

CENTRO DE INVESTIGACION  
CIENTIFICA Y DE  
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

ESTUDIO DE PROPIEDADES  
DE TRANSPORTE ELECTRICO Y  
MICROESTRUCTURAL DE LOS  
COMPUESTOS B-LNNB309 (LN LA,CE,PI,ND).

TESIS

MAESTRIA EN CIENCIAS

ALFONSO HUANOSTA TERA

ENSENADA,BAJA CALIFORNIA,MEXICO.JUNIO DE 1993.

**RESUMEN** de la Tesis de Alfonso Huanosta Tera presentada como requisito parcial para la obtención del grado de DOCTOR EN CIENCIAS en FISICA DE MATERIALES. Ensenada Baja California, México. Septiembre 1992.

## ESTUDIO DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELECTRICO Y MICROESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Ln=La,Ce,Pr,Nd).

Resumen aprobado por:

Dr. David Rios Jara.  
Director de Tesis.

El descubrimiento de materiales conductores de iones ha convertido el tema de la conductividad iónica en una de las áreas clásicas de la química y la física. A este grupo de materiales pertenece la familia de niobatos  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> donde Ln=La,Ce,Pr y Nd, cuya caracterización en sus propiedades de transporte eléctrico se presentan en este trabajo. En estos niobatos el catión es una tierra rara, tienen estructura de perovskita y el Nb está colocado en el centro de dos cubos, acomodados uno sobre otro, que forman la celda unitaria. La estructura es deficiente en cationes; esta deficiencia está definida por una ocupación parcial de la red de cationes, con 2/3 de iones Ln<sup>3+</sup> azarosamente distribuidos en la red. Así, la existencia de vacantes catiónicos en la red alimentó la idea de que estas fases condujeran portadores de carga iónicos. Esta sospecha fue confirmada. El trabajo experimental comenzó con la preparación, por síntesis de estado sólido de los niobatos en forma microcristalina. Posteriormente se conformaron los materiales en forma de pastillas, mediante técnicas de sinterizado. Para la caracterización de las propiedades de transporte eléctrico se usaron electrodos de oro en las caras opuestas de las pastillas. Las mediciones experimentales se realizaron utilizando un puente de impedancias, a frecuencia variable. El marco de análisis utilizado, para procesar la información experimental, fue la técnica de espectroscopía de impedancias y circuitos equivalentes. La obtención de los parámetros eléctricos se hizo empleando gráficas de impedancias. El análisis fue complementado con el manejo de una amplia variedad de combinaciones de las variables involucradas. En este trabajo se establecen las principales propiedades de transporte eléctrico de las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> y se discuten también parámetros dieléctricos tales como el tiempo de relajación, la permitividad, las pérdidas dieléctricas etc. Se determinaron las energías de activación involucradas en el fenómeno de conducción eléctrica y el comportamiento conductivo en un amplio intervalo de temperaturas. Finalmente se llevó a cabo un estudio a microscopía electrónica que nos permitió caracterizar la microestructura de estos compuestos.



CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE  
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISION DE FISICA APLICADA  
DEPARTAMENTO DE FISICA DE MATERIALES

ESTUDIO DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELECTRICO Y MICROESTRUCTURAL  
DE LOS COMPUESTOS  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Ln=La,Ce,Pr,Nd).

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para  
obtener el grado de DOCTOR EN CIENCIAS presenta:

ALFONSO HUANOSTA TERA

Ensenada, Baja California, Septiembre de 1992.

**DEDICATORIA**

A mis mujeres:

Thalía, Areli, María de la Salud  
y Consuelo

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. David Rios Jara, por su dirección en este trabajo.

Al Dr. Ariel A. Valladares Clemente, director del IIM-UNAM, por el decidido apoyo que siempre me ha brindado.

A los miembros del comité de tesis, Doctores Leonel Cota Araiza, Miguel Avalos Borja, Jesus Siqueiros Beltrones, Oscar Sosa Nishizaki por su interés y comentarios.

A Beatriz Cuéllar por el valor y entereza con que descifró el manuscrito de este trabajo.

Al Dr. Emilio Orgaz Baqué por haber propuesto y facilitado el tema de este trabajo.

A mis compañeros de trabajo, en especial a los Fís. Esteban Amano y José Guzmán por todo su apoyo técnico.

## CONTENIDO

|     |   | <u>Página</u> |
|-----|---|---------------|
|     | INTRODUCCION  | 1             |
| I   | FUNDAMENTOS TEORICOS                                      | 9             |
| I.1 | ANTECEDENTES  | 9             |
|     | I.1.1 Introducción  | 9             |
|     | I.1.2 El principio  | 11            |
|     | I.1.3 La historia   | 12            |
|     | I.1.4 Usos, posibilidades y dificultades                  | 13            |
| I.2 | MODELOS DE ESTADO SOLIDO                                  | 14            |
|     | I.2.1 Modelo de electrones libres                         | 14            |
|     | I.2.2 Modelo de bandas                                    | 16            |
|     | I.2.3 Sólidos reales                                      | 25            |
| I.3 | CONDUCTIVIDAD ELECTRONICA                                 | 26            |
|     | I.3.1 Conductores por exceso y por defecto                | 26            |
|     | I.3.2 Número de portadores como función de la temperatura | 32            |
| I.4 | CODUCTIVIDAD IONICA                                       | 36            |
|     | I.4.1 Generalidades                                       | 36            |
|     | I.4.2 Cristales iónicos                                   | 37            |
|     | I.4.3 Defectos cristalinos                                | 39            |
|     | A. Defectos puntuales                                     | 40            |
|     | B. Lineales   | 41            |
|     | C. Superficiales  | 41            |
|     | D. Volumétricas   | 42            |
|     | I.4.4 Defectos puntuales térmicos                         | 43            |
|     | I.4.5 $\sigma(T)$ para portadores iónicos                 | 46            |
|     | I.4.6 El mecanismo de saltos                              | 51            |

## CONTENIDO (Continuación)

|            |  | <u>Página</u> |
|------------|--|---------------|
| <b>II</b>  | <b>MARCO DE ANALISIS</b>                                 | <b>57</b>     |
| II.1       | LA TECNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS              | 57            |
| II.1.1     | Introducción   | 57            |
| II.1.2     | El modelo  | 59            |
| II.1.3     | Circuitos puros RLC en serie y en paralelo               | 68            |
| II.1.4     | Alternativas de análisis                                 | 77            |
| II.2       | DESVIACIONES EXPERIMENTALES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL     | 82            |
| II.2.1     | Cálculo de parámetros                                    | 82            |
| II.2.2     | Procesos en los electrodos                               | 91            |
| II.2.3     | Algunas dificultades                                     | 93            |
| II.3       | COMPORTAMIENTO DIELECTRICO                               | 96            |
| II.3.1     | Vectores de campo P, E y D                               | 96            |
| II.3.2     | Tiempo de relajación                                     | 104           |
| II.3.3     | Dependencia $\epsilon$ de respecto a la frecuencia       | 107           |
| II.3.4     | Tangente de pérdidas                                     | 111           |
| II.4       | RAPIDEZ DE SALTO   | 116           |
| II.4.1     | Contribución estadística y el modelo de Frenkel-Schottky | 116           |
| II.4.2     | Un método de cálculo de la rapidez de salto              | 122           |
| II.4.3     | El comportamiento general                                | 134           |
| <b>III</b> | <b>CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE</b>  | <b>139</b>    |
| III.1      | PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL                               | 139           |
| III.1.1    | Introducción   | 139           |
| III.1.2    | Preparación de muestras                                  | 140           |
| III.1.3    | Mediciones eléctricas                                    | 141           |

## CONTENIDO (Continuación)

|           |   | <u>Página</u> |
|-----------|---|---------------|
| III.2     | RESULTADOS                                  | 143           |
| III.2.1   | Comportamiento de $\sigma(T)$               | 143           |
| III.2.2   | El carácter de los portadores de carga      | 144           |
| III.2.3   | Tiempo de relajación                        | 161           |
| III.2.4   | Curvas espectroscópicas                     | 162           |
| III.2.5   | Permitividad y el factor de pérdidas        | 167           |
| III.2.6   | Rapidez de salto y conductividad dc         | 177           |
| <b>IV</b> | <b>CARACTERIZACIONES MICROESTRUCTURALES</b> |               |
| IV.1      | INTRODUCCION                                | 188           |
| IV.2      | DESCRIPCION EXPERIMENTAL                    | 190           |
| IV.2.1    | Adelgazamiento mecánico                     | 190           |
| IV.2.2    | Adelgazamiento por bombardeo iónico         | 191           |
| IV.2.3    | Microscopía de barrido                      | 192           |
| IV.2.4    | Microscopía de transmisión                  | 194           |
| <b>V</b>  | <b>DISCUSION Y CONCLUSIONES</b>             | 204           |
|           | <b>LITERATURA CITADA</b>                    | 218           |

FECHA DE INGRESO

FEB 28 1994

BIBLIOTECA CICESE

## LISTA DE FIGURAS

| <u>Figura</u>   | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| 1. Celda unitaria de los compuestos $RM_3O_9$ . R puede ser una tierra rara o un metal triva lente y M puede ser Nb, Ta o Pa.   | 3             |
| 2. Distribución de bandas de energía en un sólido.  | 19            |
| 3a,b Bandas de energía para un sólido metálico conductor de electrones.   | 22            |
| 4. Bandas de energía en un material dieléctrico. E es la energía asociada al ancho de la banda prohibido.   | 24            |
| 5. Estructura de bandas de energía para un semiconductor. E es la energía asociada al ancho de la banda prohibida.  | 24            |
| 6. Bandas de energía para un cristal con defecto en su estructura periódica.  | 27            |
| 7. Bandas de energía para conductores por exceso y por defecto.   | 30            |
| 8. Concentración de portadores de carga, como función de la temperatura absoluta, para un conductor intrínseco.   | 33            |
| 9. Concentración de portadores de carga, en función de la temperatura, para un conductor extrínseco.  | 33            |
| 10. Un ión $M^+$ moviéndose entre dos sitios A y B donde es la distancia que separa los sitios A y B de una red cristalina  | 52            |
| 11. a) El ión $M^+$ moviéndose en un campo paralelo a la dirección A-B. b) Movimiento de $M^+$ cuando el campo se aplica en dirección perpendicular a la línea A-B.       | 54            |
| 12. Modelo de muestra policristalina de material cerámico. La muestra en forma de pastilla se considera formada de una gran cantidad de "barritas" juntas unas con otras. | 62            |

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

| <u>Figura</u>  | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| 13. En este esquema se ha separado una sola de las barras que forman la muestra policristalina.<br>a) desplazamiento de las cargas por aplicación de un campo eléctrico.<br>b) aproximación al modelo de capas, cada grano se representa por una pequeña "capa".<br>c) circuitos equivalentes elegidos para representar el comportamiento eléctrico de los granos. | 65            |
| 14. Muestra cerámica policristalina representada por un conjunto de $n$ circuitos en serie, conectados en paralelo como se ve en esta figura.  | 65            |
| 15. Circuito RLC ideales, a) en serie y en b) paralelo.  | 68            |
| 16. Respuesta eléctrica de un circuito ideal RC en serie representada en los planos complejos de impedancias y admitancias. a) planos de impedancias. b) plano de admitancias.   | 72            |
| 17. Respuesta eléctrica de un circuito ideal RC en paralelo representado en los planos complejos de admitancias e impedancias. a) plano de admitancias. b) plano de impedancias.   | 75            |
| 18. Tres circuitos con el mismo valor de la impedancia a todas las frecuencias. Conocidos como: a) de Maxwell, b) de Voigt, c) de escalera.  | 78            |
| 19. La parte real e imaginaria de las variables $Z$ , $Y$ , $\varepsilon$ y $M$ graficadas contra el logaritmo de la frecuencia, conocidas como gráficas espectroscópicas.   | 82            |
| 20. Representación gráfica ideal de la impedancia total de un sistema electrodo/muestra cerámica/electrodo.  | 84            |

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

| <u>Figura</u>   | <u>Página</u> |
|---|---------------|
| 21. Esquemáticamente se muestra el comportamiento ideal, curva continua, de la parte imaginaria contrala parte real de cualquiera de los cuatro formalismos Z,Y,E ó M. El tipo de comportamiento experimental más frecuente se varía como en las líneas discontinuas.   | 85            |
| 22a,b Curvas de dispersión ideales, línea continua, y no ideales, línea discontinua a) parte real de la variable compleja en función de la frecuencia. b) parte imaginaria de la variable compleja en función de la frecuencia a la mitad de la altura de la curva ideal de Debye Z" vs logf el ancho mide 1.144 décadas. | 87            |
| 23. Capacitor de placas paralelas, con un material dieléctrico entre ellas .  | 98            |
| 24. Material dieléctrico sujeto a un voltaje alterno.   | 101           |
| 25. Dependencia general de la permitividad respecto a la frecuencia.  | 109           |
| 26. Angulo de fase entre los vectores de campo eléctrico e intensidad de corriente.   | 115           |
| 27. Ilustración esquemática de la migración iónica de largo alcance en una red cristalina.  | 120           |
| 28. Ilustración del mecanismo de conducción iónica a través de planos defectuosos en iones. Este es un conductor bidimensional.   | 120           |
| 29. Comportamiento de la conductividad en función de la frecuencia exhibiendo dispersión de altas frecuencias.  | 129           |
| 30. Iustración del comportamiento $\sigma(\omega)$ , en función de $1/T$ , para el caso en que el número de portadores para la conductividad ac y dc es el mismo.   | 131           |

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

| <u>Figura</u>  | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| 31. En este esquema se muestra la dependencia de $\sigma(\omega)$ , respecto a $1/T$ , cuando la concentración de portadores de carga es independiente de la temperatura.  | 132           |
| 32. Esquema de Arrhenius para la frecuencia de salto y la conductividad dc.  | 133           |
| 33. En esta figura se ilustra esquemáticamente el comportamiento general de las partes real e imaginaria de la admitancia en función de la frecuencia. Aquí también se ilustra el mecanismo utilizado para calcular $\omega_p$ . | 137           |
| 34. Aquí se muestra el circuito equivalente que presenta dispersión a bajas y altas frecuencias.   | 138           |
| 35. Representación esquemática del arreglo experimental utilizado en la caracterización dieléctrica de las fases $\beta$ -LnNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .   | 142           |
| 36a,b Aquí se aprecia el comportamiento experimental de los compuestos $\beta$ -LnNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (Ln=La,Ce) en el plano complejo $Z''$ vs $Z'$ .   | 145           |
| 36c,d Comportamiento experimental, en el plano de impedancias, correspondiente a los compuestos $\beta$ -LnNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (Ln=Pr,Nd).  | 146           |
| 37. Comportamiento de la conductividad, en función de la temperatura, de las fases $\beta$ -LnNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (Ln=La, Ce, Pr, Nd).  | 151           |
| 38. Comportamiento de la conductividad, en función de la temperatura, para $\beta$ -LaNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> reportada por George A.M. y A.N. Virkar (1988).   | 152           |

## LISTA DE FIGURAS (Continuación)

| <u>Figura</u>  | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| 39a,b Efecto de los portadores de carga en la región de baja frecuencia, para las fases con La y Ce.   | 157           |
| 39c,d Efecto de los portadores de carga en la región de bajas frecuencias para las fases Pr y Nd.  | 158           |
| 40. Dependencia funcional de la energía de activación en función del volumen de la celda unitaria de los compuestos $\beta$ -LnNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> (Ln=La,Ce,Pr,Nd) | 160           |
| 41. Comportamiento de Arrhenius del tiempo de relajación del sistema $\beta$ -LnNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .   | 162           |
| 42a,b Curvas espectroscópicas experimentales para los sistemas con La y Ce.  | 165           |
| 42c,d Curvas espectroscópicas experimentales para los sistemas con Pr y Nd.  | 166           |
| 43a,b Comportamiento de las partes real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia para los compuestos con La y Ce.   | 169           |
| 43c,d Comportamiento de las partes real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia para los compuestos con Pr y Nd.   | 170           |
| 44. Evolución de la parte real de la permitividad en función de la frecuencia.   | 172           |
| 45a,b La tangente de pérdidas en función de la temperatura para las fases con La y Ce.   | 175           |
| 45c,d La tangente de pérdidas en función de la temperatura para las fases con Pr y Nd.   | 176           |

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

| <u>Figura</u>  | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| 46a,b Comportamiento de la conductividad en función de la frecuencia para las fases $\beta$ -LnNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> . Ln = La, Nd.       | 178           |
| 47. Comportamiento de la conductividad en función de la frecuencia para las fases con Pr y Ce.   | 179           |
| 48. Dependencia funcional de la frecuencia de salto $\omega_p$ y la conductividad dc respecto a la temperatura absoluta.                           | 182           |
| 49. La concentración de portadores, descrita por el parámetro K, en función de la temperatura.   | 183           |
| 50. En un esquema de Arrhenius se muestra la relación existente entre las conductividades; del bulbo $\sigma_b$ y directa $\sigma_{dc}$ .          | 186           |
| 51a,b Morfología de las fases Ln=La,Ce.  | 193           |
| 51c,d Morfología de las fases Ln=Pr,Nd.  | 194           |
| 52. Fotografía de microscopía electrónica de transmisión de una estructura de dislocaciones en la fase $\beta$ -LaNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> . | 196           |
| 53. Patrones de difracción utilizados para identificación cristalina.  | 197           |
| 54. Dominio de macla de la fase $\beta$ -LaNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .  | 199           |
| 55a Dominio de macla observado por microscopía de transmisión. para el $\beta$ -LaNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .                                 | 200           |
| 55b Patrón de difracción de la matriz.   | 200           |
| 55c Difracción de ambas regiones, matriz y macla simultáneamente.  | 200           |
| 56. Dos celdas unitarias tetragonales a 90°, una de otra.  | 201           |

## LISTA DE TABLAS

| <u>Tabla</u>   | <u>Página</u> |
|--|---------------|
| I. En esta tabla se clasifican diversos tipos de materiales de acuerdo con el tipo de portador y la magnitud de la conductividad.                | 17            |
| II. Energías de activación características del proceso de conducción de las fases $\beta$ -LnNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , Ln=La, Ce, Pr, Nd. | 150           |
| III. En esta tabla se ilustra el comportamiento de la concentración de portadores de carga.  | 185           |

ESTUDIO DE PROPIEDADES DE TRANSPORTE ELECTRICO Y  
MICROESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>  
(Ln=La,Ce,Pr,Nd).

*Introducción*

Roth (1961) preparó el compuesto LaNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, sus estudios cristalográficos, utilizando técnicas de rayos X, mostraron simetría ortorrómbica con material en polvo y tetragonal con monocristales. Roth concluyó que se trataba de una estructura de perovskita distorsionada. Posteriormente [Masuno (1964), Dyer y White (1964), Iyer y Smith (1967)] se estableció, por una parte, la existencia de una serie de fases tipo perovskita cuya fórmula general fue escrita como RM<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, donde R puede ser una tierra rara u otro metal trivalente y M puede ser Nb, Ta o Pa. Por otra parte también quedó demostrado que la celda unitaria de los compuestos RM<sub>3</sub>O<sub>9</sub> contienen dos octaedros de igual tamaño, fig. 1, en los cuales el átomo M coordina seis oxígenos dentro de un paralelepípedo en cuyas esquinas están los átomos R. Además, se da la circunstancia de que uno de los sitios correspondientes a un átomo R está ocupado, estadísticamente, por 2/3 de R, el otro está vacante. Esto significa que la fórmula por celda unitaria debe ser R<sub>2/3</sub>M<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, y debe haber 1.33 sitios vacantes en forma azarosa en la red de cationes

(R). Su grupo espacial ha sido determinado como Pmmm, correspondiente a una estructura ortorrómbica. La temperatura de fusión de todos los compuestos está en el intervalo 1360-1400°C. Otras dos características de la celda unitaria son: una distorsión estructural de las unidades  $MO_6$  en la dirección del eje c y que los átomos M están desplazados de los centros de los octaedros, provocando que los octaedros también se distorsionen perdiendo su eje de simetría de multiplicidad 4. Así, los octaedros sólo poseen un eje de rotación de  $360^\circ$ . Lo cual origina cuatro tipos de oxígenos cristalográficamente diferentes.

Este efecto se ilustra en la fig. 1. Los enlaces O-M-O no están sobre un plano Y; tridimensionalmente, darían la impresión de cadenas "dentadas" O-M-O en direcciones paralelas a los parámetros a y b de la celda unitaria. Este tipo de deformación también se ha observado en las perovskitas  $BaTiO_3$  y  $PbTiO_3$ .

La otra característica es un gran "hueco", H, señalado en la fig. 1., en  $0,0,1/2$ , en el cual podría ser posible acomodar un ion de más de 1A de radio. La distancia del centro del "hueco" al oxígeno más cercano es de más de 2.7A. En realidad esta circunstancia abre la posibilidad de incorporar a la estructura una cierta variedad de iones con

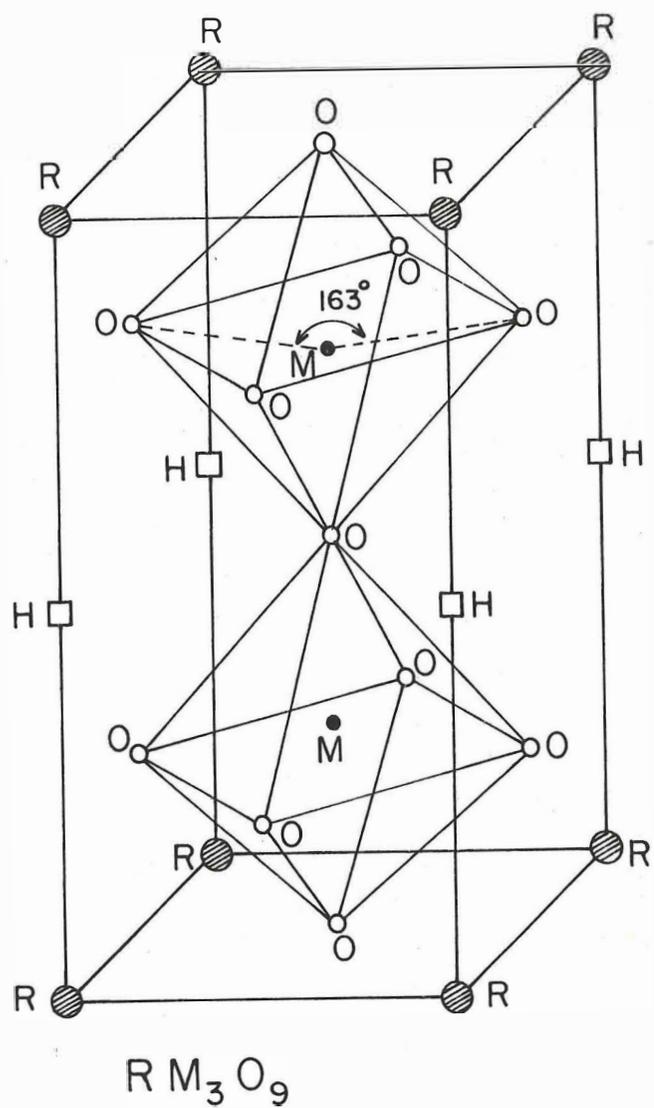


Figura 1. Celda unitaria de los compuestos  $RM_3O_9$ . R puede ser una tierra rara o un metal trivalente y M puede ser Nb, Ta o Pa.

el fin de modificar alguna o algunas propiedades de los compuestos.

Estos huecos o vacancias son responsables de los corrimientos de los átomos M ( $Z=0.262A$ ) y de los oxígenos ( $Z=0.226$ ) de sus posiciones ideales ( $Z=0.25$ ). Esto naturalmente conduce a que los enlaces M-O sean alternativamente "corto" y "largo" en la dirección del eje cristalográfico c. Los parámetros de la red tienden a deformarse de la siguiente manera  $a_{orto.} \cong a_{cub.}$   $b_{orto.} \cong a_{cub.}$   $c_{orto.} \cong 2a_{cub.}$

Un conjunto de parámetros de red de una serie de compuestos  $RM_3O_9$  han sido publicados por Iyer y Smith (1967).

Dadas las características del compuesto  $RM_3O_9$ , su estructura de defectos y la relativa facilidad con que se pueden sintetizar, es deseable investigar sus propiedades físicas y químicas, y aún pensar en la posibilidad de modificar algunas de ellas incorporando diferentes iones en los sitios vacantes.

El uso de la técnica adecuada para dopar, o envenenar, sistemas cristalinos puede conducir a resultados alentadores. Por ejemplo utilizando la técnica de intercalación, la cual

tiene la característica de que la cinética de intercalación está íntimamente ligada al tamaño de grano del material intercalado. Un tamaño de grano pequeño incrementa el área superficial de intercalación y simultáneamente decrece el número de saltos requeridos para que el ion móvil alcance una posición de equilibrio en el bulto del cristal. Así, controlando el tamaño de grano fue posible intercalar contenidos relativamente altos de  $\text{Li}^+$ , para formar los compuestos  $\text{Li}_x\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  y  $\text{Li}_x\text{Nd}_{1/3}\text{NbO}_3$  lo cual mejoró notablemente sus propiedades de conducción, según reportaron Latie L. (1984) y Nadire A. *et al* (1988).

El trabajo de caracterización de las propiedades físicas y químicas de estos compuestos es, todavía, una tarea no terminada. Más aún, éste trabajo se está realizando actualmente en varios centros de investigación en forma diversificada. Para nuestro propósito particular es conveniente separar un subgrupo de fases  $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$  donde  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ . Evidentemente hemos sustituido M por Nb y Ln por R, de la fórmula general. También se ha hecho una distinción adicional anteponiendo  $\beta$  a la fórmula general, esto es debido a que Torardi C.C. *et al* (1985) han reportado una familia de compuestos  $\alpha\text{-LnNb}_3\text{O}_9$  con  $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ . Estos últimos compuestos fueron sintetizados por métodos hidrotérmicos mientras que los compuestos  $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$  pueden

obtenerse por reacciones comunes de estado sólido, haciendo reaccionar pentóxido de niobio con el óxido de la tierra rara correspondiente. La fase  $\alpha$  consiste de una estructura monoclinica ordenada conocida también como de baja temperatura. Es posible transformar la fase  $\alpha$  en la fase ortorrómbica que es más estable, calentando a 1323-1373K. La fase  $\beta$  se retiene al enfriar hasta temperatura ambiente.

Torardi C.C. et al (1985) y Verhaar (1985) han reportado el comportamiento luminiscente de las dos fases.

No hay duda de que en sistemas cristalinos susceptibles de transportar cargas eléctricas, electrones o iones, los defectos de la red son los primeros responsables de la conducción eléctrica. La presencia de defectos iónicos da origen a la conductividad iónica, en tanto que los defectos electrónicos favorecerán la conductividad electrónica.

Como se ha mencionado antes las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> poseen una estructura de perovskita deficiente en cationes, esto hace pensar en la posibilidad de encontrar conductividad de tipo iónico en estos compuestos. De hecho Latie et al (1984) obtuvieron compuestos, cuya fórmula general es Li<sub>x</sub>Ln<sub>2/3</sub>Nb<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>6</sub> donde Ln=La,Nd, con X $\leq$ 0.2, en los cuales estudiaron el transporte de iones utilizando técnicas de análisis a.c. En

estas soluciones sólidas el reemplazamiento de  $Nb^{+5}$  por ( $Ti^{+4} + Li^{+1}$ ) mantiene la electro-neutralidad del compuesto sin cambiar el estado de carga de los átomos de Nb. Los autores señalan que la conductividad, iónica en carácter, aumenta considerablemente. También se han obtenido compuestos [Nadiri A. et al (1988)] con fórmula  $Li_xLn_{2/3}Nb_2O_6$  ( $Ln=La, Nd$ ), encontrando también un incremento en la magnitud de la conductividad.

Recientemente George A.M. et al (1988) ha investigado las propiedades eléctricas del compuesto  $\beta-LaNb_3O_9$  encontrando que los portadores de carga que participan en el fenómeno de conducción eléctrica, son tanto iones, como electrones.

En el presente trabajo se realizó una investigación, respecto a las propiedades eléctricas, extendida a todos los compuestos  $\beta-LnNb_3O_9$  donde  $Ln=La, Ce, Pr, Nd$ . Para este efecto se utilizó la técnica de espectroscopía de impedancias, éste método experimental está cobrando auge en la determinación del comportamiento eléctrico, o dieléctrico, de los materiales no metálicos en general.

Nuestros resultados corroboran el carácter mixto iónico-electrónico de los portadores de carga. Por otro lado se

determinan las energías de activación,  $E_a$ , para conducción y otros parámetros dieléctricos se discuten en los lugares correspondientes de este trabajo.

También se hizo un estudio de microscopía electrónica y técnicas de análisis por difracción de electrones, de las características microestructurales de las fases  $\beta$ - $\text{LnNb}_3\text{O}_9$ .

El orden en que será presentado este trabajo es el siguiente: En el primer capítulo se describirán las características de la conducción eléctrica en sólidos cristalinos, eléctrica y iónica, particularmente en materiales semiconductores y dieléctricos. En el capítulo II se describirán, en algún detalle, las características de la técnica de espectroscopía de impedancias, a fin de poner el marco de referencia al cual se recurrirá al presentar los resultados y discusión en el capítulo III. El trabajo de microscopía electrónica, se presentará en el capítulo IV. Finalmente el capítulo V será dedicado a una discusión general de resultados.

## I. FUNDAMENTOS TEORICOS

### I.1 ANTECEDENTES.

#### *I.1.1. Introducción.*

En este primer capítulo es nuestro interés presentar algunas ideas básicas acerca de la constitución y características generales de los materiales sólidos cristalinos. Aquí no se pretende desarrollar todo el aparato matemático necesariamente involucrado en una descripción detallada del tema.

La literatura consagrada a describir las formulaciones físico-matemáticas involucradas en una descripción rigurosa del estado sólido es muy numerosa y sólo citaremos los textos más frecuentemente consultados en este capítulo.

Para el estudio de la materia, en general, la física se basa en la idea fundamental de que la materia está formada de átomos, y que éstos están constituidos de partículas cargadas eléctricamente. No hay duda, sin embargo, de que el comportamiento de estas partículas cargadas está gobernado finalmente por una dinámica cuántica, aunque con frecuencia es posible recurrir a modelos clásicos para describir, al

menos cualitativamente, muchos aspectos inherentes al estudio de la materia.

Como característica física importante de los materiales sólidos, en general, es de interés investigar la capacidad de conducción de cargas eléctricas de éstos. Obviamente esto conduce a determinar la conductividad del material.

En el mundo actual son particularmente importantes los sólidos metálicos, los cuales son conductores de electrones básicamente. Sin embargo otros materiales cristalinos y amorfos capaces de conducir cargas eléctricas de tamaño atómico, es decir iones, están siendo cada vez más estudiados debido a su gran potencial tecnológico.

Un conductor que conduce por iones difiere de un conductor electrónico, o metálico, en que; en el conductor iónico los portadores son cargas de tamaño atómico y aún molecular, y en el proceso tiene lugar una transferencia importante de materia; en tanto que en los conductores metálicos no ocurre transferencia importante de materia, pues el flujo de corriente eléctrica involucra sólo a los electrones.

### 1.1.2.- El Principio.

Algunos materiales cerámicos se conocen desde hace mucho tiempo, pero fue hasta los años 30 de este siglo que los materiales cerámicos comenzaron a estudiarse sistemáticamente. La estructura del  $\text{LiNbO}_3$  fue descrita en la década de los 20's. A partir de entonces el interés por conocer y estudiar los sistemas cerámicos ha crecido. Las últimas tres décadas han contemplado una verdadera explosión en el número de compuestos cerámicos obtenidos en los laboratorios, generalmente por medio de síntesis de estado sólido. Muy interesantes han resultado ser aquellos sistemas cerámicos susceptibles de modificar alguna o algunas de sus propiedades físicas o químicas cuando se incorporan a sus estructuras cristalinas diversos iones. Actualmente se conoce una serie de compuestos cerámicos capaces de conducir iones a través de su estructura, esto es, sólidos formados por una red rígida de iones a través de la cual otros iones pueden migrar. [Shannon, R.D. *et al* (1977), Huggins (1977), Subbarao (1980), West (1984)].

A estos compuestos se les conoce ahora, genéricamente, como electrolitos sólidos o conductores superiónicos. Estos sistemas, conductores de iones, incluyen aquellos materiales en los cuales la existencia de defectos de la red, o de

estructuras de canales, permiten que los iones fluyan rápidamente a través de ellos.

### *I.1.3. La Historia.*

En la década de los 60 Yao y Kummer reportaron que un compuesto cerámico no estequiométrico conocido como Sodio- $\beta$ -Alúmina podía alcanzar una conductividad comparable a la del NaCl (0.1 molar) acuoso ( $1.1 \times 10^{-2} \text{ (Ohm-cm)}^{-1}$ ), a temperatura ambiente. Ellos aseguraron que los portadores de carga eran iones  $\text{Na}^+$ . Se puede decir que esto marcó el inicio de una verdadera revolución tecnológica en el diseño y construcción de baterías a base de electrolitos sólidos [Julien, C. (1980)].

Las características que debe llenar un material susceptible de utilizarse como electrolito sólido son: elevada conductividad iónica, muy baja conductividad electrónica y estabilidad hacia los electrodos a la temperatura de uso.

Han pasado muchos años y ahora se conoce una serie de compuestos que están siendo utilizados como electrolitos sólidos, y más aún, el estudio de la conductividad iónica en materiales sólidos es, hoy en día, una de las áreas clásicas

de la química, la física, la ciencia de materiales y aún de la ingeniería.

#### *I.1.4.- Usos, Posibilidades y dificultades.*

De la misma forma como el número de electrolitos sólidos aumentó en años recientes, así mismo las posibilidades de uso de estos materiales se han diversificado, en el área de la electroquímica principalmente. Pueden usarse en baterías primarias o secundarias, sensores, bombas de gas, reactores electroquímicos, supercapacitores, síntesis de nuevos materiales por intercambio de iones [West, A.R. (1991)], carátulas luminosas de estado sólido (displays)... etc.

También en dispositivos ópticos es posible encontrar aplicaciones de estos materiales, pues la inserción de pequeñas cantidades de iones en el compuesto apropiado puede inducir modificaciones importantes en sus propiedades ópticas [Villafuerte-Castrejón M.E. et al (1990)].

Por una parte la variedad de electrolitos sólidos conocidos ahora incluye compuestos en los que los portadores de carga son iones de H, Ag, Cu, Li, F, Na, K, Al, entre otros. Pero por otra parte existen problemas, respecto a la fenomenología involucrada en el proceso de conducción, que no

están totalmente resueltos. Por ejemplo se hacen esfuerzos para comprender la naturaleza del movimiento individual y colectivo de los iones dentro del sólido. También se busca entender como pueden estar relacionadas la energía de activación para el movimiento de los iones y la estructura del electrolito.

## **I.2. MODELOS DE ESTADO SOLIDO.**

### *I.2.1. Modelo de electrones libres.*

Un modelo simple para estudiar el fenómeno de la conducción electrónica en materiales sólidos cristalinos es el modelo de electrones libres. De acuerdo con este modelo, los electrones más débilmente enlazados a un átomo se mueven libremente a través del volumen del material.

Este modelo fue inicialmente propuesto por Drude (1900)[Ashcroft, N.W. et al (1976)]. En él trabajaron posteriormente Lorentz y Sommerfeld entre otros.

