanismo, los defectos introducidos por Zr, para compensar la carga en el sistema, tendría el efecto de cancelar vacancias intrínsecas de sitios de O, también produciendo muestras más resistivas que las de InTaO_4 .
 - El límite de solubilidad del ZrO_2 para formar el sistema $\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TaO}_4$ e estima muy próximo a $X=0.05$.



9 Apéndices

9.1 Radiación electromagnética y espectro electromagnético

A la combinación entre campos eléctricos y magnéticos oscilantes y perpendiculares entre sí, se le conoce como radiación electromagnética. Estas ondas aisladas y en enormes cantidades, son imperceptibles y por lo mismo necesitamos ayuda de ciertos instrumentos que las condensen o concentren en energía visible o perceptible por los sentidos del ser humano, así mismo pueden propagarse en cualquier medio, incluyendo el vacío transportando energía.

En 1873 el autor de la teoría electromagnética, Maxwell, demostró que un circuito eléctrico oscilante o que produce pulsaciones, emite ondas electromagnéticas y que la velocidad de propagación de estas podría calcularse partiendo de medidas eléctricas y magnéticas encontrando así que la velocidad de estas es aproximadamente 3×10^8 metros por cada segundo, cifra correspondiente a la velocidad de la luz. Dentro de las características básicas necesarias de una onda se encuentra la longitud de onda (distancia en que se cumple un ciclo completo de oscilación) que se representa como λ y la frecuencia ν (número de ciclos que se completan por unidad de tiempo, Hz), es así que con estos elementos podemos conocer la velocidad con que viaja una onda

$$v = \lambda \nu$$

Ecuación 16. Velocidad de propagación una onda.

Según esta teoría, la luz consistía en ondas electromagnéticas de emisión cuya longitud es extremadamente pequeña, esto ayudó para poder unir el espectro de la luz de Newton con el espectro electromagnético en el cual cada color tiene una longitud de onda diferente.



Newton estudió la separación de los colores al hacer incidir un haz de luz solar en un prisma proyectando ésta en una pared blanca, de esta manera descubrió 7 colores básicos y al conjunto lo llamo espectro o abanico de colores, en un extremo se encuentra el violeta, al que le siguen índigo, azul, verde, amarillo, anaranjado y finalmente rojo. (figura 46)



Figura 46. Abanico de color de Newton.

La luz violeta, se dice ser la de ondas más cortas y por lo tanto la de mayor frecuencia de emisión siendo la que se desvía más al pasar por el prisma, el rojo al contrario tiene longitud de onda mayor, menor frecuencia y desvía menos.

Al tener todos los colores una longitud de onda y frecuencia conocidas, encajan bien con el espectro electromagnético (figura 47) que tiene una variedad de ondas muchísimo mayor.

Todas las ondas electromagnéticas viajan a la misma velocidad de la luz, sin embargo estas tienen diferentes frecuencias y longitudes de onda interactuando así de manera diferente cada una de esas con la materia, ya que mientras mayor sea su λ , menor será su energía, incidiendo así de manera diferente cada una. La longitud de onda se mide comúnmente en



metro o fracciones, siendo 1 Å (angstrom), la diezmilésima parte de una micra o 1×10^{-10} metros. [35] El espectro electromagnético se divide de mayor longitud de onda a menor en:

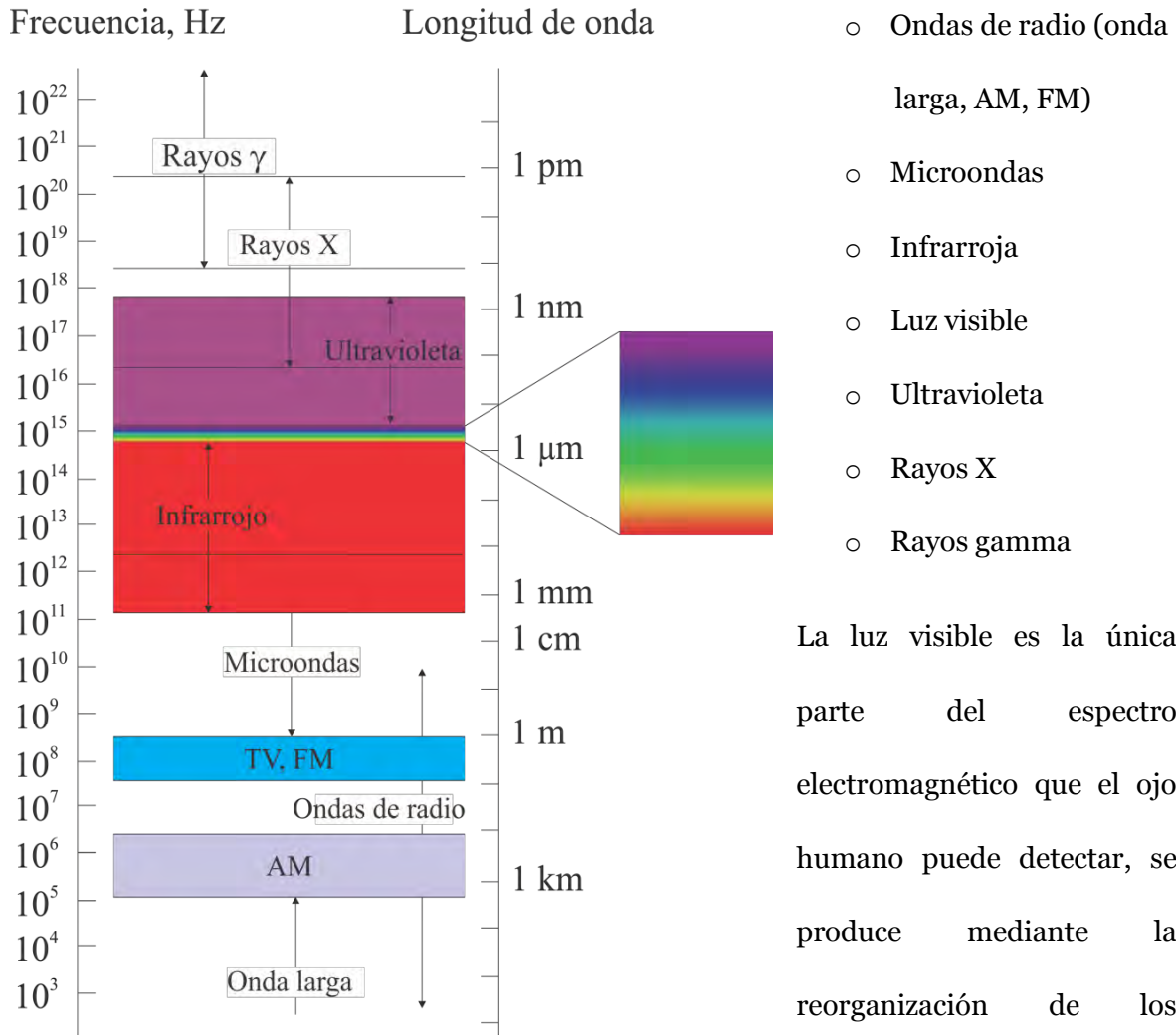


Figura 47. Espectro electromagnético.

La luz visible es la única parte del espectro electromagnético que el ojo humano puede detectar, se produce mediante la reorganización de los electrones en los átomos y moléculas. Sus diversas longitudes de onda corresponden a los diferentes colores que van desde el rojo hasta el violeta (tabla 16).



Tabla 16. Correspondencia aproximada entre longitudes de onda de luz visible y color. [36]

Intervalo de longitud (nm)	Descripción del color
400-440	Violeta
440-470	Índigo
430-485	Azul
485-560	Verde
560-590	Amarillo
590-625	Naranja
625-700	Rojo

9.2 Rayos X

El descubrimiento de los rayos X fue en diciembre de 1895 por el científico Wilhelm Conrad Röntgen en el Instituto de Física de la Universidad de Würzburg, éste se encontraba trabajando con tubos al vacío cubiertos con papel negro que emitían un “nuevo” tipo de rayos llamados catódicos, él notó que esta radiación atravesaba diversos materiales siendo mucho más penetrantes que la luz e incluso logrando atravesar el cuerpo humano [37], a estos los llamó rayos X. Este nombre les fue asignado debido a que se desconocía su naturaleza, lo que se conocía era que a diferencia de la luz ordinaria son imperceptibles al ojo humano, además de esto observó que su imagen se reflejaba en una placa fotográfica. Hoy en día sabemos que son ondas electromagnéticas que se forman cuando chocan electrones dotados de alta energía contra un metal al ser acelerados por una diferencia de potencial eléctrico [38].

9.3 Impedancia: generalidades y conceptos previos

Primero debemos conocer que todos los materiales conductores presentan cierta oposición al paso de corriente eléctrica a este fenómeno se le conoce como resistencia eléctrica (R),



esta es una propiedad extensiva debido a que depende de las dimensiones del material y su unidad de medida es el ohm. La resistencia eléctrica característica de un material viene dada por su resistividad eléctrica (ρ) o su resistencia eléctrica específica y las dimensiones de la muestra. La resistividad eléctrica de un material en realidad es la resistencia eléctrica (en ohms) de un cubo de 1 metro de arista de tal material [39] (figura 48).

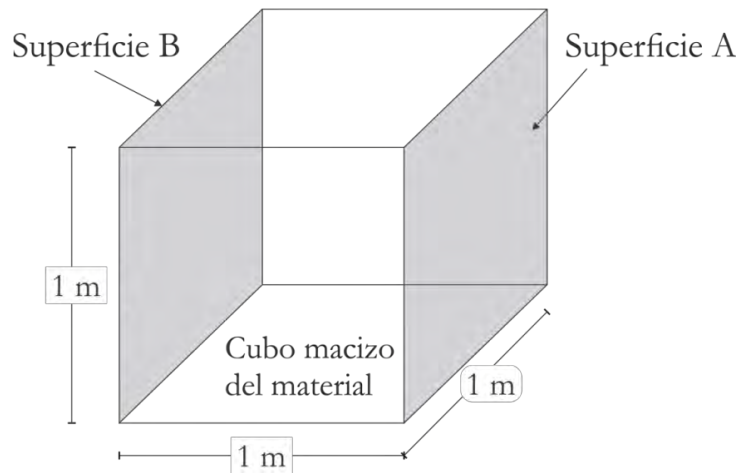


Figura 48. Resistividad eléctrica de un material (resistencia eléctrica entre la cara A y la cara B).

Los valores de la resistividad eléctrica nos permiten comparar directamente la facilidad de distintos materiales para conducir la corriente eléctrica, estos se suelen reportar en unidades de ohm-centímetro. Cuanto más baja es la resistividad eléctrica de un material mejor conductor es. La relación de la resistencia eléctrica con la longitud, la sección recta y la resistividad eléctrica viene dada por la fórmula[39]:

$$\rho = R \frac{a}{l}$$

Ecuación 17. Relación resistencia eléctrica-resistividad eléctrica.

ρ =resistividad eléctrica

R= resistencia eléctrica



a= área transversal

l= longitud

En un circuito de corriente eléctrica directa (DC) la relación entre la corriente eléctrica y el potencial eléctrico está dada por la ley de Ohm (ecuación 18), la cual nos dice que cuando la diferencia de potencial eléctrico aplicada es constante, la corriente eléctrica debe ser inversamente proporcional a la resistencia eléctrica, es decir que cuanto mayor es la resistencia, tanto menor es la corriente eléctrica

$$R = \frac{V}{I}$$

Ecuación 18. Ley de Ohm.

Un conductor cuya resistencia eléctrica es pequeña, conduce bien la corriente eléctrica, por lo cual se dice que su conductancia eléctrica es grande, si por el contrario un conductor tiene una gran resistencia eléctrica, se dice que su conductancia eléctrica es pequeña (ecuación 19). La conductancia eléctrica (G) tiene por unidad el Siemens (S) [40] pudiendo decir entonces que la conductancia eléctrica es cuanta carga transporta un material.

$$R = \frac{1}{G}$$

Ecuación 19. Relación conductancia eléctrica-resistencia eléctrica.

Así mismo podemos decir que la conductividad eléctrica está relacionada con la conductancia eléctrica debido a que la conductividad (σ) es la propiedad de conducir de ciertos materiales o sustancias, siendo esta una propiedad intensiva y la conductancia eléctrica extensiva.



$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \left(\frac{l}{a} \right)$$

Ecuación 20. Ecuación general de conductividad eléctrica.

De igual manera podemos decir que la admitancia (Y), que es la facilidad que un circuito ofrece a paso de corriente eléctrica, tiene cierta relación con la impedancia y por lo mismo con la conductancia eléctrica de acuerdo a la ecuación 21, donde G es la parte real asociada de la admitancia, la cual es la conductancia eléctrica y la parte imaginaria la cual es la susceptancia (B) (ecuación 22).

$$Y(t) = \frac{1}{Z(t)} = G + iB$$

Ecuación 21. Relación de las immitancias con la impedancia.

$$G = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (a) \quad B = \frac{-Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (b)$$

Ecuación 22. (a) Ecuación para cálculo de la conductancia, (b) ecuación para cálculo de la susceptancia.

Ahora bien, si nos concentramos en electromagnetismo y electrónica, la capacidad eléctrica, también conocida como capacitancia eléctrica, es otra de las propiedades que presentan los materiales para mantener una carga eléctrica. La unidad de capacitancia eléctrica es coulomb por cada volt (C/V), y a esta unidad se le conoce como farad (F) (ecuación 23) [36]. Los capacitores eléctricos siendo dispositivos que sirven para almacenar carga eléctrica, presentan cierta capacitancia eléctrica, la cual es también una medida de la cantidad almacenada de carga eléctrica para una diferencia de potencial eléctrico dada. Un capacitor eléctrico de placas paralelas consiste, como lo indica el nombre, en dos placas paralelas, cada una con una superficie A , separadas por una distancia d . Cuando se carga eléctricamente el capacitor al conectar las placas a las



terminales de una batería, las placas adquieren cargas de igual magnitud, una de las placas tiene carga positiva y la otra carga negativa. (figura 49) La relación entre la diferencia de potencial eléctrico (o tensión) existente entre las placas del capacitor y la carga eléctrica almacenada en este, se describe mediante la expresión:

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon \frac{A}{d}$$

Ecuación 23. Ecuación general para cálculo de capacitancia en un capacitor de placas paralelas.

ϵ = constante dieléctrica

A=área superficial de las placas o conductores

d=distancia de separación entre las placas

Es decir entonces que la capacitancia eléctrica de un capacitor eléctrico de placas paralelas es proporcional al área de sus placas e inversamente proporcional a la distancia de separación entre estas. [31, 38, 39]

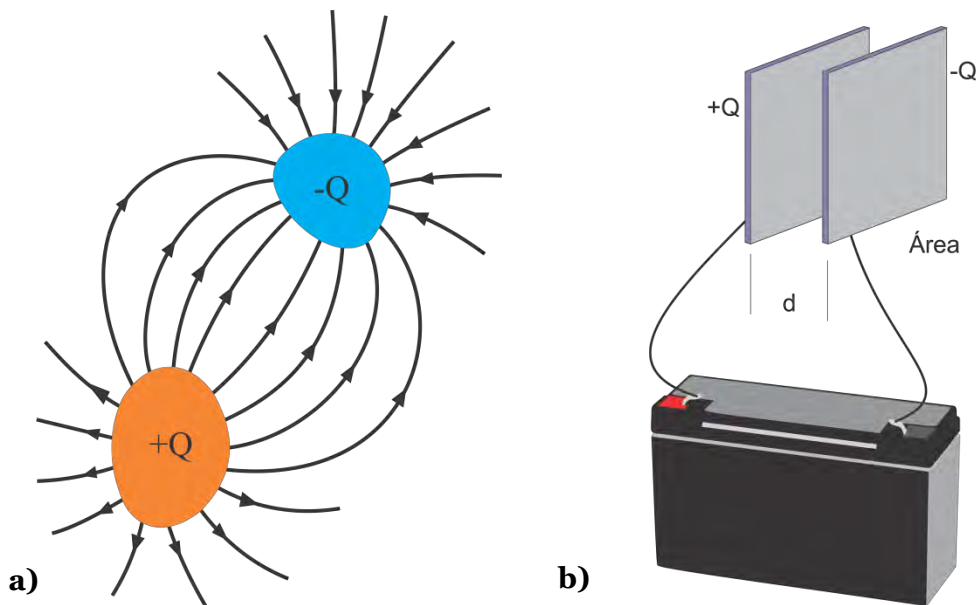


Figura 49. a) Dipolo. b) Capacitor de placas.