Como se sabe en este modelo se desprecian las fuerzas que podrían surgir entre electrones de conducción y los núcleos iónicos. Es decir, todos los cálculos se efectúan como si los electrones de conducción estuvieran moviéndose

libremente en todo el interior del sólido. Así la energía considerada es totalmente cinética: la energía potencial se desprecia. Los cálculos tampoco consideran interacciones entre electrones.

Los electrones de conducción en todos los metales se comportan muy cercanamente a electrones libres, excepto en aquellos metales donde las capas electrónicas d y f se traslapan o caen en valores de energía cercanos a la banda de conducción. Los electrones en las capas d tienden a estar más localizados y a ser menos móviles que los electrones en las capas s y p.

Los electrones de conducción en un metal simple surgen de los electrones de valencia de los átomos constituyentes. En un metal expuesto a un campo eléctrico todos los electrones de valencia de los átomos constituyentes se convierten en electrones de conducción. Así siguiendo el modelo de electrones libres todo el conjunto de electrones se comportaría como un "gas" moviéndose a través de una red periódica de iones. Este gas de electrones libres no interactuantes, sujetos al principio de Pauli, "dos electrones no pueden tener todos sus números cuánticos iguales", se conoce como "gas de electrones libres de Fermi".

En la tabla I se presenta un conjunto de sistemas conductores clasificados de acuerdo al tipo de portador de carga involucrado en el proceso de conducción y la magnitud de la conductividad a temperatura ambiente.

Podría esperarse que un modelo tan sencillo como el de electrones libres tenga problemas para explicar los valores experimentales exhibidos en la tabla I. Por ejemplo ¿por qué varía la conductividad de los distintos sólidos entre límites tan amplios? ¿por que unos materiales son buenos conductores y otros son dieléctricos? Es decir, este modelo no puede proporcionar criterios para distinguir entre metales, semiconductores y aislantes (dieléctricos).

El origen fundamental de las dificultades con que tropieza este esquema tiene que ver con las interacciones de los electrones con la red cristalina y entre ellos mismos. Este problema viene a ser corregido por un modelo de conducción electrónico más completo pero más complejo, conocido como modelo de bandas [Mckelvey, J. P. (1966)].

### *1.2.2. Modelo de Bandas.*

En forma tradicional se habla de los niveles de energía discretos que ocupan los electrones en la configuración

Tabla I. En esta tabla se clasifican diversos tipos de materiales de acuerdo con el tipo de portador y la magnitud de la conductividad.

TABLA I

| TIPO DE PORTADOR | MATERIAL                      | $\sigma$ ( $\text{ohm}^{-1} - \text{cm}^{-1}$ ) |
|------------------|-------------------------------|---|
| IONICO           | CRISTALES IONICOS             | $< 10^{-18} - 10^{-4}$                          |
|                  | ELECTROLITOS SOLIDOS          | $10^{-3} - 10^1$                                |
|                  | ELECTROLITOS LIQUIDOS FUERTES | $10^{-3} - 10^1$                                |
| ELECTRONICO      | METALES                       | $10^1 - 10^5$                                   |
|                  | SEMICONDUCTORES               | $10^{-10} - 10^2$                               |
|                  | DIELECTRICOS                  | $< 10^{-12}$                                    |

atómica de átomos libres. Cuando los átomos se unen para formar un cristal, los niveles energéticos de los átomos pasan a formar bandas de energía. Es decir, en el sólido, los estados de energía de los electrones vienen determinados tanto por su interacción con el núcleo de su propio átomo, como por el campo eléctrico de la red cristalina. Esta interacción provoca la "descomposición" de los niveles de energía de los electrones. Para un sistema de  $N$  átomos aparecerán  $N$  niveles de energía, próximos unos a otros, formando una banda de energía.

Más aún la energía de los electrones en un cristal no puede tomar valores cualesquiera. Existen bandas de energía permitidas y bandas de energía prohibidas, alternadamente distribuidas en el espectro de energía. Esto se ilustra en la fig. 2. Cuando la energía aumenta crece el ancho de las bandas de energía permitidas y decrece el ancho de las bandas prohibidas [Rose, R. M. et al (1985)].

Los electrones de valencia de los átomos que forman un material, están más débilmente ligados a los núcleos que los electrones de las capas internas, favoreciendo su movilidad entre átomo y átomo a través de la barrera de potencial que los separa. La probabilidad de que los electrones de las capas internas puedan pasar de un átomo a otro es

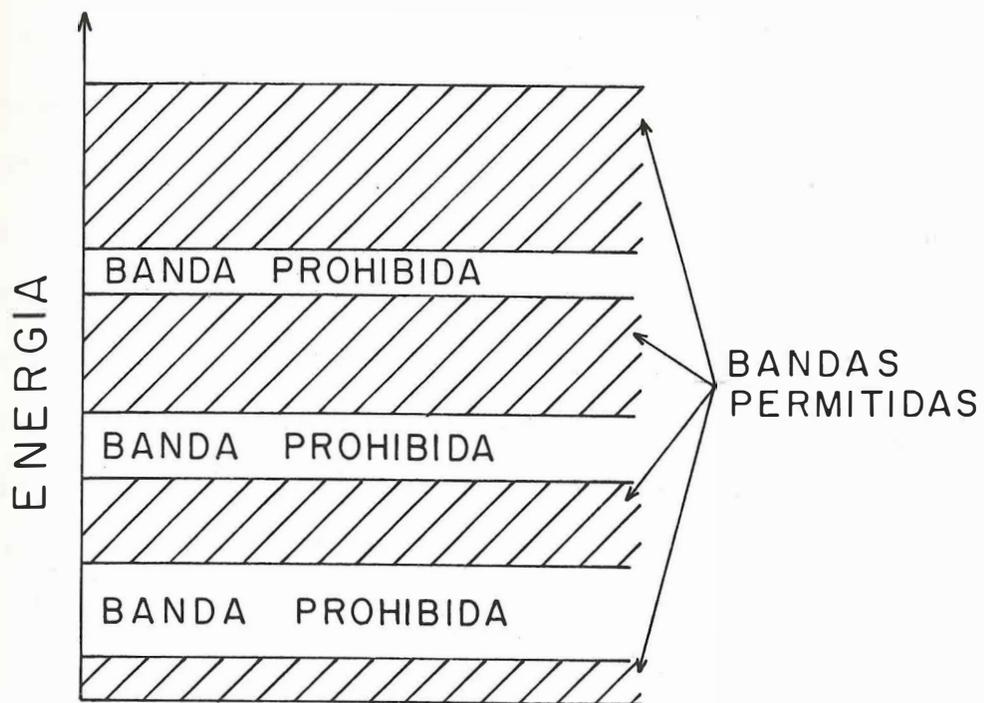


Figura 2. Distribución de bandas de energía en un sólido.

extremadamente baja, de suerte que el comportamiento de estos electrones es prácticamente el mismo que en átomos aislados. Cada banda de energía permitida contiene un número finito ( $N$ ) de niveles de energía. Además para cada nivel se debe satisfacer el principio de Pauli: "en cada nivel sólo puede haber dos electrones, con espines dirigidos en sentidos opuestos". Un nivel  $P$  se convierte en una banda  $P$  con capacidad para  $6N$  electrones. La banda más alta, si está parcialmente llena y contiene el nivel de Fermi, recibe el nombre de banda de conducción, porque sólo los electrones próximos al nivel de Fermi están libres para transportar corriente eléctrica.

Ahora, si el número de electrones que hay en el cristal es limitado, las bandas energéticas ocupadas resultan ser solamente las más bajas. Las demás bandas quedarán vacías.

Enseguida se describirán algunas variantes de ocupación de las bandas de energía por los electrones en materiales sólidos cristalinos.

a) Supóngase que la última banda en que existan electrones está parcialmente ocupada. Como esta banda la ocupan los electrones de valencia de los átomos, se le conoce como banda de valencia. En un campo eléctrico externo los

electrones que llenan el nivel próximo al límite de ocupación se acelerarán y pasarán a niveles de energía superiores, dentro de la misma banda. Así en el material comenzará a circular una corriente de electrones. Esto significa que aquellos materiales con banda de valencia parcialmente ocupada conducen bien la corriente eléctrica. Son metales. Figuras 3a y b.

b) Supongamos ahora que la banda de valencia está completamente ocupada por electrones, pero que se superpone a la siguiente banda permitida no ocupada. Al aplicar un campo eléctrico los electrones comienzan a pasar a los niveles de la banda libre y se produce una corriente de electrones. Este material también es un metal.

Una condición necesaria para que un sólido se comporte como conductor eléctrico, es que tenga niveles de energía vacíos, de modo que un campo eléctrico aplicado pueda hacer pasar electrones a esos niveles. Una observación importante es que el campo eléctrico aplicado sólo producirá transiciones de electrones dentro de una misma banda. Aunque esto depende de la magnitud de  $E$ .

c) Consideremos ahora un caso en que la banda de valencia está totalmente ocupada y que la banda prohibida que

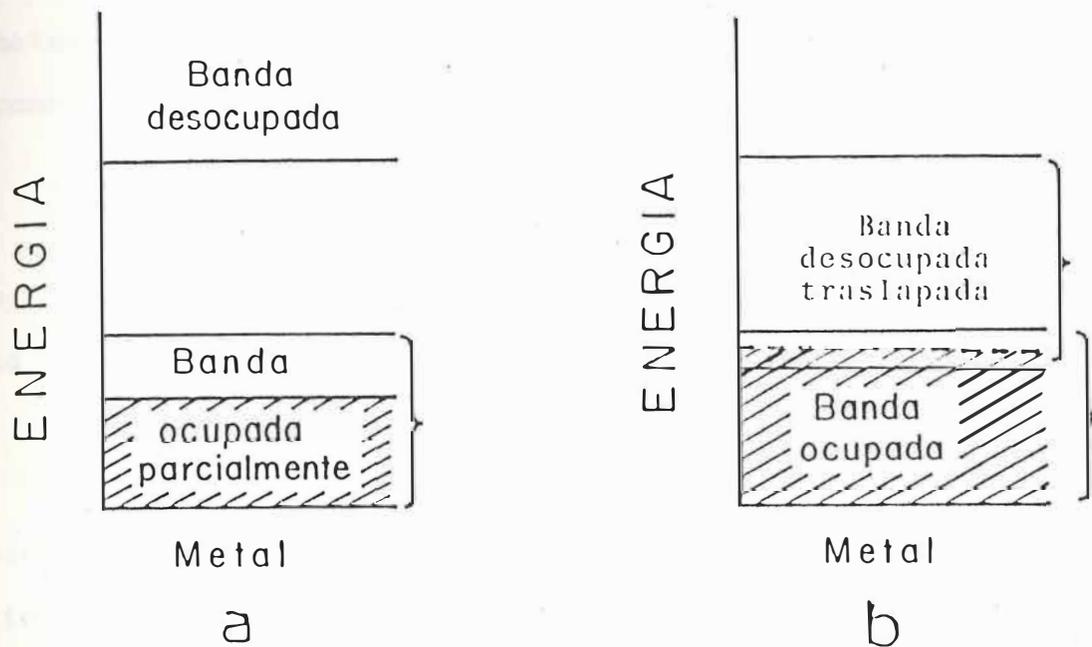


Figura 3a,b Bandas de energía para un sólido metálico conductor de electrones.

la sigue es de más de 2 o 3 eV. de ancho. Aplicar un campo eléctrico externo no crea una corriente electrónica en un material con esta estructura zonal, debido a que la energía de los electrones no puede variar en la banda llena. Este material se comportará como un buen aislante, o dieléctrico como también se les conoce, figura 4.

Ahora, si el ancho de la banda prohibida es menor que 2 o 3 eV., se dice que el material es un semiconductor. Esto se ilustra en la fig. 5.

En un semiconductor es posible promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción a expensas de una cierta cantidad de energía térmica  $kT$ , donde  $k$  es la constante de Boltzmann.

A temperaturas muy bajas todo semiconductor se convierte en un buen dieléctrico.

En suma, la diferencia entre las propiedades eléctricas de los materiales sólidos se explica por la distinta forma en que los electrones ocupan las bandas de energía permitidas y por el ancho de las brechas prohibidas. Estos dos factores determinarían el hecho de que un sólido sea conductor o aislante.

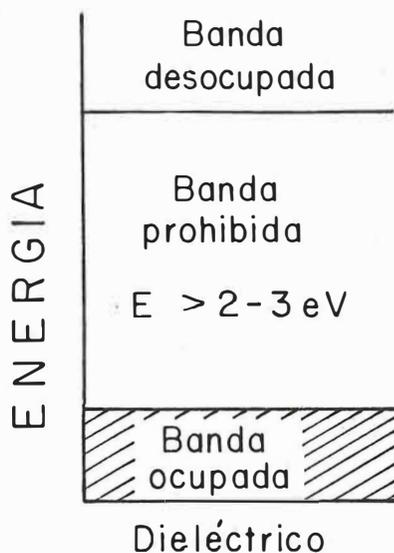


Figura 4. Bandas de energía en un material dieléctrico.  $E$  es la energía asociada al ancho de la banda prohibida.

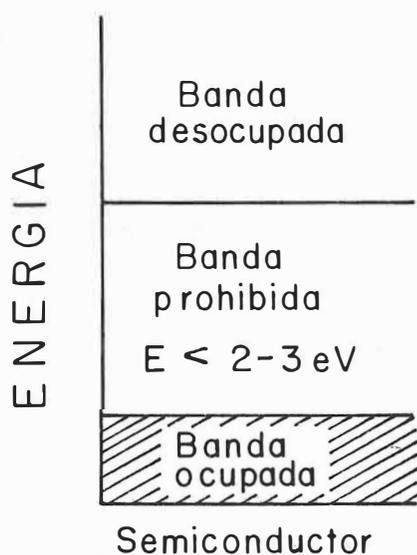


Figura 5. Estructura de bandas de energía para un semiconductor.  $E$  es la energía asociada al ancho de la banda prohibida.

Aquí vale la pena hacer notar que la diferencia entre los materiales metálicos y los dieléctricos es cualitativa. En tanto que entre los materiales dieléctricos y los semiconductores la diferencia es cuantitativa.

### *I.2.3 Sólidos reales.*

Aunque no se ha puesto explícitamente, hasta ahora se han mencionado materiales cristalinos cuya periodicidad en la red es perfecta. Pero esto es sólo una idealización, los cristales reales no son perfectos.

Toda desviación de la estructura periódica de un cristal se conoce como defecto.

Naturalmente la estructura de bandas de un cristal real se ve afectada por las imperfecciones de la red cristalina.

Más aún, la estructura electrónica de los átomos que forman un sólido no es el único factor que condiciona la diferencia en la ocupación de las bandas. En el NaCl, por ejemplo, la naturaleza del enlace químico desempeña un papel importante. Esto es, el carácter de la ocupación de las bandas energéticas depende también de la estructura del cristal. Así, el carbono con estructura de diamante es

dieléctrico, mientras que el carbono con estructura de grafito tiene propiedades metálicas.

La presencia de un átomo de impureza o de un defecto en la estructura periódica de un cristal tiene el efecto de superponer una perturbación  $U(r-r_0)$  al potencial periódico de la red  $U(r)$ . Esta perturbación será localizada en una pequeña región de volumen cuyo centro estará ocupado por el defecto. La solución de la ecuación de onda correspondiente pone de manifiesto la aparición de nuevos niveles de energía,  $E_1$ , permitidos, ubicados en la banda prohibida del cristal perfecto. Estos nuevos niveles permitidos  $E_1$  son una consecuencia de la separación de niveles de la banda permitida. Esto se ilustra en la fig. 6. [Pávlov, P.V. y A.F. Jojlov (1985)].

### **I.3 CONDUCTIVIDAD ELECTRONICA.**

#### ***I.3.1 Conductores por exceso y por defecto.***

En general, la conducción eléctrica se da por migración de largo alcance de los portadores de carga. En un material particular los portadores de carga podrían ser exclusivamente electrones pero también podrían participar "huecos" en el



Figura 6. Bandas de energía para un cristal con defecto en su estructura periódica.

proceso de conducción. Todavía más, los posibles portadores de carga podrían ser iones y aún polarones.

Lo importante, sin embargo, es que los defectos puntuales pueden ser responsables de la conducción eléctrica. Así, la presencia de defectos electrónicos favorecerá la conductividad electrónica, en tanto que los defectos iónicos propiciarán la conductividad de carácter iónico.

De aquí que una clasificación de los sólidos cristalinos por el valor de su conductividad no es unívoca, ya que un material puede presentar diferentes valores de este parámetro dependiendo de las impurezas o defectos que contenga. Entonces, el valor de la conductividad para un mismo material puede variar entre límites muy amplios.

En un semiconductor, a temperaturas elevadas, los electrones pueden ser térmicamente promovidos o excitados de la banda de valencia a la banda de conducción, produciéndose la conductividad intrínseca de igual número de electrones de conducción y de hoyos. Realmente el proceso de generación de portadores libres viene acompañado de un mecanismo de recombinación, en el cual una parte de electrones retorna de la banda de conducción a la de valencia y ocupa los enlaces rotos, o huecos. A una temperatura dada y después de cierto

tiempo se llegará a una concentración de equilibrio de los portadores de carga.

Experimentalmente es común que los portadores de carga se generen por la introducción de impurezas cargadas, produciendo así lo que se conoce como conductividad extrínseca.

Las impurezas que determinan la magnitud de la conductividad electrónica se conocen como donadores y aceptores. Los donadores son impurezas que pueden ionizarse positivamente al ser introducidos en la red cristalina. Las impurezas aceptoras se ionizan negativamente al ser incorporadas a la red.

Con frecuencia los donadores tienen niveles hidrogenoides, con energías un poco debajo de la banda de conducción; el donador es neutro cuando el nivel está ocupado y se convierte en ionizado positivamente cuando el nivel está vacío. Por otro lado los aceptores a menudo tienen niveles con energías un poco arriba de la banda de valencia y son iones negativos cuando el nivel está ocupado y el aceptor es neutro cuando el nivel esta desocupado. El sitio neutro podría considerarse como un ión negativo con un hoyo o hueco "ligado", Figura 7.

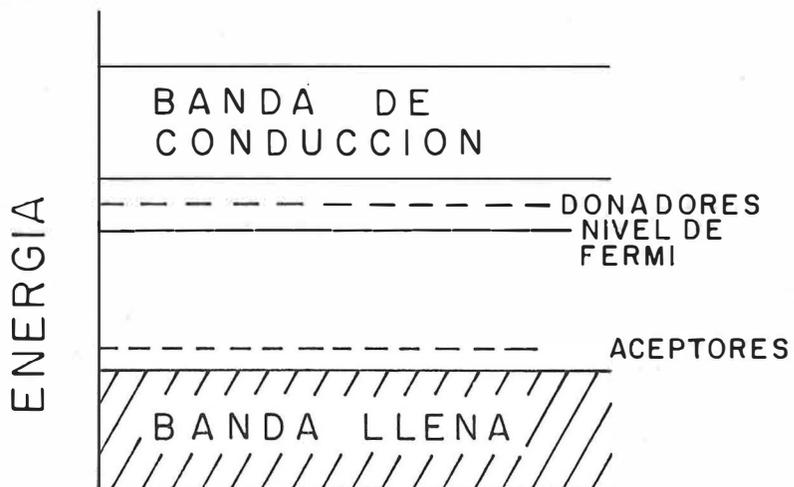


Figura 7. Bandas de energía para conductores por exceso y por defecto.

Si en un sólido cristalino semiconductor se introduce una impureza, donadora o aceptora, entonces a temperaturas bajas, cuando la energía de las vibraciones térmicas es insuficiente para que los electrones salten de la banda de valencia a la de conducción, los portadores de carga libres pueden surgir a expensas de la ionización de los niveles de impureza. La energía de ionización de los donadores o aceptores pequeños es insignificante comparada con el ancho de la banda prohibida. Por eso el electrón ligado a un átomo donador puede ser separado con bastante facilidad del átomo, es decir, trasladado del nivel donador a la banda de conducción.

Cuanto más se incremente la temperatura de un sólido que contenga impurezas donadoras, tantos más átomos cederán sus electrones. Es decir, cuando la temperatura crece entonces aumenta la probabilidad de las transiciones entre las bandas. Cuando la impureza es donadora habrá mayor cantidad de electrones en la banda de conducción que la cantidad de huecos existentes en la banda de valencia. En el caso de un semiconductor, si los electrones son los portadores mayoritarios, al sólido se le conoce como semiconductor por exceso o tipo n.

En un semiconductor con impureza aceptora los electrones pasan con facilidad de la banda de valencia a los niveles aceptores. Al mismo tiempo en la banda de valencia se generan huecos libres. El número de huecos libres que hay en ella es mucho mayor que el de electrones libres que se forman a expensas de las transiciones de la banda de valencia a la de conducción. Así, los portadores mayoritarios son los huecos y éste se conoce como semiconductor por defecto o tipo p. [Pávlov y Jojlov (1985)].

### *I.3.2. Número de portadores como función de la temperatura.*

Un punto importante es que la concentración de portadores, electrones o huecos, en un conductor intrínseco aumenta con la temperatura exponencialmente. La energía de activación para conducción involucrada es igual a la mitad del ancho de la banda prohibida. Un procedimiento para determinar el ancho de la banda prohibida de un semiconductor consiste en encontrar el ángulo de inclinación de la recta experimental  $\ln n$  vs  $T^{-1}$ , donde  $n$  es el número de portadores y  $T$  es la temperatura absoluta. Esta relación se muestra en la fig. 8.

Para el caso de conductores que presentan conducción de tipo extrínseco, cuando se eleva la temperatura, todos los

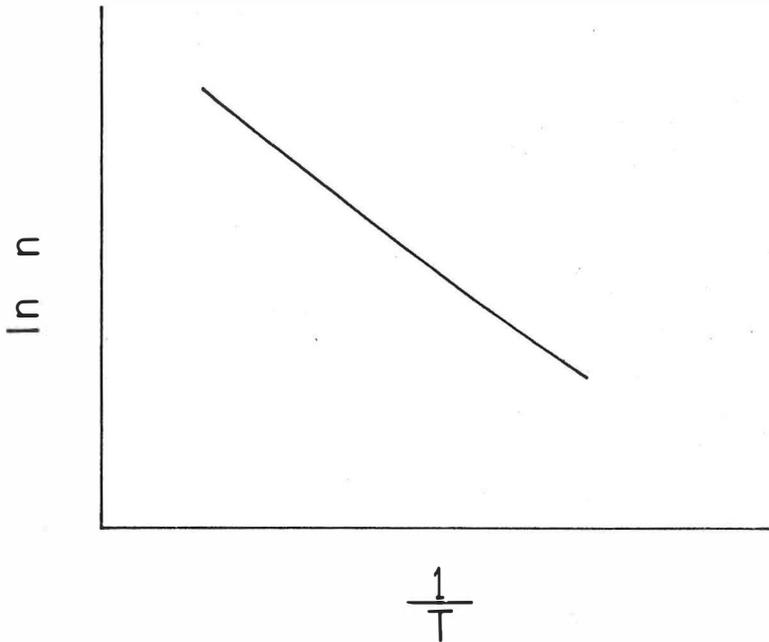


Figura 8. Concentración de portadores de carga, como función de la temperatura absoluta, para un conductor intrínseco.

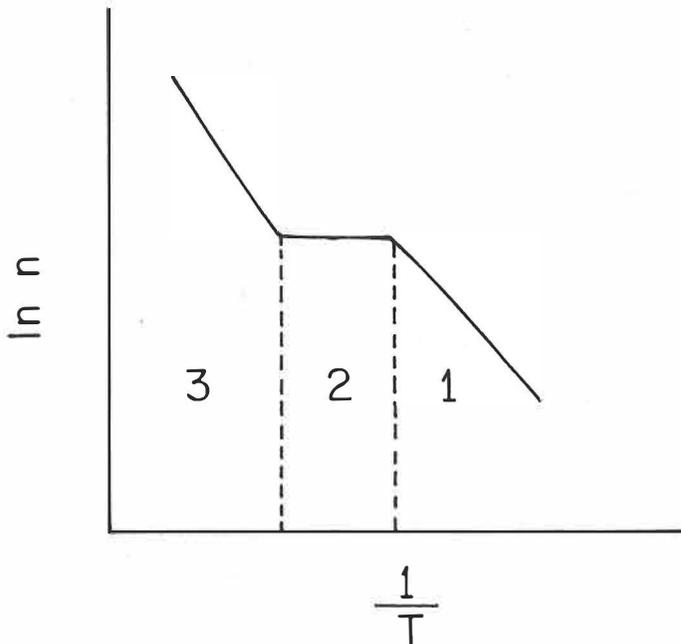


Figura 9. Concentración de portadores de carga, en función de la temperatura, para un conductor extrínseco.

electrones de los niveles donadores pasan a la banda de conducción, o en el caso de los aceptores se generan huecos libres en la banda de valencia.

Una gráfica de  $\ln n$  vs  $1/T$ , donde  $n$  es el número de portadores y  $T$  la temperatura absoluta, presentaría las siguientes características (fig. 9): La zona 1 correspondería a una etapa de ionización de impurezas. La zona 2 corresponde al hecho de que todas las impurezas, donadoras o aceptoras, están ionizadas, por esto se conoce a esta región como zona de agotamiento de la impureza. Cuando la temperatura se incrementa entonces se produce un aumento en la concentración de portadores, zona 3, a expensas de las transiciones entre bandas.

En estos dos casos, de conducción intrínseca y extrínseca, el comportamiento de  $\ln n$  vs  $1/T$ , es muy semejante al comportamiento de la conductividad en función de la temperatura,  $\sigma(T)$ . Es decir la dependencia de  $\sigma$  respecto a  $T$  vendría dada por  $\sigma = \sigma_0 \exp [-E_a/kT]$ . Particularmente en la zona de agotamiento de la impureza  $\sigma(T)$  está controlada por la dependencia de la movilidad en función de la temperatura,  $\mu(T)$ , de los portadores de carga.

Vale la pena hacer notar que en los materiales dieléctricos la movilidad de los electrones y/o huecos es extraordinariamente pequeña, centenares incluso millares de veces menor que en los materiales semiconductores. La razón es que, en los dieléctricos, los electrones se encuentran en estado combinado formando cuasipartículas llamadas polarones.

La experiencia demuestra que con el aumento de la cocentración de donadores o aceptores la inclinación de las rectas  $\ln \sigma$  vs  $1/T$  en la región de conductividad extrínseca disminuye. Esto es, disminuye la energía de ionización de la impureza. Con una cierta concentración crítica dicha energía se anula. Por ejemplo, para el germanio, del grupo V de la tabla periódica, esta concentración crítica es de  $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$  y en el silicio de  $3 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ .

Si en un sólido cristalino existen  $n$  portadores de carga por unidad de volumen susceptibles de ser arrastrados bajo la acción de un campo eléctrico,  $E$ , entonces la densidad de corriente será  $j = -nev$ , donde  $e$  es la carga del portador y  $v$  su velocidad promedio, o velocidad de arrastre. La velocidad de arrastre también puede expresarse en términos del campo eléctrico,  $E$ ,  $v = -e \frac{E\tau}{m}$ , aquí  $\tau$  es el tiempo transcurrido entre choque y choque,  $m$  es la masa del portador de carga. Ahora

la conductividad eléctrica puede definirse a través de la expresión  $j = \sigma E$ , entonces:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1)$$

y la resistividad quedaría definida como

$$\rho = \sigma^{-1} = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (2)$$

#### I.4 CONDUCTIVIDAD IONICA.

##### *I.4.1 Generalidades.*

En estado sólido la mayoría de las sales inorgánicas existen como redes iónicas. Normalmente, en estas sales los iones están fijos en los sitios de la red cristalina y no es posible, a temperatura ambiente, establecer una corriente de iones por aplicación de un campo eléctrico. Esto mismo ocurre en los materiales dieléctricos y semiconductores. Sin embargo a temperaturas relativamente elevadas los iones pueden constituir una corriente eléctrica, debido a que en este caso existe la tendencia a la pérdida de la estructura y

la densidad de defectos aumenta de manera importante, favoreciendo el transporte de iones a través de la red.

Como se mencionó en la introducción, existe una gran variedad de materiales conductores de iones, los cuales pueden ser positivos (cationes) o negativos (aniones). A diferencia de la conducción por electrones o por hoyos, en este caso el transporte de carga involucra también transporte importante de masa, puesto que los portadores de carga son prácticamente de tamaño atómico. Los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo. Una observación importante en el caso de conductores iónicos es que la concentración de portadores debe disminuir paulatinamente, en un volumen dado. Esto significa que la magnitud de la corriente iónica depende del tiempo.

#### *I.4.2 Cristales Iónicos.*

Los cristales iónicos son compuestos en los cuales prevalece el carácter iónico del enlace químico, cuyo origen se encuentra en la interacción electrostática entre los iones cargados.

Debido a que el enlace iónico no es ni direccional ni saturado, los números de coordinación que se presentan en compuestos iónicos es grande.

A los cristales iónicos pertenecen la mayoría de los dieléctricos con altos valores de resistividad. La conductividad eléctrica en los cristales iónicos se da fundamentalmente por iones, pero puede darse el caso de participación de portadores electrónicos en el proceso de conducción.

Generalmente los cristales iónicos son bastante estables, su estabilidad se explica porque la distancia entre las cargas de signo contrario es menor que la distancia entre las de igual signo. Pero la estabilidad de un cristal iónico real generalmente está afectada por la presencia de defectos. Más aún, es posible modificar la estabilidad del cristal, para bien o para mal, induciendo la aparición de defectos en la red cristalina. Por ejemplo la adición de átomos de impureza que posean diferente valencia, respecto a la del átomo que originalmente correspondería a la estructura, pueden introducir un exceso de defectos, cuya concentración quedará fijada principalmente por la composición. Naturalmente que el tamaño de los átomos de impureza, debido a las restricciones de espacio que impondría

el sitio disponible, es importante y determinará la clase de defecto que finalmente resultará en la red. Se podría pensar que muchos tipos de defectos pudieran coexistir, pero, consideraciones de energía generalmente favorecen únicamente a un tipo de defecto bajo un conjunto dado de condiciones de temperatura, presión, tipo de impureza y estructura cristalina. [Subbarao E. C. (1980)].

Los defectos cristalinos ejercen una influencia apreciable, y a veces determinante, en propiedades de los sólidos tales como la conductividad eléctrica, la fotoconductividad, la luminiscencia, la resistencia mecánica, la plasticidad y aún el color de los cristales.

Los procesos de difusión, crecimiento de cristales, recristalización y otros se pueden explicar satisfactoriamente en términos de una dependencia de los defectos de la red.

#### *I.4.3. Defectos Cristalinos.*

En los cristales iónicos reales pueden coexistir defectos electrónicos con los defectos iónicos. Particularmente los sólidos iónicos puros contienen muy pocos

defectos electrónicos y tienen una muy ancha banda de energías prohibidas, mayor a 3eV.

Puede hacerse notar que la movilidad de los defectos electrónicos es entre 100 y 1000 veces más grande que la movilidad de los defectos iónicos y generalmente se asume que ésta es independiente de la concentración de defectos. Esta suposición es válida al menos a bajas concentraciones de defectos y a temperaturas elevadas.

Una clasificación de los defectos cristalinos se puede hacer atendiendo sólo a sus rasgos puramente geométricos, o sea, por el número de dimensiones en las cuales las alteraciones de la estructura del cristal se extienden a distancias mayores que el parámetro de red característico. [West, A. R. (1984)].

#### A.- Defectos puntuales.

Estos defectos están localizados en puntos aislados del cristal, son de tamaño menor que una distancia interatómica. Se presentan como vacancias, átomos intersticiales y combinaciones de ellas (impureza-vacancia o impureza-impureza).

La naturaleza de los defectos puntuales y su concentración en cualquier sólido están determinados por consideraciones de equilibrio químico entre las varias especies que intervengan. El apilamiento de defectos y el desorden de la red ocurren a concentraciones relativamente elevadas de defectos.

#### B.- Lineales.

En este caso las alteraciones de la periodicidad se extienden en una dimensión de distancias mucho mayores que el parámetro de red característico, mientras que en las otras dos direcciones del cristal no superan unos cuantos parámetros de la red. Ejemplos de estos son las dislocaciones y las cadenas de defectos puntuales. Estos están determinados generalmente por algún tipo de tratamiento termo-mecánico a que se sujete al material.

#### C.- Superficiales.

Estos defectos poseen dos dimensiones mucho mayores que el parámetro de red. Entre estos se encuentran; límites de grano y maclas, defectos de empaquetamiento, límites entre fases, paredes de dominios y aún las superficies de los cristales.

#### D.- Volumétricos.

Son vacíos microscópicos e inclusiones de otra fase. Estas pueden producirse durante el crecimiento del cristal o como resultado de acciones sobre él. Por ejemplo la presencia de una gran cantidad de impurezas en una masa fundida que se cristaliza puede ocasionar la precipitación de partículas grandes de una segunda fase.

En el caso de los defectos puntuales que surgen por adición de impurezas, átomos o iones de impurezas podrían reemplazar un átomo o un ión en un sitio de la red, o bien ocupar un sitio intersticial. Si la impureza tiene la misma valencia que el ión original entonces no habrá carga efectiva asociada con el defecto. Pero si la valencia de la impureza es diferente podrán originarse los siguientes pares de defectos:

1.- Si la valencia del catión impureza es mayor que la del catión que desplazó se podría tener; i) impureza catiónica más anión intersticial ó; ii) impureza catiónica más vacancia catiónica.

2.- Pero si la valencia del catión impureza es menor que la del catión desplazado, entonces puede ocurrir; iii)

impureza catiónica más vacancia aniónica ó; iv) impureza catiónica más intersticial catiónico.

Generalmente los defectos puntuales pueden aparecer en los sólidos por calentamiento (defectos térmicos); pueden crearse por irradiación o por desviación de la composición química o sea defectos estequiométricos; y pueden inducirse también por deformación plástica.

#### *I.4.4. Defectos puntuales térmicos.*

El mecanismo por el cual surgen los defectos puntuales en equilibrio termodinámico fue propuesto por Frenkel (1926). Estadísticamente existen átomos en un cristal cuya energía cinética es grande, mayor que la del promedio. Estos átomos pueden abandonar su posición de equilibrio moviéndose en el cristal y transmitiéndoles su energía a los demás átomos. Los átomos que se movieron acabarán ocupando una nueva posición de equilibrio. Pero si todos los nudos, o sitios, de la red están ocupados entonces los átomos que se movieron sólo se podrán acomodar en los intersticios generándose así los defectos de Frenkel.

Los defectos de Frenkel se forman con mayor facilidad en cristales con espacios grandes entre los átomos, que en los de empaquetamiento denso. Así, es poco probable encontrar defectos de Frenkel en estructuras cúbicas de caras centradas, a menos que se introdujeran impurezas de átomos pequeños como boro, carbono o nitrógeno. En cambio los cristales con estructura de diamante y otras semejantes son susceptibles de contener defectos de Frenkel.

Debido a la posibilidad de alojar átomos intersticiales las estructuras con enlace iónico ocupan una posición intermedia entre los metales, que tienen empaquetamiento denso, y los semiconductores que tienen enlace covalente. Pero a pesar de que la geometría de su red deja cierto espacio para los iones, es frecuente que éstos se diferencien mucho por su volumen y, como resultado, se obtiene un empaquetamiento bastante denso. Por eso la probabilidad de que aparezcan átomos intersticiales en los compuestos iónicos varía mucho de una sustancia a otra.

Los defectos de Schottky (1935) están constituidos por una vacancia catiónica y una vacancia aniónica. Este es un defecto estequiométrico y existen dos átomos extra en la superficie del cristal, por cada defecto de Schottky, para efectos de compensación de carga. Estos defectos se

encuentran en cristales con empaquetamiento denso, en donde la formación de átomos intersticiales es difícil y energéticamente no favorable. Aquí algunos átomos de la capa próxima a la superficie, en virtud del movimiento térmico, pueden resultar en estado de "disociación parcial", es decir, pueden salir del cristal a la superficie. El hueco formado migra posteriormente dentro del cristal.

La formación de los defectos de Schottky hace que disminuya la densidad del cristal, ya que su volumen aumenta y la masa se mantiene constante. Cuando se forman los defectos de Frenkel la densidad no varía porque el volumen del cristal no cambia.

La formación de defectos puntuales requiere un gasto de energía considerable. Esta energía está en dependencia directa con la resistencia mecánica de los enlaces químicos y es proporcional a la energía de enlace en el cristal. Las energías que se requieren son del orden de  $1 \times 10^{-19} \text{J}$  ( $\cong 1 \text{ e.V.}$ ). Pero a temperaturas relativamente altas resulta energéticamente conveniente la existencia de defectos. Es el caso que, la introducción de defectos no sólo aumenta la energía interna del cristal, sino que también aumenta su entropía. Por eso, para una temperatura termodinámica  $T$  dada, la energía libre  $F=E-TS$  es mínima para una determinada

concentración de defectos. Esta igualdad está determinada evidentemente por el balance de las componentes energética y de entropía.

#### *1.4.5. $\sigma(T)$ para portadores iónicos.*

En muchos materiales clasificados como dieléctricos predomina la conducción por iones. Si a un conductor iónico se le aplica un campo eléctrico, un cierto número de iones saltarán la barrera de potencial que les impide moverse y avanzarán en la dirección del campo.

La conductividad viene dada por  $\sigma = cq\mu$ , donde  $c$  es la concentración de los iones móviles,  $q$  es la carga de los iones y  $\mu$  la movilidad de estos.

Debido a que  $q$  varía poco para los sólidos que conducen por iones, entonces  $\sigma$  será función de  $c$  y  $\mu$  básicamente. Ahora si la movilidad es térmicamente activada,  $\mu$  puede ser expresada por una ecuación de Arrhenius,

$$\mu = \frac{qd^2\nu_0}{kT} \exp\left(\frac{-Ea}{kT}\right) \quad (3)$$

en donde  $d$  es la distancia que saltará el ión entre sitios de la red susceptibles de ser utilizados como "camino" de

conducción.  $\nu_0$  es la frecuencia vibracional del ión en su sitio de la red,  $E_a$  representa la energía de activación necesaria para que un ión se comporte como carga móvil en el sólido y  $k$  es la constante de Boltzmann.

Por otra parte  $\mu$  puede ser relacionada al coeficiente de difusión iónico,  $D$ , por la relación de Nernst-Einstein.

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (4)$$

entonces 
$$\sigma(T) = \frac{\gamma_0 d^2 q^2 C}{kT} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (5)$$

Esta es la relación funcional que seguiría un proceso de conducción térmicamente activado.

A temperaturas bajas es frecuente que la conducción por iones este condicionada por las impurezas, mientras que a temperaturas altas lo está por la traslación de los iones básicos del sólido. Entonces  $\sigma(T)$  podría ponerse como:

$$\sigma = A_1 \exp[-E_1/kT] + A_2 \exp[-E_2/kT] \quad (6)$$

donde  $A_1$  y  $A_2$  son constantes características de cada etapa.  $E_1$  y  $E_2$  son las energías de activación para conducción correspondientes. En el apartado I.1.2 se hizo mención a una

serie de compuestos conocidos como electrolitos sólidos, estos llegan a tener conductividades del orden de  $1(\Omega\text{cm})^{-1}$ .

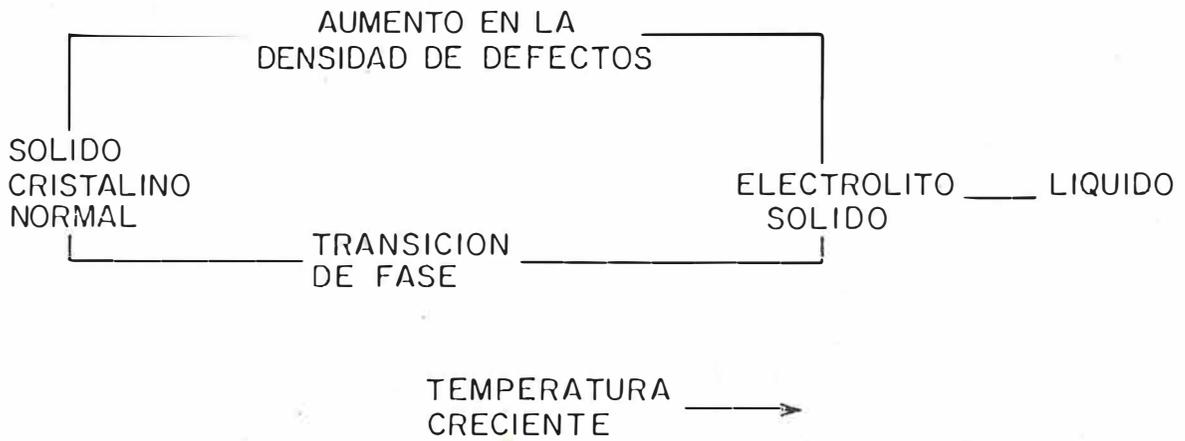
La conductividad iónica, algunas veces anormalmente elevada a cierta temperatura  $T_S$ , es característica de cada sustancia. Este aumento de la conductividad se debe, en resumidas cuentas, a un cierto tipo de reordenación de los iones correspondientes a la "subred móvil", esto suele ocurrir por un mecanismo de saltos. La otra subred, o sea, la estructura espacial formada por el otro tipo, o tipos, de iones conserva la "rigidez", así se garantiza la resistencia mecánica del cristal como un todo.

Así, en los conductores de iones podrían localizarse dos etapas cualitativamente distintas. Cuando  $T < T_S$  en que se comportarán como cristales iónicos ordinarios y cuando  $T > T_S$  en donde se podrán comportar como portadores superiónicos o eléctricos.

En metales y halogenuros se ha encontrado que existe una correlación lineal aproximada entre la temperatura de fusión y la energía de formación de defectos de Schottky en halogenuros alcalinos, o vacancias, en metales. Esta correlación parece razonable porque la temperatura de fusión depende de la energía de la red cristalina y está relacionada

con la energía requerida para romper la estructura del cristal. La energía de los defectos de Schottky, o creación de vacancias, podría considerarse como la energía requerida para "romper" una pequeñísima parte de cristal y remover un átomo o un par de iones de la estructura. Por ésto, en los dos procesos deben romperse enlaces similares. La semejanza podría seguirse. Además habrá que recordar que alguna de las teorías de fusión involucra la creación de una porción significativa de defectos cristalinos conforme se aproxima la temperatura de fusión. También se han notado correlaciones entre la temperatura de fusión y la energía de migración de vacancias catiónicas. Por ejemplo para el MgO la energía para formación de defectos de Schottky se ha estimado en 6.5 e.V., y la energía de migración para vacancias catiónicas en 2.5 e.V.

Con frecuencia los electrolitos sólidos son estables sólo a temperaturas elevadas. A bajas temperaturas pueden sufrir una transición de fase para dar un polimorfo con una conductividad iónica baja y un tipo de estructura cristalina más usual. En principio, podría ser posible que otros electrolitos sólidos se formaran al elevarse la temperatura, como consecuencia de un incremento gradual en la concentración de defectos. En el siguiente diagrama se ilustra ésto.



#### *I.4.6 El mecanismo de saltos*

Muchos materiales, principalmente dieléctricos, poseen iones débilmente ligados, los cuales pueden ser intersticiales o localizados cerca de los defectos estructurales. A expensas de las fluctuaciones térmicas, estos iones pueden pasar de unas posiciones de equilibrio a otras saltando barreras de potencial. Si no existe un campo eléctrico aplicado las traslaciones serán casuales, pero si existe un campo externo la distribución espacial de potencial dentro del sistema se modifica, originando una traslación preferencial de los iones.

Supongamos que un ión  $M^+$  se moverá en una red cristalina, como en la figura 10.

El viaje del ión, desde la posición (A) hasta la posición (B), estará restringido por la barrera de potencial debida a los otros iones de la red. Denotaremos por  $U$  la altura de la barrera de potencial entre sitios de iones adyacentes, separados por una distancia  $a$ , figura 11a. Los sitios de la red A y B ocuparían los lugares de más baja energía potencial. Entre A y B la energía potencial alcanza un máximo, el cual representaría matemáticamente el "punto en

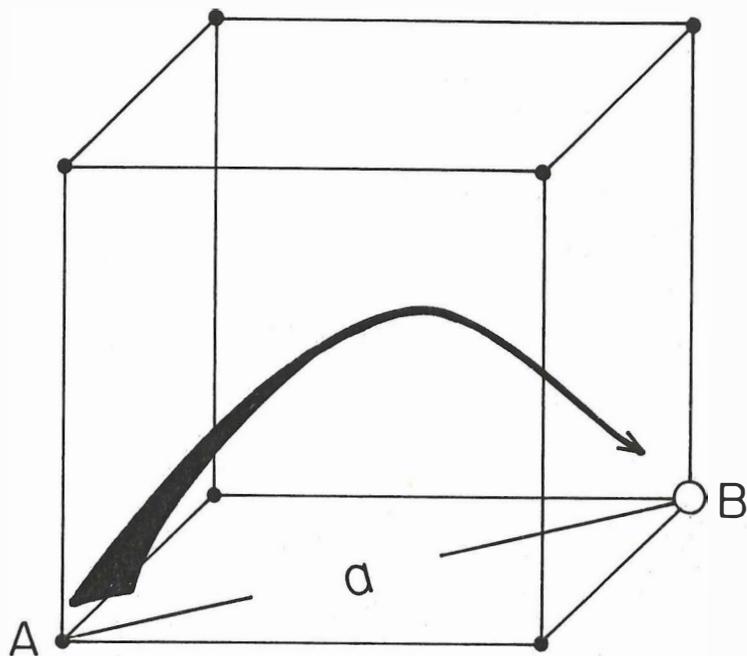


Figura 10. Un ión  $M^+$  moviéndose entre dos sitios A y B donde es la distancia que separa los sitios A y B de una red cristalina

silla" para un ión que salte de un sitio de la red al siguiente.

Cuando se aplica una diferencia de potencial  $V$  al cristal, entonces la altura de la barrera de potencial permanecerá invariante si la dirección del campo aplicado es perpendicular a la dirección que une A y B figura 11a. Pero si la dirección del campo aplicado es paralelo a la dirección A-B entonces tendrá una componente adicional dada por  $-\frac{1}{2} eVa$  si el ión va de A a B y  $+\frac{1}{2} eVa$ , si el ión va de B a A, figura 11b. Vea representaría el trabajo que el campo hace en mover el ión a través de la distancia  $a$ .

Por otra parte, debido a su energía térmica los iones  $M^+$  están vibrando a frecuencias,  $\nu$ , del orden de  $10^{12}$ - $10^{13}$  Hz. Así, en ausencia de un campo eléctrico, los iones tendrán una distribución de energías vibracionales. Ahora, a temperatura  $T(k)$  la probabilidad de que un ión  $M^+$  tenga una energía vibracional mayor que  $U$  para salvar la barrera de potencial y saltar de A a B, o de B a A, es proporcional a  $\exp [-U/kT]$ .

Si ahora se aplica un campo eléctrico paralelo a la dirección que une los sitios A y B, entonces la probabilidad por unidad de tiempo de que el ión salte de A a B es

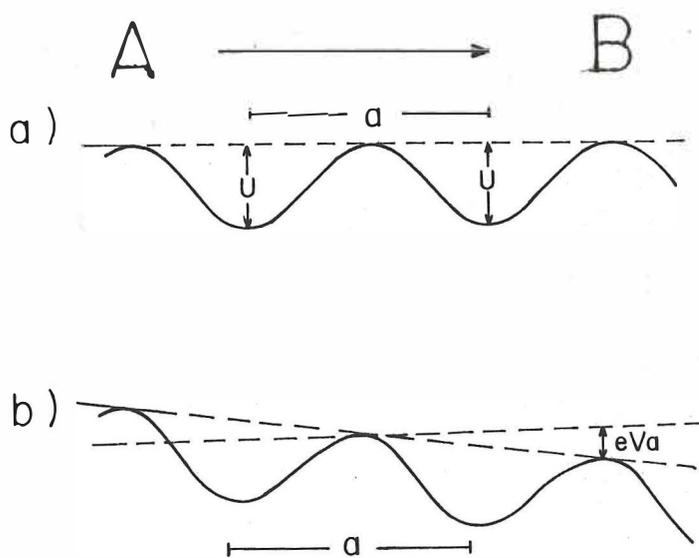


Figura 11. a) El ión  $M^+$  moviéndose en un campo paralelo a la dirección A-B. b) Movimiento de  $M^+$  cuando el campo se aplica en dirección perpendicular a la línea A-B.

$\nu \exp\left(-\left(\frac{-V_{ea}}{2kT}\right)\right)$  y de que el ión salte de B a A es

$\nu \exp\left(-\left(\frac{+V_{ea}}{2kT}\right)\right)$ .

Evidentemente, en un sentido la probabilidad de salto aumenta y disminuye en el otro.

En el caso particular de la figura 11b el salto ocurrirá de A a B, así que la probabilidad será:

$$\rho_A \text{ ----> B } \nu \exp\left[-\left(\frac{-V_{ea}}{2kT}\right)\right] - \exp\left[-\left(\frac{+V_{ea}}{2kT}\right)\right] \quad (7)$$

si suponemos que  $(V_{ea}) \ll kT$  entonces

$$\rho_A \text{ ----> B } \alpha \nu \exp \frac{[-U]}{kT} \left[ \frac{V_{ae}}{2kT} + \frac{(V_{ae})^2}{2kT} + \frac{V_{ae}}{2kT} + \frac{(-V_{ae})^2}{2kT} \right]$$

$$\rho_A \text{ ----> B } \alpha \nu \frac{V_{ae}}{kT} \exp \frac{[-U]}{kT} \quad (8)$$

Por otro lado la movilidad de  $M^+$  vendría dada por  $\mu = \frac{u}{V}$ , donde  $u = \rho_A \text{ ----> B}$  es la velocidad de arrastre, promedio, del ión. Entonces para  $N$ -iones móviles la conductividad sería:

$$\sigma \alpha \frac{Ne^2 a^2 \nu}{kT} \exp \frac{[-U]}{kT} = G \frac{Ne^2 a^2 \nu}{kT} \exp \frac{[-U]}{kT} \quad (9)$$

G es una constante de proporcionalidad que involucra la entropía S de activación del sistema e involucra también un factor geométrico, g, que toma en cuenta la posibilidad de que el salto del ión ocurra en otras direcciones.

Frecuentemente la ecuación final se escribe:

$$\sigma T = \frac{Ne^2 a^2 \nu}{gT} \exp \frac{(T\Delta S - U)}{kT} \quad (10)$$

Si en el proceso de arrastre de iones, ocasionado por una diferencia de potencial V, la temperatura está cambiando entonces el proceso será térmicamente activado. En este caso, si  $N_0$  representa el número total de iones potencialmente móviles en la estructura,  $U_m$  y  $\Delta S_m$  la energía de activación y la entropía para la creación de iones móviles, entonces la concentración total de N-iones podrá escribirse como  $N = N_0 \exp \frac{(\Delta S_m - U_m)}{kT}$  y entonces:

$$\sigma T = \frac{N_0 e^2 a^2 \nu}{gT} \exp \left[ \frac{T\Delta S + T\Delta S_m - (U + U_m)}{kT} \right] \quad (11)$$

lo cual es la expresión matemática de una gráfica de Arrhenius en un plano  $\log(\sigma T) \propto 1000/T$ . Se concluye así que el análisis de la conductividad de un electrolito sólido puede ser fuertemente apoyado por el comportamiento de Arrhenius que ese material muestre.

## II. MARCO DE ANALISIS

### II.1. La Técnica de espectroscopía de Impedancias.

#### II.1.1. Introducción.

En la caracterización de procesos de transporte de los sólidos cristalinos, está ganando terreno la técnica conocida como espectroscopía de impedancias. Quizá el aspecto más atractivo de esta técnica como instrumento para investigar propiedades eléctricas y electroquímicas de sistemas sólidos, y aún líquidos, es la conexión directa que frecuentemente existe entre el comportamiento de un sistema real y el comportamiento de un modelo idealizado de circuitos consistentes de componentes eléctricos discretos. El investigador sólo tiene que comparar los datos experimentales, en términos de impedancias por ejemplo, con las curvas teóricas generadas por el o los circuitos equivalentes elegidos para representar los procesos físicos que tengan lugar en el sistema que se está investigando [Cole K.S. y R.H. Cole (1941), Bauerle J.E. (1969), Hsiu Fung Cheng (1984), Pathmanathan K., et al (1985), Irvine, et al (1989)].

El modelo no intenta una descripción exacta del movimiento individual de los portadores de carga, sin embargo los parámetros manejados en el modelo podrían ser considerados como promedios de los parámetros que se manejan en un modelo microscópico.

La síntesis de nuevos electrolitos sólidos, particularmente cerámicos, se hace por técnicas de estado sólido y generalmente se obtienen en forma de microcristales. Para ser utilizados en dispositivos, estos materiales deben ser conformados a través de técnicas de sinterizado y moldeado. Cualquiera que sea la forma final del material, éste estará constituido por un apiñamiento de granos en contacto unos con otros. Caracterizar eléctricamente el material implica conocer las propiedades de conducción de los granos, pero también de las fronteras de granos, las cuales pueden jugar un papel importante en el comportamiento eléctrico global del material.

Normalmente la respuesta eléctrica de los granos y las fronteras exhiben diferente dependencia con la frecuencia, para una temperatura dada. Esta circunstancia se aprovecha ventajosamente utilizando el método de análisis de espectroscopía de impedancias, pues es posible determinar las propiedades de conducción eléctrica de los granos y las

fronteras de grano de manera paralela pero independientemente [Hsiu-Fung Chen (1984) ].

### II.1.2. *El Modelo.*

El principio básico de la técnica de espectroscopía de impedancias descansa en el análisis de la respuesta eléctrica del sistema frente a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. El intervalo de frecuencias que llega a usarse en estos estudios puede ser muy amplio ( $10^{-3}\text{Hz} - 10^{12}\text{Hz}$ ) dependiendo del interés particular. Esta es una razón de peso para utilizar esta técnica como un poderoso instrumento de investigación [Jonscher (1981)].

El estudio de las propiedades dieléctricas de una gran variedad de materiales a través de su respuesta a un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable  $V = V_0 \text{ sen } \omega t$ , donde  $\omega$  es la frecuencia angular y  $t$  el tiempo, representa lo que actualmente se conoce como método de análisis por espectroscopía de impedancias.

En general, se sabe que el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase cristalina puede describirse matemáticamente por una función compleja [Von Hiffel A.R. (1976)] tal como la impedancia,  $Z$ , o la admitancia,  $Y$ .

Esto significa que el proceso físico que tendrá lugar en un sistema electrodo/materialcerámico/electrodo, al aplicarle un campo eléctrico, puede representarse por un circuito eléctrico análogo o equivalente. Bauerle (1969) fue el primero en aplicar esta técnica en el estudio de sólidos conductores de iones.

Dicho de otra manera, cuando se grafica la respuesta eléctrica de un material cerámico de una sola fase, en el plano de impedancias, la curva resultante exhibe, las mismas características que un circuito formado por elementos resistivos y capacitivos combinados en diversas formas. Esta circunstancia sugirió la posibilidad de analizar aspectos fenomenológicos del proceso de conducción en materiales sólidos empleando circuitos equivalentes.

Este esquema puede ser extendido a sistemas policristalinos, como se hará ver enseguida.

Una vez que un electrolito sólido ha sido conformado como paralelepípedo o como pastilla, entonces es necesario colocarle, en caras planas opuestas, algún material que funcione como electrodo, puede ser plata, oro, platino... etc., dependiendo de características propias de cada

material. La configuración final sería entonces electrodo/material cerámico/electrodo.

En el esquema de circuitos equivalentes, un sólido policristalino puede modelarse pensando en que una resistencia (R) representa una trayectoria de conducción, bien a través de los granos o a través de las fronteras de grano. Así, una resistencia (R) en particular podría explicar la conductividad del cristal o bien alguna transición química y/o cristalográfica. Elementos capacitivos (C) e inductivos (L) se asocian generalmente a regiones de polarización de carga espacial y también con absorción específica y procesos de electrocristalización en los electrodos [Macdonald (1987)].

Un ejemplo sencillo de modelaje se muestra en la figura 9. En este caso supondremos que se trata de un conductor iónico policristalino sinterizado en forma de pastilla y con electrodos en sus caras planas. Es posible imaginar a la pastilla policristalina como formada por un apilamiento de  $n$  barras como la que se muestra en la fig. 12.

Cada barrita puede tener un número elevado de granos ( $g$ ) isotrópicos y homogéneos y fronteras de grano ( $fg$ ). Una suposición que se hará aquí es que las fronteras de granos

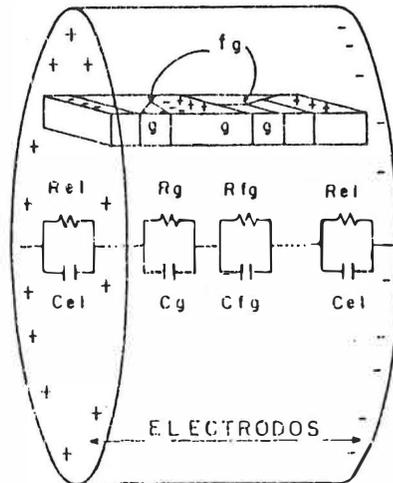


Figura 12. Modelo de muestra policristalina de material cerámico. La muestra en forma de pastilla se considera formada de una gran cantidad de "barritas" juntas unas con otras.

poseen una resistencia muy elevada al paso de los iones y que los electrodos no conducen portadores de carga iónicos. En la práctica estas dos condiciones no representan una restricción fuerte para el modelo. En el primer caso es posible darse cuenta a partir de información experimental si las fronteras permiten, o no, el paso de portadores de carga y en el segundo basta elegir adecuadamente el material de los electrodos para que estos se comporten como bloqueadores efectivos de cargas eléctricas.

Aplicar una diferencia de potencial en los electrodos de la pastilla tiene tener el efecto de provocar migración de cargas en el interior de los granos. La acumulación de carga en la vecindad cercana a las fronteras de grano hace pensar en un sistema de dipolos orientados. Esta situación se aprecia mejor en la fig. 13a en donde se ha separado la barra de la pastilla. Entonces, puesto que se ha asumido que la conductividad del grano es mayor que la de las fronteras, estas fronteras funcionarán como barreras para la corriente de cargas. Otra observación respecto a la figura 13a, es que el bloqueo al paso de cargas es más efectivo por aquellas fronteras que sean perpendiculares al eje de la barra. De este modo se puede pensar que sólo la componente perpendicular, respecto al eje de cada barra, de cada frontera bloqueará de manera efectiva el paso de cargas entre

grano y grano. Esto simplifica grandemente el problema. Ahora es posible considerar solo la componente efectiva en el bloqueo al paso de cargas, esto se ilustra en el fig. 13b. La barra queda finalmente formada por "capas" que representan los granos cristalinos. A este modelo se le conoce como modelo de capas.

Para completar el modelaje sólo resta construir el circuito equivalente. En esta etapa es importante tener una idea clara de los procesos físicos que esten ocurriendo; esto ayudará a utilizar las combinaciones de elementos eléctricos, y las interconexiones de combinaciones, que mejor simulen el comportamiento experimental del sólido. En nuestro ejemplo  $R_g$  describiría un trayectoria de conducción en los granos y debe combinarse en paralelo con  $C_g$ , que describe la polarización del mismo grano, porque estos elementos son físicamente inseparables. Con las fronteras de grano ocurre algo semejante,  $R_{fg}$  y  $C_{fg}$  van en paralelo. Pero granos y fronteras de grano son "vecinos", entonces los circuitos RC que los describen deben conectarse en serie, como en la figura 13c. Esta línea de razonamiento conducirá finalmente al diseño completo del circuito equivalente. En este caso se ha considerado que no se requieren elementos inductivos en el circuito equivalente.

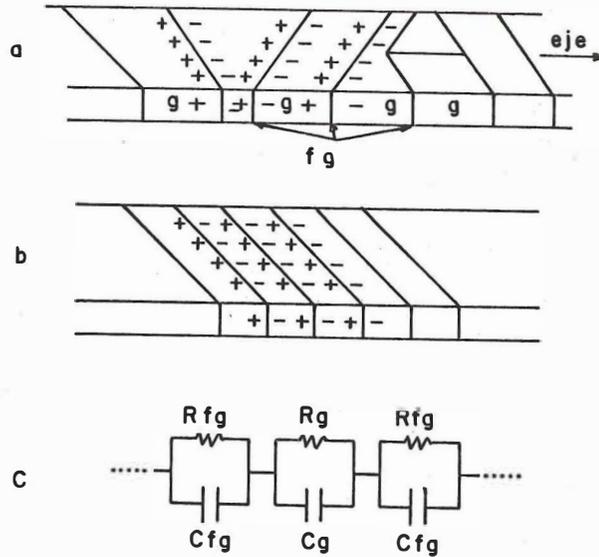


Figura 13. En este esquema se ha separado una sola de las barras que forman la mestra policristalina.

a) desplazamiento de las cargas por aplicación de un campo eléctrico.

b) aproximación al modelo de capas, cada grano se representa por una pequeña "capa".

c) circuitos equivalentes elegidos para representar el comportamiento eléctrico de los granos.

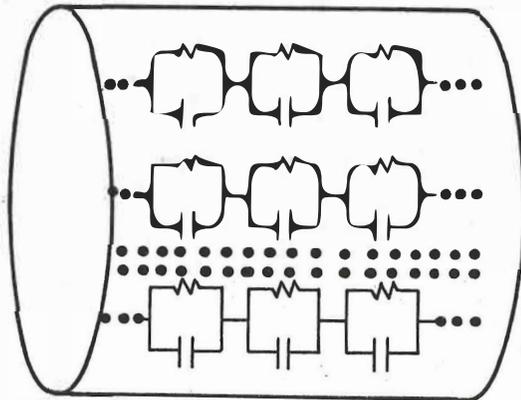


Figura 14. Muestra cerámica policristalina representada por un conjunto de  $n$  circuitos en serie, conectados en paralelo como se ve en esta figura.

Evidentemente en el diseño de un circuito equivalente se debe ser cuidadoso en la manera como los componentes se vayan conectando, en este sentido la mejor guía es tener una idea clara del proceso físico que este ocurriendo. Cada barra tiene  $s$  granos con  $(s-1)$  fronteras de grano, entonces la impedancia total de cada barra es:

$$Z_b = \sum_{b=1}^s (Z_g)_b + \sum_{b'=1}^{s-1} (Z_{fg})_{b'} \quad (12)$$

Este resultado es debido a que, para una combinación en serie de  $m$  elementos, la impedancia total es igual a la suma de las impedancias particulares de los  $m$  elementos.

Sin pérdida de generalidad se puede pensar que, estadísticamente, todas las barras tienen la misma impedancia  $Z_{b1}=Z_{b2}=\dots=Z_b$ , entonces la impedancia de cada barra es  $Z=Z_b$ . Pero a la muestra la forman  $n$  barras conectadas en paralelo, según se ilustra en la figura 14. Entonces, ahora se puede escribir la impedancia total de la muestra.

$$Z_m = \frac{1}{\sum_{h=1}^n \left( \frac{1}{Z_b} \right)_h} = \frac{1}{n} Z_b \quad (13)$$

Lo importante de este resultado es que la impedancia total,  $Z_m$ , de la muestra tiene la misma forma matemática que la de la impedancia de cada barrita [Huanosta, A. (1988)]. Esto significa que cuando se mida experimentalmente la impedancia de la pastilla se tiene, en realidad, el comportamiento de la impedancia de granos y fronteras de granos.

Falta considerar los electrodos. Para el caso de materiales conductores de iones exclusivamente no es difícil colocarles electrodos bloqueadores. Es decir, electrodos tales que la transferencia de carga entre éstos y el material resulte imposible. Esta resistencia al paso de cargas se caracterizará por  $R_{el}$ . Además se puede pensar que cada interface electrodo/conductor iónico, consiste de una superficie metálica cargada adyacente a una capa de carga iónica igual, de signo opuesto, localizada en la primera capa atómica del sólido conductor iónico. Esto permite modelar estas interfaces como un capacitor  $C_{el}$  de placas paralelas de área  $A$  virtualmente independiente del voltaje [Armstrong, R.D. (1980)]. Así:

$$Z_{total} = Z_g + Z_{fg} + Z_{el} \quad (14)$$

describirá el comportamiento eléctrico de toda la muestra, incluyendo electrodos, en el plano de impedancias.

### II.1.3. Circuitos puros RLC en serie y en paralelo.

Para el caso de un circuito RLC en serie figura 15a el voltaje total es la suma de las caídas de potencial en cada elemento (Kirchoff) esto es:

$$V = Ri + \frac{di}{dt} + \frac{1}{c} \int i dt \quad (15)$$

Para un sistema puramente resistivo con un voltaje  $V$  aplicado y una corriente  $i$  resultante, estos están relacionados simplemente por  $R=V/i$ . Pero si el voltaje es de la forma  $V(t)=V_m \sin(\omega t)$ , donde  $\omega=2\pi f$ ,  $f$  la frecuencia de la señal, y se aplica a un sistema no puramente resistivo, entonces resultará una corriente estacionaria  $i(t)=I_m \sin(\omega t + \theta)$ .  $\theta$  representaría la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente. Convencionalmente se define la impedancia como  $Z(\omega)=V(t)/i(t)$ , con  $|Z(\omega)| = V_m/I_m$  y ángulo de fase  $\theta(\omega)$ . En términos complejos la impedancia se define como:

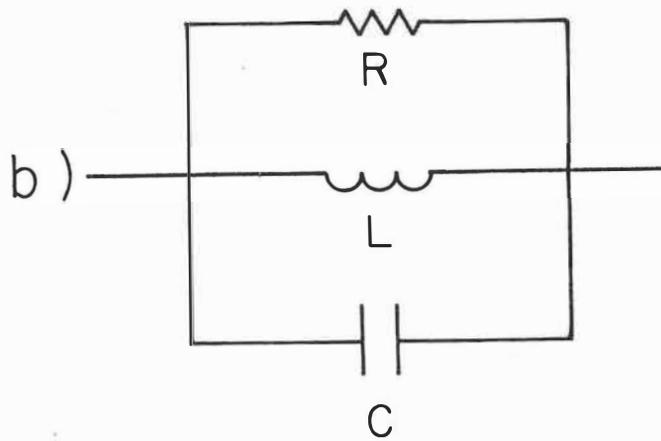


Figura 15.  
paralelo.

Circuito RLC ideales, a) en serie y b)

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' = |Z(\omega)| \exp(j\theta), \text{ con } \theta = \text{Tg}^{-1} |Z''/Z'|,$$

$$|Z(\omega)| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \text{ y } \exp(j\theta) = \cos\theta + j\text{sen}\theta. \quad (16)$$

Este es el esquema matemático más conveniente para el análisis de circuitos eléctricos. Aquí  $j = (-1)^{1/2}$ .

La corriente,  $i$ , y el voltaje,  $V$ , pueden ponerse en términos de la parte real del número complejo correspondiente. Esto es:

$$V = \text{Re} \{ \sqrt{2} V \exp j\omega t \} \quad (17)$$

$$i = \text{Re} \{ \sqrt{2} I \exp j\omega t \} \quad (18)$$

Entonces (15) se puede escribir

$$\operatorname{Re} \{ \sqrt{2} V \exp j\omega t \} = R \operatorname{Re} \{ \sqrt{2} I \exp j\omega t \} +$$

$$L \frac{d}{dt} \operatorname{Re} \{ \sqrt{2} I \exp j\omega t \} +$$

$$\frac{1}{C} \int \operatorname{Re} \{ \sqrt{2} I \exp j\omega t \} dt$$

que produce finalmente

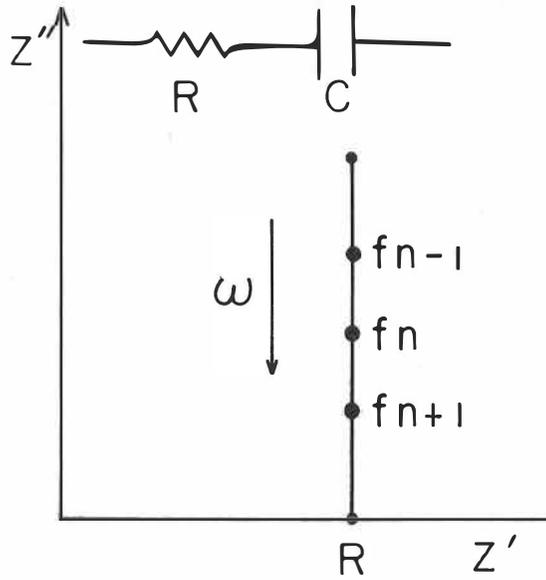
$$V = (R + j\omega L - \frac{j}{\omega C}) I, \quad (19)$$

donde  $(R + j\omega L - \frac{j}{\omega C}) = Z \quad (20)$

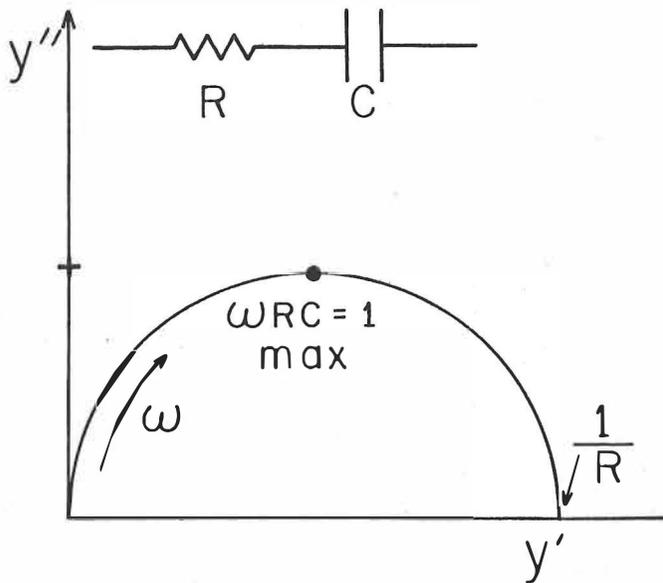
es lo que se define como la impedancia del circuito RLC en serie.

Un caso especial, pero importante es aquel en el cual  $L=0$ , entonces  $Z=R-\frac{j}{\omega C}$ , que describe una recta, en el plano  $Z''$  vs  $Z'$ , que corta al eje  $Z'$  en  $R$ . Fig. 16a.