La impedancia (Z) al igual que la resistencia eléctrica, es la medida de oposición que presenta un circuito a una corriente eléctrica cuando se aplica una tensión o diferencia de potencial eléctrico, sin embargo la impedancia extiende el concepto a los circuitos de corriente eléctrica alterna (AC) y posee tanto magnitud como fase, a diferencia de la resistencia eléctrica que únicamente tiene magnitud. Cuando un circuito es alimentado con corriente eléctrica continua (DC), su impedancia es igual a la resistencia eléctrica, esto último puede pensarse como impedancia con ángulo en fase cero [43].

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)}$$

Ecuación 24. Ecuación general de impedancia.

V= diferencia de potencial eléctrico (volts)

Z=impedancia

I= corriente eléctrica

La impedancia es un número complejo que se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares y está definido como la relación entre la diferencia de potencial eléctrico medida y el flujo de corriente eléctrica total, la parte real (Z') de la impedancia es la resistencia eléctrica y su parte imaginaria (Z'') es la reactancia; también se puede decir que la impedancia es un vector de módulo Z y ángulo θ (figura 50).



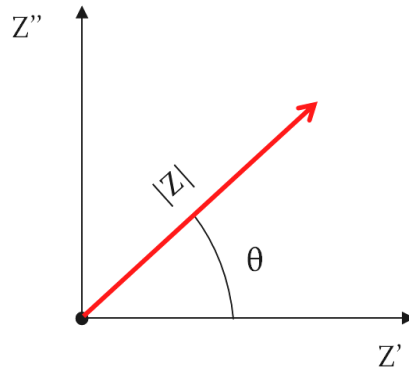


Figura 50. Diagrama de módulo Impedancia (componentes).

Basándonos en el teorema de Pitágoras podemos calcular tanto la parte imaginaria como la parte real de la impedancia (ecuación 25):

$$Z' = |Z| \cos \theta \quad (a) \qquad Z'' = |Z| \operatorname{sen} \theta \quad (b)$$

Ecuación 25. Ecuaciones para el cálculo de la parte real (a) e imaginaria (b) de la impedancia.

Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia eléctrica, la impedancia de un circuito AC depende de la frecuencia (ω) de la señal que sea aplicada. La frecuencia (ω) de un sistema así, se expresa en unidades de hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}).

[26]

9.4 Anexo de resultados de rayos X

En este apartado se muestran los diferentes difractogramas obtenidos para las muestras que se sintetizaron para este trabajo. Inicialmente se presenta el difractograma de las muestras sin dopar, después se presentan las muestras con plomo, bismuto y finalmente zirconio en sus diferentes estequiometrías. Todos estos patrones se muestran acompañados del difractograma del compuesto InTaO_4 reportado en [44] con excepción



de la figura 58, la cual se acompaña del patrón de difracción de Ta_2O_5 que al parecer es una fase que se va formando al ir añadiendo ZrO_2 al compuesto prístino.

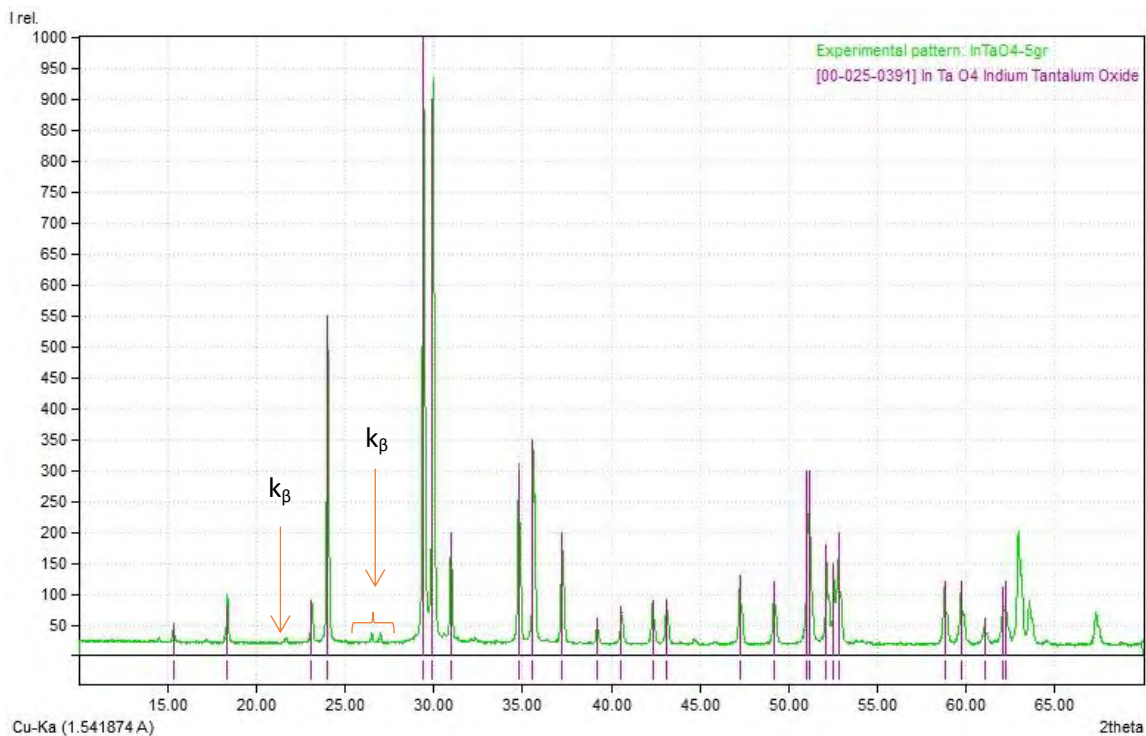


Figura 51. Patrón de difracción de la muestra $InTaO_4$ antes de sinterización.



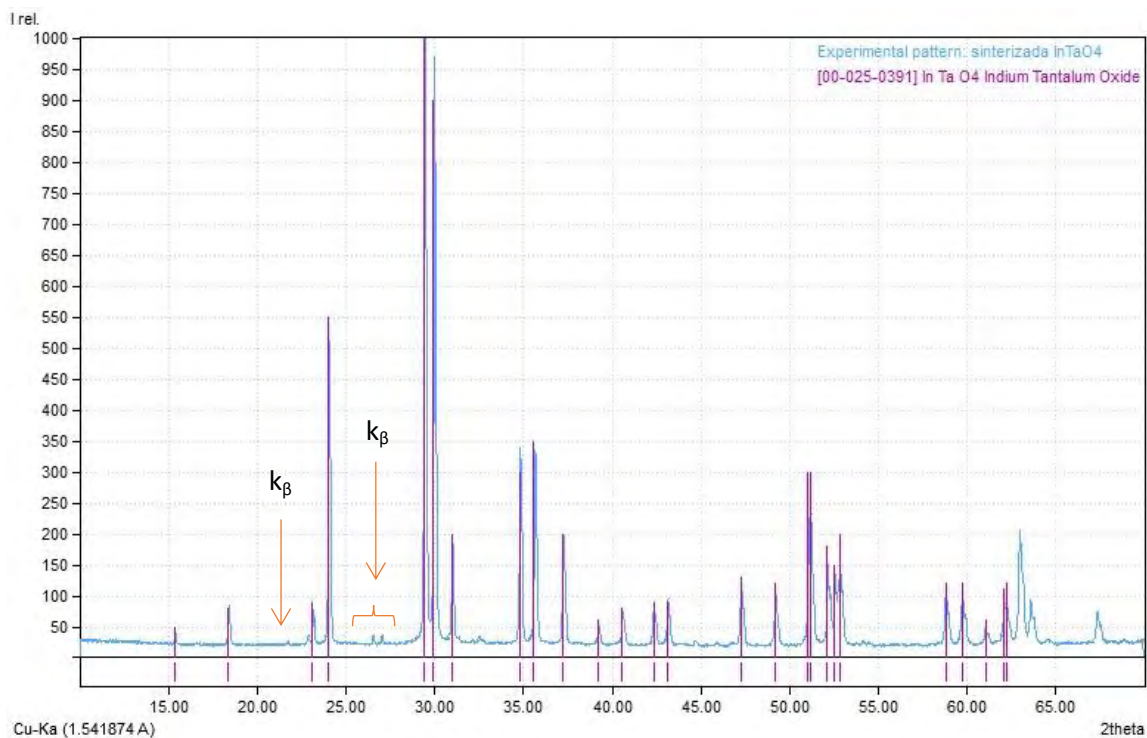
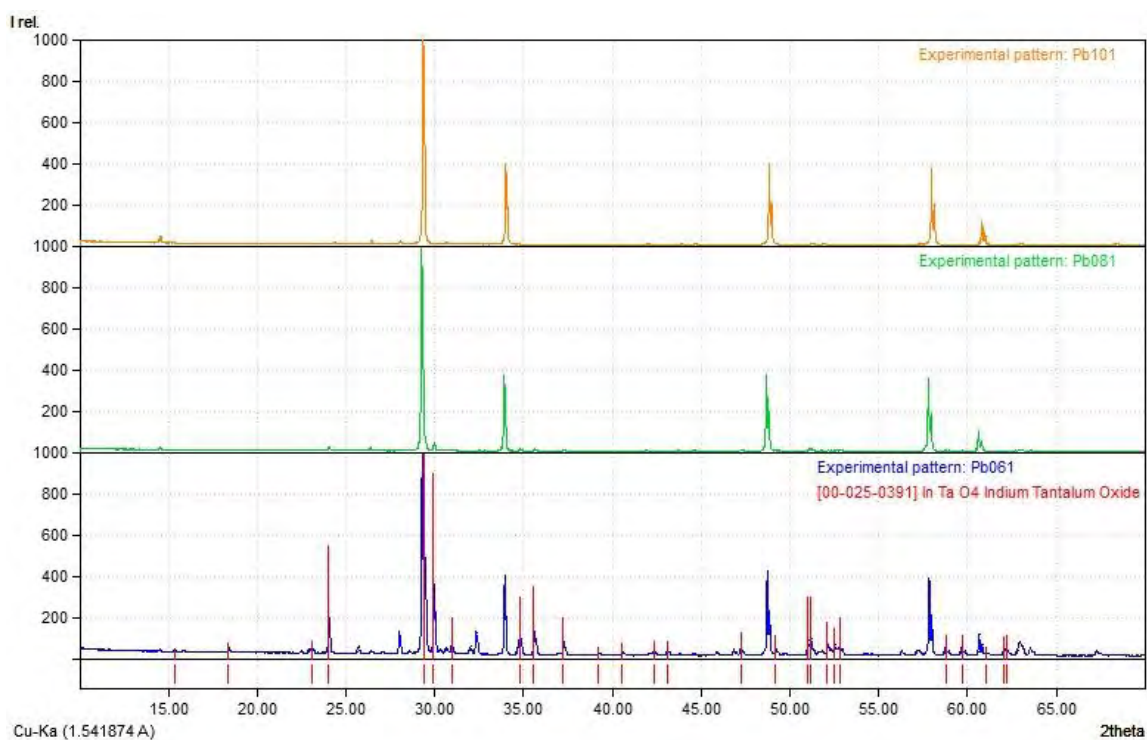
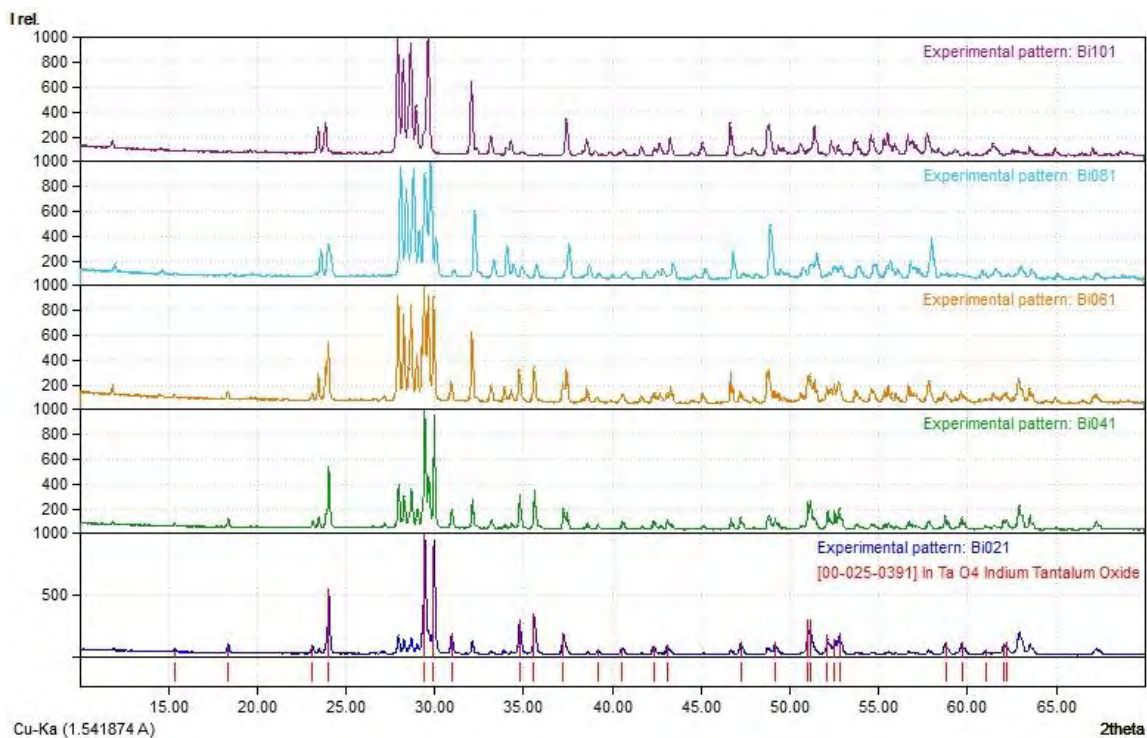


Figura 52. Patrón de difracción de la muestra InTaO₄ sinterizada.



**Figura 53. Difractogramas de la muestra In_x-Pb_x-TaO₄.
(En orden ascendente: x= 0.6, 0.8 y 1.0)**





**Figura 54. Difractogramas de la muestra $\text{In}_{x-1}\text{Bi}_x\text{TaO}_4$.
(En orden ascendente: $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1.0)**

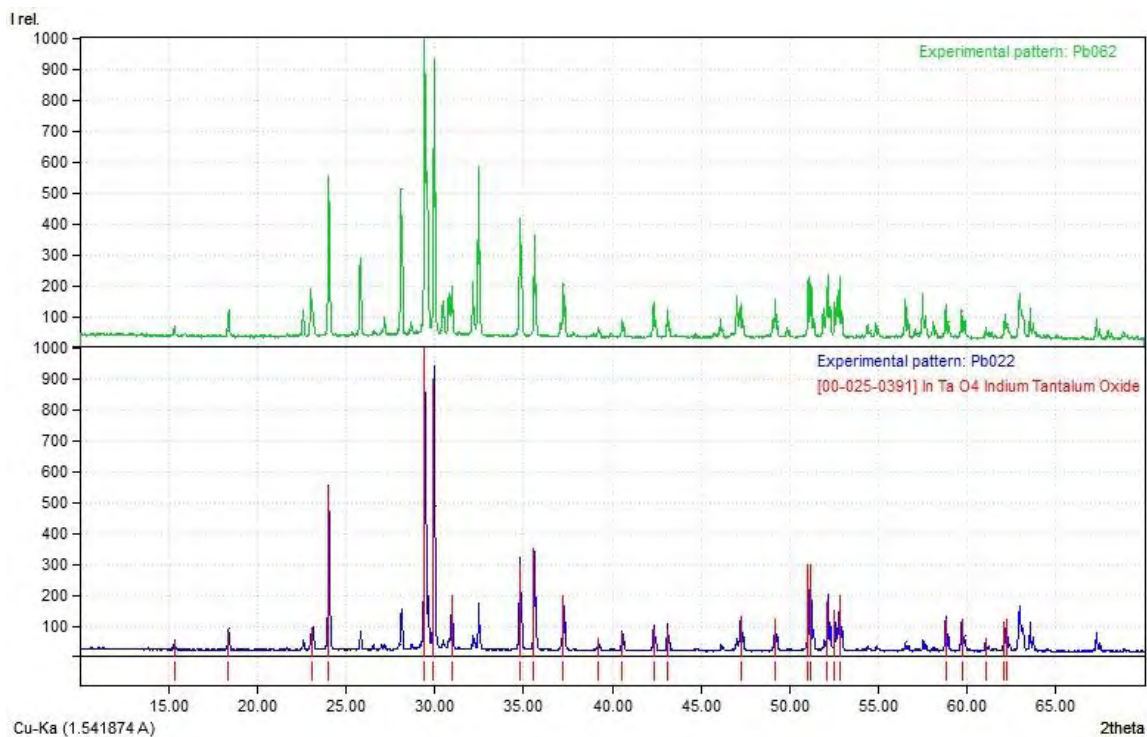
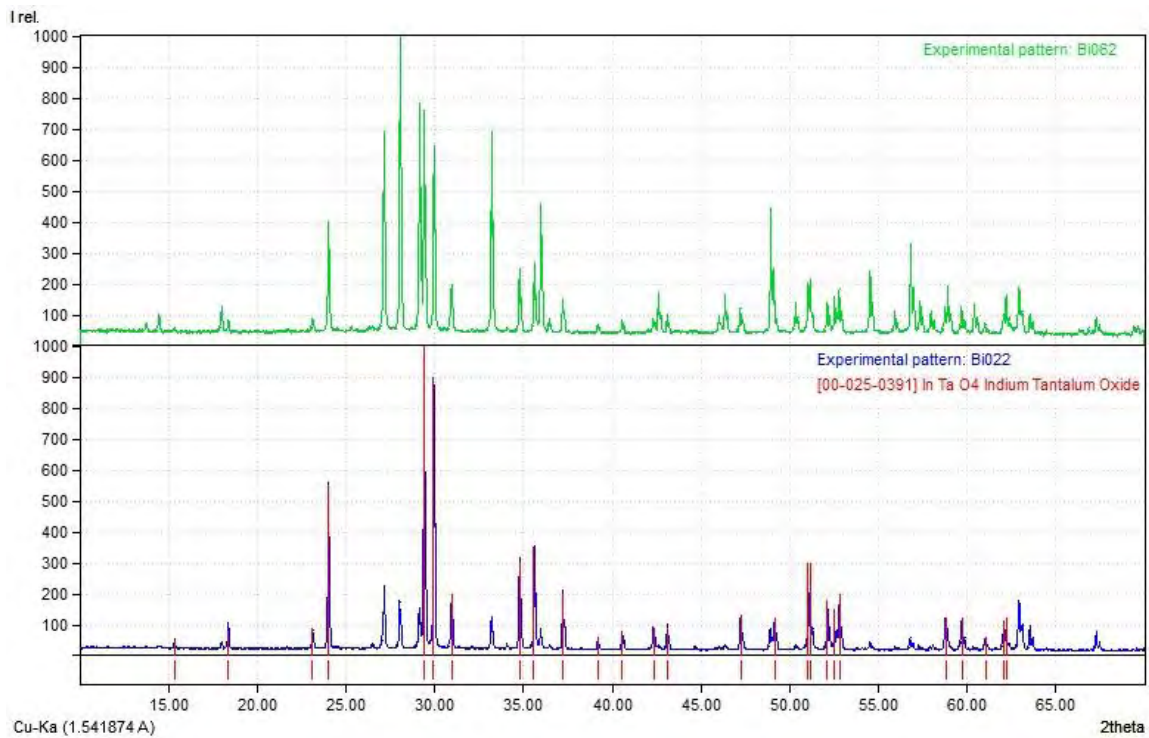


Figura 55. Difractogramas de la muestra $\text{In}_{x-1}\text{Pb}_x\text{TaO}_4$ con sinterización a 1300° . (En orden ascendente: $x=0.2$ y 0.6)





**Figura 56. Difractogramas de la muestra $In_{x-1}Bi_xTaO_4$ con sinterización a 1300° .
(En orden ascendente: $x=0.2$ y 0.6)**

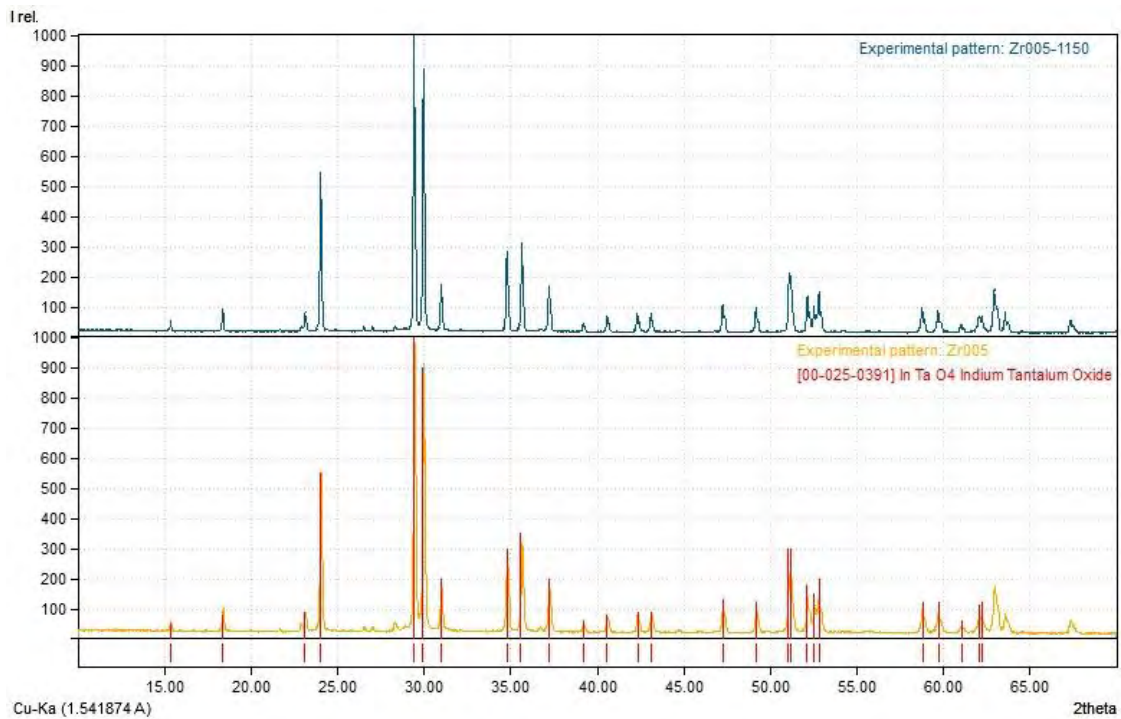


Figura 57. Patrones de difracción para la muestra $In_{0.95}Zr_{0.05}TaO_4$ sinterizada (inferior) y muestra con tratamiento térmico posterior al sinterizado (superior).



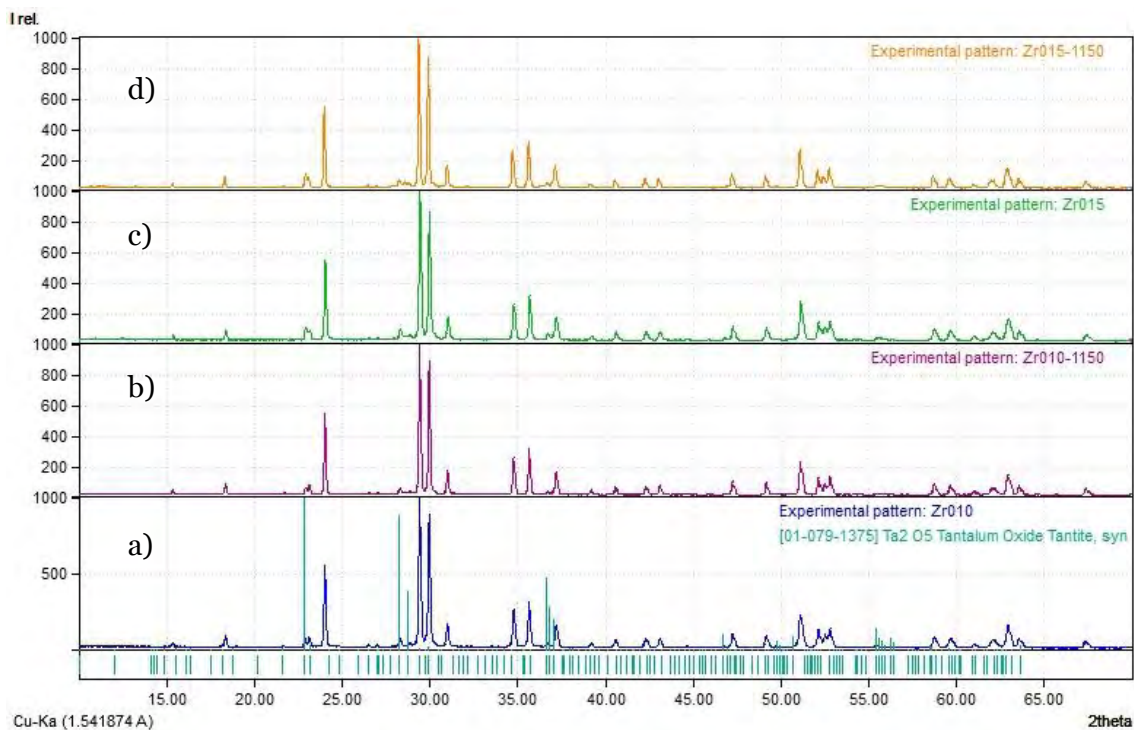


Figura 58. Patrón de difracción para la muestra $\text{In}_{x-1}\text{Zr}_x\text{TaO}_4$ y difractograma correspondiente a la fase Ta_2O_5 . (a) $x=0.10$ sinterizada, b) $x=0.10$ sinterizada y con tratamiento térmico posterior al sinterizado, c) $x=0.15$ sinterizada, d) $x=0.15$ sinterizada y con tratamiento térmico posterior al sinterizado

9.5 Anexo de resultados de refinamiento mediante el método de Rietveld

En este apartado se muestran los refinamientos obtenidos para las diferentes muestras dopadas con Zirconio al finalizar el tratamiento de sinterización y después del tratamiento térmico extra que se les hizo de 72 horas a 1150 °C así como una tabla con los valores de bondad y parámetros de red para cada una de estas.



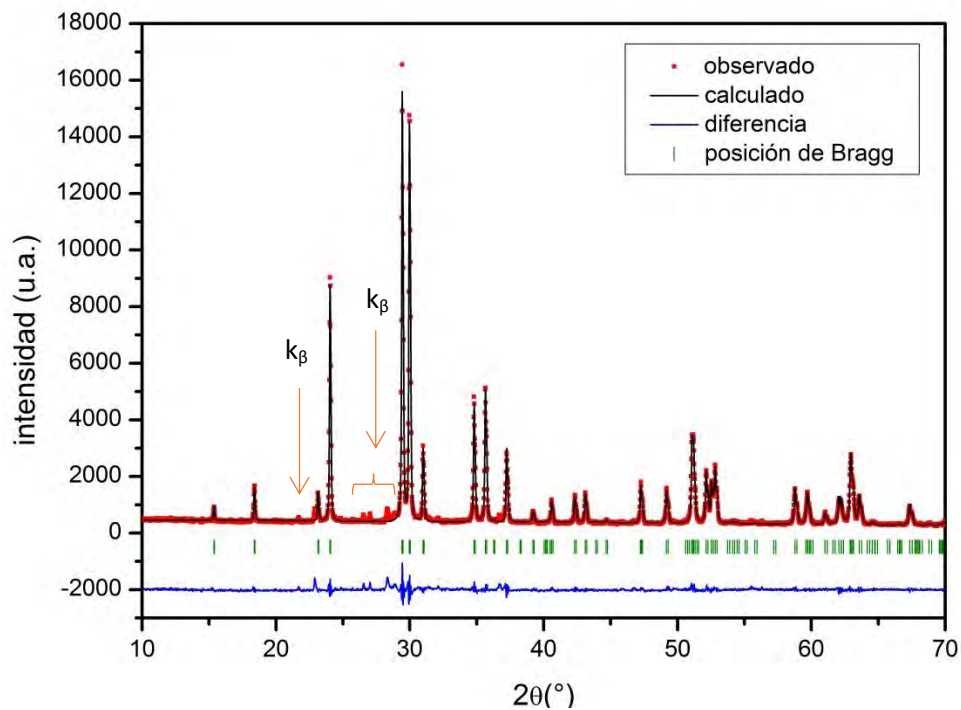


Figura 59. Refinamiento de Rietveld $\text{In}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{TaO}_4$.

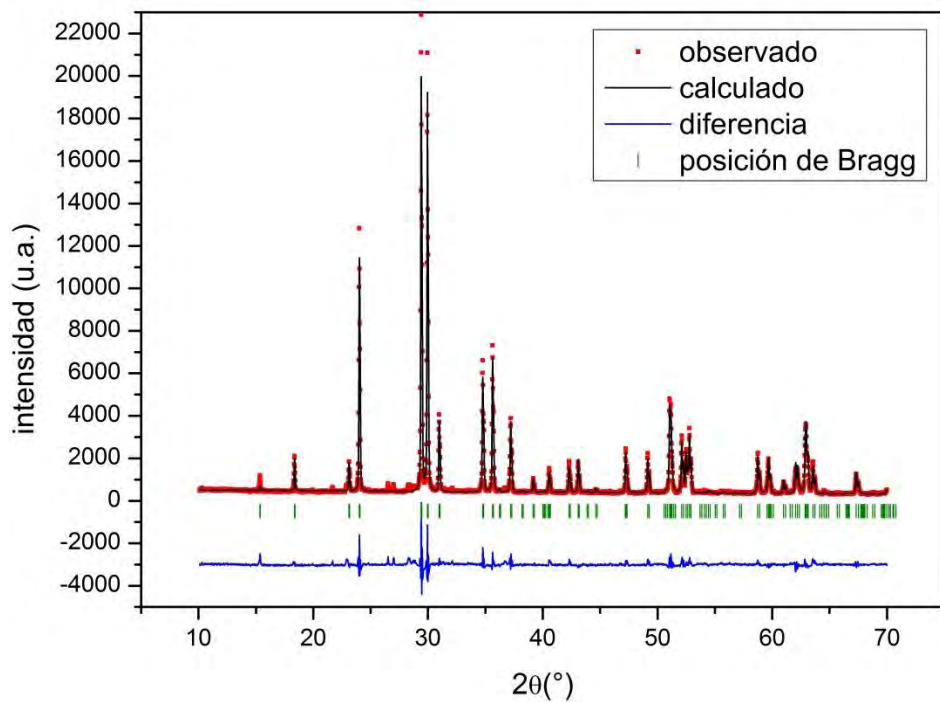


Figura 60. Refinamiento de Rietveld $\text{In}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{TaO}_4$ con tratamiento de 72 horas a 1150°C .