Es posible usar el plano de admitancias ( $Y', Y''$ ) para representar la misma información contenida en el plano ( $Z', Z''$ ) de un circuito RC en serie. Puesto que  $Y=Z^{-1}$ , entonces:



a



b

Figura 16. Respuesta eléctrica de un circuito ideal RC en serie representada en los planos complejos de impedancias y admitancias.

a) planos de impedancias.

b) plano de admitancias.

$$Y = \frac{1}{R - j/\omega C} = \frac{1}{R} \left( \frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right) + \frac{j}{R} \left( \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right) \quad (21)$$

en donde

$$Y' = \frac{1}{R} \left( \frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right), \quad (22)$$

$$Y'' = \frac{1}{R} \left( \frac{j\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right) \quad (23)$$

son la parte real e imaginaria de la admitancia. Resolviendo para  $Y''$ , entonces

$$[Y'']^2 + \left[ Y' - \frac{1}{2R} \right]^2 = \left( \frac{1}{2R} \right)^2 \quad (24)$$

define un semicírculo, fig. 16b, con centro en  $1/2R$ , sobre el eje  $Y'$ .

Para el caso en que RLC está en paralelo Fig. 15b, la corriente total es la suma de las corrientes a través de la ramas del circuito (Kirchoff). Entonces

$$i = \frac{v}{R} + C \frac{dv}{dt} - \frac{1}{L} \int v dt \quad \text{usando entonces} \quad (17) \text{ y } (18)$$

$$\operatorname{Re}\{\sqrt{2} I \exp j\omega t\} = \frac{1}{R} \operatorname{Re} \exp \{\sqrt{2} V \exp j\omega t\} +$$

$$C \frac{d}{dt} \{\operatorname{Re} \sqrt{2} V \exp j\omega t\} + \frac{1}{L} \operatorname{Re} \{\sqrt{2} V \exp j\omega t\} dt$$

Se obtiene 
$$I = \left( \frac{1}{R} + j\omega C + \frac{1}{j\omega L} \right) V \quad (25)$$

se define a 
$$Y = \left( \frac{1}{R} + j\omega C + \frac{1}{j\omega L} \right) \quad (26)$$

como la admitancia del circuito.

En el caso en que no exista elemento inductivo en el circuito, entonces

$$Y = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (27)$$

es una recta que corta del eje  $Y'$  en  $R^{-1}$  como en la fig. 17a.

De manera análoga al caso anterior  $Z = Y^{-1}$ , entonces

$$Z = \left( \frac{1}{R} + j\omega C \right)^{-1} \quad (28)$$

de donde 
$$Z = R \left[ \frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right] - jR \left[ \frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right] \quad (29)$$

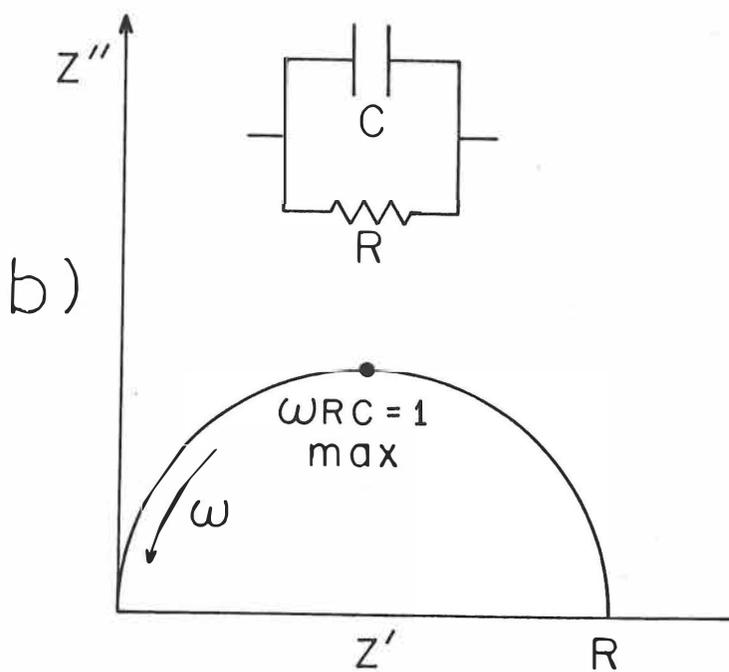
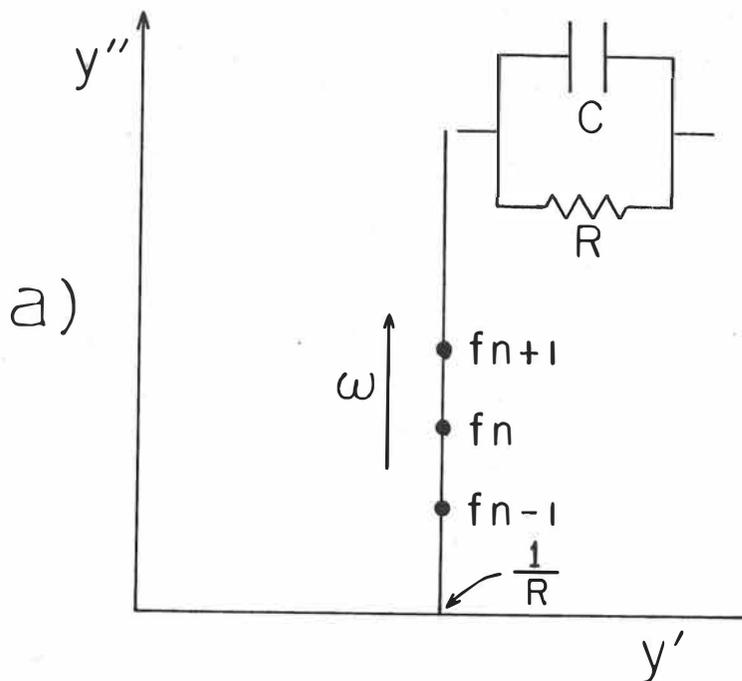


Figura 17. Respuesta eléctrica de un circuito ideal RC en paralelo representado en los planos complejos de admitancias e impedancias.

a) plano de admitancias.

b) plano de impedancias.

con 
$$Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2}, \quad Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \quad (30)$$

y resolviendo para  $Z''$ :  $[Z'']^2 + \{Z' - R/2\}^2 = (R/2)^2$ , lo cual define un semicírculo, en el plano  $Z$ , con centro en  $R/2$  sobre el eje  $Z'$ , fig. 17b. En todos los casos cada punto de las curvas es una función de la frecuencia.

Así como en el plano de admitancias la combinación RC en serie quedó descrita por un semicírculo, también en el plano de impedancias la combinación RC en paralelo queda descrita por un semicírculo. En ambos casos se cumple que, en el máximo de la curva,  $\omega_{\max} RC=1$ .

Es común definir  $RC=1/\omega_{\max}=\tau$  como la constante de tiempo de Maxwell para el circuito;  $\tau$  mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor C a través de la resistencia R y describe, básicamente, un tiempo de relajación del sistema RC.

#### **II.1.4 Alternativas de Análisis.**

En la discusión anterior se encontró, de manera natural, que las mallas RC en paralelo debían conectarse en serie para

simular o reproducir adecuadamente la respuesta eléctrica de la muestra, en cuyo caso lo importante sería la impedancia total del sistema.

Recurriendo exclusivamente a la teoría de circuitos eléctricos, es posible encontrar otras combinaciones de los elementos RC que produzcan el mismo valor de la impedancia total del sistema. La fig. 18a,b,c muestra tres circuitos que producirían la misma impedancia a todas las frecuencias. Estos modelos son matemáticamente equivalentes con una selección apropiada de valores de los parámetros RC involucrados. Como se ilustra en la fig. 18a,b,c estos modelos se conocen como: de Voigt, de Maxwell y de Escalera respectivamente.

Evidentemente el modelo utilizado en nuestra discusión fue el modelo de Voigt.

En principio es posible utilizar cualquiera de estos modelos en forma matemáticamente equivalente, o bien transformar uno en otro según conveniencias de cálculo. El problema surge cuando el número de mallas RC en paralelo aumenta y la transformación de un modelo en otro se vuelve cada vez más difícil.

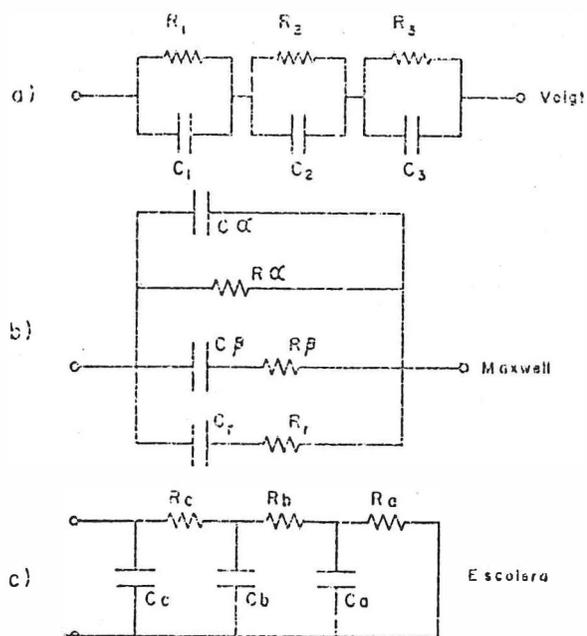


Figura 18. Tres circuitos con el mismo valor de la impedancia a todas las frecuencias. Conocidos como: a) de Maxwell, b) de Voigt, c) de escalera.

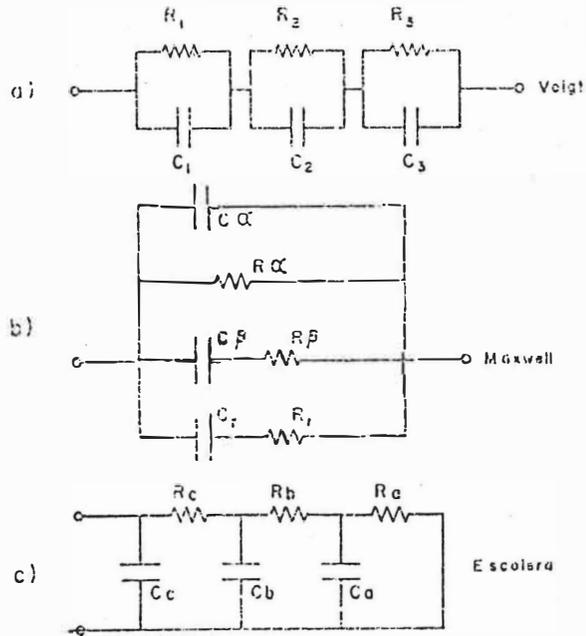


Figura 18. Tres circuitos con el mismo valor de la impedancia a todas las frecuencias. Conocidos como: a) de Maxwell, b) de Voigt, c) de escalera.

También vale la pena señalar que estos modelos no siempre muestran el mismo poder de interpretación respecto a un mismo proceso físico. Así, la selección de uno u otro dependerá, en general, de la naturaleza particular del sistema bajo investigación. Sin embargo puede decirse que al usar el modelo de Maxwell es preferible manejar el plano de admitancias,  $Y$ . En tanto que podría obtenerse más información en el plano de impedancias,  $Z$ , al usar el modelo de Voigt. Este último es muy socorrido en el estudio de sólidos conductores de iones.

Esquemas aceptables para presentar y procesar información experimental de carácter dieléctrico son los formalismos de impedancias y admitancias complejas; aunque existen otras posibilidades, equivalentes en principio, que son los formalismos de permitividad compleja,  $\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$  y módulo complejo  $M = M' + jM''$ . Entre ellos se dan las relaciones siguientes:  $Z = Y^{-1}$ ,  $\epsilon = -jY/\omega C_0$  y  $M = j\omega C_0 Z$ , donde  $C_0$  es la capacitancia del vacío.

Estos cuatro formalismos  $Z, Y, \epsilon$  y  $M$  pueden considerarse como la base analítica para obtener y procesar información experimental de carácter dieléctrico [Hodge et al (1976)].

Otra alternativa que puede ser un buen auxiliar en el trabajo de análisis de propiedades dieléctricas de sistemas es el conjunto de curvas que resulta de graficar las componentes real e imaginaria contra la frecuencia, o el logaritmo de la frecuencia. A estas gráficas se les conoce como gráficas espectroscópicas. Las observaciones generales a este respecto son las siguientes [Hodge I.M. et al (1976)]; un semicírculo en cualquiera de los formalismos  $Z, Y, \epsilon$  y  $M$  corresponderá a una curva sigmoideal cuando se grafica la parte real de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia; un semicírculo en cualquiera de las variables  $Z, Y, \epsilon$  y  $M$  corresponderá a un pico de Debye cuando se grafica la parte imaginaria de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia. Estas observaciones se ilustran gráficamente en la fig. 19. Otras posibilidades de análisis se irán señalando en el curso de este trabajo.

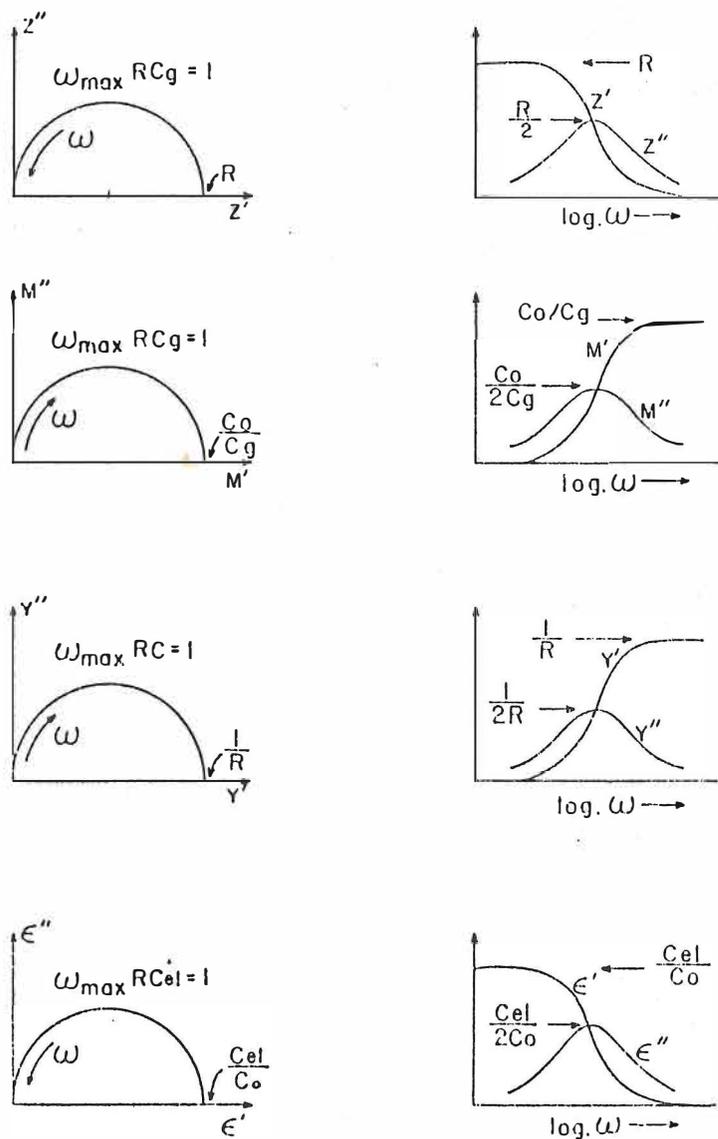


Figura 19. La parte real e imaginaria de las variables  $Z$ ,  $Y$ ,  $\epsilon$  y  $M$  graficadas contra el logaritmo de la frecuencia, conocidas como gráficas espectroscópicas.

## II.2. Desviaciones experimentales del comportamiento ideal.

### II.2.1. Cálculo de parámetros.

En la sección II.1.2 se elaboró el modelo para una pastilla policristalina sinterizada y se estableció que la impedancia total, incluyendo los electrodos, venía dada por:

$$Z_t = Z_g + Z_{fg} + Z_{el}$$

Ahora, si en  $Z_t$  todos los componentes están formados por elementos RC en paralelo, entonces utilizando los resultados del apartado I.1.3 será fácil escribir una expresión final para la impedancia total, esto es:

$$Z_t = \left( \frac{1}{R_g} + j\omega C_g \right)^{-1} + \left( \frac{1}{R_{fg}} + j\omega C_{fg} \right)^{-1} + \left( \frac{1}{R_{el}} + j\omega C_{el} \right)^{-1} \quad (31)$$

En el tercer término se toman en cuenta los dos electrodos del sistema.

Reescribiendo esta ecuación se puede poner:

$$Z_t = \left[ \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} \right] + \left[ \frac{R_{fg}}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} \right] + \left[ \frac{R_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \right]$$

$$-j \left[ \frac{\omega C_g R_g^2}{1 + (\omega R_g C_g)^2} \right] + \left[ \frac{\omega R_g^2 C_{fg}}{1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2} \right] + \left[ \frac{\omega R_{el}^2 C_{el}}{1 + (\omega R_{el} C_{el})^2} \right]$$

(32)

La cual define idealmente una superposición de tres semicircunferencias en el plano complejo ( $Z', Z''$ ). Los radios de los semicírculos y la separación de sus centros depende de los valores de los parámetros R y C involucrados. Una representación gráfica se muestra en la fig. 20.

Aunque la realidad experimental es un poco distinta:

i) Las curvas experimentales normalmente no tienen el centro del semicírculo sobre el eje  $Z'$ . Es común observar curvas como en la fig. 21.

ii) Comúnmente la superposición de los semicírculos experimentales es más drástica, es decir, a veces resulta difícil distinguir los máximos individuales de los semicírculos.

iii) En experimentos en función de la temperatura es más común observar la aparición de los semicírculos por etapas. Muy rara vez se pueden ver más de dos semicírculos en un intervalo de temperatura determinado. También es frecuente observar un solo semicírculo o sólo parte del mismo.

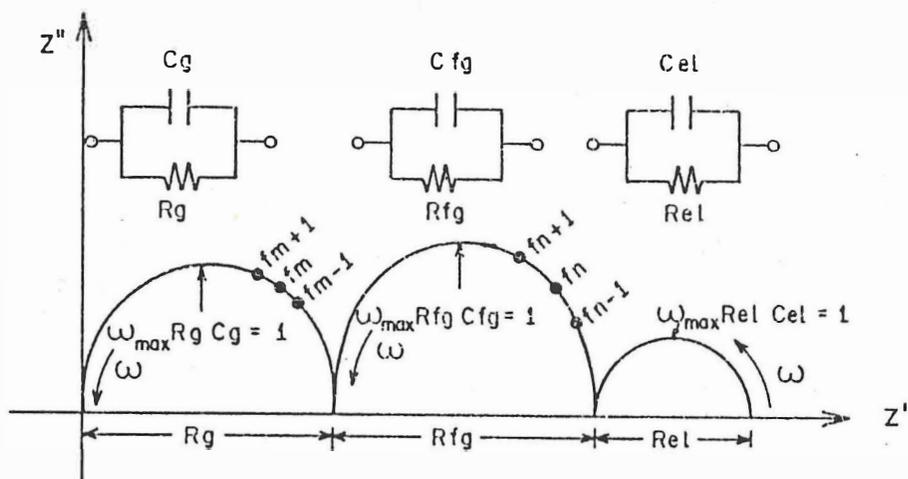


Figura 20. Representación gráfica ideal de la impedancia total de un sistema electrodo/muestra cerámica/electrodo.

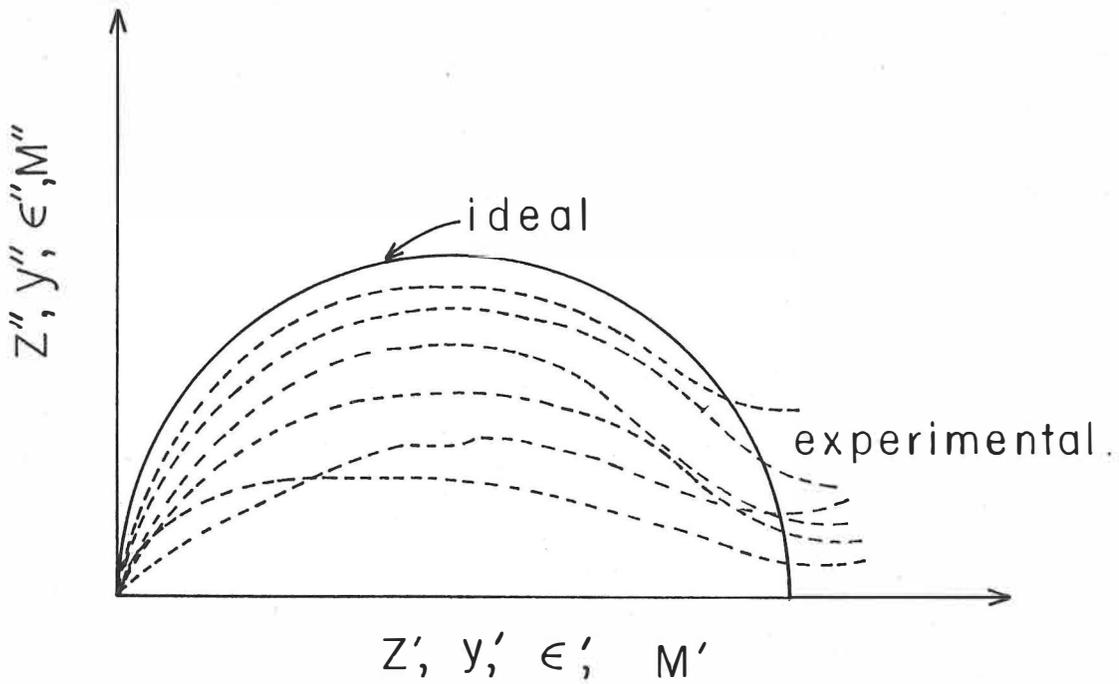


Figura 21. Esquemáticamente se muestra el comportamiento ideal, curva continua, de la parte imaginaria contra la parte real de cualquiera de los cuatro formalismos  $Z$ ,  $Y$ ,  $E$  o  $M$ . El tipo de comportamiento experimental más frecuente se vería como en las líneas discontinuas.

El valor de la resistencia,  $R$ , viene dado por el corte del semicírculo con el eje  $Z'$ , en el caso del plano de impedancias. En los otros casos el corte del semicírculo con el eje real del plano complejo fue ilustrado en la fig. 21. Es claro que este cálculo, en casos reales, conlleva una primera aproximación.

Cuando un material exhibe una gráfica experimental prácticamente ideal, entonces se dice que su comportamiento es tipo Debye. El modelo de Debye [Debye (1929)] postula que la orientación de moléculas polares, en líquidos y sólidos, espectroscópicamente conduce a un espectro de relajación simple. Es decir, la teoría de Debye supone que la polarización transitoria que ocurre al aplicar una corriente alterna a un material, puede ser representada por una ecuación exponencial simple, con un valor único del tiempo de relajación. Sin embargo, experimentalmente sucede que la dispersión ocurre en un amplio intervalo de frecuencias y las curvas espectroscópicas generalmente son más "aplanadas" que las ideales de Debye fig. 22.

Una curva típica de Debye, como la de la fig. 22, tiene 1.144 décadas de ancho, en la escala logarítmica, a la mitad de la altura del pico de Debye.

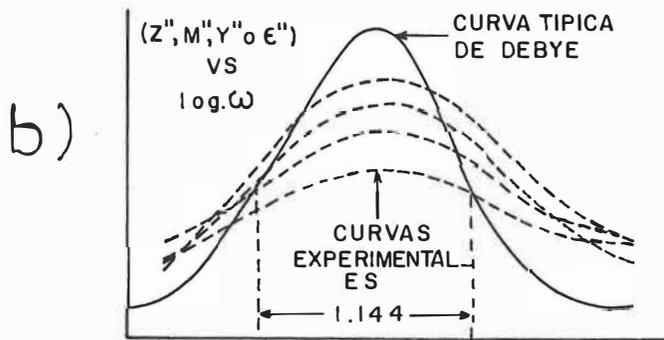
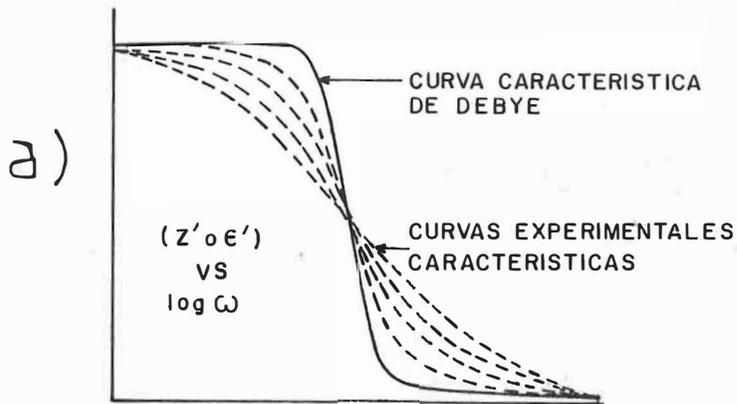


Figura 22a,b Curvas de dispersión ideales, línea continua, y no ideales, línea discontinua a) parte real de la variable compleja en función de la frecuencia. b) parte imaginaria de la variable compleja en función de la frecuencia a la mitad de la altura de la curva ideal de Debye  $Z''$  vs  $\log f$  el ancho mide 1.144 décadas.

Evidentemente las desviaciones experimentales del comportamiento ideal imponen la necesidad de explicaciones. Generalmente éstas deben darse en términos de las pérdidas de energía eléctrica de los materiales. Estos problemas se discutirán en mayor detalle en un apartado posterior.

Cuando se han calculado los valores de resistencia,  $R$ , en función de la temperatura, es posible conocer el comportamiento de la conductividad  $\sigma(T)$ , simplemente construyendo gráficas de  $\log \sigma$  vs  $1/T$ . De estas gráficas se puede calcular la energía de activación aparente para conducción, del material.

Una pregunta importante que se plantea en el análisis de información experimental, que produzca semicírculos en alguno de los formalismos, es: ¿a qué parte del sistema "electrodo/(grano, frontera de grano, segunda fase u otro)/electrodo" corresponde el semicírculo, o los semicírculos observados? La respuesta se describirá enseguida.

En cualquiera de los formalismos es fácil calcular el valor de la capacitancia  $C$  del máximo de las curvas semicirculares, ya que en todos los casos se cumple  $\omega_{\max}RC=1$ .

Es el valor de C el que proporciona el criterio de "selección" respecto a "de donde proviene" el o los semicírculos.

La siguiente discusión aclarará el asunto: para el caso de los tres procesos discutidos en la sección II.1.2, granos, fronteras de grano y electrodos, resulta que la polarización será idéntica para las capacitancias asociadas con cada uno de los tres procesos descritos. Ahora, la capacitancia en términos de la constante dieléctrica, la cual es una característica macroscópica del material, está dada por  $C = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon' A}{l} \right)$ , donde A es el área de una de las caras planas de la pastilla, l el espesor de la misma.  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío ( $8.854 \times 10^{-14}$ ) F/cm y  $\epsilon'$  la constante dieléctrica. De esta última igualdad se sigue que la diferencia en los valores de la capacitancia representa el espesor relativo de cada región (grano, frontera de grano y electrodos).

Las dimensiones usuales de una pastilla sinterizada son:  $A \cong 1 \text{ cm}^2$ ,  $l \cong 1 \text{ mm}$ . Asumiendo una constante dieléctrica del orden de 10 esto produciría la capacitancia del bulto de la muestra, la cual debe ser la misma que la capacitancia de los granos. El valor de C es del orden de pF/cm en este caso.

Ahora, las fronteras de grano tienen un "espesor" típico de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}$  del espesor total de la pastilla, esto produce valores de  $C_{fg} \cong nF/cm$ . Finalmente el "espesor" de la interface electrodo/pastilla es de aproximadamente  $10^{-8}$  del espesor de la muestra, esto resulta en  $C_{e1} \cong 100 \mu F/cm^2$ .

Así, el origen de cada semicírculo queda determinado por el orden de magnitud de la capacitancia del máximo del semicírculo.

Cuando los portadores son exclusivamente iones el tercer semicírculo podría considerarse de radio infinito, debido a que el término  $\left[ \frac{1}{R_{e1}} \right]$  en la ecuación (31) tiende a cero y los electrodos quedarían descritos por  $-j/\omega C_{e1}$ . En rigor la gráfica correspondiente al término  $-j/\omega C_{e1}$  es una línea recta paralela al eje  $Z''$ . Entonces, puesto que un semicírculo correspondiente a los electrodos aparece en la región de bajas frecuencias, la presencia de electrodos idealmente bloqueantes se manifestará como una línea a  $90^\circ$  con respecto al eje real,  $Z'$ , y con valores de  $C_{e1}$  del orden de  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  F [Irvine, et al (1990)].

### II.2.2 Procesos en los electrodos.

Hasta ahora se ha supuesto que los electrodos son idealmente bloqueadores, no hay absorción ni ningún tipo de reacción en la interface electrodo/muestra. El modelo discutido sólo resulta adecuado en sistemas en los cuales hay una concentración de portadores alta, como por ejemplo en  $RbAg_4I_5$  o  $Na\beta Al_2O_3$ , en donde la longitud de Debye,  $L_0$ , es menor que un diámetro atómico. La longitud de Debye,  $L_0$ , es una medida de la extensión a la cual la carga no balanceada en los electrodos se extiende dentro de la muestra. Viene dada por:

$$L_0 = \left[ \frac{\epsilon' \epsilon_0 K T}{q^2 c} \right]^{1/2}$$

en donde  $q$  es la carga del ión,  $c$  la concentración de iones,  $K$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

Para concentraciones de carga más pequeñas  $L_0$  es mucho mayor que un diámetro atómico, y se esperaría que existiera una región de carga espacial difusa [Rayleigh (1976)].

La presencia de esta región de carga espacial es una de las primeras causas de desviación de la idealidad de la respuesta eléctrica registrada en cualquiera de los formalismos mencionados.

Otra razón por la que podrían surgir desviaciones respecto a la idealidad es por la presencia de portadores de carga electrónicos [McGeehin P y A. Hooper (1976)]. Esto es muy frecuente, en mayor o menor grado, en muchos conductores de iones.

En realidad los fenómenos en los electrodos son tan complejos que podrían requerirse elementos de circuitos eléctricos adicionales.

Se mencionaran aquí algunos posibles problemas en los electrodos:

Absorción: iones móviles en el sólido, en la primera capa vecina al electrodo, pueden salir de sus sitios de la red formando un enlace quimisorptivo por intercambio parcial de electrones con el electrodo. Este proceso da origen a un, almacenamiento relativamente elevado de energía y la capacitancia asociada puede ser del orden de  $1\text{mF}/\text{cm}^2$  [Armstrong (1980)].

Rugosidad: en el diseño del modelo se han considerado caras perfectamente planas de la pastilla. Pero en la realidad, y sobre todo en muestras policristalinas, esto puede no cumplirse. Se ha predicho [Scheider (1975)] que la

impedancia total de un sistema puede dar origen a ángulos de fase entre  $\pi/2$  y  $-\pi/2$ . Afortunadamente el uso de pasta electroconductiva, que se une muy íntimamente a la muestra, puede ayudar en este problema.

Reacción en los electrodos: este fenómeno ha recibido gran atención, podría consultarse Amstrong R.D. (1976) por ejemplo. Asociado a una reacción en los electrodos se encuentra la difusión a través de la interface. Un resultado encontrado por Warburg, respecto a la impedancia del proceso de transferencia de carga, se conoce como impedancia de Warburg. Su característica principal es que la reacción de difusión ocurre sin influencia del campo eléctrico. Aquí las especies iónicas se disocian en los electrodos y se difunden hacia la muestra.

### *II.2.3. Algunas dificultades.*

Se ha hecho énfasis en que el análisis de la respuesta eléctrica de electrolitos sólidos puede hacerse, en principio, en términos de circuitos equivalentes con elementos dependientes de la frecuencia. Estos elementos están relacionados con fenómenos de migración cooperativa de portadores de carga en el material. Incidentalmente, este rearrreglo interno asociado a la traslación de cargas relajará

el campo eléctrico aplicado y esto puede aprovecharse para investigar procesos de relajación en los materiales.

También se ha hecho notar que el comportamiento eléctrico de un electrolito sólido puede describirse matemáticamente por funciones de la forma  $A=B(\omega^n)+jC(\omega^n)$ ; cuya complejidad final dependerá de la respuesta experimental del sistema físico en cuestión y de la habilidad que se tenga para elegir el circuito equivalente adecuado. Las bondades de esta técnica son innegables, pero deben reconocerse sus limitaciones. Después de todo los modelos siempre conllevan simplificaciones de problemas frecuentemente muy complejos. Consecuentemente no puede evitarse la posibilidad de incertidumbre en las conclusiones que se alcancen, ni aun posibles ambigüedades en la interpretación.

A pesar de esto, la ventaja que ofrece la técnica de impedancias es que los datos de mediciones de dispersión de frecuencias, en los cuatro formalismos y en un intervalo de frecuencias amplio, puede describirse en una primera aproximación analítica con el auxilio de un modelo de circuitos equivalentes.

Respecto a la desviación de la idealidad de las curvas características y su pérdida de simetría esto puede tener

origen, entre otras razones, por: falta de homogeneidad estructural de los sistemas cristalinos; problemas de sinterizado y recocido de las muestras. Por ejemplo, la existencia de poros que pueden actuar como aislantes de baja conductividad a bajas frecuencias y como conductores de baja resistividad a frecuencias elevadas, debido a la polarización eléctrica [Hsio-Fung Cheng (1984)]. También, la naturaleza de las fronteras de grano y posible conducción a través de ellas, la presencia de capas superficiales de carga y conductividad anisotrópica en los granos cristalinos [Dissado y Hill (1980)].

Un ejemplo más de como manejar la información que se vaya obteniendo experimentalmente es que con gráficas de  $\log[Z'(\omega)]^{-1}$  vs  $\log f$ , puede conocerse el componente d.c. de la conductividad y de la región de bajas frecuencias de estas mismas gráficas es posible determinar si el tipo de portadores de carga son realmente iones [Hunter et al (1982)].

Las componentes real e imaginaria de la impedancia, por ejemplo, graficadas contra la frecuencia pueden revelar comportamientos característicos de los materiales en intervalos, particulares del espectro de frecuencias.

Como otro ejemplo, podemos mencionar que la conductividad de un conductor iónico está determinado por la concentración de iones móviles y por la rapidez con que los portadores saltan de sitio en sitio de la red, usando esta técnica es posible calcular la "rapidez de salto" y estimar la concentración de iones móviles. Este problema será planteado con algún detalle en otra sección.

### **II.3 Comportamiento dieléctrico**

#### *II.3.1 Los vectores de campo P, E y D.*

Puede considerarse que el estudio de las propiedades eléctricas forma parte de la caracterización dieléctrica de un sistema que no es buen conductor de cargas eléctricas.

Como se mencionó en el apartado I.2.2, los dieléctricos poseen una banda prohibida mayor a 2 ó 3 eV. El número de portadores libres es sumamente bajo y el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es muy poco probable a temperatura ambiente y a más bajas temperaturas.

Supongamos ahora un conductor iónico inmerso entre placas metálicas paralelas: un condensador. La capacitancia del condensador viene definida por  $C=q/V$ , donde  $q$  es la carga

que existe en la placa y  $V$  es la diferencia de potencial entre ellas.