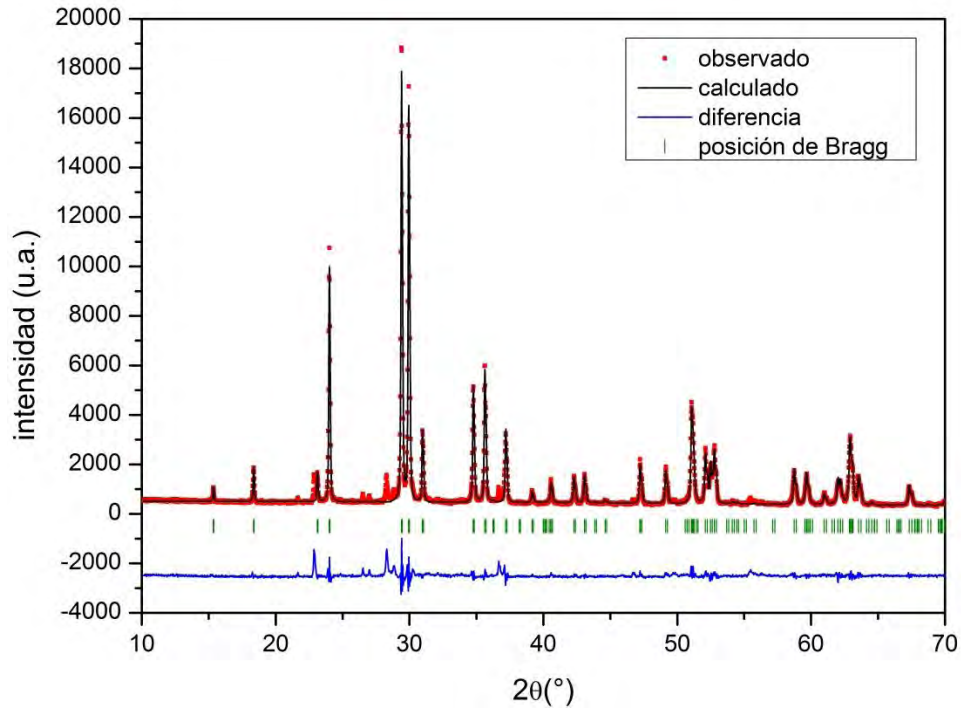


Figura 61. Refinamiento de Rietveld $\text{In}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{TaO}_4$.

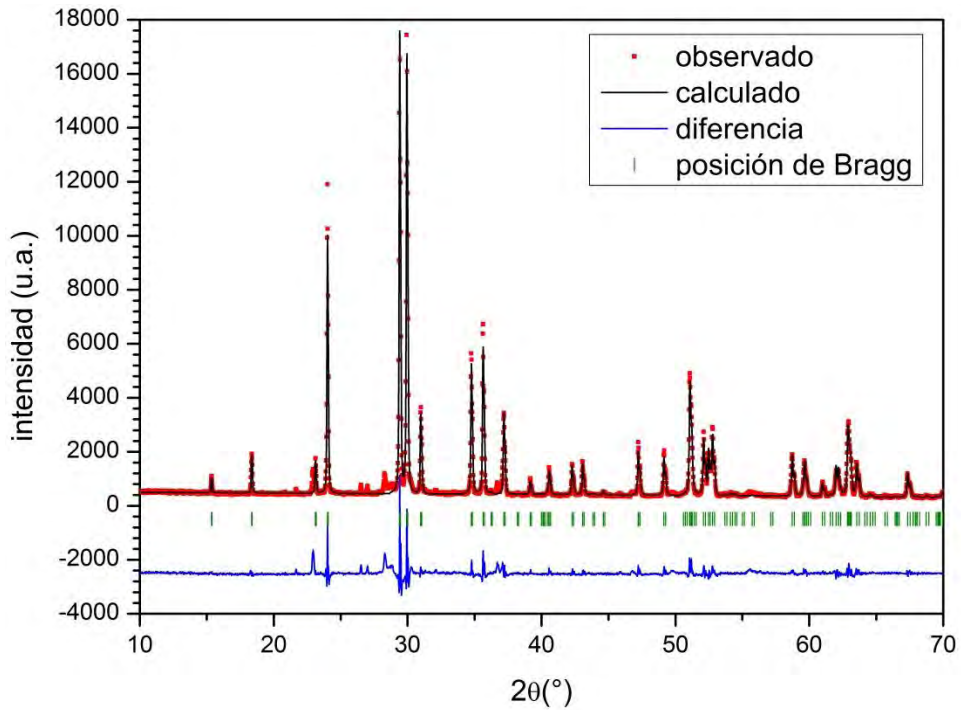


Figura 62. Refinamiento de Rietveld $\text{In}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{TaO}_4$ con tratamiento de 72 horas a 1150°C .



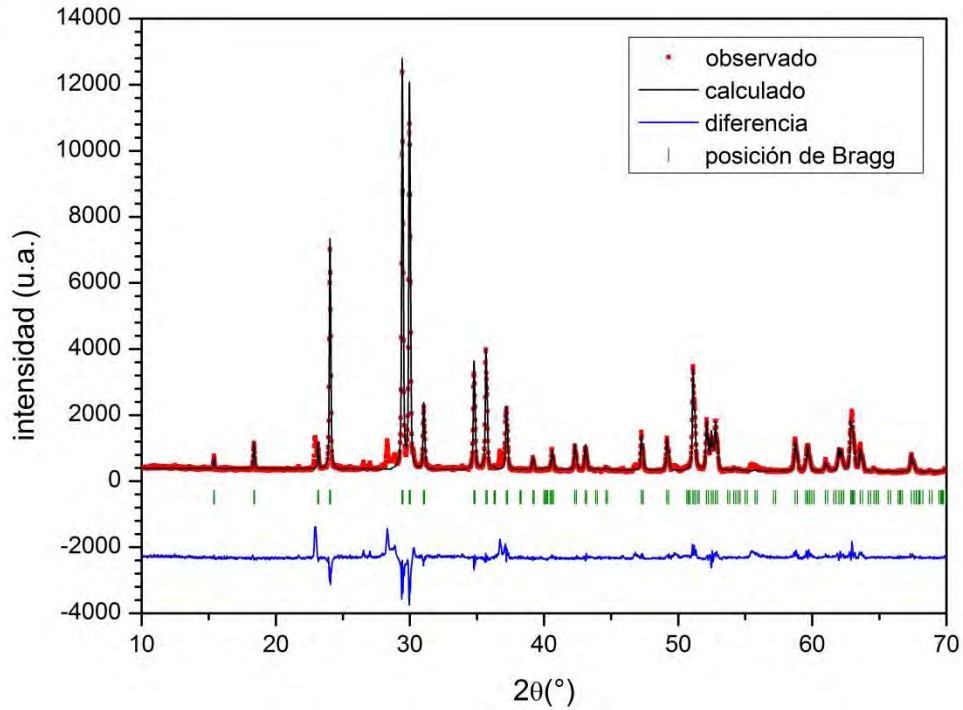


Figura 63. Refinamiento de Rietveld $\text{In}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{TaO}_4$.

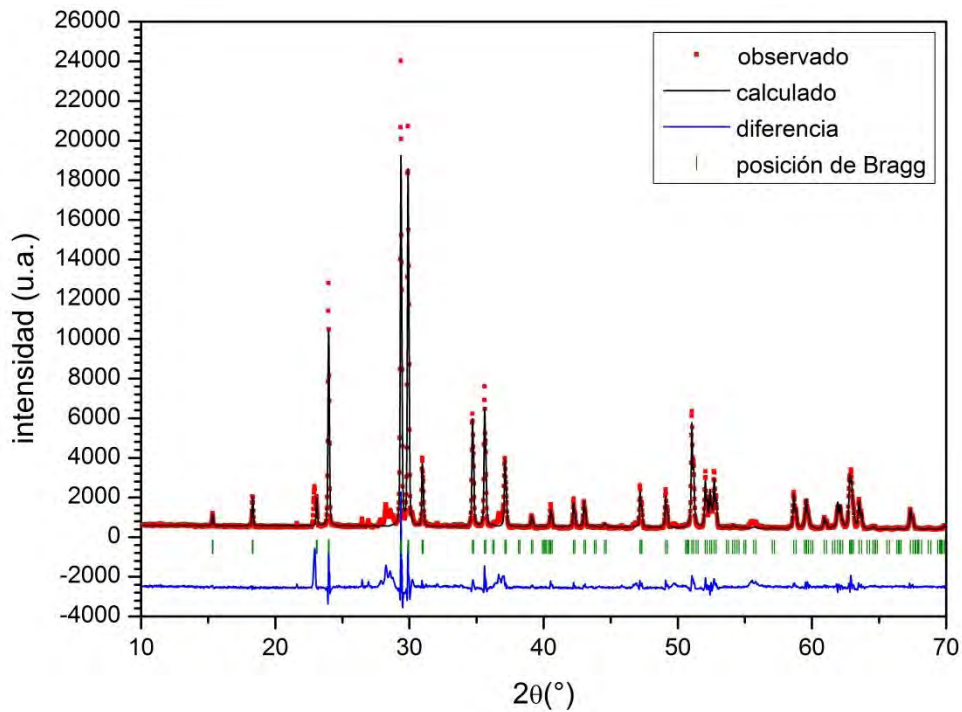


Figura 64. Refinamiento de Rietveld $\text{In}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{TaO}_4$ con tratamiento de 72 horas a 1150°C .



Tabla 17. Valores de bondad y parámetros de red obtenidos mediante el método de Rietveld para las muestras de $\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TaO}_4$.

$\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TaO}_4$		$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.15$
Parámetros de red	a (Å)	5.15671	5.159876	5.164031
	b (Å)	5.77475	5.771225	5.769467
	c (Å)	4.82957	4.833866	4.838660
	β	91.40627°	91.400551°	91.390724°
Valores de bondad	R_p	8.92	12.5	25.1
	R_{wp}	9.34	15.4	25.9
	R_{exp}	4.32	5.60	7.99
	χ^2	4.67	7.577	10.46

Tabla 18. Valores de bondad y parámetros de red obtenidos mediante el método de Rietveld para las muestras $\text{Zr}_x\text{In}_{1-x}\text{TaO}_4$ con tratamiento de 72 horas a 1150°C.

$\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TaO}_4$		$x=0.05$	$x=0.10$	$x=0.15$
Parámetros de red	a (Å)	5.159282	5.161531	5.164501
	b (Å)	5.772743	5.771177	5.768175
	c (Å)	4.832581	4.835396	4.838918
	β	91.400841°	91.394089°	91.387154
Valores de bondad	R_p	12.6	15.7	24.0
	R_{wp}	13.0	17.3	25.6
	R_{exp}	5.42	5.65	6.19
	χ^2	5.753	9.398	17.04

9.6 Anexo de resultados de espectroscopia de impedancia

A continuación se muestran los diagramas de Bode colectados para la muestra de InTaO_4 , por cuestiones estéticas únicamente se presentan los diagramas más representativos los cuales nos muestran la tendencia que siguen los resultados a diferentes temperaturas, sin embargo más adelante se muestran todos los resultados de los ajustes al circuito RC propuesto (tabla 19), así como ciertas gráficas obtenidas a partir de estos datos (figura 68,



figura 69, figura 70), posteriormente se encuentran las gráficas obtenidas para las mediciones en DC (figura 71, figura 72) y una tabla (tabla 20) de los datos obtenidos mediante este método.

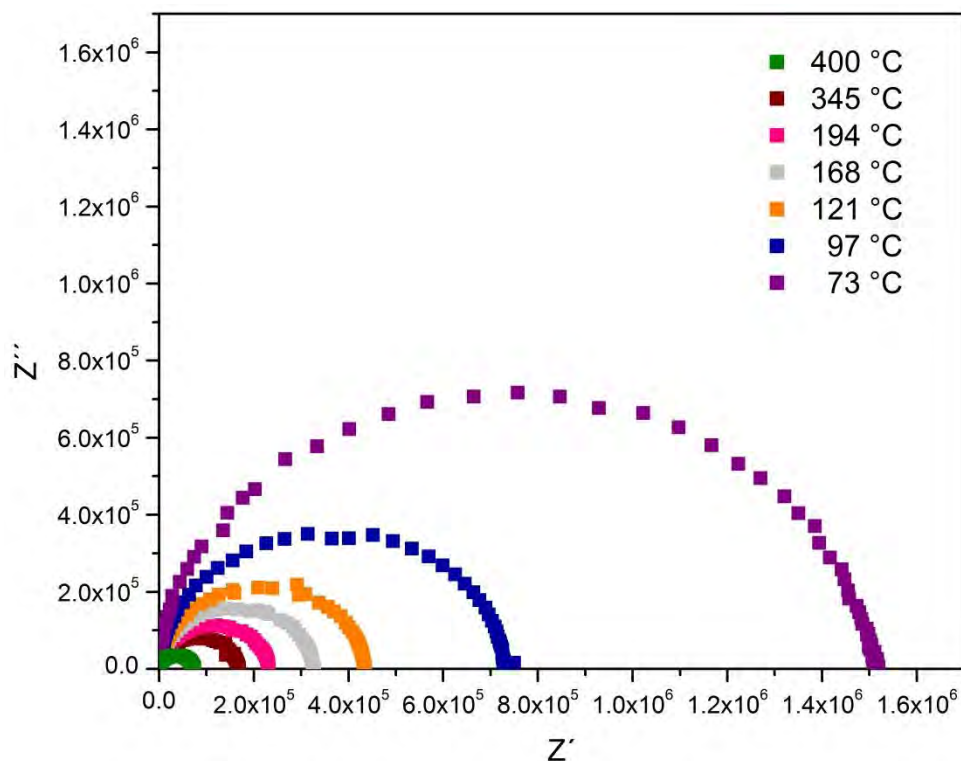


Figura 65. Espectros de impedancia representativos para InTaO_4 tomados en el intervalo de temperatura estudiado con el circuito equivalente por el cual se realizaron los ajustes.



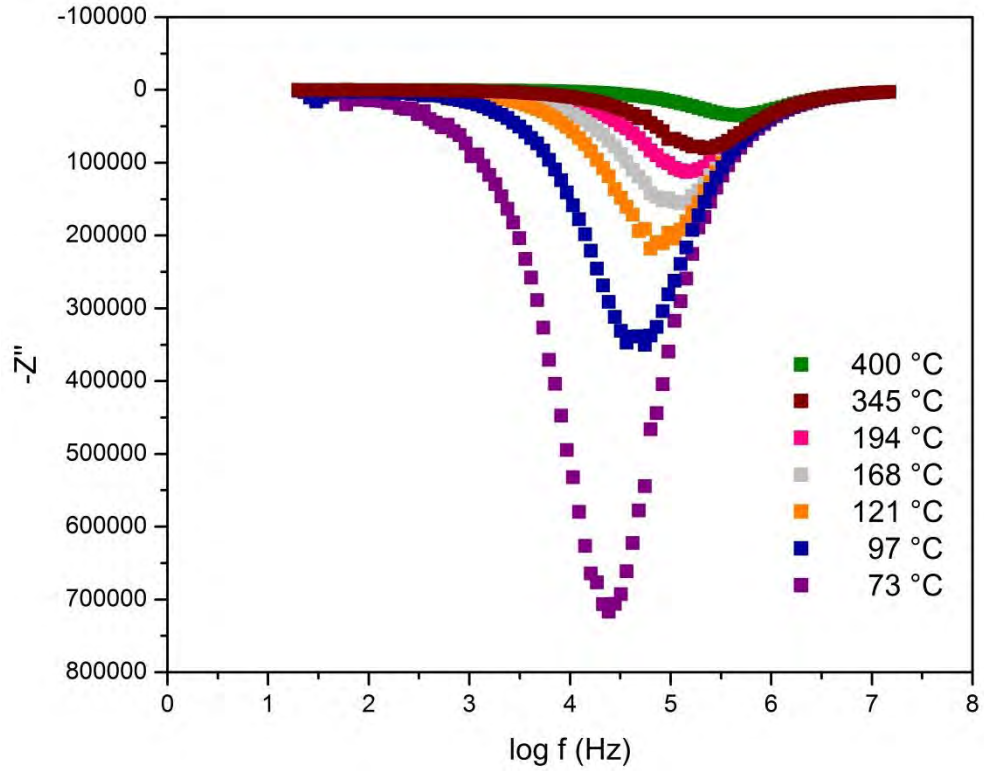


Figura 66. Diagrama de Bode representativo ($-Z''$ vs $\log f$) para InTaO_4 .

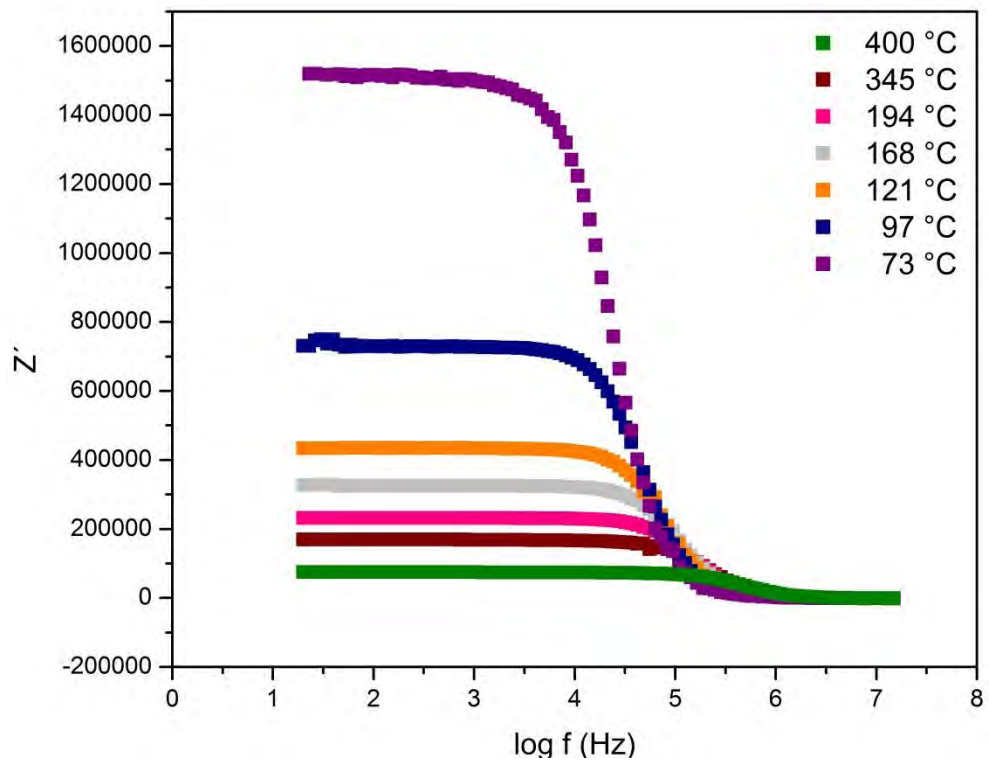


Figura 67. Diagrama de Bode representativo (Z' vs $\log f$) para InTaO_4 .



Tabla 19. Resultados del ajuste de circuito equivalente obtenidos para la muestra de InTaO₄ por el análisis de espectroscopia de impedancia.

T	R	error R	C	error C	fase	error fase	T	T/R	Ln (T/R)	1/T	1/R	σ	Ln (σ^*T)	Ln (σ)	Ln C
°C	Ohm		F				K				ohm -1	ohm -1/ cm			
599	3493	12.498	5.58E-12	8.40E-13	1.007	0.00913	872.15	0.24969	-1.38755	0.00115	2.86E-4	9.5429E-5	-2.48617	-9.25713	-25.91273
576	4872	9.6093	8.55E-12	8.57E-13	0.9780	0.0061	849.15	0.1743	-1.74702	0.00118	2.05E-04	6.84E-05	-2.84564	-9.5899	-25.4854
548	6859	6.0166	1.39E-11	9.58E-13	0.9448	0.0043	821.15	0.1197	-2.12261	0.00122	1.46E-04	4.86E-05	-3.22122	-9.9319	-25.0027
522	9464	26.585	6.24E-12	5.67E-13	0.9898	0.0056	795.15	0.0840	-2.47672	0.00126	1.06E-04	3.52E-05	-3.57533	-10.2539	-25.8002
498	13757	29.698	8.55E-12	6.72E-13	0.9673	0.0050	771.15	0.0561	-2.88142	0.0013	7.27E-05	2.42E-05	-3.98003	-10.6279	-25.4850
475	20446	21.187	1.42E-11	6.27E-13	0.9296	0.0029	748.15	0.0366	-3.30794	0.00134	4.89E-05	1.63E-05	-4.40655	-11.0242	-24.9785
449	30729	33.245	1.10E-11	3.63E-13	0.9450	0.0022	722.15	0.0235	-3.75073	0.00138	3.25E-05	1.08E-05	-4.84934	-11.4316	-25.2340
428	46218	46.998	1.03E-11	3.43E-13	0.9476	0.0023	701.15	0.0152	-4.1884	0.00143	2.16E-05	7.21E-06	-5.28702	-11.8397	-25.3018
400	73734	78.731	8.66E-12	2.35E-13	0.9578	0.0019	673.15	0.0091	-4.69625	0.00149	1.36E-05	4.52E-06	-5.79486	-12.3068	-25.4722
373	113100	70.56	1.02E-11	3.01E-13	0.9441	0.0022	646.15	0.0057	-5.165	0.00155	8.84E-06	2.95E-06	-6.26361	-12.7346	-25.3126
345	165710	1138.3	6.21E-12	2.18E-13	0.9781	0.0023	618.15	0.0037	-5.59126	0.00162	6.03E-06	2.01E-06	-6.68988	-13.1166	-25.8055
317	208510	88.202	7.20E-12	1.31E-13	0.9655	0.0014	590.15	0.0028	-5.86737	0.00169	4.80E-06	1.60E-06	-6.96598	-13.3464	-25.6564
291	209750	--	--	--	--	--	564.15	0.0027	-5.91835	0.00177	4.77E-06	1.59E-06	-7.01696	-13.3523	--
265	177210	74.891	5.95E-12	6.34E-14	0.9796	0.0008	538.15	0.0030	-5.79695	0.00186	5.64E-06	1.88E-06	-6.89557	-13.1837	-25.8483
241	86470	--	--	--	--	--	514.15	0.0060	-5.12504	0.00194	1.16E-05	3.85E-06	-6.22365	-12.4662	--
217	242020	807.08	6.18E-12	1.23E-13	0.9774	0.0014	490.15	0.0020	-6.20206	0.00204	4.13E-06	1.38E-06	-7.30068	-13.4954	-25.8099
194	231470	46.829	5.93E-12	6.78E-14	0.9813	0.0009	467.15	0.0020	-6.20556	0.00214	4.32E-06	1.44E-06	-7.30417	-13.4508	-25.8508
168	325390	95.252	5.93E-12	1.37E-13	0.9791	0.0019	441.15	0.0014	-6.60339	0.00227	3.07E-06	1.02E-06	-7.70201	-13.7914	-25.8510
146	473270	67.22	5.63E-12	4.47E-14	0.9832	0.0007	419.15	0.0009	-7.02919	0.00239	2.11E-06	7.04E-07	-8.1278	-14.1660	-25.9026
121	434460	65.147	6.13E-12	7.60E-14	0.9761	0.0011	394.15	0.0009	-7.00513	0.00254	2.30E-06	7.67E-07	-8.10374	-14.0805	-25.8172
97	730920	603.43	5.98E-12	1.87E-13	0.9790	0.0026	370.15	0.0005	-7.58815	0.0027	1.37E-06	4.56E-07	-8.68676	-14.6007	-25.8419
73	1.51E+06	1145.5	8.39E-12	2.42E-13	0.9438	0.0026	346.15	0.0002	-8.38187	0.00289	6.62E-07	2.21E-07	-9.48049	-15.3274	-25.5043
48	618970	499.98	2.66E-11	1.04E-12	0.8596	0.0033	321.15	0.0005	-7.5639	0.00311	1.62E-06	5.39E-07	-8.66252	-14.4344	-24.3501
24	223790	172.39	1.25E-10	5.02E-12	0.7783	0.0033	297.15	0.0013	-6.62423	0.00337	4.47E-06	1.49E-06	-7.72284	-13.4171	-22.8003



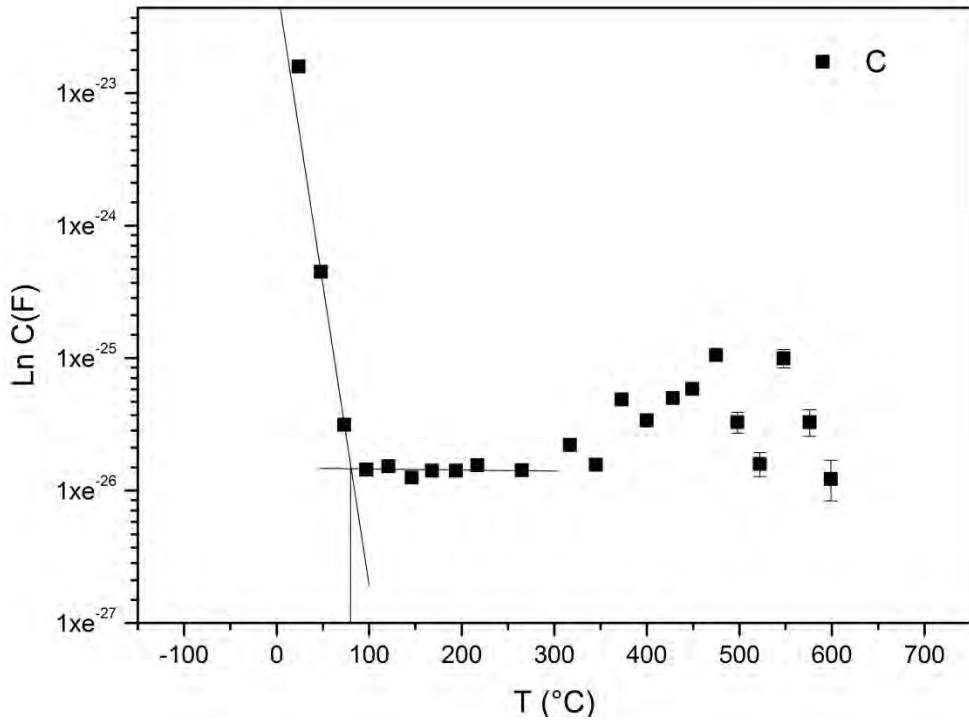


Figura 68. Gráfica representativa de capacitancia respecto a la temperatura para las mediciones en AC para InTaO₄.

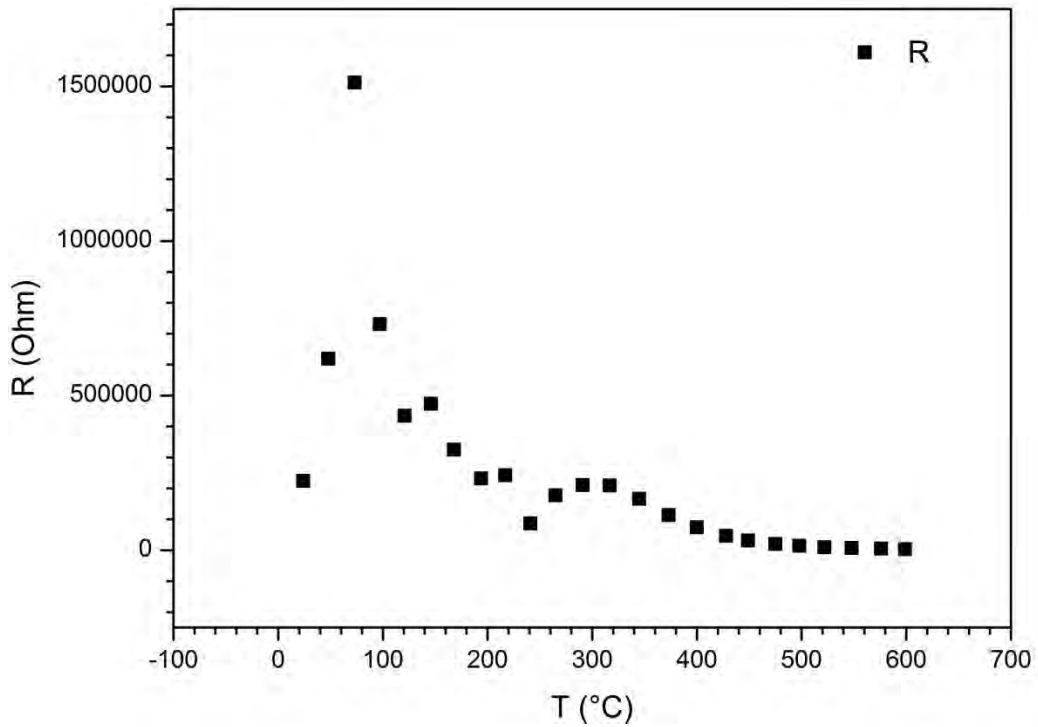


Figura 69. Gráfica representativa de resistencia respecto a la temperatura para las mediciones en AC para InTaO₄.