Como se sabe el valor de la capacitancia de un condensador "vacío", aumenta  $\epsilon/\epsilon_0$  veces cuando se "llena" con un material dieléctrico;  $\epsilon$  es la permitividad o constante dieléctrica del material y  $\epsilon_0$  la del vacío. Si en el condensador la carga permanece invariante al introducir un material dieléctrico entre las placas,  $C$  aumenta, esto significa que  $V$  disminuye. Es decir, el campo eléctrico disminuye dentro del condensador aunque la carga,  $q$ , en las placas no haya cambiado. La inducción de carga superficial en el dieléctrico, en la vecindad de las placas, neutraliza una parte de la carga total en las placas, lo cual disminuye el campo eléctrico en el dieléctrico. Esto también puede verse de la siguiente manera: para un capacitor de placas paralelas  $C = \frac{\epsilon_0 A}{d}$ , pero el dieléctrico "reduce" a  $d$  por una cantidad  $b$ , esto es  $\frac{\epsilon_0 A}{d(1-b/d)}$ , entonces la capacitancia aumenta por un factor que depende de  $(b/d)$ . Fig. 23.

Esto sugiere un modelo de lo que está sucediendo en el dieléctrico. Bajo un campo eléctrico las partículas, átomos, iones o moléculas, que forman el dieléctrico se transforman en dipolos como ya se había discutido. Esto se debe al desplazamiento relativo de los centros de carga de los átomos

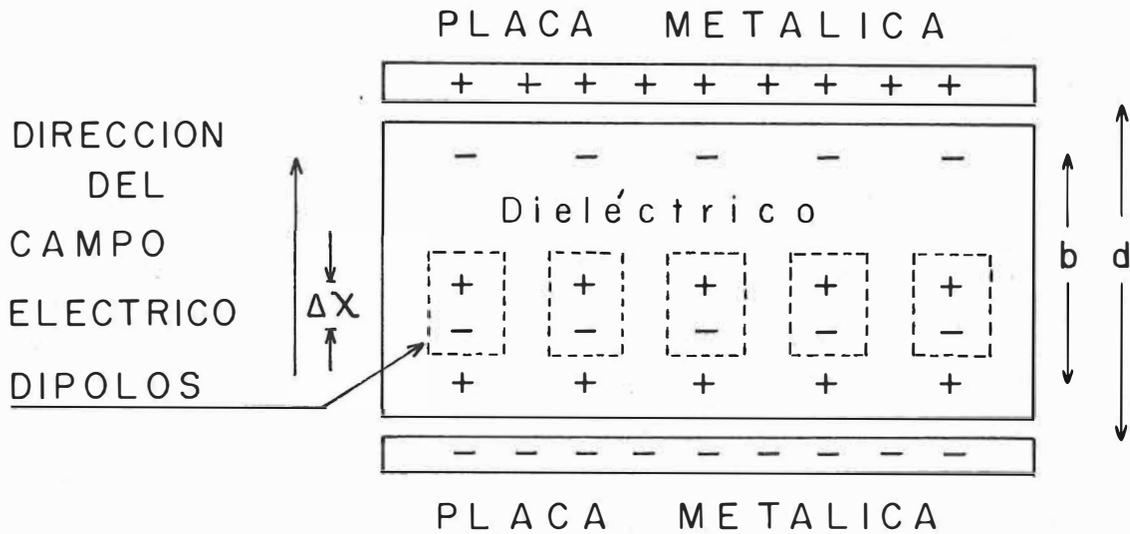


Figura 23. Capacitor de placas paralelas, con un material dieléctrico entre ellas .

iones o moléculas. Cada uno de estos dipolos posee un momento eléctrico  $p$  inducido por el campo externo. Si el desplazamiento de las cargas es  $\Delta X$ , entonces  $p=q\Delta X$ . Si el material sólido posee una polarización aún en ausencia de campo externo, la aplicación de un campo eléctrico reorientará la dirección de los dipolos individuales. Entonces, en presencia de un campo eléctrico surge la propiedad conocida como polarización,  $P$ , definida como momento dipolar, polarizabilidad por unidad de volumen o carga por unidad de área ( $\text{Coul}/\text{m}^2$ ). Entonces.

$$P = \sum_{i=1}^N p_i \quad (33)$$

Además del campo eléctrico,  $E$ , y la polarización,  $P$ , hay otra característica macroscópica, que es el desplazamiento eléctrico  $D$ . Este va como una densidad de flujo eléctrico ( $\text{Coul}/\text{m}^2$ ) y generalmente se define como una combinación lineal de los dos vectores anteriores. Es decir, los vectores  $D, E$  y  $P$  están relacionados a través de  $D = \epsilon E$  y  $D = \epsilon_0 E + P$ . Incidentalmente, si en lugar de un material dieléctrico se mantiene al vacío el espacio entre las placas, entonces  $\epsilon = \epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14} \text{F}/\text{m}$ .

La constante dieléctrica de un material podría expresarse como  $\epsilon_C = \epsilon/\epsilon_0$  y entonces  $D = \epsilon_0 \epsilon_C E$  y usando  $D = \epsilon_0 E + P$ ,

$P = \epsilon_0(\epsilon_0^{-1})E = \epsilon_0 \chi$ , donde  $\chi$  se conoce como susceptibilidad relativa. En los materiales dieléctricos isótropos los vectores  $D$ ,  $E$  y  $P$  tienen la misma dirección y sentido, así  $\chi$  y  $\epsilon_c$  son escalares.

En cristales anisótropos la permitividad  $\epsilon$  es distinta en diferentes direcciones, en estos casos  $\epsilon$  se convierte en un tensor de segundo rango  $\epsilon_{ij}$ .

Ahora, si el campo aplicado  $E$  es un campo dependiente del tiempo, como  $\epsilon = \epsilon_0 \exp i\omega t$  entonces la respuesta no es instantánea de modo que  $\epsilon$  deja de ser una cantidad real para convertirse en una cantidad compleja  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ , donde  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  son las componentes real e imaginaria de la permitividad.

El significado de las partes real e imaginaria de  $\epsilon$  podría ser visualizadas de la siguiente forma: al aplicar un voltaje alterno, dado por la parte real de  $E = E_0 e^{i\omega t}$ , la corriente  $I$  que fluye en el circuito externo fig. 24,

$$\text{sería } I = \epsilon \epsilon_0 \left[ \frac{dv}{dt} \right] = i\omega \epsilon \epsilon_0 V = \omega \epsilon_0 (\epsilon'' + i \epsilon') V \quad (34)$$

lo cual significa que la corriente total tiene un componente capacitivo  $I_C = i\omega \epsilon_0 \epsilon' V$  cuya función senoidal está adelantada

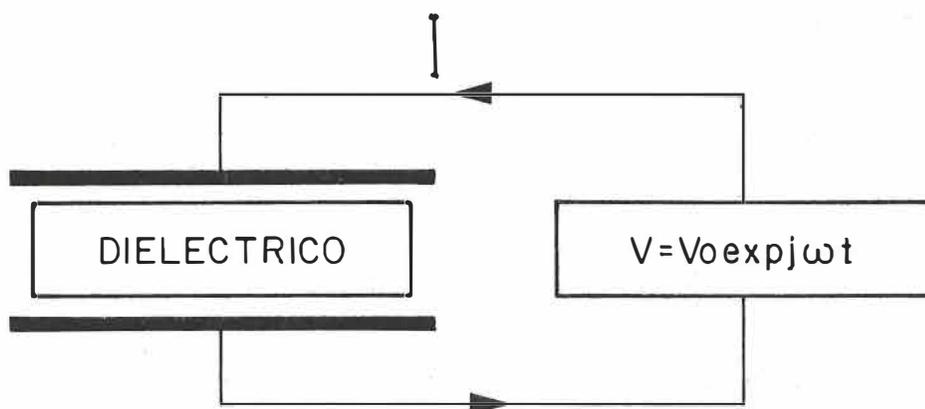


Figura 24. Material dieléctrico sujeto a un voltaje alterno.

por  $\pi/2$  con respecto a la función senoidal del voltaje. La otra componente de la corriente  $I_R = \omega \epsilon_0 \epsilon'' V$  está en fase con el voltaje.

Entonces de  $D = \epsilon E$  se desprende que; el sentido físico de la permitividad compleja es que el vector desplazamiento tiene dos componentes, una ( $\epsilon' E$ ) en fase con  $E$  y otra ( $\epsilon'' E$ ) con su fase retrasada por  $\pi/2$  respecto a  $E$ .  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  son observables físicas que pueden usarse ventajosamente para investigar la dispersión dieléctrica de los materiales sólidos en un amplio intervalo de frecuencia.

Así, la parte imaginaria surge debido al retraso de la respuesta eléctrica del sólido respecto al estímulo eléctrico aplicado.

Por supuesto que las propiedades macroscópicas de los materiales dieléctricos dependen de los procesos microscópicos que ocurren en ellos cuando se les aplica un campo eléctrico.

También hay que reconocer que los procesos de polarización ocurriendo en los materiales sólidos, determinan fuertemente sus características dieléctricas. Entre los varios procesos que ocasionan la polarización se pueden

mencionar: i) el desplazamiento de las capas electrónicas de los átomos o de los iones. ii) el desplazamiento de los iones positivos respecto de los negativos, iii) la orientación, en el campo eléctrico, de las moléculas que poseen momento dipolar permanente.

Para caracterizar estos tipos de polarización sería necesario conocer tanto la naturaleza de las partículas que determinan la polarización, como las peculiaridades de las interacciones interatómicas e intermoleculares. En general se puede decir que hay dos tipos de polarización en términos del tipo de fuerza que actúa sobre las partículas. Una es la polarización elástica, la cual se caracteriza porque las fuerzas que tienden a hacer volver a la posición inicial las partículas desplazadas por el campo eléctrico tienen carácter cuasi elástico. La otra es la polarización térmica o polarización de relajación que se distingue porque los electrones, los iones o dipolos, al desplazarse en el campo a expensas de la energía térmica tienden a saltar barreras de potencial.

Sin embargo, como se apuntó al principio de este capítulo, no es nuestro interés describir en detalle, procesos microscópicos. De cualquier forma, uno de los

parámetros macroscópicos más importantes de un material dieléctrico es su permitividad.

### *II.3.2 Tiempo de relajación.*

Bajo la acción de un campo eléctrico externo, los átomos que forman un material dieléctrico se convierten en pequeños dipolos, debido a que las capas electrónicas y el núcleo se desplazan en direcciones opuestas. En realidad son los electrones los que se desplazan debido a que son mucho menos masivos que los núcleos. Esta polarización es electrónica, de carácter elástico y la más general, pues se observa en todos los materiales dieléctricos independientemente de su estado de agregación (gas, líquido, sólido) y de su estructura (cristalino o amorfo).

Ahora, el tiempo que tarda en establecerse la polarización electrónica elástica es muy pequeño, del orden de  $10^{-16}$  -  $10^{-17}$  segundos. Esto implica que este tipo de polarización tiene tiempo de establecerse, en campos alternos de alta frecuencia y aún a frecuencias ópticas.

En dieléctricos iónicos ocurre el desplazamiento de los iones positivos respecto de los negativos al aplicarse un campo eléctrico externo. Este tipo de polarización iónica

también es elástica y el tiempo que tarda en establecerse es del orden de  $10^{-14}$  -  $10^{-15}$  segundos. De modo que esta polarización puede establecerse totalmente aún en campos alternos a frecuencias  $10^{10}$  -  $10^{11}$  Hz.

Así, la polarización elástica se establece con una velocidad mucho mayor que la velocidad con la que se alcanza el equilibrio térmico del sistema.

Cuando la polarización tiene carácter térmico el establecimiento del momento dipolar está determinado no sólo por la intensidad del campo eléctrico externo, sino también por el movimiento térmico de los iones, electrones o dipolos. La polarización térmica se establece bastante más despacio que la polarización elástica.

La aplicación de un campo eléctrico externo a un material sólido en equilibrio termodinámico induce un cierto tipo de auto-ajuste del sistema hacia un nuevo estado de equilibrio, esto es lo que entendemos por relajación. El tiempo que tarde el sistema en alcanzar el nuevo estado de equilibrio es lo que se conoce como tiempo de relajación  $\tau$ .

Por supuesto también cuando se retira el campo eléctrico el material evolucionará hacia un nuevo estado de equilibrio.

Es decir el estado polarizado desaparecerá después de un cierto tiempo  $\tau$ .

Para el caso de un cristal iónico sujeto a un campo eléctrico externo, como el discutido en el apartado I.4.5., el tiempo de relajación a temperatura ambiente oscila entre  $10^{-8}$  y  $10^{-4}$  segundos, dependiendo de las peculiaridades de la estructura del cristal y del tipo de defectos que posea.

Pero si el material no se puede comportar como un portador iónico, entonces es posible establecer polarización electrónica, bajo la presencia de un campo externo, condicionada por el movimiento térmico y por algún tipo de defecto estructural. Es decir, la presencia del campo eléctrico induce una dirección de movimiento preferencial de los electrones y esto hace aparecer un momento dipolar. El tiempo de relajación de la polarización electrónica térmica es más bien grande, del orden de  $10^{-7}$  hasta  $10^{-2}$  segundos.

Debye (1929) relacionó el tiempo de relajación a la viscosidad de líquidos dipolares y por esto puede esperarse que  $\tau$  tome valores crecientes cuando la temperatura desciende. Utilizando un modelo en el que un dipolo tenga dos posiciones separadas por una barrera de energía  $\Delta E$ , es posible demostrar que el tiempo de relajación sigue una

ecuación de tipo Arrhenius  $\tau = \tau_0 e^{-\Delta E/kT}$ , donde  $\tau_0$  es una constante, sin embargo en los dieléctricos sólidos es común encontrar una distribución de tiempos de relajación, en lugar de uno característico.

El comportamiento de Debye está ligado a dos posibles procesos físicos; i) dipolos idénticos no interactuantes "saltando", o pasando, entre orientaciones preferidas con respecto a las posiciones de los vecinos más cercanos; ii) un conjunto de cargas no interactuantes saltando, cada una, entre dobles pozos de potencial idénticos. [Jonscher (1977)].

### *II.3.3. Dependencia de $\epsilon$ respecto a la frecuencia.*

Cuando se aplica un campo eléctrico no alterno a un material dieléctrico no hay porque esperar que el valor de la polarización total alcance su máximo valor instantáneamente, pasará un cierto tiempo,  $\tau$ , antes que esto ocurra. Cuando la máxima polarización se ha alcanzado, la constante dieléctrica tendrá su valor más grande y se le conoce como constante dieléctrica estática,  $\epsilon_s$ . Si la polarización se mide inmediatamente después de aplicar el campo, entonces la constante dieléctrica instantánea, denotada  $\epsilon_{00}$ , será la debida sólo a efectos de deformacionales.

Entre estos dos extremos ocurrirá una dispersión de la constante dieléctrica, o la parte real de la permitividad, de valores altos a valores pequeños.

Se ha hecho notar en el apartado anterior que los diferentes mecanismos de polarización tienen diferentes tiempos de relajación. Aunque, si un material dieléctrico se encuentra inmerso en un campo eléctrico constante, entonces todas las formas de polarización que posea el material tendrán tiempo de establecerse. Es decir, en este caso la permitividad recibe contribuciones tanto de los mecanismos de polarización rápidos como de los lentos.

Por otro lado en un campo eléctrico alterno se retrasarán primero las formas de polarización más lentas al aumentar la frecuencia. Para frecuencias muy altas se retrasarán también las formas de polarización rápidas. Es decir, en un espectro de frecuencias amplio, ocurre la dispersión de  $\epsilon$ . La forma general de  $\epsilon$  (f) se muestra en la fig. 25.

En la región de bajas frecuencias la parte real de la permitividad,  $\epsilon$ , recibe contribución de todas las formas de polarización, pero cuando la frecuencia alcanza valores de  $10^4 - 10^5$  Hz, entonces comienzan a "desconectarse" distintas

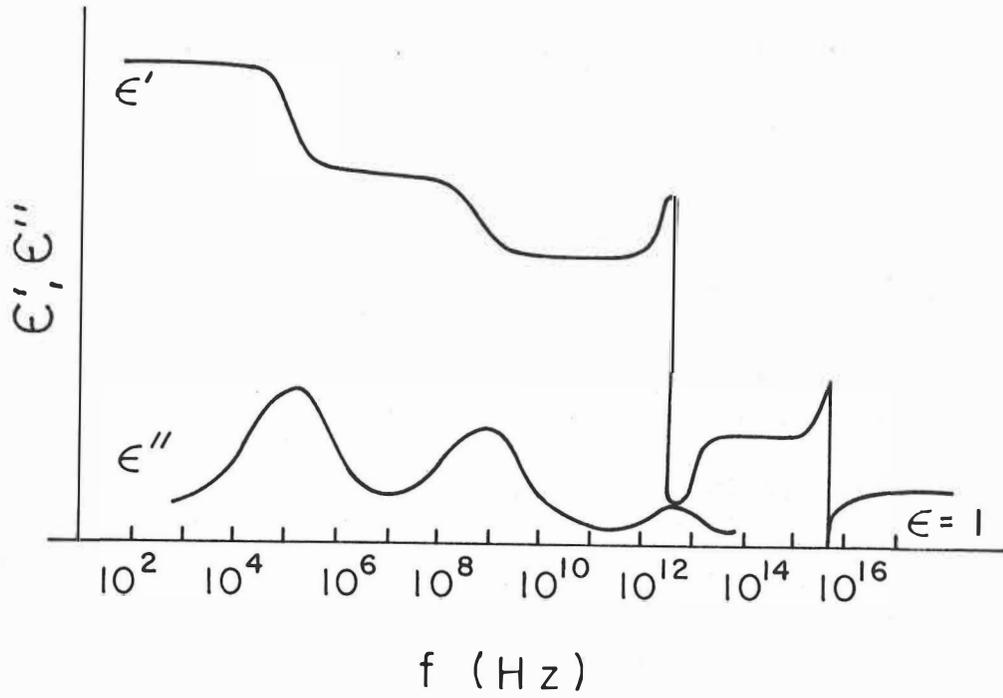


Figura 25. Dependencia general de la permitividad respecto a la frecuencia.

formas de polarización de carga espacial, relacionadas con el movimiento y acumulación de partículas cargadas, como iones o electrones, en los límites de separación del material dieléctrico no homogéneo. En el intervalo de frecuencias de  $10^4$  a  $10^{11}$  Hz los mecanismos térmicos de polarización dejan de contribuir al valor de la permitividad. En la zona del infrarrojo del espectro de frecuencias,  $10^{11}$  -  $10^{15}$  Hz, se produce el retraso de las polarizaciones iónica elástica y dipolar elástica. A frecuencias tan altas como  $10^{15}$  a  $10^{17}$  Hz la componente real de la permitividad sólo está condicionada por la polarizabilidad electrónica elástica, debido a que a estas frecuencias ningún otro mecanismo de polarización tiene tiempo de establecerse. A frecuencias mayores que  $10^{17}$  ó  $10^{18}$  Hz la polarización es imposible y la componente real de la permitividad toma un valor de uno  $\epsilon' = 1$ .

Respecto a la componente imaginaria de la permitividad, o componente de pérdidas, se observa un pico de pérdidas a las frecuencias a las cuales uno u otro de los mecanismos de polarización comienza a decaer o desconectarse.

El estudio de las propiedades dieléctricas tiene un "aliado" natural en el formalismo de permitividades, debido a la facilidad con que se puede tener una visión física de los

fenómenos involucrados. Entonces el análisis dieléctrico podría efectuarse de manera natural en el plano complejo ( $\epsilon$ ,  $\epsilon''$ ), como fue sugerido inicialmente por Cole-Cole. Desafortunadamente la respuesta dieléctrica de los materiales no siempre produce datos experimentales adecuados para procesar la información en el formalismo de permitividades, entonces es necesario recurrir a otro de los formalismos disponibles mencionados en el apartado. II.1.4.

Cuando los datos experimentales no son buenos para procesar la información en el plano ( $\epsilon$ ,  $\epsilon''$ ) todavía es posible recurrir a otro parámetro que puede proporcionar información relativa a las pérdidas dieléctricas del material. Este parámetro es la tangente de pérdidas, dada por  $\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ , la cual será discutida enseguida.

#### *II.3.4 Tangente de Pérdidas*

Se conocen como pérdidas dieléctricas a la energía eléctrica que se transforma en calor en un material dieléctrico que está bajo la acción de un campo eléctrico externo. El calentamiento por el paso de corriente es normal en los metales. En los materiales dieléctricos el desprendimiento de calor se debe no sólo al movimiento de cargas eléctricas en el material sino también a los procesos

de establecimiento de la polarización . Por esta razón el calentamiento de un material dieléctrico en presencia de un campo eléctrico alterno, generalmente, es mucho mayor que del mismo material en un campo constante. El calentamiento puede llegar a ser bastante alto cuando el material está sujeto a campos de alta frecuencia. En la literatura a veces se mencionan los siguientes tipos de pérdidas: aquellas provocadas por los portadores de carga que son móviles, pérdidas óhmicas, y las relacionadas con el desplazamiento de las cargas que no pueden migrar, es decir ligadas, estas son las que se conocen como pérdidas dieléctricas.

Debe hacerse notar que las pérdidas dieléctricas dependen en gran medida de la concentración de defectos o átomos de impurezas. Entonces, por una parte, estudiar las pérdidas dieléctricas puede dar información acerca de los defectos y del contenido de impurezas, y por otra, controlando la densidad de defectos sería posible obtener materiales dieléctricos en un cierto intervalo de variación de las pérdidas dieléctricas.

Un material dieléctrico en un campo alterno  $E = E_0 e^{i\omega t} = E_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t)$  producirá una intensidad de corriente con dos componentes; una debida a la densidad de portadores de carga que se mueven libremente en el material  $I_1$  y otra

debida a la densidad de corriente generada por desplazamiento eléctrico  $I_2$ , o polarización, de los átomos o iones.

La parte real de  $E$ ,  $E=E_0 \cos \omega t$  produce una polarización, que alterna la dirección del vector de polarización, y si la frecuencia es suficientemente alta entonces la orientación de los dipolos se rezagará respecto al campo aplicado. El ángulo de atraso o ángulo de fase  $\delta$  puede introducirse en el vector de desplazamiento eléctrico

$$D=D_0 \cos (\omega t-\delta)=D_0 \cos \delta \cos \omega t + D_0 \sin \delta \sin \omega t, \quad (35)$$

poniendo  $D_1=D_0 \cos \delta$  y  $D_2=D_0 \sin \delta$

y por analogía con la ecuación ( $D=\epsilon E$ ) podemos definir

$$D_1=\epsilon' \epsilon_0 E_0=D_0 \cos \delta \quad \text{y} \quad D_2=\epsilon'' \epsilon_0 E_0=D_0 \sin \delta. \quad (36)$$

Realmente esto hace pensar en dos constantes dieléctricas  $\epsilon'=\frac{|D_1|}{\epsilon_0 |E_0|}$  y  $\epsilon''=\frac{|D_2|}{\epsilon_0 |E_0|}$  evidentemente relacionadas por  $\frac{\epsilon''}{\epsilon'}=\text{tg } \delta$ .

Una forma de apreciar el significado físico de  $\text{tg } \delta$  es la siguiente.

Por una parte en un plano complejo de corrientes en donde  $I_t = I_1 + I_2 = I' + jI''$  la corriente total sería: fig. 26.

Por otra, si el material es un dieléctrico homogéneo, entonces la densidad de corriente en cualquier punto es proporcional al campo eléctrico y la constante de proporcionalidad es la conductividad, la cual depende únicamente del material [Purcell, Edward M. (1965)],

entonces: 
$$I_1 = \sigma E \text{ y } I_2 = \frac{dD}{dt} = d \frac{(\epsilon E)}{dt} = j\omega \epsilon E,$$

resulta así 
$$I_t = \sigma E + j\omega \epsilon E$$

entonces 
$$I' = (\sigma + \epsilon''\omega) E, \quad I'' = \epsilon' \omega E. \quad (37)$$

Algunos los autores se refieren a  $I'$  como la componente activa de la corriente, debido que es esta componente la única que puede entregar trabajo físico al exterior. A  $I''$  se le maneja como componente reactiva debido a que esta componente "consume", o almacena, energía.

Generalmente las pérdidas dieléctricas se definen por el ángulo entre los vectores de tensión (campo eléctrico) e intensidad (vector de corriente). Experimentalmente se encuentra que la magnitud de  $I'$  es mucho menor que la magnitud de  $I''$ , esto significa que el ángulo  $\varphi$  de la fig. 26

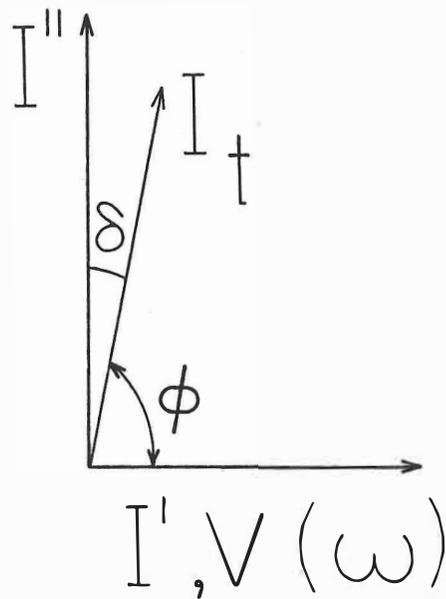


Figura 26. Angulo de fase entre los vectores de campo eléctrico e intensidad de corriente.

difiere poco de  $\pi/2$ , por lo que resulta práctico y conveniente caracterizar las pérdidas dieléctricas con el ángulo  $\delta$ . Entonces  $\text{tg } \delta = I'/I''$  es una característica macroscópica del material. Debido a que la magnitud de la conductividad  $I_1 = \sigma E$  es muy pequeña en un material dieléctrico es posible despreciarla frente al segundo término de  $I'$ .

Así finalmente,

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\text{energía disipada por ciclo}}{\text{energía almacenada por ciclo}} \quad (38)$$

este es el contenido físico de la tangente de pérdidas o factor de disipación, como también se le conoce.

## II.4 Rapidez de Salto

### II.4.1 Contribución estadística y el modelo de Frenkel-Schottky.

Como se había mencionado, la conductividad de un conductor iónico viene determinada por la concentración de portadores móviles y la rapidez a la cual los iones pueden saltar de sitio-en-sitio en la red cristalina.

Hay que señalar que el movimiento por saltos es la única forma posible de transporte para los portadores de carga iónicos, debido a que los iones no pueden propagarse en "bandas libres", puesto que las masas de las partículas son demasiado grandes para que esto ocurra.

Aunque también debe hacerse hincapié en que, macroscópicamente, la conductividad iónica es indistinguible de la conductividad electrónica.

Los iones portadores de carga en un conductor iónico podrán viajar a través del sólido si satisfacen al menos dos condiciones: a) que puedan ganar suficiente energía para salvar las barreras de potencial que les impidan moverse, y b) que puedan disponer de conjuntos de sitios energéticamente equivalentes interconectados, formando canales de transporte a través del sólido.

Ahora, la probabilidad de una transición por salto está determinada por el efecto combinado de la distancia entre dos sitios de la red y la altura de la barrera de potencial que tiene que ser salvada por el ión.

La transición puede ser ayudada térmicamente, aunque también existe una probabilidad no nula de que la transición

se lleve a cabo por efecto "túnel" a través de la barrera de potencial, lo cual no requiere energía de activación.

Es posible pensar en una contribución estadística al proceso de migración de iones a través del sólido. Las vibraciones térmicas de los átomos en los sólidos se reducen, fundamentalmente, a oscilaciones de pequeña amplitud que ellos realizan en torno a sus posiciones medias de equilibrio. Pero la energía cinética de los átomos, a consecuencia de sus interacciones con los átomos vecinos, no permanece constante.

Incluso en el caso en que la energía cinética media de los átomos es pequeña, de acuerdo con la ley de distribución de velocidades de Maxwell, en el cristal siempre hay cierto número de átomos cuya energía cinética es suficientemente grande. Uno de estos átomos, o iones, puede desprenderse de su posición de equilibrio y, venciendo la barrera de potencial creada por los átomos que lo rodean, pasar a una nueva posición de equilibrio que esté libre. Entonces el ión, o átomo, pierde la energía sobrante cediéndola a los átomos de la red. Después de un tiempo el ión puede acumular otra vez suficiente energía para escapar de nuevo y pasar a otra posición. Este componente estadístico se ve fuertemente favorecido cuando se introduce energía térmica al sistema.

Frenkel y Schotky (1926, 1935) desarrollaron los modelos para hacer una descripción microscópica clásica, de la forma en que los iones saltando entre sitios vacantes, o sitios intersticiales, de la red pueden dar como resultado migración iónica de largo alcance en una red cristalina. Los modelos se conocen como: por vacancias, por intersticiales y por intersticialidad.

El modelo de vacancias involucra el movimiento de una vacancia a través de la red, por saltos sucesivos del ión en dirección opuesta al movimiento de las vacancias. En el esquema de intersticiales un ión se mueve a través de una serie de sitios intersticiales. Por su parte, el mecanismo de intersticialidad involucra un movimiento cooperativo en el cual un ión de la red salta hacia un sitio intersticial y un ión intersticial llena la vacancia generada. Esto se ilustra en la fig. 27. Este es, por cierto, un modelo sencillo pero permite explicaciones consistentes en muchos casos.

Un mecanismo de conducción iónica particularmente interesante lo presenta la estructura de la  $\beta$ -alúmina. Se dice que este es un conductor bidimensional porque los iones de Sodio,  $\text{Na}^+$ , migran en forma prácticamente libre en planos de conducción localizados entre bloques de espinela, fig. 28,

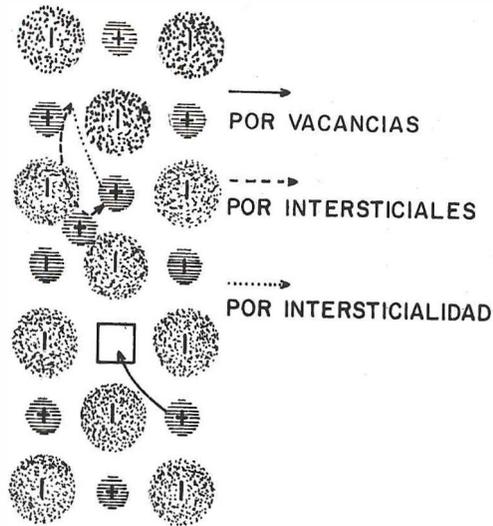


Figura 27. Ilustración esquemática de la migración iónica de largo alcance en una red cristalina.

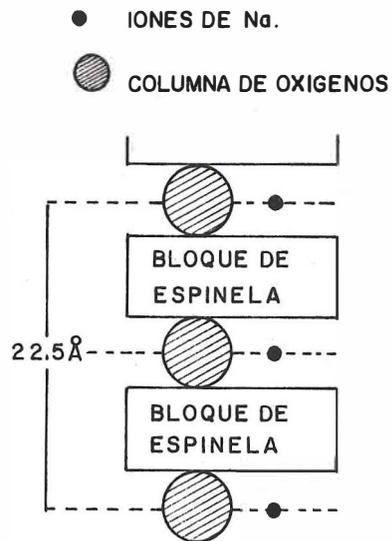


Figura 28. Ilustración del mecanismo de conducción iónica a través de planos defectuosos en iones. Este es un conductor bidimensional.

estos planos contienen un mayor número de sitios disponibles para el  $\text{Na}^+$ , que los  $\text{Na}^+$  existentes, y favorece el transporte iónico.

Para todos estos mecanismos la conductividad iónica,  $\sigma$ , puede describirse por una ecuación de Arrhenius: ( $\sigma$  ó  $\sigma T$ ) =  $\sigma_0 \text{Exp}(-E_a/kT)$ . Donde  $\sigma_0$  puede estar relacionada con cantidades que involucran carga iónica, concentración de iones móviles, frecuencia de intento y distancia de salto. Esto será analizado en más detalle en el siguiente apartado.

De esta breve discusión se desprende que, para que un sólido tenga alta conductividad iónica a temperaturas mucho más bajas que su punto de fusión debe satisfacer tres requisitos: i) alta concentración de portadores de carga potenciales, ii) elevada concentración de vacancias o sitios intersticiales, y iii) la energía de activación requerida para que los iones salten de sitio a sitio de la red debe ser pequeña.

La conductividad iónica es muy sensible al valor de  $E_a$ , consecuentemente la condición (iii) resulta ser la más difícil de llenar.

Puntualizando, se ha comprobado experimentalmente que muchos sistemas cerámicos muestran una dependencia de la conductividad respecto a la temperatura, que satisface la expresión de Arrhenius; pero queda como problema central la identificación de los principales factores que influyen en la energía de activación aparente,  $E_a$ , necesaria para el proceso de conducción.

#### *II.4.2 Un Método de Cálculo de la Rapidez de Salto*

En una serie de artículos Almond, D.P., A.R. West y colaboradores (1982-1985) demostraron que la concentración de portadores de carga y rapidez de salto pueden ser calculados a partir de datos experimentales obtenidos por espectroscopía de impedancias. Este apartado está basado en el contenido de los cinco artículos citados.

Una gran cantidad de trabajo se ha hecho en el campo de la conductividad iónica, pero puede decirse que el progreso que se ha hecho en la determinación de todos los factores que determinan las conductividades de la mayoría de los materiales que conducen portadores iónicos es comparativamente pobre.

Así, la determinación por separado de la concentración de iones móviles y la rapidez a la cual estos saltan de sitio en sitio de la red cristalina, ha resultado ser particularmente difícil. Para este efecto se han utilizado métodos para calcular la concentración de portadores como el efecto Hall, el dopado de cristales iónicos con impurezas aliovalentes y mediciones de actividades electroquímicas en vidrios. Desafortunadamente ninguno de estos métodos puede aplicarse con facilidad a todo conductor iónico y, lo que es peor, pueden crear problemas de interpretación de los resultados.

La alternativa desarrollada por Almond y colaboradores resulta, así, una buena opción.

La conductividad d.c. de un conductor iónico cristalino puede ser descrita, a través de la estadística, por la expresión

$$\sigma(o) = K\omega_p \text{ con } K = \frac{ne^2a^2}{kT} \gamma c(1-c); \quad (39)$$

donde  $\gamma$  es un factor geométrico que podría incluir un factor de correlación,  $c$  es la concentración de iones móviles en  $N$  sitios equivalentes de la red por unidad de volumen,  $a$  es la distancia de salto,  $e$  es la carga electrónica,  $k$  es la

constante de Boltzman,  $T$  es la temperatura absoluta y  $\omega_p$  es la rapidez de salto de los iones.

Ya se ha mencionado que la rapidez de salto es térmicamente activada y puede expresarse por  $\omega_p = \omega_0 \exp\left(\frac{-(E_a - T\Delta S_a)}{kT}\right)$  donde  $E_a$  es la energía de activación para el proceso de salto,  $\Delta S_a$  es la entropía correspondiente y  $\omega_0$  es la frecuencia vibracional de los iones en sus sitios de la red. Realmente  $(E_a - T\Delta S_a)$  representa la energía libre asociada al proceso de salto. También, el producto  $\omega_0 \exp[\Delta S_a/K]$  representa la frecuencia efectiva de intento, comúnmente denotada  $\omega_e$ .

$$\text{Entonces } \omega_p = \omega_e \exp[-E_a/kT]. \quad (40)$$

Por otro lado, la concentración de iones móviles podría, o no, ser función de la temperatura. En caso de serlo, entonces:  $c = c_e \exp[-E_e/kT]$  donde  $c_e$  es la concentración efectiva de portadores a temperatura "infinita" y  $E_e$  es la energía de activación para creación de portadores móviles.

La concentración efectiva de portadores puede ponerse en función de la energía libre asociada al proceso de creación de portadores móviles, entonces  $c_e = c_0 \exp[-\Delta G_c/kT]$  con

$\Delta G_c = E_c - T\Delta S_c$ , donde  $\Delta S_c$  es la entropía asociada a la creación de portadores móviles.