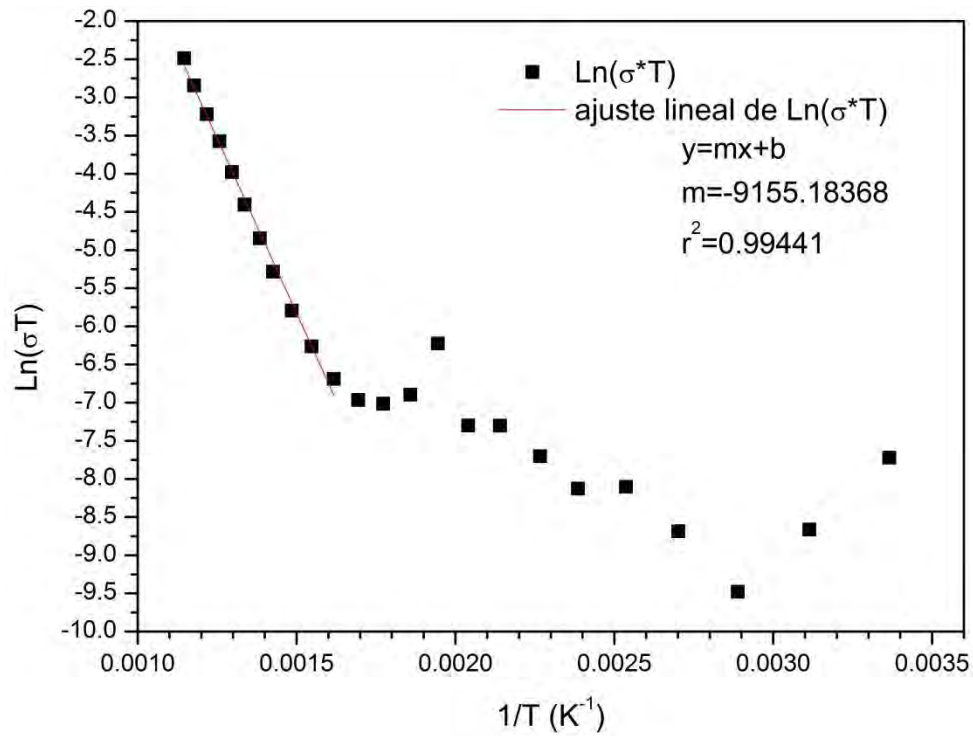


Figura 70. Gráfica representativa de conductividad por temperatura respecto al inverso de la temperatura para las mediciones en AC para InTaO_4 .

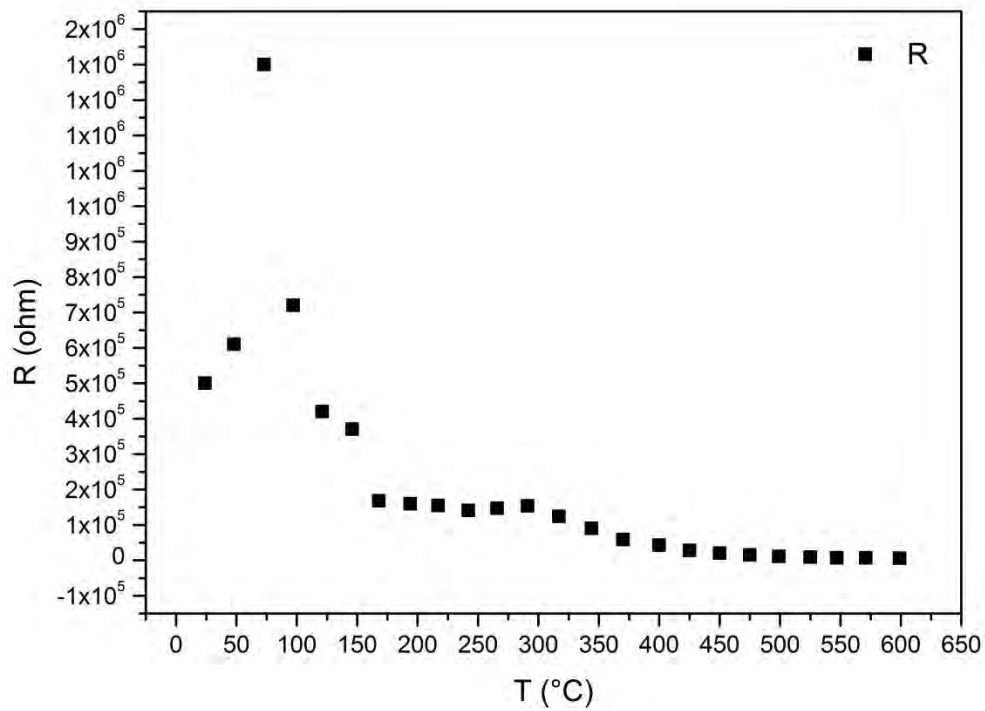


Figura 71. Gráfica representativa de resistencia respecto la temperatura para las mediciones en DC para InTaO_4 .



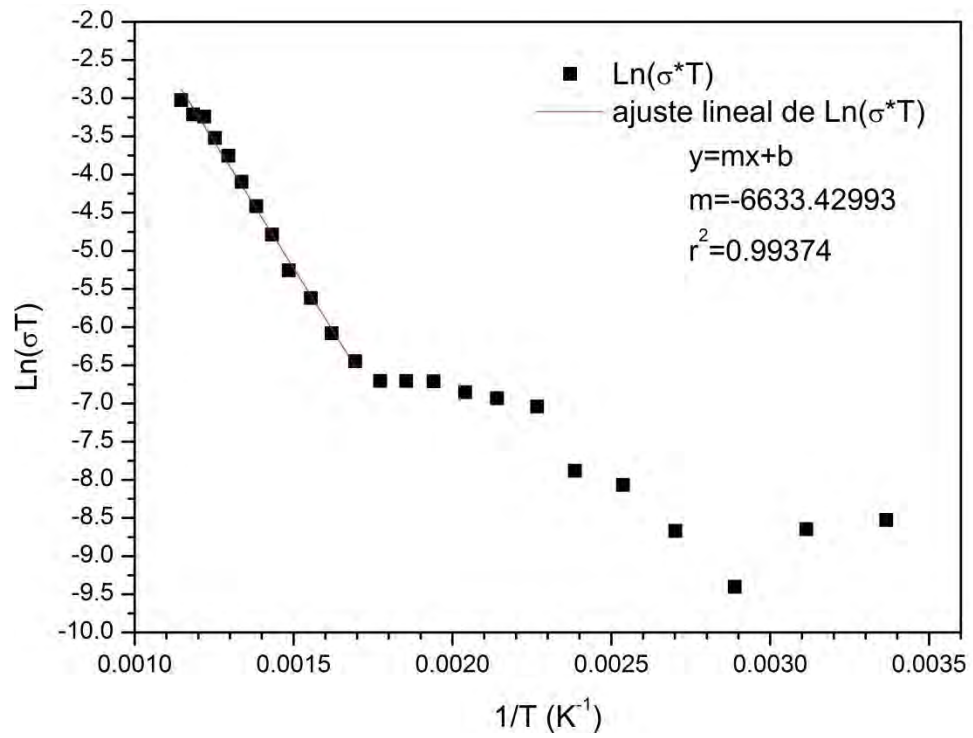


Figura 72. Gráfica representativa de conductividad por temperatura respecto al inverso de la temperatura para las mediciones en DC para InTaO_4 .



Tabla 20. Resultados de las mediciones de resistencia obtenidos para la muestra de InTaO₄ con el electrómetro.

T	R	T	1/T	T/R	Ln (T/R)	1/R	σ	Ln(σ)	Ln(σ *T)
°C	ohm	K	K-1	K	K	ohm-1	ohm-1/cm		K\+0
599	6000	872.15	0.00115	0.14536	-1.92855	1.67E-04	5.56E-05	-9.79813	-3.02717
571	7000	844.15	0.00118	0.12059	-2.11534	1.43E-04	4.76E-05	-9.95228	-3.21395
547	7000	820.15	0.00122	0.11716	-2.14418	1.43E-04	4.76E-05	-9.95228	-3.24279
525	9000	798.15	0.00125	0.08868	-2.42268	1.11E-04	3.70E-05	-10.20359	-3.5213
499	11000	772.15	0.0013	0.0702	-2.65647	9.09E-05	3.03E-05	-10.40426	-3.75508
475	15000	748.15	0.00134	0.04988	-2.9982	6.67E-05	2.22E-05	-10.71442	-4.09681
450	20000	723.15	0.00138	0.03616	-3.31987	5.00E-05	1.67E-05	-11.0021	-4.41848
425	28000	698.15	0.00143	0.02493	-3.69153	3.57E-05	1.19E-05	-11.33857	-4.79014
400	43000	673.15	0.00149	0.01565	-4.15699	2.33E-05	7.75E-06	-11.76757	-5.2556
370	59000	643.15	0.00155	0.0109	-4.51891	1.69E-05	5.65E-06	-12.08391	-5.61753
344	90000	617.15	0.00162	0.00686	-4.98245	1.11E-05	3.70E-06	-12.50618	-6.08107
317	124000	590.15	0.00169	0.00476	-5.34766	8.06E-06	2.69E-06	-12.82665	-6.44627
291	154000	564.15	0.00177	0.00366	-5.60939	6.49E-06	2.16E-06	-13.04332	-6.708
266	147000	539.15	0.00185	0.00367	-5.60819	6.80E-06	2.27E-06	-12.9968	-6.70681
242	141000	515.15	0.00194	0.00365	-5.61206	7.09E-06	2.36E-06	-12.95513	-6.71067
217	155000	490.15	0.00204	0.00316	-5.75647	6.45E-06	2.15E-06	-13.04979	-6.85508
194	160000	467.15	0.00214	0.00292	-5.83628	6.25E-06	2.08E-06	-13.08154	-6.93489
168	168000	441.15	0.00227	0.00263	-5.94233	5.95E-06	1.98E-06	-13.13033	-7.04095
146	370000	419.15	0.00239	0.00113	-6.78303	2.70E-06	9.01E-07	-13.91987	-7.88164
121	420000	394.15	0.00254	9.38E-04	-6.97128	2.38E-06	7.94E-07	-14.04662	-8.06989
97	720000	370.15	0.0027	5.14E-04	-7.5731	1.39E-06	4.63E-07	-14.58562	-8.67171
73	1.40E+06	346.15	0.00289	2.47E-04	-8.30511	7.14E-07	2.38E-07	-15.2506	-9.40372
48	610000	321.15	0.00311	5.26E-04	-7.54931	1.64E-06	5.46E-07	-14.41983	-8.64792
24	500000	297.15	0.00337	5.94E-04	-7.42813	2.00E-06	6.67E-07	-14.22098	-8.52674



A continuación se muestran diagramas representativos del comportamiento que presenta la muestra $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$ mediante la técnica de espectroscopia de impedancia así como las gráficas obtenidas con el electrómetro (DC) y una tabla con todos los datos obtenidos por esta técnica.

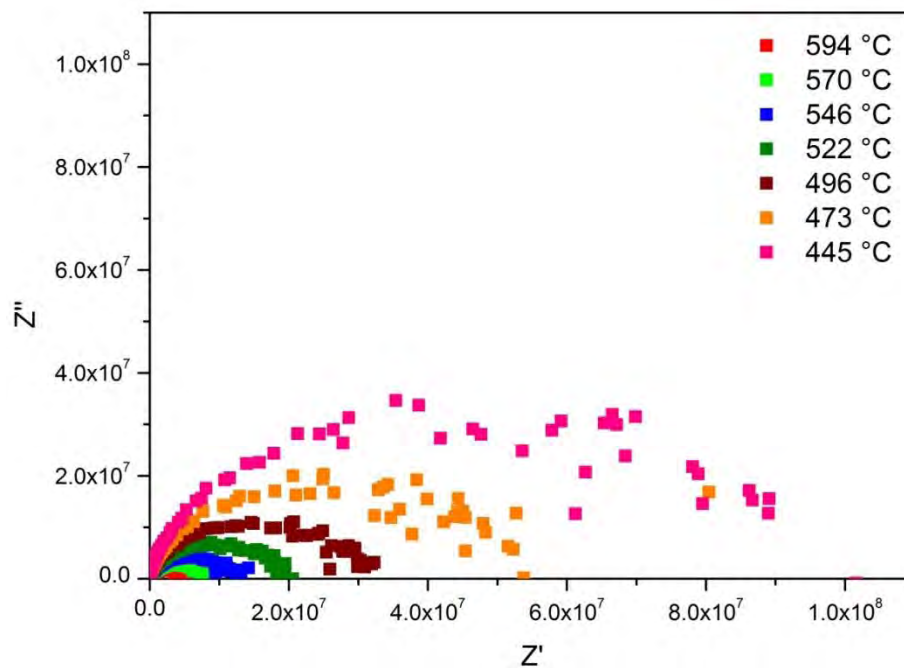


Figura 73. Espectros de impedancia representativos para $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$ tomados en el intervalo de temperatura estudiado con el circuito equivalente por el cual se realizaron los ajustes.



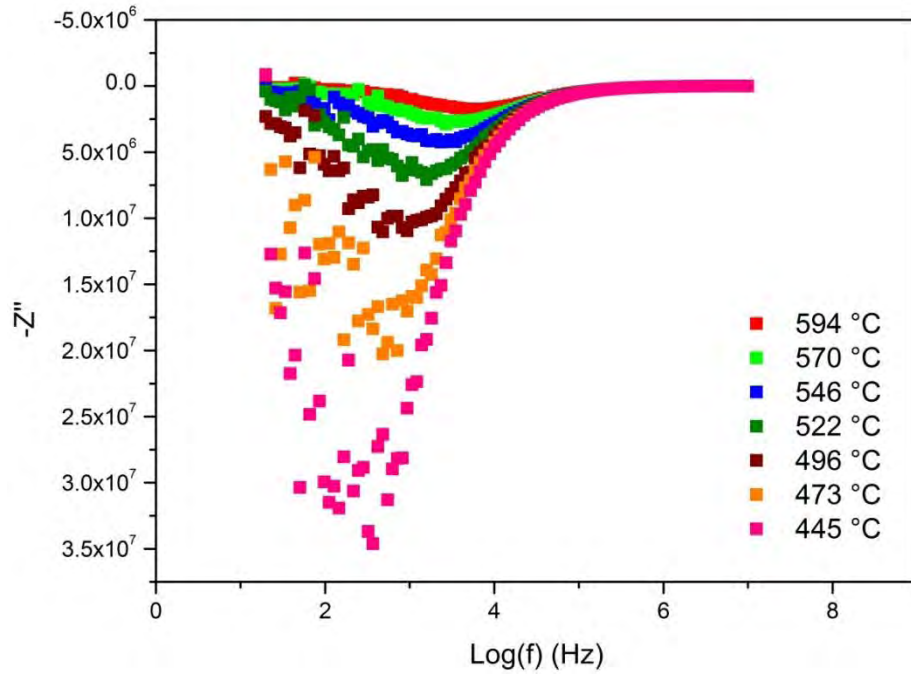


Figura 74. Diagrama de Bode representativo ($-Z''$ vs $\log f$) para $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$.

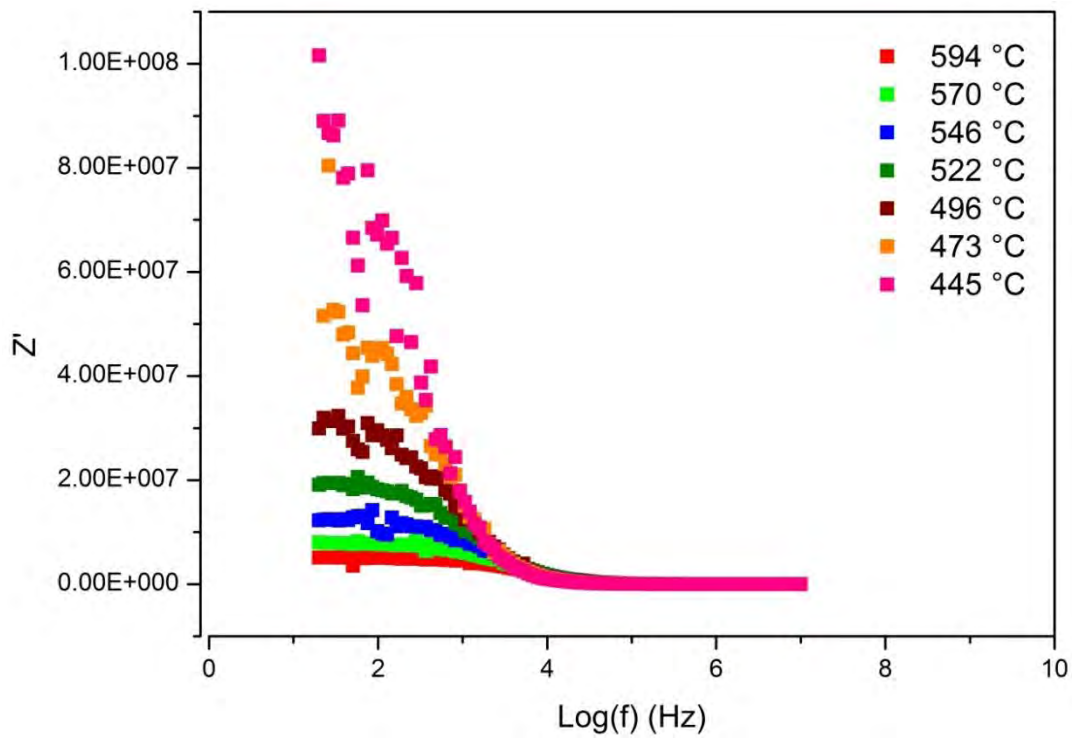


Figura 75. Diagrama de Bode representativo ($-Z'$ vs $\log f$) para $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$.



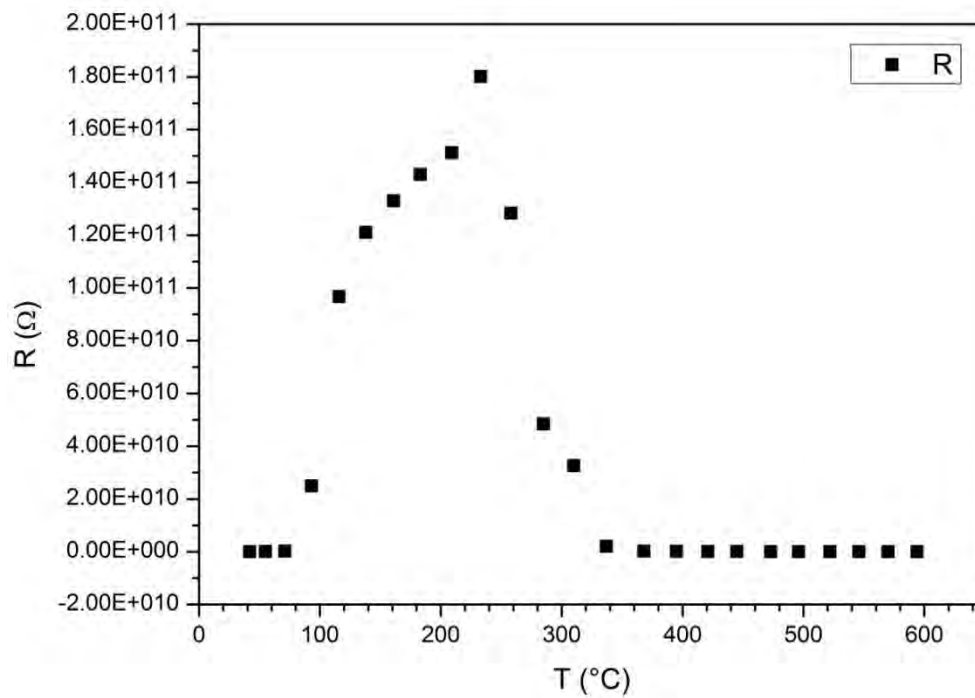


Figura 76. Gráfica representativa de resistencia respecto la temperatura para las mediciones en DC para $\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$.



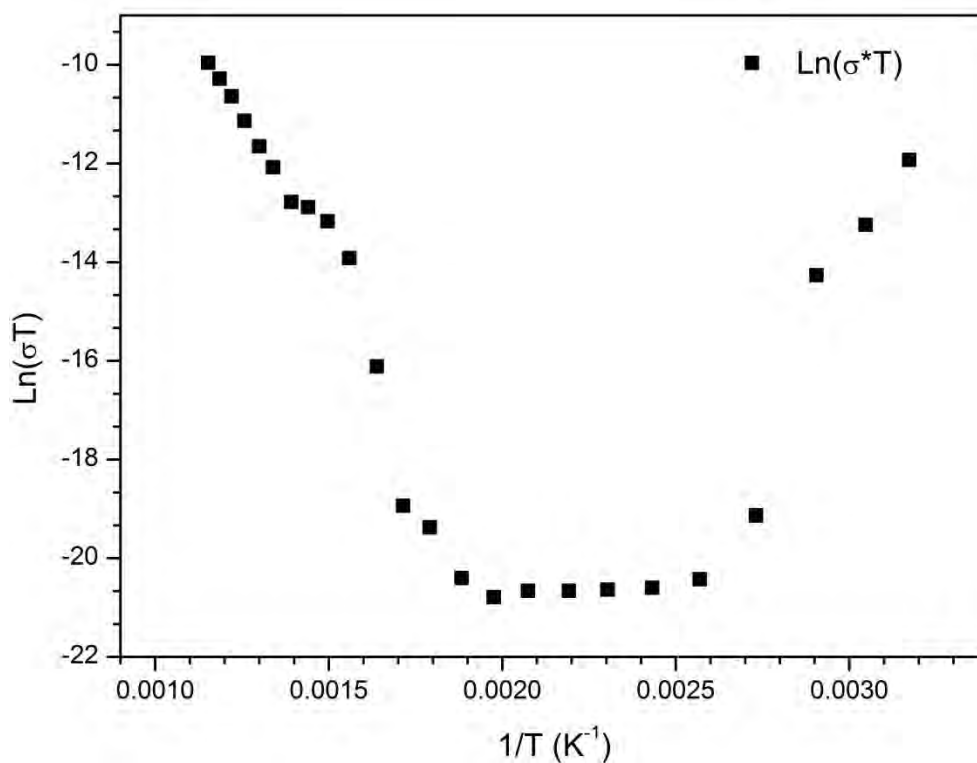


Figura 77. Gráfica representativa de conductividad por temperatura respecto al inverso de la temperatura para las mediciones en DC para $\text{In}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{TaO}_4$.



Tabla 21. Resultados de las mediciones de resistencia obtenidos para la muestra de $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$ con el electrómetro.

T	R	T	1/T	T/R	Ln (T/R)	1/R	σ	Ln(σ)	Ln(σ^*T)
°C	ohm	K	K ⁻¹	K	K	ohm-1	ohm-1/cm		K\+0
594	6.14E+06	867.15	0.00115	1.41E-04	-8.86512	1.63E-07	5.43E-08	-16.72895	-9.96374
570	8.24E+06	843.15	0.00119	1.02E-04	-9.18737	1.21E-07	4.05E-08	-17.02312	-10.28598
546	1.14E+07	819.15	0.00122	7.20E-05	-9.5391	8.79E-08	2.93E-08	-17.34598	-10.63771
522	1.82E+07	795.15	0.00126	4.36E-05	-10.0406	5.48E-08	1.83E-08	-17.81774	-11.13921
496	2.96E+07	769.15	0.0013	2.60E-05	-10.55665	3.38E-08	1.13E-08	-18.30054	-11.65526
473	4.38E+07	746.15	0.00134	1.70E-05	-10.9809	2.28E-08	7.61E-09	-18.69444	-12.07951
445	8.54E+07	718.15	0.00139	8.41E-06	-11.68559	1.17E-08	3.91E-09	-19.36088	-12.7842
421	9.13E+07	694.15	0.00144	7.61E-06	-11.78664	1.10E-08	3.65E-09	-19.42794	-12.88526
395	1.17E+08	668.15	0.0015	5.70E-06	-12.07522	8.53E-09	2.84E-09	-19.67835	-13.17383
368	2.37E+08	641.15	0.00156	2.70E-06	-12.82157	4.21E-09	1.40E-09	-20.38345	-13.92018
337	2.03E+09	610.15	0.00164	3.00E-07	-15.01799	4.92E-10	1.64E-10	-22.53031	-16.1166
310	3.26E+10	583.15	0.00171	1.79E-08	-17.83852	3.07E-11	1.02E-11	-25.30558	-18.93713
285	4.84E+10	558.15	0.00179	1.15E-08	-18.27855	2.07E-11	6.88E-12	-25.70179	-19.37716
258	1.28E+11	531.15	0.00188	4.14E-09	-19.30243	7.80E-12	2.60E-12	-26.67609	-20.40104
233	1.80E+11	506.15	0.00198	2.81E-09	-19.69011	5.55E-12	1.85E-12	-27.01555	-20.78872
209	1.51E+11	482.15	0.00207	3.19E-09	-19.56399	6.61E-12	2.20E-12	-26.84086	-20.6626
183	1.43E+11	456.15	0.00219	3.19E-09	-19.56329	6.99E-12	2.33E-12	-26.78472	-20.6619
161	1.33E+11	434.15	0.0023	3.26E-09	-19.54022	7.52E-12	2.51E-12	-26.71223	-20.63884
138	1.21E+11	411.15	0.00243	3.40E-09	-19.5001	8.26E-12	2.75E-12	-26.61767	-20.59871
116	9.67E+10	389.15	0.00257	4.02E-09	-19.33091	1.03E-11	3.45E-12	-26.39349	-20.42953
93	2.50E+10	366.15	0.00273	1.47E-08	-18.0373	4.01E-11	1.34E-11	-25.03895	-19.13591
71	1.80E+08	344.15	0.00291	1.91E-06	-13.16739	5.56E-09	1.85E-09	-20.10708	-14.266
55	6.17E+07	328.15	0.00305	5.32E-06	-12.14497	1.62E-08	5.40E-09	-19.03705	-13.24358
42	1.60E+07	315.15	0.00317	1.97E-05	-10.83443	6.25E-08	2.08E-08	-17.68609	-11.93304



10 Índice de figuras

Figura 1. El Hindenburg al momento de incendiarse.	6
Figura 2. Pila de combustible.	11
Figura 3. Fotólisis de agua, descomposición en sus elementos constituyentes.	13
Figura 4. Fotólisis en el proceso de fotosíntesis.	14
Figura 5. Comparación del proceso de fotosíntesis y fotólisis a partir de energía solar.	15
Figura 6. Generación del par hueco-electrón debido a incidencia de un fotón en la capa de valencia.	17
Figura 7. Diferencia entre conductor, semiconductor y aislante.	17
Figura 8. Espectro electromagnético.	18
Figura 9. Reacciones redox del agua mediadas por el par hueco-electrón.	19
Figura 10. Potenciales eléctricos de reducción de InTaO_4 y InNbO_4 con referencia al ENH. ...	21
Figura 11. Celda unitaria donde se presenta la estructura cristalina de InTaO_4	24
Figura 12. Coordinación de octaedros TaO_6 (a) y InO_6 (b) dentro del InTaO_4	25
Figura 13. Tipos de O dentro de la estructura cristalina de InTaO_4	25
Figura 14. Representación de dopaje tipo n.	28
Figura 15. Representación de dopaje tipo p.	29
Figura 16. Esquema representativo de la generación de rayos X a nivel atómico.	30
Figura 17. Experimento de la doble rendija de Young.	31
Figura 18. Difracción de polvos.	32
Figura 19. Difractómetro de cuatro círculos.	33
Figura 20. Diagrama de Nyquist para la respuesta eléctrica de dos circuitos RC (izquierda: circuito RC en paralelo, derecha: circuito RC en serie).	39
Figura 21. Representación de la cápsula de cuarzo con el portamuestras.	48
Figura 22. Patrón de difracción de rayos X para la muestra InTaO_4 antes del tratamiento de sinterización.	52
Figura 23. Patrón de difracción de rayos X para la muestra InTaO_4 posterior al tratamiento térmico de sinterización.	53
Figura 24. Patrón de difracción de rayos X para la muestra $\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$	55
Figura 25. Refinamiento de Rietveld para InTaO_4 sin sinterizar.	57
Figura 26. Gráfico de refinamiento de Rietveld para InTaO_4 sinterizado.	58



Figura 27. Gráfico de refinamiento de Rietveld para $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$	60
Figura 28. Estructura del $InTaO_4$ sintetizado sin tratamiento térmico.	62
Figura 29. Coordinación de octaedros TaO_6 (a) y InO_6 dentro del $InTaO_4$ sintetizado, sin tratamiento térmico.....	62
Figura 30. Estructura del $InTaO_4$ sintetizado y sinterizado.....	63
Figura 31. Coordinación de octaedros TaO_6 (a) y InO_6 (b) dentro del $InTaO_4$ sinterizado.....	63
Figura 32. Estructura del $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$	64
Figura 33. Coordinación de octaedros TaO_6 (a) y ZrO_6 (b) en del $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$	64
Figura 34. Circuito CPE utilizado para el ajuste de los espectros de impedancia.....	67
Figura 35. Diagrama de Nyquist para los espectros de impedancia de la muestra $InTaO_4$	68
Figura 36. Gráficos tipo Arrhenius en AC y DC para la muestra $InTaO_4$	69
Figura 37. Comparación de las diferentes zonas y pendientes en las gráficas de corriente eléctrica alterna (AC) y corriente eléctrica directa (DC) de conductividad y temperatura para la muestra $InTaO_4$	70
Figura 38. Energías de activación de $InTaO_4$, siguiendo el modelo de conducción iónica para mediciones AC.	72
Figura 39. Energías de activación de $InTaO_4$, siguiendo el modelo de conducción iónica para mediciones DC.....	72
Figura 40. Energías de activación de $InTaO_4$, siguiendo el modelo de semiconductor para mediciones AC.	73
Figura 41. Energías de activación siguiendo el modelo de semiconductor para mediciones DC.	73
Figura 42. Espectros de impedancia representativos para $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$ tomados en el intervalo de temperatura indicado. El circuito equivalente también corresponde con un RC en paralelo.	76
Figura 43. Gráfica representativa de conductividad por temperatura respecto al inverso de la temperatura para las mediciones en DC para $Zr_{0.05}In_{0.95}TaO_4$	77
Figura 44. Comparación del comportamiento eléctrico en DC de las diversas muestras dopadas con zirconio y la muestra sin dopar.	78
Figura 45. Energía de activación para la muestra $In_{0.95}Zr_{0.05}TaO_4$ siguiendo el modelo de conducción iónica para mediciones DC.....	79
Figura 46. Abanico de color de Newton.	84