Para concentraciones de portadores iónicos relativamente pequeñas, la conductividad iónica puede escribirse como:

$$\sigma = K \omega_0 \exp \left( \frac{\Delta S_a + \Delta S_c}{k} - \frac{(E_a + E_c)}{KT} \right) \quad (41)$$

Esta es justamente la expresión del apartado I.4.6.

Esta expresión tiene la forma general  $T\sigma = \sigma_0 \exp(-E/KT)$ , la cual es muy utilizada cuando se trabaja con datos de conductividad d.c. Con este tipo de información experimental podrían obtenerse valores de la energía de activación y del factor preexponencial para el proceso global de conducción. La dificultad se presenta cuando se pretende correlacionar las expresiones teóricas. Los problemas principales son [Almond, D.R. et al (1983)]:

i) No es posible determinar, sin ambigüedad, si la concentración de portadores es, o no, térmicamente activada. Es decir, si la energía de activación medida es  $(E_a + E_c)$  o únicamente  $E_a$ .

ii) No es posible determinar las magnitudes de  $\omega_e$  y  $C_e$  independientemente, debido a que estos están presentes como un producto en el factor preexponencial.

Respecto a los otros parámetros  $N$ ,  $a$  y  $\gamma$  podrían conocerse de la estructura del conductor cristalino.  $\omega_0$  podría medirse por espectroscopía Raman y espectroscopía de infrarrojo.

Con el método de cálculo propuesto para  $\omega_p$  es posible saber si los términos  $E_c$  y  $\Delta S_a$  están, o no, presentes y se pueden establecer las magnitudes de  $E_a$  y  $\Delta S_a$ .

Para propósitos de cálculo es conveniente utilizar el formalismo de admitancias.

La admitancia puede ser manejada, de manera alternativa respecto a la impedancia, en el análisis de datos espectroscópicos. Se mencionó en el apartado II.1.3 que  $Y=Z^{-1}$ , entonces puede escribirse  $Y=Y'+jY''$ , si se multiplica esta expresión por el factor  $\frac{d}{A}$ , donde  $A$  es el área de la sección transversal de una muestra policristalina en forma de pastilla y  $d$  es el espesor de la misma, entonces la ecuación resultante puede verse como la conductividad compleja del sistema.

La parte real de esta conductividad, excluyendo electrodos y efectos intergranulares, puede escribirse como [Almond D.P. (1983)]

$$\sigma(\omega) = K\omega_p + K\omega_p^{1-n}\omega^n \text{ donde } K = \frac{Ne^2a^2}{KT} \gamma c (1-c) \quad (42)$$

es la misma que se mencionó al comienzo de este apartado y  $\omega_p$  es la rapidez de salto.

Idealmente una conductividad independiente de la frecuencia puede ser obtenida a frecuencias elevadas, donde los fenómenos en los electrodos y en las fronteras de granos son insignificantes. A esta conductividad frecuentemente se le menciona como conductividad d.c. En la práctica, esta meseta de la curva de conductividad  $\sigma(\omega)$  se observa a través de varias décadas de frecuencia; aunque está limitada a frecuencias altas, por un fenómeno de dispersión cuya causa es el comportamiento dieléctrico del bulto del material.

Siguiendo un comportamiento fenomenológico se ha mostrado [Hill R.M. et al.(1979)] que la conductividad a.c., como también se conoce a  $\sigma(\omega)$ , para un conductor de tipo iónico viene dada por

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A \omega^n \quad (43)$$

esta relación se ilustra en la fig. 29 donde  $\sigma(\omega)$  es la conductividad d.c., A es un parámetro dependiente de la temperatura y n sólo puede tomar valores entre 0 y 1.

Jonscher A. K. (1977) ha sugerido que esta expresión potencial es una ley universal inherente al tipo de materiales cuyos portadores de carga observan un dinámica de conducción por saltos.

Posteriormente se estableció [Almond D.P. et al. (1982)] que cuando los iones que contribuyen a las conductividades a.c. y d.c. son justamente el mismo número, entonces  $\sigma(0) = A\omega_p^n$ .

Así poniendo  $A = \sigma(0) + \omega_p^{-n}$  y usando  $\sigma(\omega) = K\omega_p$  se obtiene

$$\sigma(\omega) = K\omega_p + K\omega_p^{1-n} \omega^n \quad (44)$$

utilizando (40) se obtiene

$$\sigma(\omega) = K\omega_e \exp(-E_a/kT) + K\omega_e^{1-n} \exp\left[\frac{-(1-n)E_a}{kT}\right] \omega \quad (45)$$

Comparando esta última ecuación (43) se puede concluir que si la concentración de portadores c es independiente de la temperatura, entonces el parámetro A es igual a  $K\omega^{1-n}$ , el

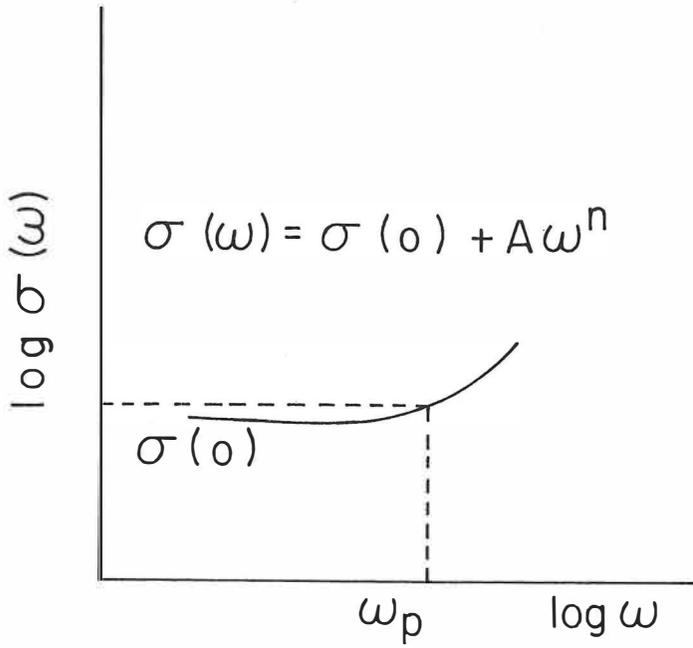


Figura 29. Comportamiento de la conductividad en función de la frecuencia exhibiendo dispersión de altas frecuencias.

cual debe ser térmicamente activado, con una energía de activación  $(1-n)E_a$ . Una gráfica de Arrhenius para este caso sería como en la fig. 30.

De la ecuación 44 es evidente que cuando  $\omega = \omega_p$ , entonces  $\sigma(\omega) = 2\sigma(o)$  o sea  $\sigma(\omega_p) = 2\sigma(o)$ . Este es precisamente el mecanismo que se usa para calcular  $\omega_p$ . Esto se ilustra en la fig. 29.

En el caso en que la concentración de portadores,  $c$ , sea independiente de la temperatura, es decir  $E_c = 0$ , entonces los valores  $\omega_p$  y de  $\sigma(o)$ , obtenidos simultáneamente, deben tener la misma dependencia respecto a la temperatura como en la fig. 31.

Pero si la concentración  $c$  de portadores es térmicamente activada, entonces la energía de activación total  $\sigma(o)$  se convierte en  $[E_a + E_c]$  y la energía de activación de A sería  $[E_c + (1-n)E_a]$ , y entonces la gráfica de Arrhenius para  $\omega_p$  y  $\sigma(o)T$  tendrá un aspecto como en la fig. 32.

Se sigue que la diferencia en el valor de la energía de activación de estas dos rectas produce la energía de activación para creación de portadores móviles.

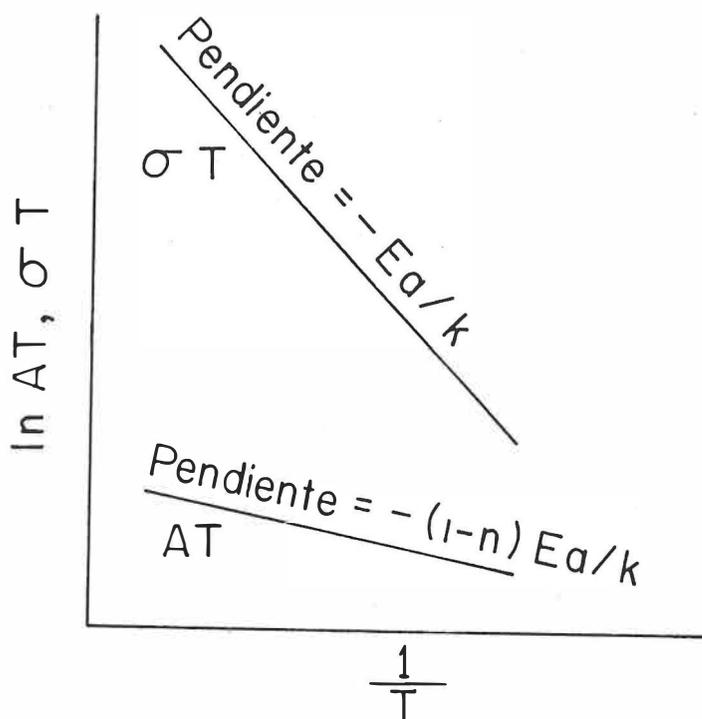


Figura 30. Ilustración del comportamiento  $\sigma(\omega)$ , en función de  $1/T$ , para el caso en que el número de portadores para la conductividad ac y dc es el mismo.

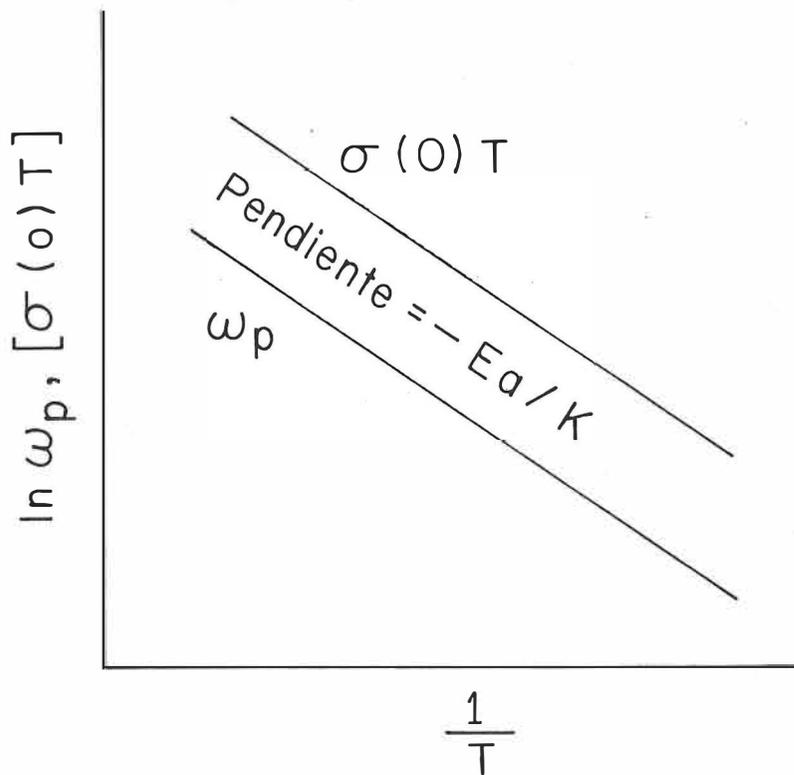


Figura 31. En este esquema se muestra la dependencia de  $\sigma(\omega)$ , respecto a  $1/T$ , cuando la concentración de portadores de carga es independiente de la temperatura.

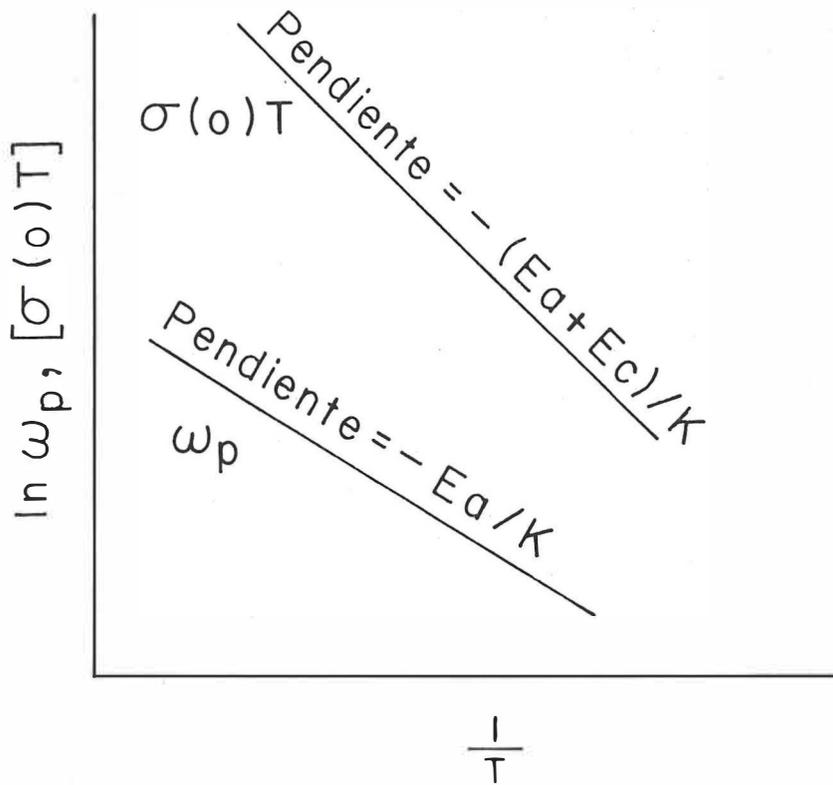


Figura 32. Esquema de Arrhenius para la frecuencia de salto y la conductividad dc.

### II.4.3 El comportamiento general

En el apartado II.3.2 se ha dicho que el comportamiento de  $\sigma(\omega)$  es dispersivo a frecuencias elevadas. En realidad un comportamiento más complejo ha sido observado en muchos casos. Este comportamiento más completo consta de una dispersión a bajas frecuencias, seguida por otra región de dispersión a frecuencias altas.

Jonscher A.K. (1980) ha propuesto que las pérdidas dieléctricas, representadas por la parte compleja de la permitividad, o equivalentemente por la parte compleja de la susceptibilidad  $X''(\omega)$  para un conductor iónico, adoptan la forma universal

$$X''(\omega) \propto \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n_1-1} + \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{n_2-1}, \quad \text{donde } X''(\omega) \equiv \sigma(\omega)/\epsilon_0 \omega \quad (46)$$

Esto significa que Jonscher propone un comportamiento general para la conductividad a.c.  $\sigma(\omega)$ , que involucra dos regiones de conductividad dependiente de la frecuencia; cada una caracterizada por términos  $K\omega_p^{1-n}\omega^n$ , donde  $\omega$  es la frecuencia experimental,  $K$  y  $\omega_p$  son los mismos que se mencionaron en el apartado anterior y  $n$  es menor que 1.

$$\text{Es decir: } \sigma(\omega) = K\omega_p^{1-n_1} \omega^{n_1} + K\omega_p^{1-n_2} \omega^{n_2} \quad (47)$$

sería la expresión generalizada para el comportamiento de la conductividad ac. Ahora, si la componente de pérdidas dieléctricas  $X''(\omega)$  satisface una ecuación como (46), entonces la parte real de la susceptibilidad,  $X'(\omega)$ , debe también satisfacer una ley equivalente. Más aún, las magnitudes de las partes real y compleja deben estar conectadas por

$$\frac{X''(\omega)}{X'(\omega)} = \cot(n\pi/2), \quad (48)$$

de acuerdo con las relaciones de Kramers-Kronig.

Las propiedades eléctricas de un conductor iónico se han analizado, apartado II.1.3, utilizando circuitos equivalentes, formados por elementos RC en paralelo conectados en diversas formas. Ahora, utilizando el formalismo de admitancias para escribir la conductividad del bulto, o sea de la pastilla, en el caso en que esté presente tanto la dispersión de bajas frecuencias como la de altas frecuencias, ésta tomaría la forma general [Almond D.P. et al (1984)]:

$$Y(\omega) = A_1\omega^{n1} + A_2\omega^{n2} + j[(B_1\omega^{n1} + B_2\omega^{n2}) + \omega C_{00}] \quad (49)$$

En esta ecuación  $C_{00}$  es una capacitancia que puede obtenerse experimentalmente cuando  $\omega \rightarrow \infty$ . Los parámetros  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $A_2$  y  $B_2$  están dados por las relaciones  $A_1 = K\omega_p^{1-n_1}$ ,  $B_1 = A_1 \tan(n_1\pi/2)$ ,  $A_2 = K\omega_p^{1-n_2}$ ,  $B_2 = A_2 \tan\left(\frac{n_2\pi}{2}\right)$ .

Estas relaciones se ilustran en la fig. 33.

Evidentemente  $Y(\omega)$  está compuesta de dos términos  $Y_1(\omega)$  y  $Y_2(\omega)$ . El circuito equivalente se muestra en la fig. 34.

Cada uno de estos componentes,  $Y_1(\omega)$  y  $Y_2(\omega)$  describen una región de dispersión de la conductividad a.c,  $\sigma(\omega)$ . En el caso en que, por ejemplo, la región de dispersión de bajas frecuencias no se manifieste experimentalmente, entonces  $Y_2(\omega)$  desaparecerá de la expresión general.

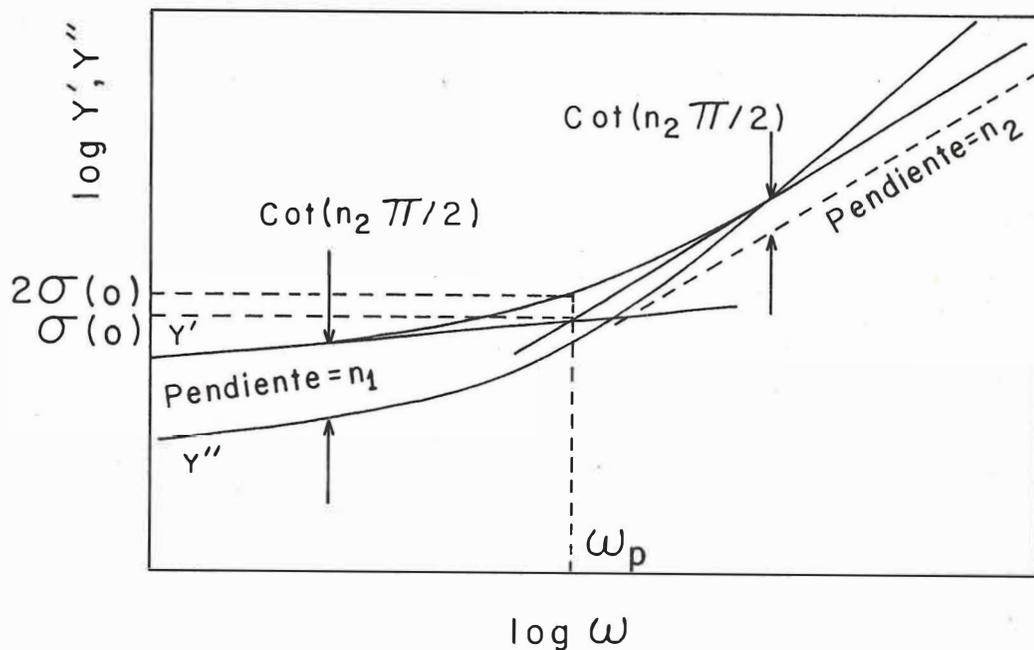


Figura 33. En esta figura se ilustra esquemáticamente el comportamiento general de las partes real e imaginaria de la admitancia en función de la frecuencia. Aquí también se ilustra el mecanismo utilizado para calcular  $\omega_p$ .

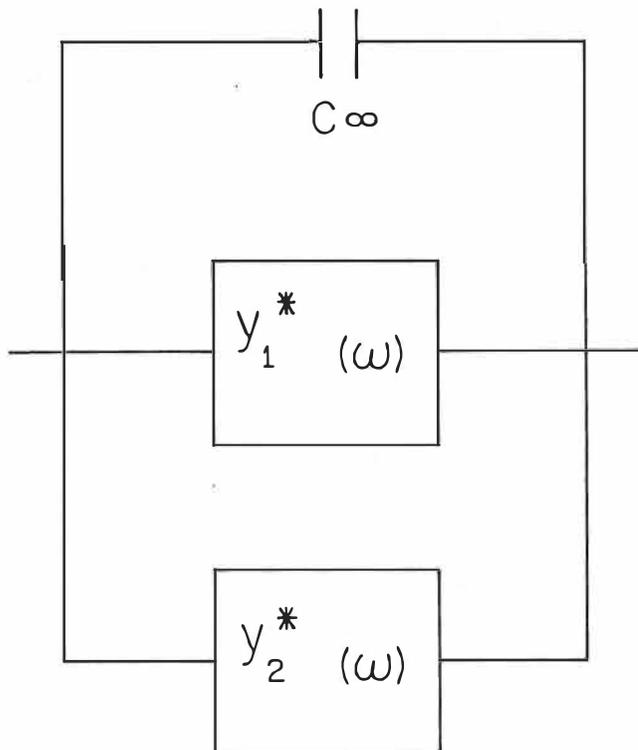


Figura 34. Aquí se muestra el circuito equivalente que presenta dispersión a bajas y altas frecuencias.

### III. CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE.

#### III.1 Procedimiento Experimental

##### III.1.1 Introducción

En este trabajo fueron investigadas las propiedades eléctricas de las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, donde Ln puede ser La, Ce, Pr y Nd. Estas fases presentan una estructura cristalina de tipo perovskita y son deficientes en cationes. Esta circunstancia alimentó la idea de que estos compuestos podrían presentar conductividad iónica en ciertos intervalos de temperatura. Esto fue corroborado para todos los compuestos en este trabajo.

El método de análisis utilizado en esta investigación fue la técnica de espectroscopía de impedancias, la cual ha sido discutida en el capítulo II. Información adicional acerca de las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> ha sido discutida en la introducción, así que ahora se presentará inmediatamente el procedimiento, los resultados y la discusión en las siguientes secciones.

### III.1.2 Preparación de muestras

Las muestras de la serie  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Ln=La, Ce, Pr, Nd) fueron preparadas mezclando en un mortero de ágata La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> ó Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. En cada caso se usó acetona como vehículo para lograr homogeneidad en las mezclas. Los dos primeros reactivos fueron de Anderson Physics Laboratories, mientras que los dos siguientes fueron de Reacton. La pureza de todos los reactivos fue 99.99%. Las mezclas fueron reaccionadas siguiendo técnicas de síntesis de estado sólido en hornos de alta temperatura. Las muestras fueron paralelamente sinterizadas tres veces a 1573K durante 48 horas en horno de atmósfera libre. Posteriormente las muestras fueron recocidas en aire a 573K durante 72 horas.

El control cristalográfico se hizo utilizando técnicas de rayos-X, la radiación usada fue CuK $\alpha$  con filtro de Ni. Las muestras resultaron con una sola fase de estructura ortorrómbica; no se detectaron otras fases.

Los parámetros de red medidos están en acuerdo con los reportados previamente en la literatura.

La temperatura a la cual las fases pierden oxígeno se determinó utilizando análisis termogravimétrico (2K/min.),

con flujo de aire. En el análisis termogravimétrico las muestras fueron estabilizadas durante 6 horas a 673K, la temperatura buscada se determinó en 718K.

Para realizar las mediciones eléctricas se fabricaron muestras en forma de pastillas, de 13mm de diámetro y alrededor de 1mm de espesor. El sinterizado de éstas se hizo en las mismas condiciones mencionadas arriba.

Se colocaron electrodos metálicos, oro, en las caras planas de la pastilla. Esto se hizo utilizando pasta de oro grado electrónico y laminillas de oro. Para lograr buen contacto se evaporó el solvente orgánico de la pasta de oro a 873K durante 2 horas aproximadamente.

En seguida se recocieron las muestras durante tres días a 573K, para que éstas recuperaran todo el oxígeno perdido.

### *III.1.3 Mediciones eléctricas*

Para efectuar las mediciones se diseñó un horno vertical conectado a un controlador de temperaturas. La pastilla fue sujeta como se muestra en la fig. 35.

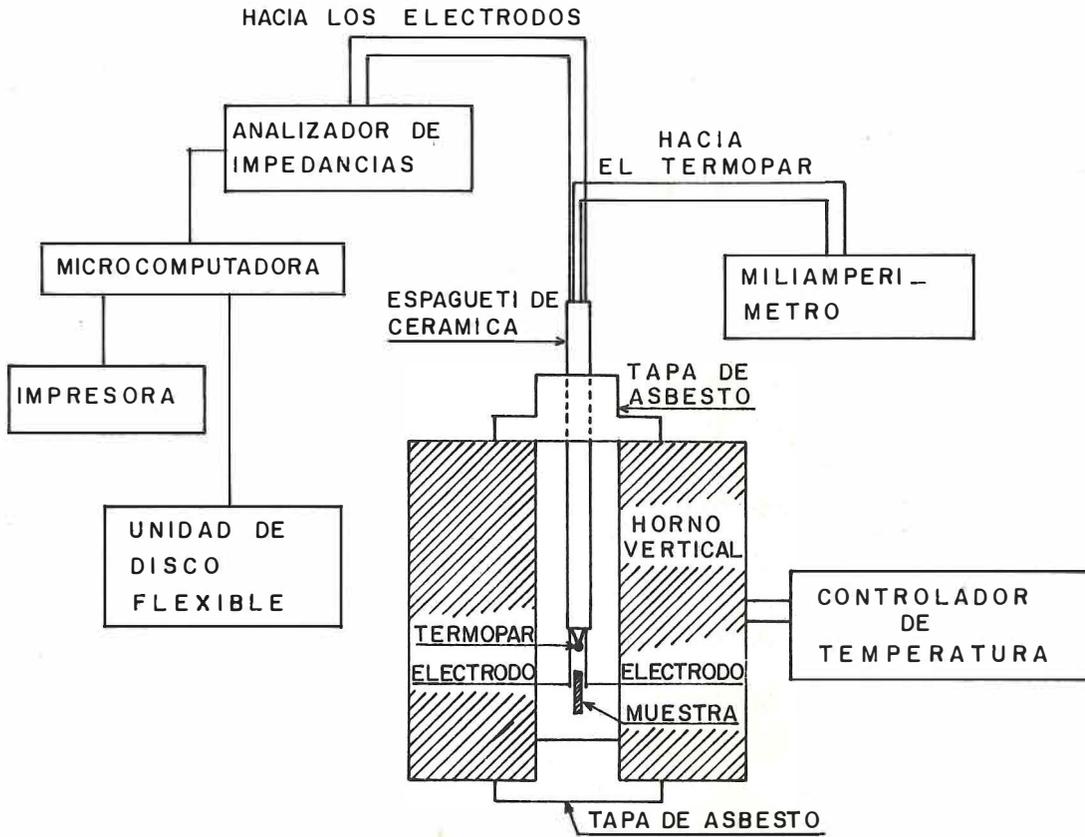


Figura 35. Representación esquemática del arreglo experimental utilizado en la caracterización dieléctrica de las fases  $\beta$ - $\text{LnNb}_3\text{O}_9$ .

Para evitar problemas a temperaturas elevadas se usaron alambres de platino para sujetar las muestras a través de un espagueti de cerámica.

En la fig. 35 también se muestra esquemáticamente el equipo periférico que fue usado en las mediciones.

El analizador de impedancias fue un equipo HP4192A de Hewlett Packard, controlado por una microcomputadora HP85. El intervalo de frecuencias utilizado fue entre 5Hz y 13MHz. La temperatura fue incrementándose a intervalos de 20 a 50°C, partiendo de temperatura ambiente hasta 1100K. El control de temperatura fue mantenido, siempre, no mayor que  $\pm 2^\circ\text{C}$ . En todos los casos la diferencia de potencial aplicada fue de 1 volt.

Las muestras fueron medidas tanto a temperatura ascendente como en descenso y los resultados fueron prácticamente los mismos para todos los casos.

## III.2 Resultados

### III.2.1 Comportamiento de $\sigma$ (T)

Toda la información experimental fue procesada inicialmente en términos de impedancias. En las figuras 36a,b,c,d se muestran familias de curvas de dispersión experimentales para todos los casos  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Ln=La, Ce, Pr, Nd.

En los cuatro casos se escogieron temperaturas que permitieran ilustrar adecuadamente el comportamiento general de los compuestos, en términos de su comportamiento en el plano de impedancias. En todos los casos el centro de giro está fuera del eje real  $Z'$ . Esto significa que ningún compuesto exhibió el comportamiento ideal de Debye.

Para las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> con Ln=La, Pr, Nd, aparece un semicírculo bastante bien formado, desde el origen, seguido por un segundo semicírculo de mayor diámetro que el primero que nunca llega a completarse. En las gráficas experimentales el diámetro de los semicírculos disminuye conforme la temperatura aumenta. En todas las gráficas los puntos experimentales son función de la frecuencia, ésta es

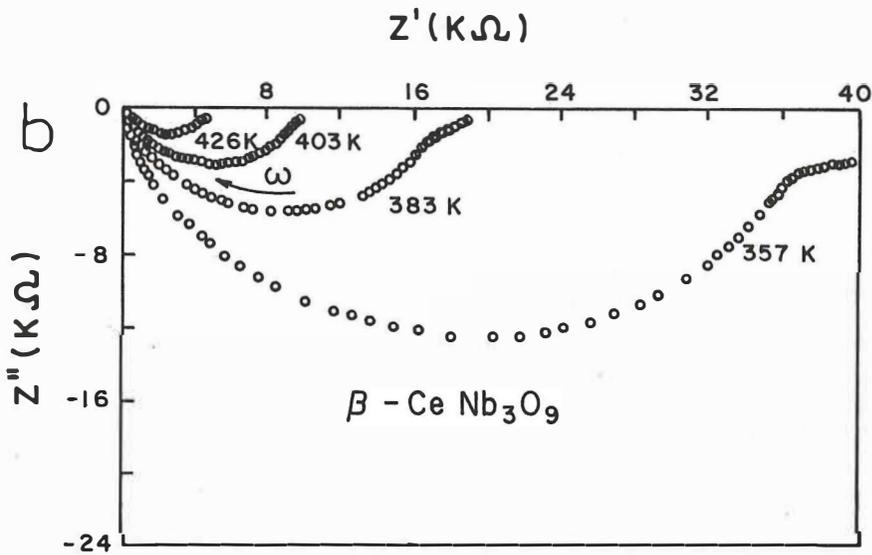
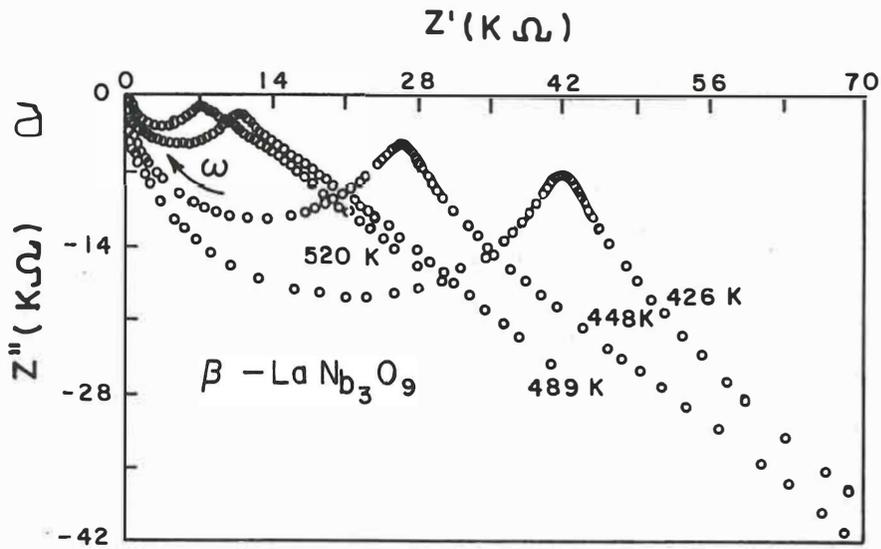


Figura 36a,b. Aquí se aprecia el comportamiento experimental de los compuestos  $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La},\text{Ce}$ ) en el plano complejo  $Z''$  vs  $Z'$ .

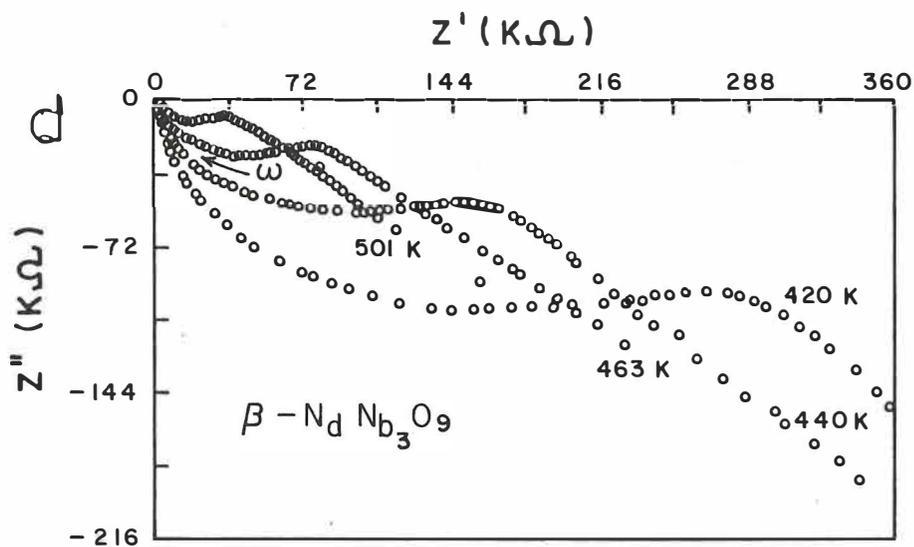
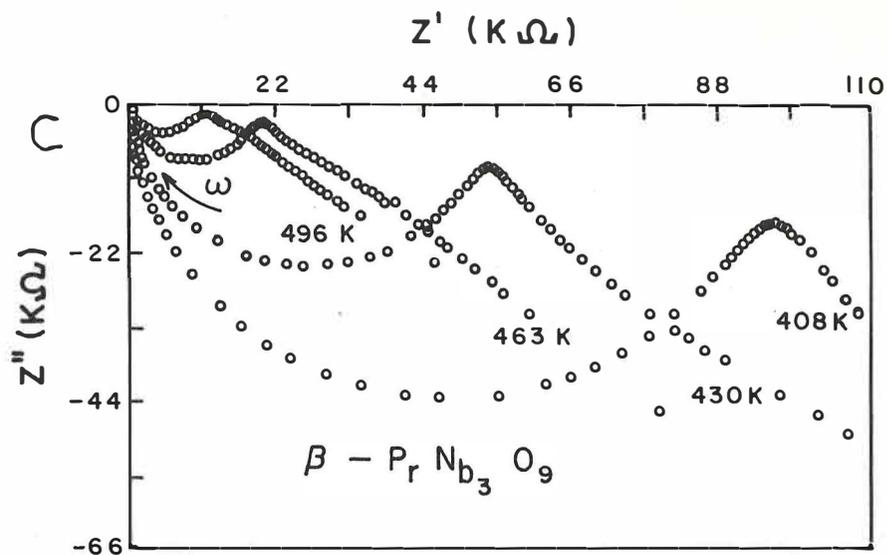


Figura 36c,d. Comportamiento experimental, en el plano de impedancias, correspondiente a los compuestos  $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$  ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$ ).

creciente hacia la izquierda, es decir, hacia el origen de coordenadas.

En el caso de  $\beta$ -CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, el primer semicírculo tampoco muestra un comportamiento ideal de Debye y su diámetro es comparativamente menor para temperaturas semejantes a los otros casos. Una diferencia notable, en este caso, es que el segundo semicírculo si se completa, aunque la resolución es pobre, y es de diámetro menor que el primer semicírculo. Enseguida se discutirá el origen de estos semicírculos en el plano  $Z''$  vs  $Z'$ .

Se adoptó, como diseño de circuito equivalente, el circuito elaborado en el apartado II.1.2. Es decir  $Z_t = Z_g + Z_{fg} + Z_{el}$  en donde cada término esta constituido por una combinación de elementos RC en paralelo.

La apariencia de algunas curvas en el plano de impedancias sugiere la presencia de tres semicírculos, aunque el cálculo de las capacitancias involucradas indica que no existe registro experimental de las fronteras de grano. Esto será discutido posteriormente.

Para propósitos del análisis se comenzará discutiendo el primer término,  $Z_g$ , de la impedancia total. Este viene dado por

$$Z_g = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} - j \frac{\omega C_g R_g^2}{1 + (\omega R_g C_g)^2}$$

Este es el semicírculo más cercano al origen, en todos los casos. Tal expresión refleja el comportamiento del bulto del sistema. Esto fue comprobado utilizando el razonamiento esbozado en el apartado II.2.1. La capacitancia asociada al máximo de la curva experimental,  $\omega RC=1$ , tiene un valor del orden de pf, y esto hace ver que esa parte de la respuesta eléctrica del sistema debe estar describiendo el comportamiento eléctrico del bulto del material.

Las gráficas experimentales  $Z''$  vs  $Z'$  fueron utilizadas para calcular los valores de resistencia en función de la temperatura. En todos los casos se siguió el procedimiento de cálculo descrito en el apartado II.2.1. Entonces los valores de R involucrados se obtuvieron por intersección de la extrapolación de los arcos de círculo en la región de bajas frecuencias. Esto permitió calcular valores de  $C = \frac{1}{2\pi f_{\max} R}$  asociados a los máximos de las curvas.

Siguiendo el mismo procedimiento se evaluó la capacitancia del segundo semicírculo, el cual produjo valores

del orden de  $\mu\text{F}$ . Este es un valor característico para los electrodos. Consecuentemente concluimos que las fronteras de grano no están descritas en la información contenida en el plano de impedancias. Este, sin embargo, no es un resultado sorprendente y tiene el significado de que las fronteras de grano no controlan el comportamiento eléctrico total de las muestras. Es frecuente que en los materiales cerámicos policristalinos sean las fronteras de grano las que controlan el comportamiento eléctrico total del material, pero también existen muchos ejemplos en que no ocurre así, como en nuestro caso. Este punto será discutido con mayor detalle en el siguiente capítulo.

Utilizando el procedimiento de cálculo descrito en el apartado II.2.1 se calcularon los valores de resistencia,  $R$ , para todos los casos. Utilizando la geometría de la muestra, los valores de resistencia,  $R$ , fueron transformados a las correspondientes conductividades,  $\sigma(T)$ . Se construyeron enseguida gráficas de  $\log\sigma$  vs  $\frac{1000}{T}$  como se muestra en la fig.

37.

Como ya fue mencionado en el capítulo anterior, de este esquema de Arrhenius se puede obtener la energía de activación para conducción,  $E_a$ . Estos valores de  $E_a$  se muestran en la tabla II. Evidentemente el comportamiento de

Tabla II. Energías de activación características del proceso de conducción de las fases  $\beta$ -Ln Nb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Ln= La, Ce, Pr, Nd.

TABLA II

| COMPUESTO                                  | $E_a$ (e.v) | $E_{[\sigma(o)\tau]}$ e.v) | $E_{[\omega\rho]}$ (e.v) |
|--|-------------|----------------------------|--------------------------|
| $\beta$ -La Nb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> | 0.42        | 0.31                       | 0.30                     |
| $\beta$ -Ce Nb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> | 0.37        | 0.18                       | 0.18                     |
| $\beta$ -Pr Nb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> | 0.43        | 0.26                       | 0.25                     |
| $\beta$ -Nd Nb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> | 0.45        | 0.19                       | 0.16                     |

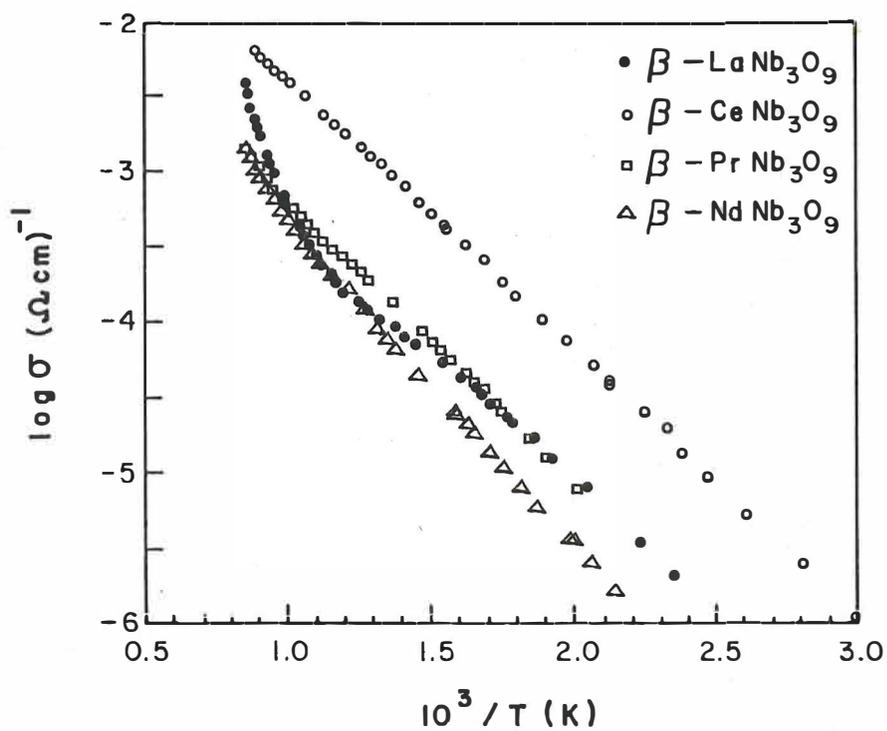


Figura 37. Comportamiento de la conductividad, en función de la temperatura, de las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Ln=La, Ce, Pr, Nd).

$\sigma(T)$  es prácticamente lineal para todos los casos, aunque para la fase  $\beta$ - $\text{LaNb}_3\text{O}_9$  se observan dos regiones de comportamiento lineal en función de la temperatura. La observación es que en este caso existen zonas de conductividad extrínseca e intrínseca bastante bien delimitadas. Posteriormente se mostrarán evidencias de que la fase  $\beta$ - $\text{LaNb}_3\text{O}_9$  conduce una mezcla de portadores de carga iónico-electrónico. Esto hace pensar que, en el caso de  $\beta$ - $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ , lo que está ocurriendo a temperaturas superiores a 713K, es que el componente de conductividad electrónica crece considerablemente. Es decir las transiciones entre bandas energéticas promueven un mayor número de electrones de la banda de valencia a la de conducción.

El compuesto de  $\beta$ - $\text{LaNb}_3\text{O}_9$  también fue investigado por George, A.M. y A.N. Virkar (1988), como se dijo en la introducción. Una comparación de los resultados de estos autores puede ser pertinente en este punto. La figura 38 muestra los resultados de George-Virkar. Puede decirse que el comportamiento global de  $\sigma(T)$ , en el esquema de Arrhenius es, básicamente, semejante.

La temperatura a la cual cambia el valor de la energía de activación es prácticamente la misma que en nuestra investigación. Las semejanzas terminan cuando comparamos las

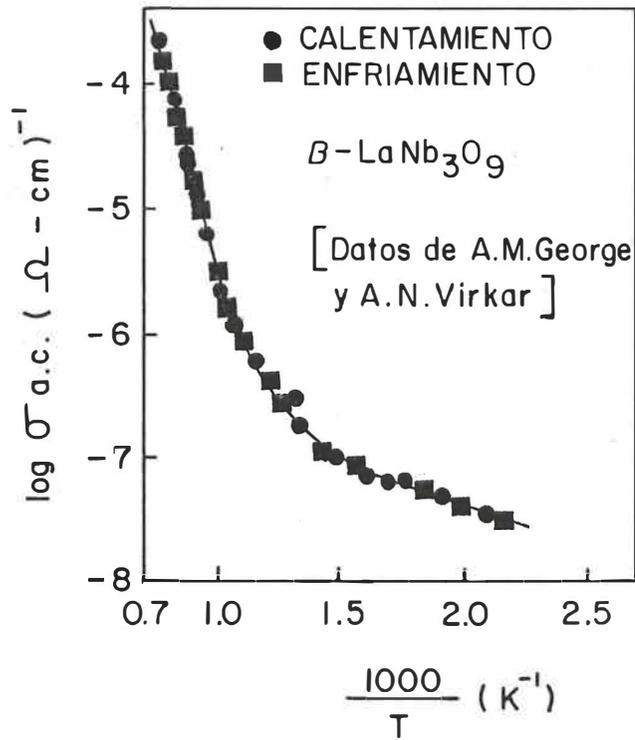


Figura 38. Comportamiento de la conductividad, en función de la temperatura, para  $\beta$ -LaNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> reportada por George A.M. y A.N. Virkar (1988).

energías de activación calculadas en ambos casos. En el caso de George A. M. et al (1988), la energía de activación  $E_a$  fue reportada como 0.19 eV debajo del punto de inflexión de la curva de la fig. 38 y de 1.58 eV en la región de temperaturas elevadas. Es necesario aclarar que el valor reportado en la tabla II, para el La, es el correspondiente a la región de bajas temperaturas.

Otra diferencia se presenta al comparar el orden de magnitud de las conductividades. En nuestro caso  $\sigma(T)$  es casi dos órdenes de magnitud mayor que la reportada por los otros autores. Nadiri et al(1988) también midieron la conductividad de  $\beta\text{-LaNb}_3\text{O}_9$  utilizando técnicas d.c. a cuatro puntas, encontrando valores de  $\sigma \cong 10^{-10} (\Omega\text{cm})^{-1}$  a temperatura ambiente.

En los casos de  $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$  Ln=Pr,Nd, las gráficas de Arrhenius se mantienen como líneas rectas prácticamente en todo el intervalo de temperaturas investigado. Aunque a temperaturas cercanas a 1100K se nota un pequeño cambio de pendiente, probablemente debido, también, al aumento de portadores electrónicos en el proceso de conducción. Otra posible razón del aumento en el valor de la conductividad a temperaturas elevadas, en los casos  $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$  Ln=La,Pr,Nd puede ser la creación de vacancias de oxígeno. Obviamente el

aumento en defectos, por vacancias, debe favorecer el mecanismo de transporte de portadores tanto iónicos como electrónicos. Pero lo más importante, desde nuestro punto de vista, es la gran semejanza en el valor de la energía de activación de los tres casos  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> con Ln=La,Pr,Nd, cercana a 0.4 ev.

Estos resultados pueden tomarse como una prueba de consistencia y confiabilidad de nuestros datos experimentales. Pues, aunque la estructura de las fases muestra pequeñas variaciones en los parámetros de la celda unitaria, estas pequeñas diferencias no serian suficientes para provocar cambios radicales en  $\sigma(T)$ , ni en los valores de la energía de activación.

Respecto al caso de  $\beta$ -CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, el cual muestra un comportamiento lineal para todo el intervalo de temperaturas en la representación de Arrhenius, fig. 37, se dirá que la diferencia es cuantitativa respecto a los otros casos discutidos. En este caso  $\sigma(T)$  es, en general, un orden de magnitud mayor que para  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Ln=La,Pr,Nd). Debe hacerse notar, sin embargo, que: o la creación de vacancias de oxígeno ha sido inhibida a temperaturas elevadas, o en este compuesto existe un fuerte componente electrónico, en el mecanismo de conducción, en todo el intervalo de temperaturas

investigado. Una posibilidad es que el Ce posea la "propiedad" de transferir electrones hacia los átomos de Nb para producir electrones en la banda d localizada, susceptibles de convertirse en portadores móviles con cierta facilidad [Orgaz E., Huanosta A. (1992)].

### III.2.2 El carácter de los portadores de carga

En el capítulo anterior se hizo notar que, por medio de la técnica de espectroscopía de impedancias, es posible determinar el tipo de portadores de carga presente en el proceso de conducción. Es decir, si existe conductividad de tipo iónico esto debe manifestarse en el término

$$Z_{el} = \left( \frac{1}{R_{el}} + j\omega C_{el} \right)^{-1}$$

El primer impacto en  $Z_{el}$  debido a la presencia de conductividad puramente iónica sería la desaparición del primer término  $\frac{1}{R_{el}}$ , ya que  $R_{el} \rightarrow \infty$ . Esto implicaría la aparición, idealmente, de una recta paralela al eje  $Z''$  en la región de bajas frecuencias. De las gráficas presentadas en la fig. 39a,b,c,d es evidente que no existe tal recta paralela al eje  $Z''$  en ningún caso. La razón es que el término  $\frac{1}{R_{el}}$  no es cero debido a que existe alguna transferencia de carga, de la muestra hacia los electrodos, y

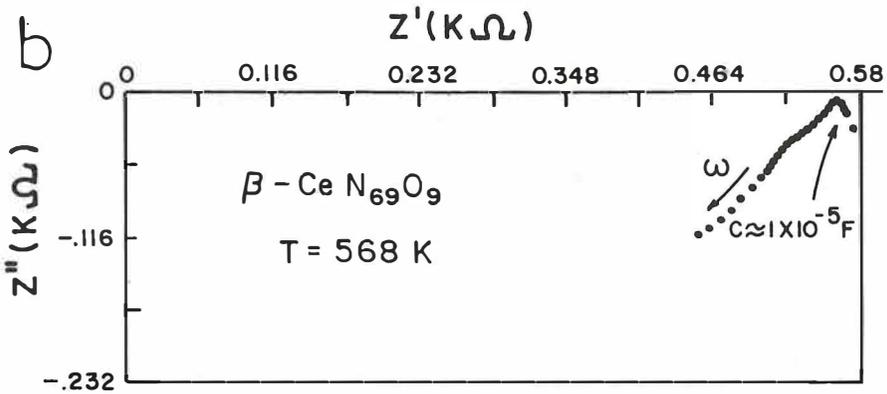
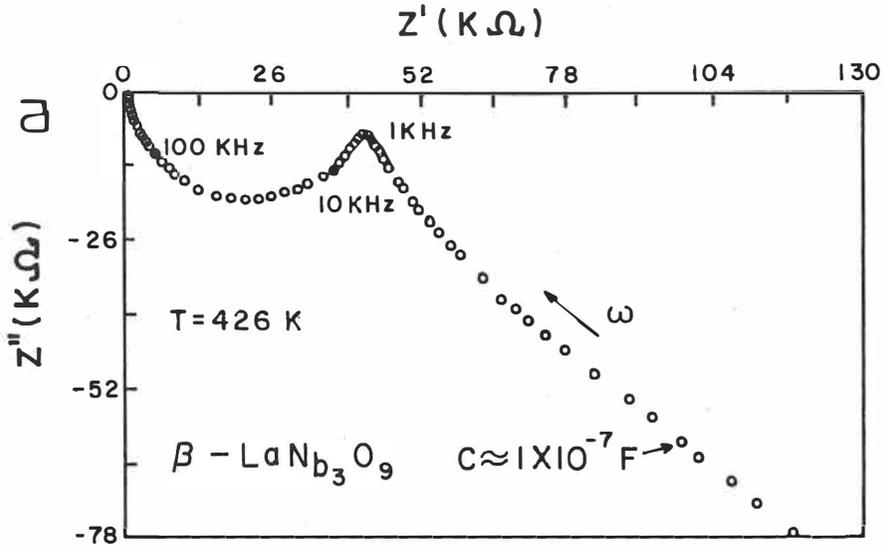


Figura 39a,b Efecto de los portadores de carga en la región de baja frecuencia, para las fases con La y Ce.

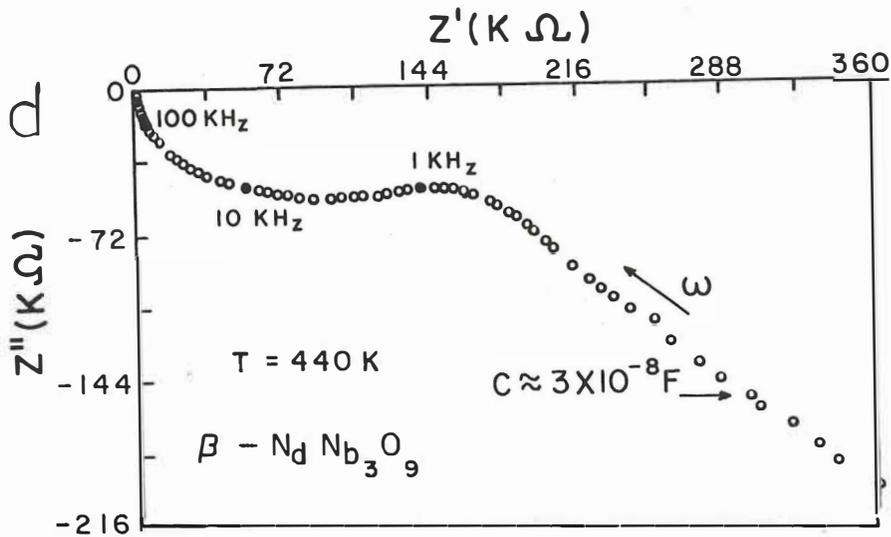
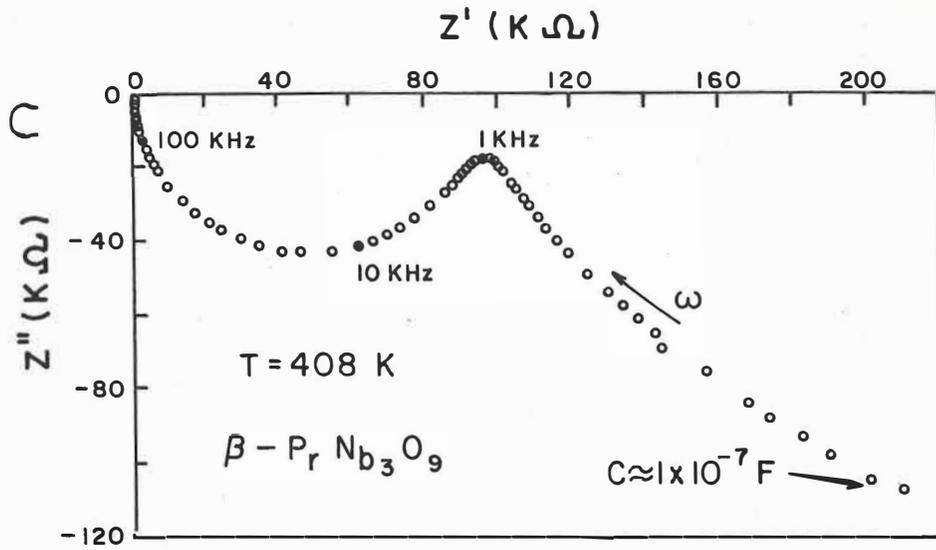


Figura 39c,d Efecto de los portadores de carga en la región de bajas frecuencias para las fases Pr y Nd.

esta debe ser a base de electrones. Entonces la respuesta eléctrica en la región de bajas frecuencias se manifiesta más bien como un "espolón", debido a la mezcla de portadores de carga. En la fig. 39a,b,c,d se muestran gráficas representativas para todos los casos  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

Debe notarse que la gráfica para la fase  $\beta$ -CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> cae más drásticamente hacia el eje real Z', esto se debe a que el componente electrónico está presente más fuertemente que en los otros casos. Un cálculo del valor de la capacitancia en la región de bajas frecuencias muestra un valor característico de polarización en a los electrodos,  $C_{el} \cong \mu F$ . Los valores calculados se muestran en la fig. 39a,b,c,d.

En la fig. 40 se ha graficado la energía de activación  $E_a$  en función del volumen de la celda unitaria.

Esta gráfica podría reforzar la conclusión obtenida respecto al tipo de portador de carga. Es decir, el tamaño del ión debe imponer algún tipo de restricción al valor de la energía de activación total que se requiere para activar el movimiento de esos portadores. Esto es justamente lo que refleja la gráfica de la fig. 40. El Nd es el más grande de los lantánidos involucrados en la serie de fases estudiadas, por una parte, y por otra la barrera de energía potencial

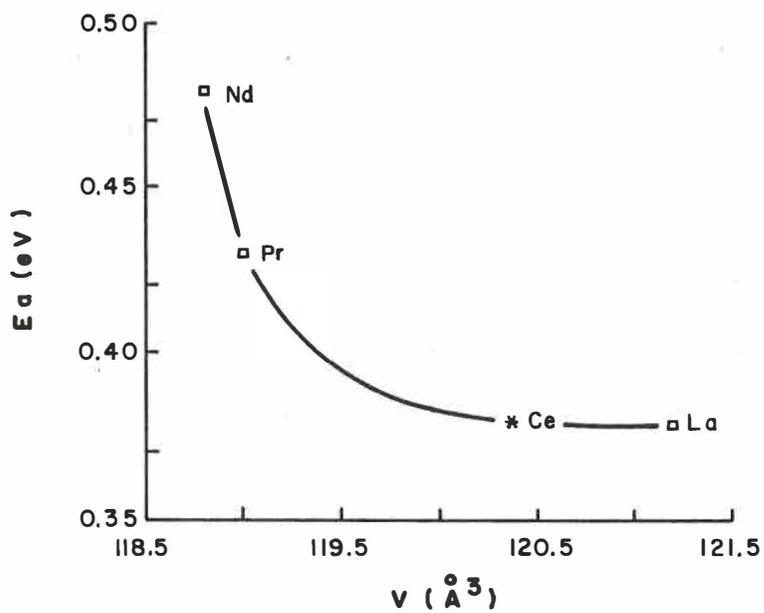


Figura 40. Dependencia funcional de la energía de activación en función del volumen de la celda unitaria de los compuestos  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Ln=La,Ce,Pr,Nd)

para transporte iónico aumenta cuando el volumen de la celda disminuye.

### III.2.3 Tiempo de relajación

El tiempo de relajación,  $\tau$ , fue obtenido de las curvas de impedancias utilizando la relación  $\omega_{\max} RC = \omega_{\max} \tau = 1$ . La forma en que varía el parámetro  $\tau$  respecto al recíproco de la temperatura se muestra en las figuras 41. El proceso de relajación en los cuatro sistemas estudiados produjo un comportamiento de tipo Arrhenius bastante bien definido y sus energías de activación fueron calculadas de la pendiente de la gráfica. Para el Pr y Nd el valor  $E_a$  fue de 0.43 eV, mientras que para el La y Ce fue de 0.36 eV.

El orden del tiempo de relajación para las fases estudiadas es; para el La  $7 \times 10^{-5} \text{ Hz}^{-1}$  para bajas temperaturas y  $2 \times 10^{-8} \text{ Hz}^{-1}$  para temperaturas elevadas,  $3 \times 10^{-3} \text{ Hz}^{-1}$  y  $6 \times 10^{-6}$  para el Ce a temperaturas bajas y altas respectivamente,  $4 \times 10^{-4}$  y  $2 \times 10^{-8}$  para el Pr a bajas y altas temperaturas,  $3 \times 10^{-4}$  y  $3 \times 10^{-8}$  para el Nd a temperaturas bajas y altas respectivamente.

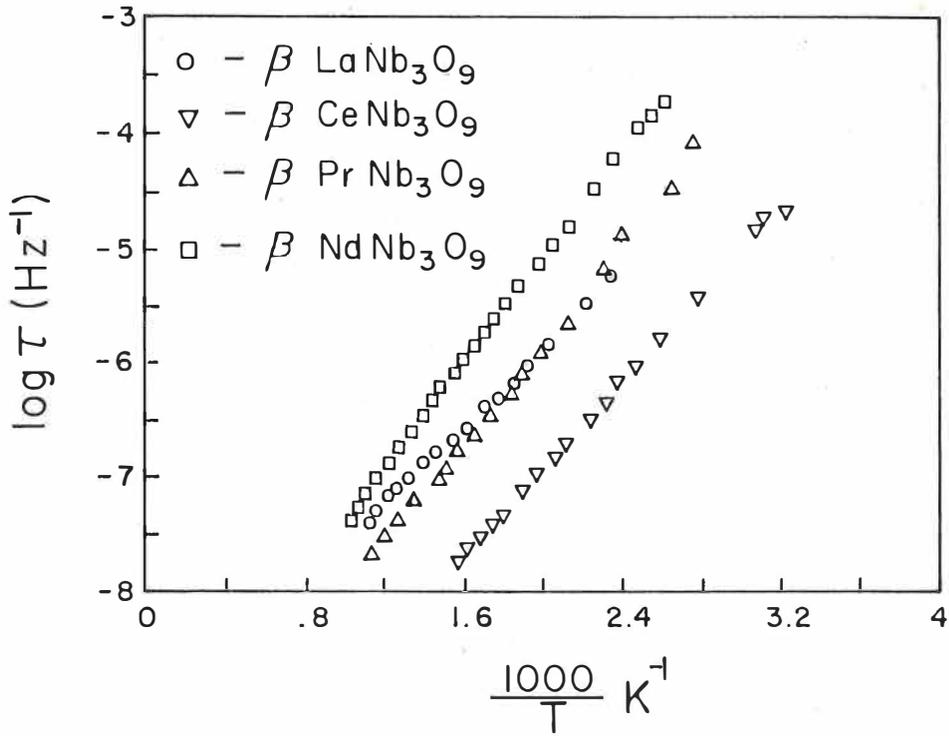


Figura 41. Comportamiento de Arrhenius del tiempo de relajación del sistema  $\beta$ - $\text{LnNb}_3\text{O}_9$ .

### III.2.4 Curvas espectroscópicas

Toda curva experimental semicircular, en cualquiera de los cuatro formalismos  $Z$ ,  $Y$ ,  $\epsilon$ ,  $M$ , en el plano complejo correspondiente, tiene asociada una representación espectroscópica, como se ilustró en la figura 19. En esta sección se describirán las curvas espectroscópicas experimentales para  $Z$  y  $\epsilon$ . Se eligieron únicamente dos temperaturas para cada uno de los compuestos. En las gráficas de la figura a, b, c, d se muestra el comportamiento de  $Z'$  y  $Z''$  vs  $\log f$ , en función de la temperatura. Para todos los casos aparece un sólo pico de Debye o pico de pérdidas, bien definido. En todos los casos el pico de pérdidas corresponde al comportamiento dieléctrico del bulto del material. Además, es evidente que en ningún caso el comportamiento corresponde a un proceso que tenga asociado un solo tiempo de relajación (ideal de Debye). El semiancho de las curvas  $Z''$  vs  $\log f$  cambia ligeramente hacia valores de temperatura crecientes. Valores típicos para cada uno de los casos son: 1.36 décadas para el La, 1.76 para el Ce, 1.34 para el Pr y del orden de 2 décadas para el Nd. Evidentemente el caso del Nd es el que más se aleja del comportamiento ideal. Otro punto interesante es el hecho de que la curva  $Z'$  vs  $\log f$  corta aproximadamente en la parte media del pico de pérdidas sólo para los compuestos con La y

Pr, además el valor de  $Z'$  en la meseta a bajas frecuencias es casi doble del valor de la altura del pico de pérdidas, esto indica que el comportamiento es más cercano al comportamiento ideal.

La evolución del pico de pérdidas se manifiesta en una disminución del valor absoluto de  $Z''$ , y un corrimiento hacia frecuencias elevadas a medida que la temperatura se incrementa. Este comportamiento es exhibido por los cuatro compuestos  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> estudiados.

Respecto al valor elevado que se observa en las curvas  $Z'$  vs logf, a bajas frecuencias, para el La, el Pr y el Nd esto indica el carácter dispersivo, a bajas frecuencias, de estos compuestos. Este valor elevado de  $Z'$  no ocurre en el caso del Ce, lo cual indica que este compuesto prácticamente no dispersa a bajas frecuencias. Sin embargo, si vale la pena hacer notar que para el Ce, la curva  $Z'$  no interseca al pico de pérdidas en su parte media. Esto puede tomarse como un indicio de que la fase  $\beta$ -CeNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> dispersa mayor cantidad de energía en el proceso de polarización ocurriendo en los microgranos del policristal.

En las curvas de la figura 42a,b,c,d, se graficó el logaritmo de las partes real e imaginaria de la permitividad

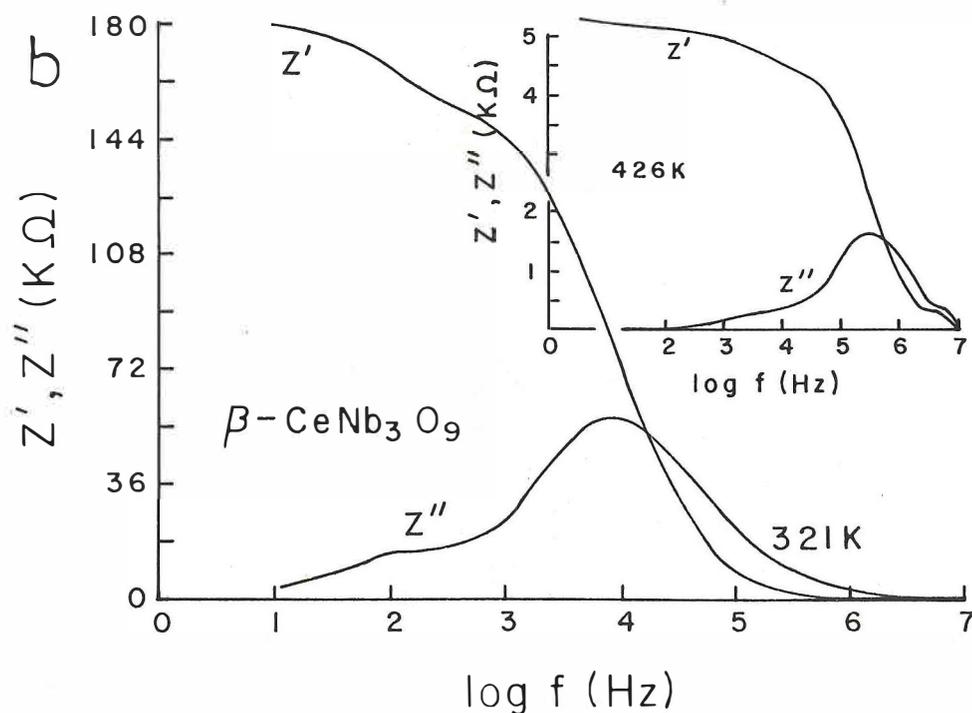
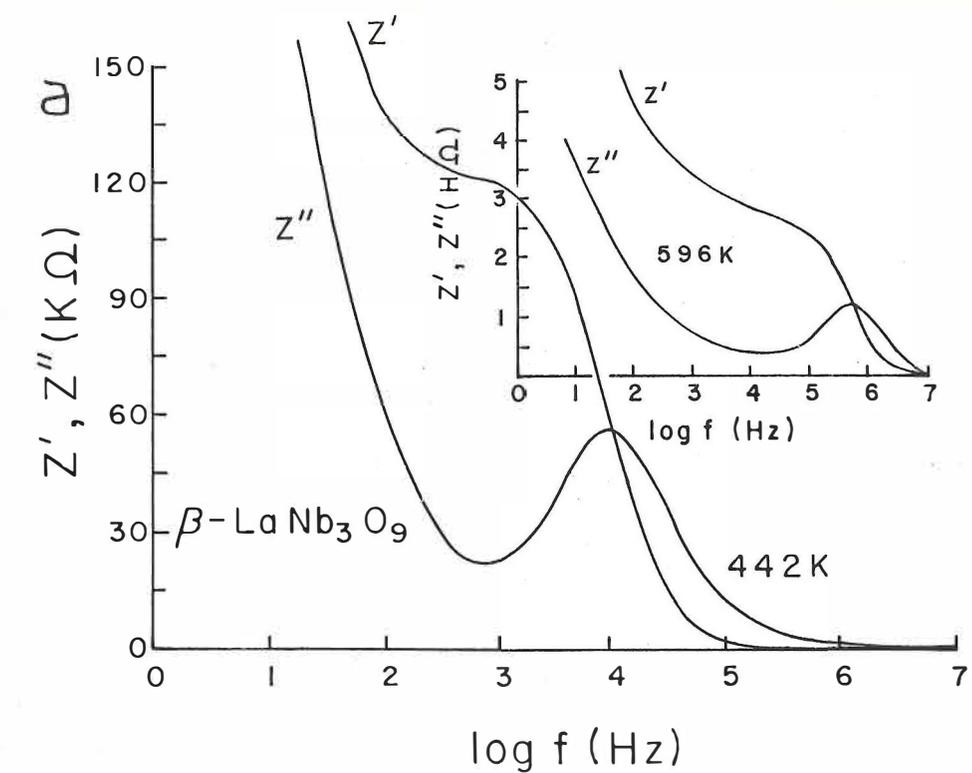


Figura 42a,b Curvas espectroscópicas experimentales para los sistemas con La y Ce.