Figura 47. Espectro electromagnetico.	85
Figura 48. Resistividad eléctrica de un material (resistencia eléctrica entre la cara A y la cara B).	87
Figura 49. a) Dipolo. b) Capacitor de placas.	90
Figura 50. Diagrama de módulo Impedancia (componentes).	92
Figura 51. Patrón de difracción de la muestra InTaO ₄ antes de sinterización.	93
Figura 52. Patrón de difracción de la muestra InTaO ₄ sinterizada.	94
Figura 53. Difractogramas de la muestra In _{x-1} Pb _x TaO ₄ . (En orden ascendente: x= 0.6, 0.8 y 1.0)	94
Figura 54. Difractogramas de la muestra In _{x-1} Bi _x TaO ₄ . (En orden ascendente: x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0)	95
Figura 55. Difractogramas de la muestra In _{x-1} Pb _x TaO ₄ con sinterización a 1300°. (En orden ascendente: x=0.2 y 0.6)	95
Figura 56. Difractogramas de la muestra In _{x-1} Bi _x TaO ₄ con sinterización a 1300°. (En orden ascendente: x=0.2 y 0.6)	96
Figura 57. Patrones de difracción para la muestra In _{0.95} Zr _{0.05} TaO ₄ sinterizada (inferior) y muestra con tratamiento térmico posterior al sinterizado (superior).	96
Figura 58. Patrón de difracción para la muestra In _{x-1} Zr _x TaO ₄ y difractograma correspondiente a la fase Ta ₂ O ₅ . (a) x=0.10 sinterizada, b) x=0.10 sinterizada y con tratamiento térmico posterior al sinterizado, c) x=0.15 sinterizada, d) x=0.15 sinterizada y con tratamiento térmico posterior al sinterizado	97
Figura 59. Refinamiento de Rietveld In _{0.95} Zr _{0.05} TaO ₄	98
Figura 60. Refinamiento de Rietveld In _{0.95} Zr _{0.05} TaO ₄ con tratamiento de 72 horas a 1150°C.	98
Figura 61. Refinamiento de Rietveld In _{0.90} Zr _{0.10} TaO ₄	99
Figura 62. Refinamiento de Rietveld In _{0.90} Zr _{0.10} TaO ₄ con tratamiento de 72 horas a 1150°C.	99
Figura 63. Refinamiento de Rietveld In _{0.85} Zr _{0.15} TaO ₄	100
Figura 64. Refinamiento de Rietveld In _{0.85} Zr _{0.15} TaO ₄ con tratamiento de 72 horas a 1150°C.	100
Figura 65. Espectros de impedancia representativos para InTaO ₄ tomados en el intervalo de temperatura estudiado con el circuito equivalente por el cual se realizaron los ajustes.	102
Figura 66. Diagrama de Bode representativo (-Z'' vs log f) para InTaO ₄	103
Figura 67. Diagrama de Bode representativo (Z' vs log f) para InTaO ₄	103



Figura 68. Gráfica representativa de capacitancia respecto a la temperatura para las mediciones en AC para InTaO_4 .	105
Figura 69. Gráfica representativa de resistencia respecto a la temperatura para las mediciones en AC para InTaO_4 .	105
Figura 70. Gráfica representativa de conductividad por temperatura respecto al inverso de la temperatura para las mediciones en AC para InTaO_4 .	106
Figura 71. Gráfica representativa de resistencia respecto la temperatura para las mediciones en DC para InTaO_4 .	106
Figura 72. Gráfica representativa de conductividad por temperatura respecto al inverso de la temperatura para las mediciones en DC para InTaO_4 .	107
Figura 73. Espectros de impedancia representativos para $\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$ tomados en el intervalo de temperatura estudiado con el circuito equivalente por el cual se realizaron los ajustes.	109
Figura 74. Diagrama de Bode representativo ($-Z''$ vs $\log f$) para $\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$.	110
Figura 75. Diagrama de Bode representativo ($-Z'$ vs $\log f$) para $\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$.	110
Figura 76. Gráfica representativa de resistencia respecto la temperatura para las mediciones en DC para $\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$.	111
Figura 77. Gráfica representativa de conductividad por temperatura respecto al inverso de la temperatura para las mediciones en DC para $\text{In}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{TaO}_4$.	112



11 Índice de tablas

Tabla 1. Fuentes de energía renovables.	4
Tabla 2. Fuentes de energía no renovables.	4
Tabla 3. Producción de hidrógeno.	9
Tabla 4. Generalidades para los átomos constituyentes de InTaO_4	24
Tabla 5. Parámetros atómicos de InTaO_4	26
Tabla 6. Metodología convencional de cómo llevar a cabo un refinamiento de patrón de difracción de rayos X.	37
Tabla 7. Valores de capacitancia eléctrica y su posible interpretación eléctrica.	41
Tabla 8. Parámetros estructurales de InTaO_4 sin sinterizar, después del refinamiento mediante el método de Rietveld.	57
Tabla 9. Valores de bondad y parámetros de red obtenidos mediante el método de Rietveld para la muestra de InTaO_4 sin sinterizar.	58
Tabla 10. Parámetros atómicos InTaO_4 sinterizado, después del refinamiento mediante el método de Rietveld.	59
Tabla 11. Valores de bondad y parámetros de red obtenidos mediante el método de Rietveld para la muestra de InTaO_4 sinterizada.	59
Tabla 12. Parámetros estructurales $\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$ después del refinamiento mediante el método de Rietveld.	60
Tabla 13. Valores de bondad y parámetros de red obtenidos mediante el método de Rietveld para la muestra de $\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$	61
Tabla 14. Energías de activación obtenidas por los dos diferentes modelos tanto en AC como DC.	74
Tabla 15. Energías de activación obtenidas en DC para las diversas muestras dopadas con Zr mediante el modelo de conducción iónica.	79
Tabla 16. Correspondencia aproximada entre longitudes de onda de luz visible y color. [36].....	86
Tabla 17. Valores de bondad y parámetros de red obtenidos mediante el método de Rietveld para las muestras de $\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TaO}_4$	101
Tabla 18. Valores de bondad y parámetros de red obtenidos mediante el método de Rietveld para las muestras $\text{Zr}_x\text{In}_{1-x}\text{TaO}_4$ con tratamiento de 72 horas a 1150°C	101



Tabla 19. Resultados del ajuste de circuito equivalente obtenidos para la muestra de InTaO_4 por el análisis de espectroscopia de impedancia.	104
Tabla 20. Resultados de las mediciones de resistencia obtenidos para la muestra de InTaO_4 con el electrómetro.	108
Tabla 21. Resultados de las mediciones de resistencia obtenidos para la muestra de $\text{Zr}_{0.05}\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$ con el electrómetro.	113



12 Índice de ecuaciones

Ecuación 1. Reacción general de fotólisis de agua.....	13
Ecuación 2. Reacción de reducción del hidrógeno.....	18
Ecuación 3. Reacción de oxidación del oxígeno.....	18
Ecuación 4. Reacción de fotólisis mediada por un catalizador y energía.....	19
Ecuación 5. Ley de Bragg.....	33
Ecuación 6. Función imaginaria que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción en el método de Rietveld.	35
Ecuación 7. Residuo generado por la función S_y	35
Ecuación 8. Relación de los residuos, el cual nos indica la calidad de ajuste.	36
Ecuación 9. Residuo esperado.....	36
Ecuación 10. Ecuación general de impedancia.	38
Ecuación 11. Relación capacitancia eléctrica-resistencia eléctrica con Z' de un circuito RC en paralelo.	40
Ecuación 12. Relación capacitancia eléctrica-resistencia eléctrica con Z'' de un circuito RC en paralelo.	40
Ecuación 13. Fórmula general para el modelo de transporte iónico.	71
Ecuación 14. Fórmula general para el modelo de transporte electrónico de un semiconductor.	71
Ecuación 15. Energía de activación.	71
Ecuación 16. Velocidad de propagación una onda.	83
Ecuación 17. Relación resistencia eléctrica-resistividad eléctrica.....	87
Ecuación 18. Ley de Ohm.	88
Ecuación 19. Relación conductancia eléctrica-resistencia eléctrica.....	88
Ecuación 20. Ecuación general de conductividad eléctrica.	89
Ecuación 21. Relación de las immitancias con la impedancia.....	89
Ecuación 22. (a) Ecuación para cálculo de la conductancia, (b) ecuación para cálculo de la susceptancia.....	89
Ecuación 23. Ecuación general para cálculo de capacitancia en un capacitor de placas paralelas.	90
Ecuación 24. Ecuación general de impedancia.	91
Ecuación 25. Ecuaciones para el cálculo de la parte real (a) e imaginaria (b) de la impedancia.....	92



13 Referencias

- [1] V. J. Roldan, *Fuentes de energía. Instalaciones eólicas, instalaciones térmicas*. Paraninfo, 2008.
- [2] H. H. Ascencio, *La maldad del estado*. Facultad de estudios superiores Acatlán, primera edición, 2014.
- [3] L. Gutierrez Jodrá, “El hidrógeno, combustible del futuro,” vol. 99, pp. 49–67, 2005.
- [4] H. J. Ávila Paredes, “Conducción eléctrica en electrolitos sólidos con estructura cristalina tipo fluorita : importancia de las interfases en materiales nanoestructurados,” vol. 6, no. 72, pp. 739–759, 2011.
- [5] S. M. Inmaculada Julián, *Diccionario de química, Diccionarios Oxford-Complutense*. 2003.
- [6] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama y H. Arakawa, “Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst.,” *Nature*, vol. 414, no. 6864, pp. 625–627, 2001.
- [7] N. Mota, M. B. Poceiro, J. Arenales y R. M. Navarro, “Producción de hidrógeno renovable mediante fotólisis de agua con luz solar.,” pp. 84–85.
- [8] Fujishima y K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [9] Y. C. Chiou, U. Kumar y J. C. S. Wu, “Photocatalytic splitting of water on NiO/InTaO₄ catalysts prepared by an innovative sol-gel method,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 357, no. 1, pp. 73–78, 2009.
- [10] M. Oshikiri, M. Boero, J. Ye, Z. Zou y G. Kido, “Electronic structures of promising photocatalysts InMO₄ (M=V, Nb, Ta) and BiVO₄ for water decomposition in the visible wavelength region,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 15, pp. 7313–7318, 2002.
- [11] Z. Zou, J. Ye y H. Arakawa, “Structural properties of InNbO₄ and InTaO₄: correlation with photocatalytic and photophysical properties,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 332, no. December, pp. 271–277, 2000.
- [12] J. Head y J. Turner, “Analysis of the water splitting capabilities of gallium indium phosphide nitride (GaInPN),” *U.S. Department Energy J. Undergrad. Res.*, 2006.
- [13] H. Chen, H. Chou y J. C. S. Wu, “Photocatalytic reduction of CO₂ using sol-gel derived



-
- InTaO₄ catalyst,” *Catal. Lab. Natl. Taiwan Univ.*, vol. 2, pp. 4–6.
- [14] H.-C. Chen, H.-C. Chou, J. C. S. Wu y H.-Y. Lin, “Sol-gel prepared InTaO₄ and its photocatalytic characteristics,” *J. Mater. Res.*, vol. 23, no. 05, pp. 1364–1370, 2011.
- [15] H. Chang, K. Kong, Y. S. Choi, Y. Choi, J. O. Baeg y S. J. Moon, “First-principles studies of doped InTaO₄ for photocatalytic applications,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 841–845, 2006.
- [16] J. Speight, *Lange’s Handbook of Chemistry, 70th Anniversary Edition*, 16, illust. McGraw-Hill Companies, Incorporated, 2004.
- [17] S. Matsushima, K. Obata, H. Nakamura, M. Arai y K. Kobayashi, “First-principles energy band calculation for undoped and N-doped InTaO₄ with layered wolframite-type structure,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, no. 12, pp. 2417–2421, 2003.
- [18] M. Diaz, “Estudio electroquímico y electrocatalítico de polioxometalatos del tipo Keggin soportados sobre polianilina.,” Universidad de Los Andes, 2010.
- [19] A. I. Hernández, Lira, R. F. Hernández, Barrientos, C. Gómez Yáñez, M. Ramírez Pérez, Carlos, J. González Nava, L. Martínez Solís y M. Pérez Labra, “Estudio del efecto del niobio sobre la estructura del titanato de bario empleando el método rietveld 1,2,” *Memorias del XIX Congr. internacional Anu. la SOMIM*, pp. 738–743.
- [20] J. L. Atkins Peter William, *Principios de Química: los caminos del conocimiento*. Médica Panamericana, 2006.
- [21] H. F. Cortes H., P. Martinez Yepes y H. Albeiro Valencia, *Fundamentos de cristalografía*. Armenia, Quindío Colombia: ediciones elizcom, 2006.
- [22] M. L. García Ramón, “Introducción al Método Rietveld.” Centro de Investigación en energía, UNAM, 2007.
- [23] X. Bokhimi, “Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld,” pp. 1–15.
- [24] J. F. Gómez García, “Estudio Experimental de la estructura y propiedades electrónicas en redes magnéticas de óxidos con estructura de weberita Ln₃TaO₇ (Ln=Y, Gd y Dy),” UNAM, Mexico D.F.2014 (Tesis para optar por el grado de doctor en ciencias).
- [25] J. L. Vázquez Gutiérrez, “Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicacion a una aleación



-
- biomédica de Co-Cr-Mo.,” Universidad politécnica de Valencia (Tesis para optar por el grado de Master), 2007.
- [26] J. Mendoza Flores, R. Durán Romero, y J. Genescá Llongueras, “Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión.” Instituto Mexicano del petróleo, Facultad de Química, UNAM, p. 33.
- [27] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair y A. R. West, “Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy,” *Adv. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 132–138, 1990.
- [28] A. R. West, D. C. Sinclair y N. Hirose, “Characterization of Electrical Materials , Especially Ferroelectrics , by Impedance Spectroscopy,” pp. 65–71, 1997.
- [29] Z. Zou, J. Ye y H. Arakawa, “Photophysical and photocatalytic properties of InMO_4 ($M = \text{Nb}^{5+}$, Ta^{5+}) under visible light irradiation,” vol. 36, pp. 1185–1193, 2001.
- [30] J. R.-C. T. Roisnel, “WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7).” 2000.
- [31] T. R. Juan Rodriguez-Carvajal, “FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction, International Union for Crystallography,.” 1998.
- [32] J. Ye, Z. Zou, H. Arakawa, M. Oshikiri, M. Shimoda, a. Matsushita y T. Shishido, “Correlation of crystal and electronic structures with photophysical properties of water splitting photocatalysts InMO_4 ($M = \text{V}^{5+}$, Nb^{5+} , Ta^{5+}),” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 148, no. 1–3, pp. 79–83, 2002.
- [33] E. Ruiz Trejo y J. F. Gómez García, “Structure and conductivity in CeNb_3O_9 ,” *Monatsh Chem*, 2009.
- [34] J. F. Gómez García, J. M. Ramírez De Arellano, E. Ruiz Trejo, G. Tavizon y P. De La Mora, “On the mechanism of electrical conductivity in $\text{Ce}_{1/3}\text{NbO}_3$,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 111, pp. 101–106, 2016.
- [35] J. Arentsen S., *Luz, egos y universos*, Primera ed. Chile: Andres Bello, 1985.
- [36] R. Serway y J. W. Jewett, *Física. Electricidad y magnetismo.*, Séptima ed. Cengage Learning, 2009.



-
- [37] O. Martínez Anaya, “Estudio de los compuestos isomorfos KMF_3 ($M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) con estructura perovskita,” UNAM, Facultad de Química (Tesis que para obtener el título de Químico).
- [38] J. Jaramillo Antillón, *Historia y filosofía de la medicina*, Ilustrada. Costa Rica, 2005.
- [39] F. J. Richard, *Electricidad. Principios y aplicaciones*. Barcelona: Editorial. Reverté, 1994.
- [40] A. Senner, *Principios de electrotecnia*. Editorial. Reverté, 1994.
- [41] D. Halliday, R. Resnick y J. Walker, *Fundamentos de Física Vol.2*, Sexta edic. Grupo patria cultural S.A de C.V (CECSA), 2001.
- [42] C. D. Giancoli, *Física. Principios con aplicaciones.*, Sexta edición México: Pearson Education, 2007.
- [43] F. Orozco Cuautle, “Electronica y servicio No.199,” Mexico, Nov-2014.
- [44] Liebertz, “Acta Crystallographica,” vol. Sec. B 28, p. 3100, 1972.