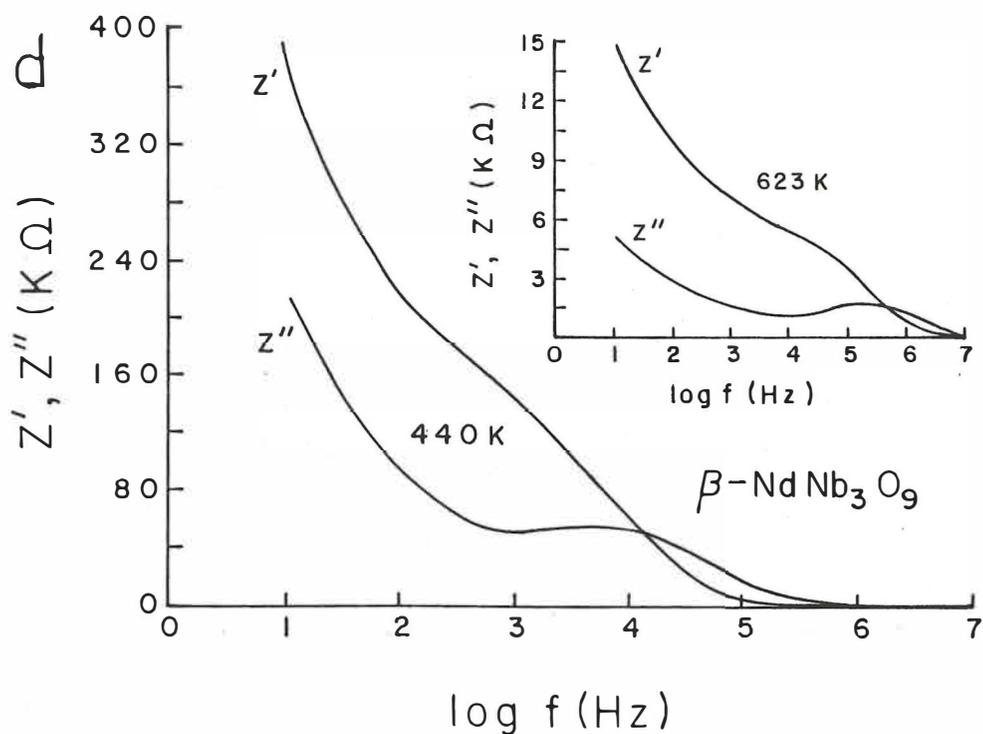
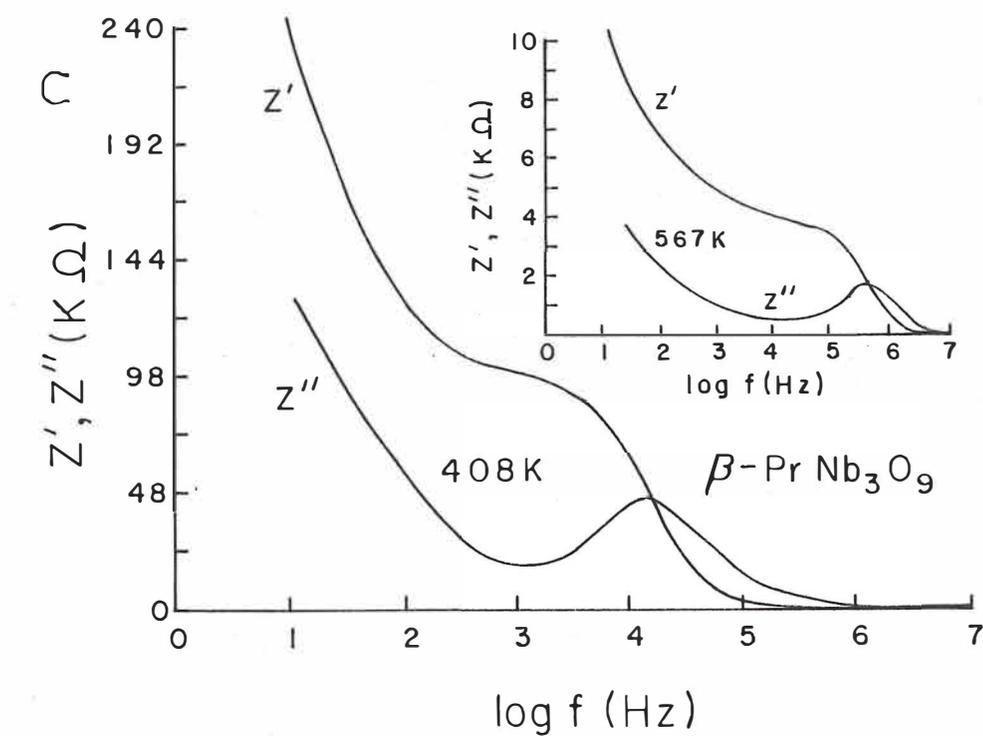


Figura 42c,d Curvas espectroscópicas experimentales para los sistemas con Pr y Nd.

en función de la frecuencia. En estas curvas se muestra cual es la evolución de la permitividad en función tanto de la frecuencia como de la temperatura. El comportamiento universal descrito al final del capítulo II puede expresarse en términos de la dependencia de las partes real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia como:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{00} + a_n \omega^{m-1} \quad \varepsilon''(\omega) = a_m \cot\left(\frac{m\pi}{2}\right) \omega^{m-1}, \quad (50)$$

donde  $a_n$  es una constante relacionada con la geometría de la muestra mediante la relación [A.K.Jonscher 1978]  $a_n = \frac{B_m}{\left(\frac{\varepsilon_0 A}{d}\right)}$ ,

donde  $B_m$  es una constante,  $A$  es el área de los electrodos y  $d$  la separación entre ellos.  $\varepsilon_{00}$  se manifiesta en la región de altas frecuencias.

Los resultados experimentales se ajustan efectivamente a un comportamiento como el de la ecuación (50), mostrando también las desviaciones debidas a la dispersión de altas y bajas frecuencias. La forma de las curvas sugiere que los mecanismos de polarización dieléctrica son semejantes para La, Pr y Nd. El valor típico de  $n$  para materiales conductores iónicos está entre 0.6 y 0.8 en la región de altas frecuencias. Las curvas  $\log \varepsilon'$  y  $\log \varepsilon''$  están separadas por el factor  $\operatorname{tg}\left(\frac{m\pi}{2}\right)$ , en la región de bajas frecuencias el

valor de  $m$  está entre 0.1 y 0.2 [A.K.Jonscher 1976]. La separación entre las dos curvas ahora es  $\cot(\frac{m\pi}{2})$ .

### III.2.5 Permitividad y el factor de pérdidas.

La presentación de los resultados experimentales de la permitividad se hará en gráficas de  $\log \varepsilon'$  y  $\log \varepsilon''$  vs  $\log f$  como se muestra en las figuras 43a,b,c,d,. Esta es, en realidad, una forma alternativa de discutir la expresión, ya que  $\varepsilon(\omega) = -Y(\omega)j / \omega C_0$ , pero tiene la ventaja de que se puede describir con mayor facilidad la evolución del sistema en términos de interacciones dipolares, en función de la temperatura. Esta serie de gráficas muestra diferencias entre los compuestos, por una parte, y por otra también es evidente que las curvas muestran cambios para cada uno de los casos conforme crece la temperatura.

Las componentes real e imaginaria de la permitividad pueden ser reescritas, utilizando la ecuación (49), como;

$$\varepsilon'(\omega) = [B_1 \omega^{n_1 - 1} + B_2 \omega^{n_2 - 1} + C_0] / C_0$$

$$\varepsilon''(\omega) = [A_1 \omega^{n_1 - 1} + A_2 \omega^{n_2 - 1}] / C_0$$

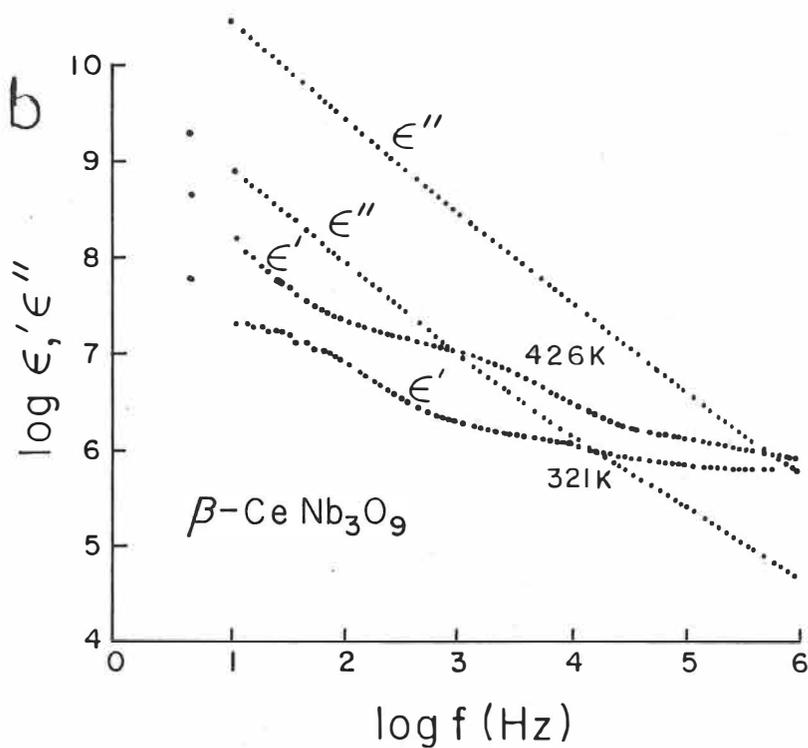
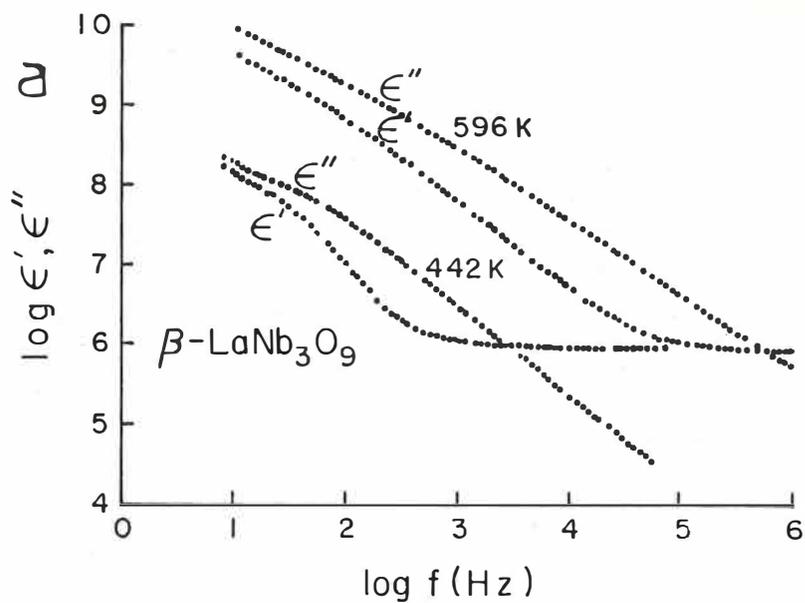


Figura 43a,b Comportamiento de las partes real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia para los compuestos con La y Ce.

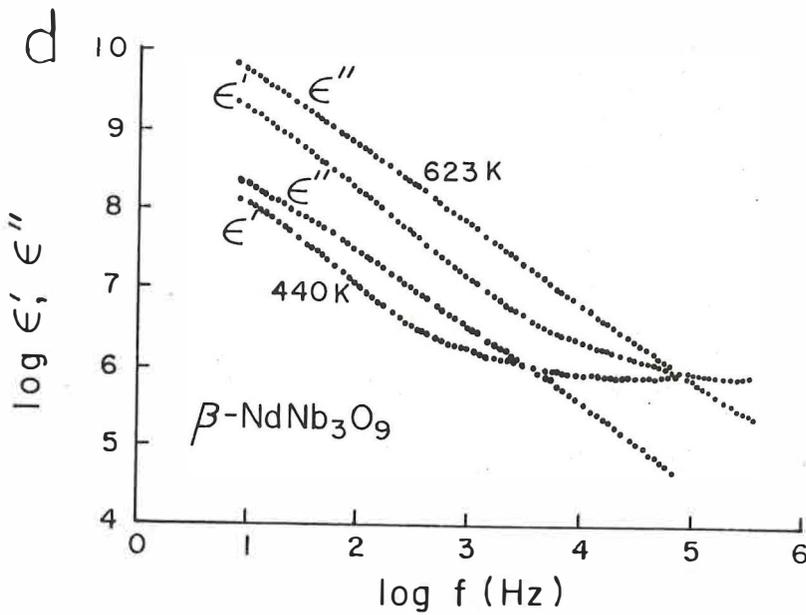
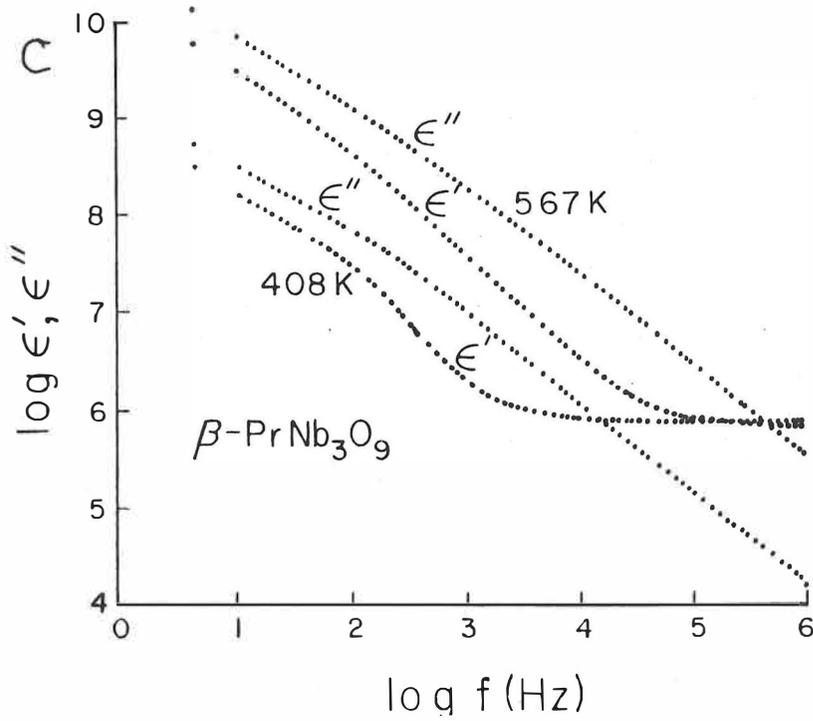


Figura 43c,d. Comportamiento de las partes real e imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia para los compuestos con Pr y Nd.

En donde las constantes que aparecen son las mismas que las de la expresión (49). Los cálculos de  $n_1$  y  $n_2$  efectuados en las gráficas  $\log \epsilon'$ ,  $\log \epsilon''$  vs  $\log f$  concuerdan adecuadamente con los realizados en las gráficas  $\log Y'$  vs  $\log f$ . Los valores de  $n_1$  y  $n_2$  deben revelar las diferentes magnitudes de interacción dipolar que ocurren en los sistemas policristalinos. Por esta razón el comportamiento de la permitividad de los cuatro compuestos es distinto en todos los casos.

Información adicional puede obtenerse si se observa más cuidadosamente la evolución de  $\log \epsilon'$  vs  $\log f$ , como función de la temperatura. Esto se muestra en la fig. 44, en la cual se hizo una selección de curvas para cada caso. Para los compuestos del La y Pr puede observarse una región prácticamente independiente de la frecuencia entre  $10^5$  a  $10^6$  Hz. En esta región la capacitancia es del orden de 100pF, para todas las temperaturas escogidas en los dos compuestos. Para el Nd la región independiente de la frecuencia, entre  $10^5 - 10^6$  Hz, está relativamente bien definida solamente para temperaturas debajo de 530K. En los tres casos La, Pr y Nd, la componente real de la permitividad crece en forma casi continua a frecuencias debajo de  $10^5$  Hz. La región independiente de la frecuencia debe estar asociada a la

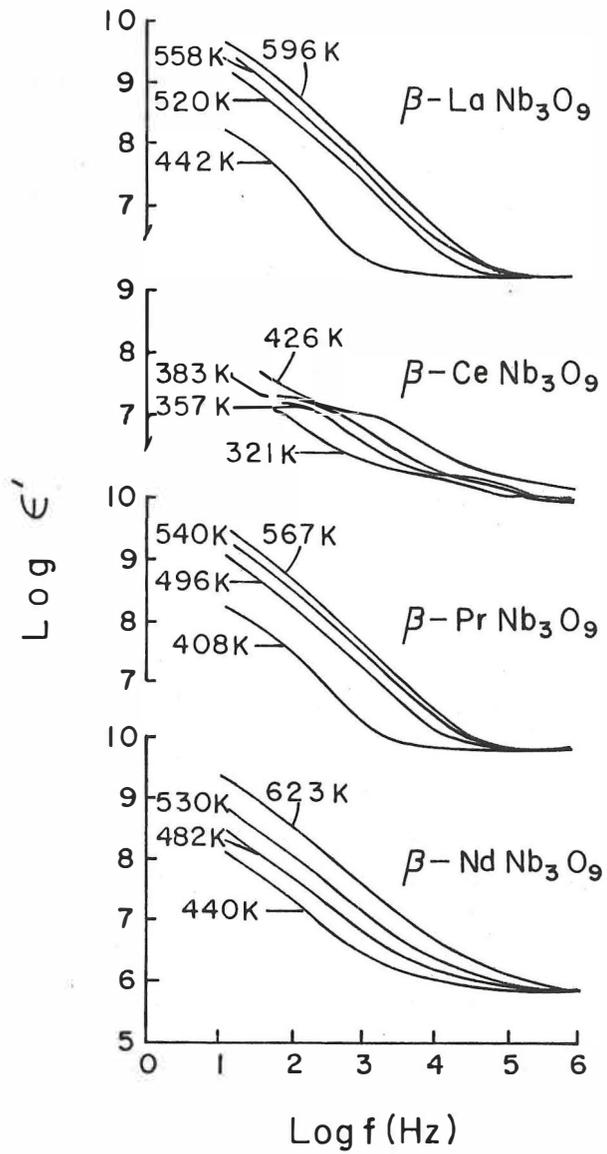


Figura 44. Evolución de la parte real de la permitividad en función de la frecuencia.

respuesta dieléctrica del bulto de la pastilla microcristalina.

De nuevo se observa un comportamiento diferente para el  $C_e$ . En este caso se observan dos regiones casi independientes de la frecuencia. La primera se extiende alrededor de  $10^2$ - $10^3$  Hz, dependiendo de la temperatura, y la segunda desde  $10^5$  a  $10^6$  Hz para temperaturas inferiores a 400K aproximadamente. El valor de la capacitancia en la primera región independiente de la frecuencia es del orden de 100 nF, lo cual se debe a procesos de polarización en los electrodos. La segunda región independiente de la frecuencia tiene valores de  $C(\omega)$  del orden de 300pF, que corresponde a procesos físicos en el bulto del sistema.

El otro parámetro que se mencionará aquí es el factor de pérdidas, conocido también como  $\text{tg}\delta$ , donde  $\delta$  es el ángulo de pérdidas. Ya se había comentado en el capítulo anterior que el factor de pérdidas, definido por el cociente  $\epsilon''/\epsilon'$ , representa la razón de la energía disipada por radiación a la energía almacenada en el material.

Para cada uno de los casos se calcularon valores de  $\text{tg}\delta$  en función de la temperatura y para frecuencias fijas. Estos valores fueron graficados para todos los casos, en las

figuras 45a,b,c,d. A temperatura debajo de 600K la forma de las curvas  $\text{tg}\delta$  vs T es muy semejante para La, Pr y Nd, las pérdidas son relativamente bajas. A temperaturas mayores a 600K las pérdidas aumentan monotónicamente para frecuencias entre  $10^2$ - $10^5$  Hz. Esta dependencia de la temperatura debe atribuirse principalmente a la polarización, tanto iónica como electrónica, que está ocurriendo en los materiales.

Debido a que la magnitud del componente iónico en la conductividad de los compuestos  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Ln=La, Pr, Nd) es relativamente alta, las pérdidas deben estar ligadas al tamaño del ión portador. En nuestro caso las pérdidas registradas incrementan su magnitud conforme el tamaño del átomo de la tierra rara disminuye, para La, Pr y Nd. Estos resultados son congruentes con los resultados que serán discutidos para el parámetro K en la siguiente sección. Para estos tres compuestos, los valores más grandes de la razón de pérdidas fueron registradas a la frecuencia fija de  $10^4$  Hz. Para  $\beta$ -LaNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> el valor máximo es del orden de 130, para el Pr del orden de 80 y para el Nd de aproximadamente 50, a temperaturas cercanas a 950K. El comportamiento diferente corresponde nuevamente al Ce, el cual muestra pérdidas considerablemente mayores que en los otros casos, especialmente en el intervalo de frecuencias  $10^2$ - $10^4$  Hz, para temperaturas desde 400 a 750K. Otro punto importante es que

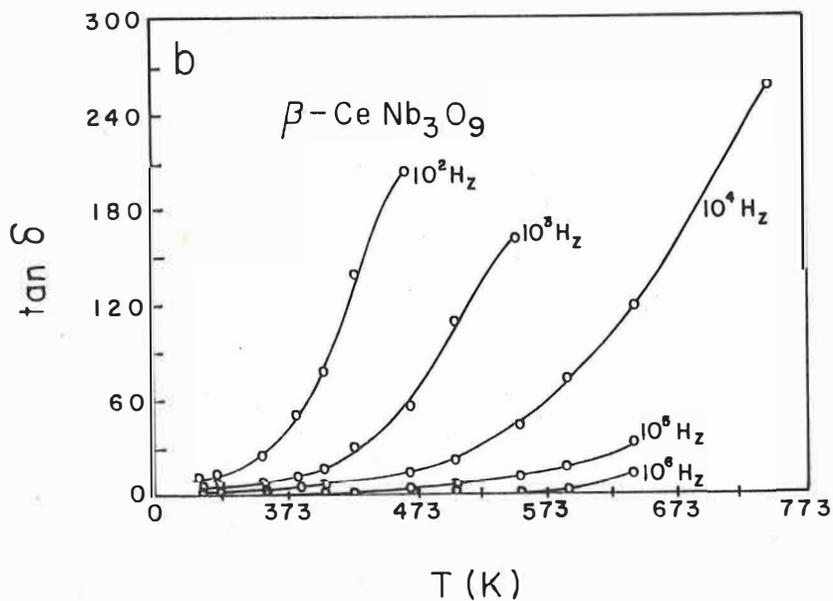
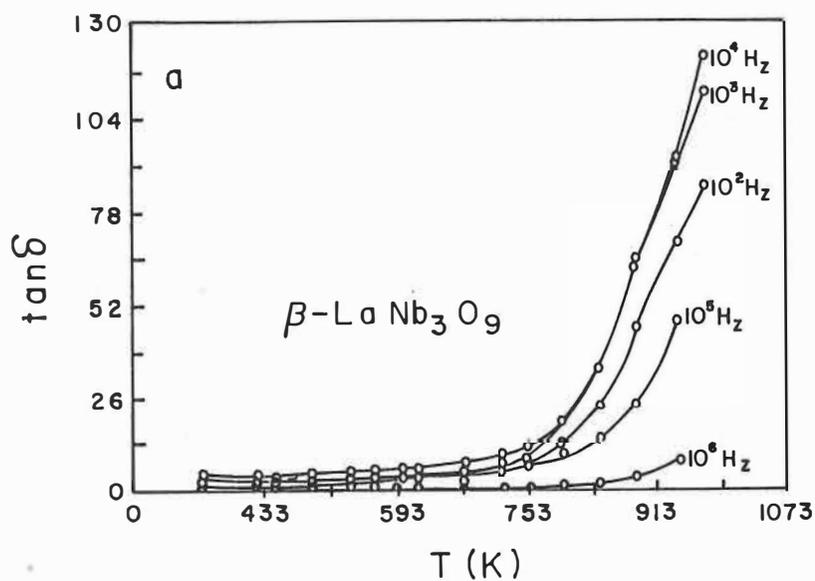


Figura 45a,b. La tangente de pérdidas en función de la temperatura para las fases con La y Ce.

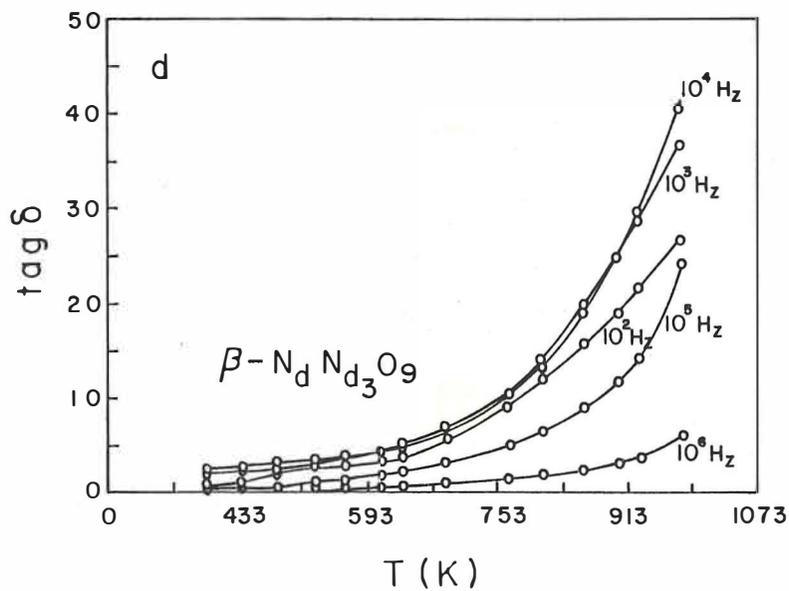
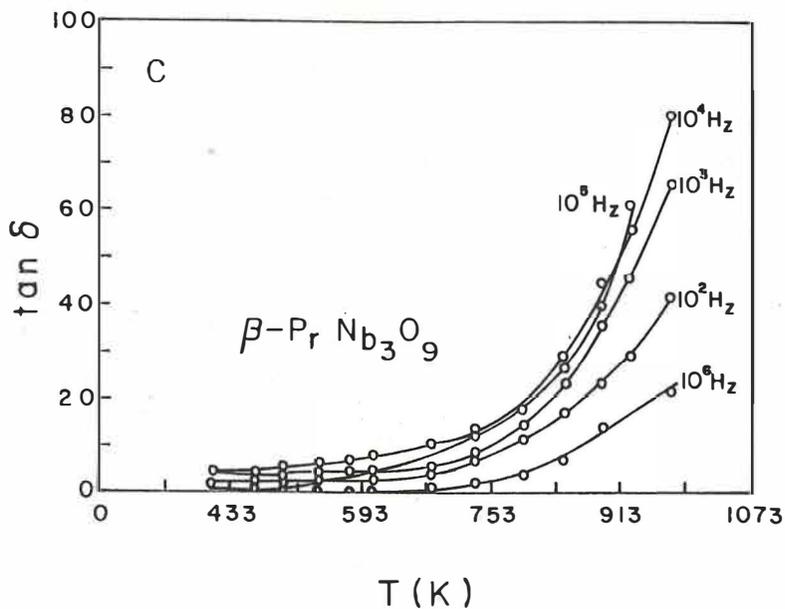


Figura 45c,d La tangente de pérdidas en función de la temperatura para las fases con Pr y Nd.

las gráficas de  $\text{tg}\delta$  vs  $T$ , para el Ce, exhiben una pendiente mucho más pronunciada a frecuencias y temperaturas bajas que los otros tres casos. En el caso del Ce el valor más grande de  $\text{tg}\delta$  también ocurre para  $10^4$  Hz y temperaturas del orden de 750K.

En el único caso en que la magnitud del cociente de pérdidas es muy parecido en todos los casos es para la frecuencia  $10^6$  Hz, en donde  $\text{tg}\delta$  es menos sensible a efectos térmicos en todos los compuestos. Incidentalmente, este último es un comportamiento natural en los materiales dieléctricos.

### *III.2.6 Rapidez de salto y conductividad dc*

Para analizar la rapidez a la cual los iones móviles migran en un conductor iónico se construyeron gráficas de  $\log Y'$  vs  $\log f$ . Para cada uno de los compuestos se escogieron los casos típicos. En la fig 46a,b se muestran estas gráficas para el caso del La y Nd aquí la pendiente  $n_2$  es del orden de 0.2 correspondiente a la dispersión a altas frecuencias. En la zona de dispersión de bajas frecuencias el valor de la pendiente  $n_1$  es alrededor de 0.05. Para el Ce y Pr las curvas representativas se muestran en la fig. 47a,b.

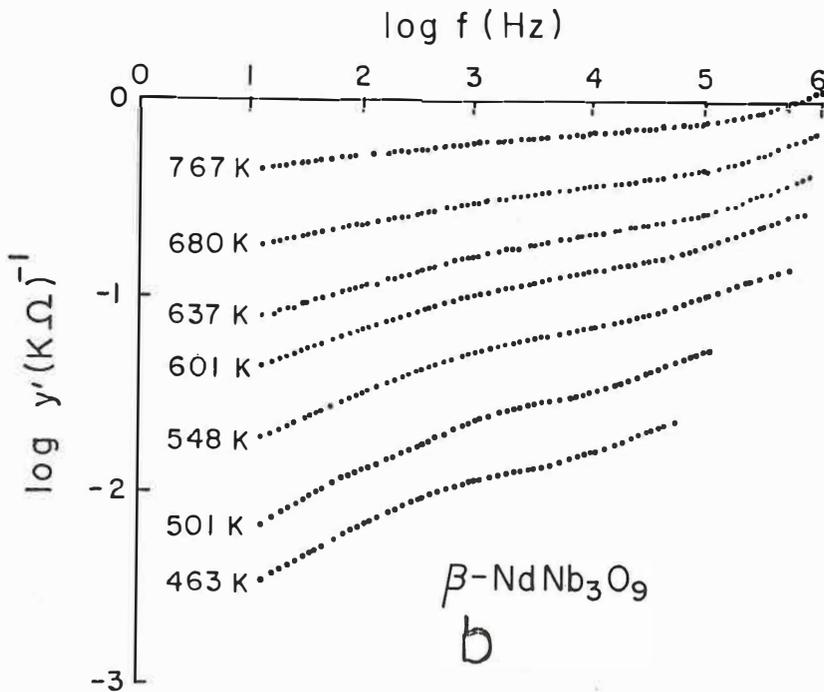
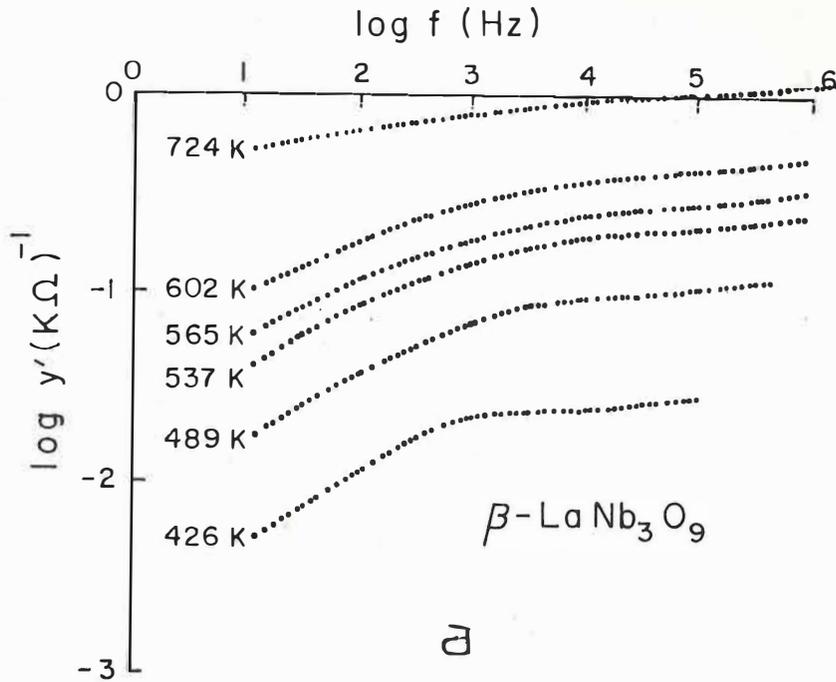


Figura 46a,b. Comportamiento de la conductividad en función de la frecuencia para las fases  $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$ . Ln= La, Nd.

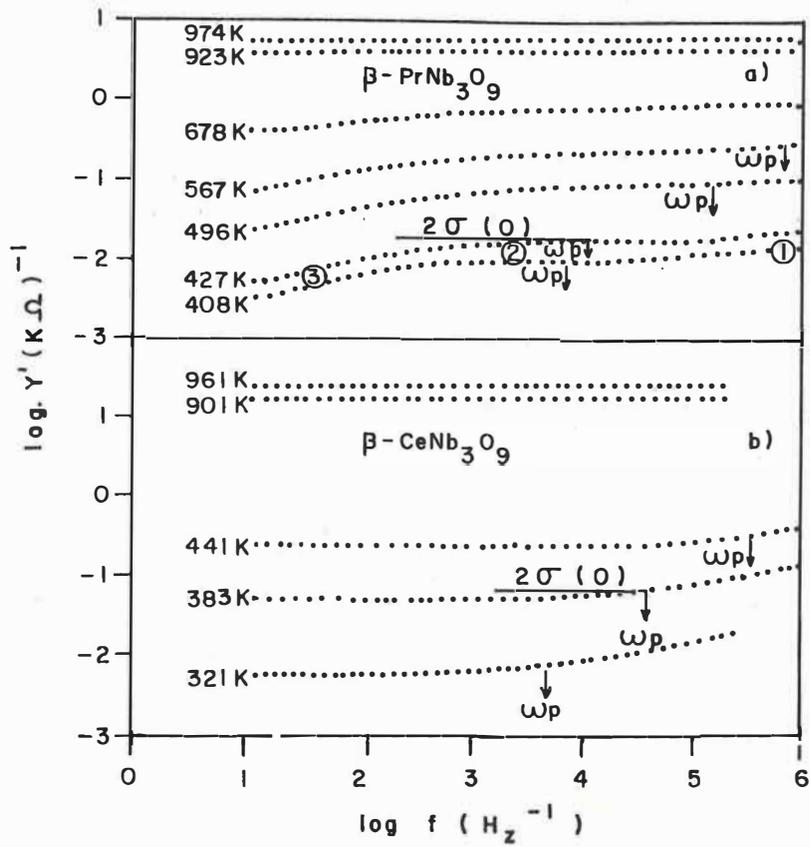


Figura 47. Comportamiento de la conductividad en función de la frecuencia para las fases con Pr y Ce.

En el caso del Pr las curvas exhiben un comportamiento clásico. En la figura 47a se han marcado las regiones de dispersión de altas frecuencias, de bajas frecuencias y la región de polarización en los electrodos. La pendiente de las curvas,  $n_2$ , en la región de altas frecuencias es bastante pequeño, del orden de 0.07. En la región de bajas frecuencias  $n_1$  es del orden de 0.03, para este caso. La región de polarización en los electrodos no es tan marcadamente dispersiva como en el caso del La, pero está claramente definida. La fig. 47b, muestra las gráficas correspondientes para el caso del Ce, en este caso las curvas tienen un aspecto del tipo  $\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^n$ , debido principalmente a que la dispersión por polarización en los electrodos prácticamente no se manifiesta. El valor de la pendiente  $n_2$  en la zona de dispersión a frecuencias altas es cercano a 0.3 para todos los casos, en tanto que  $n_1$  es del orden de 0.05. En esta figura también se ha señalado la técnica para estimar  $\omega_p$  y  $\sigma(0)$ . La frecuencia de salto  $\omega_p$  se identifica en las gráficas como el punto donde ocurre el cambio de régimen dispersivo. El cálculo de la conductividad dc,  $\sigma(0)$ , es inmediata. Estos dos parámetros serán discutidos posteriormente. Para el caso de Nd, las gráficas de la fig. 46b describen su comportamiento. Estas curvas también muestran zonas de dispersión a bajas y altas frecuencias; también existe un efecto marcado de polarización en los

electrodos. Los valores característicos de las pendientes son del orden de 0.4 para  $n_2$  y 0.09 para  $n_1$ .

Los valores de  $\omega_p$  y  $\sigma(o)$  calculados para las cuatro componentes se muestran graficados en formato de Arrhenius en la fig. 48. Evidentemente los dos parámetros siguen un comportamiento lineal en función del recíproco de la temperatura. La energía de activación para  $\omega_p$  y  $\sigma(o)$  se muestran en la tabla II. De la discusión del apartado II.4.2 y los valores de la tabla II se sigue que tanto la frecuencia de salto como la conductividad dc están controlados por la misma energía de activación. Esto quiere decir que todos los compuestos  $\beta$ - $\text{LnNb}_3\text{O}_9$  mantienen la concentración de portadores de carga prácticamente constante a través de todo el experimento, en función de la temperatura. Esta afirmación puede ilustrarse graficando el parámetro K en función de la temperatura. El comportamiento de K respecto a T debe reflejar el comportamiento de la concentración de portadores a través de la expresión (39). El resultado se muestra en la fig. 49 en la cual es clara la independencia de K respecto a la temperatura. Consecuentemente el incremento de la conductividad, como función de la temperatura, debe ser causado por activación térmica de la movilidad de los portadores de carga.

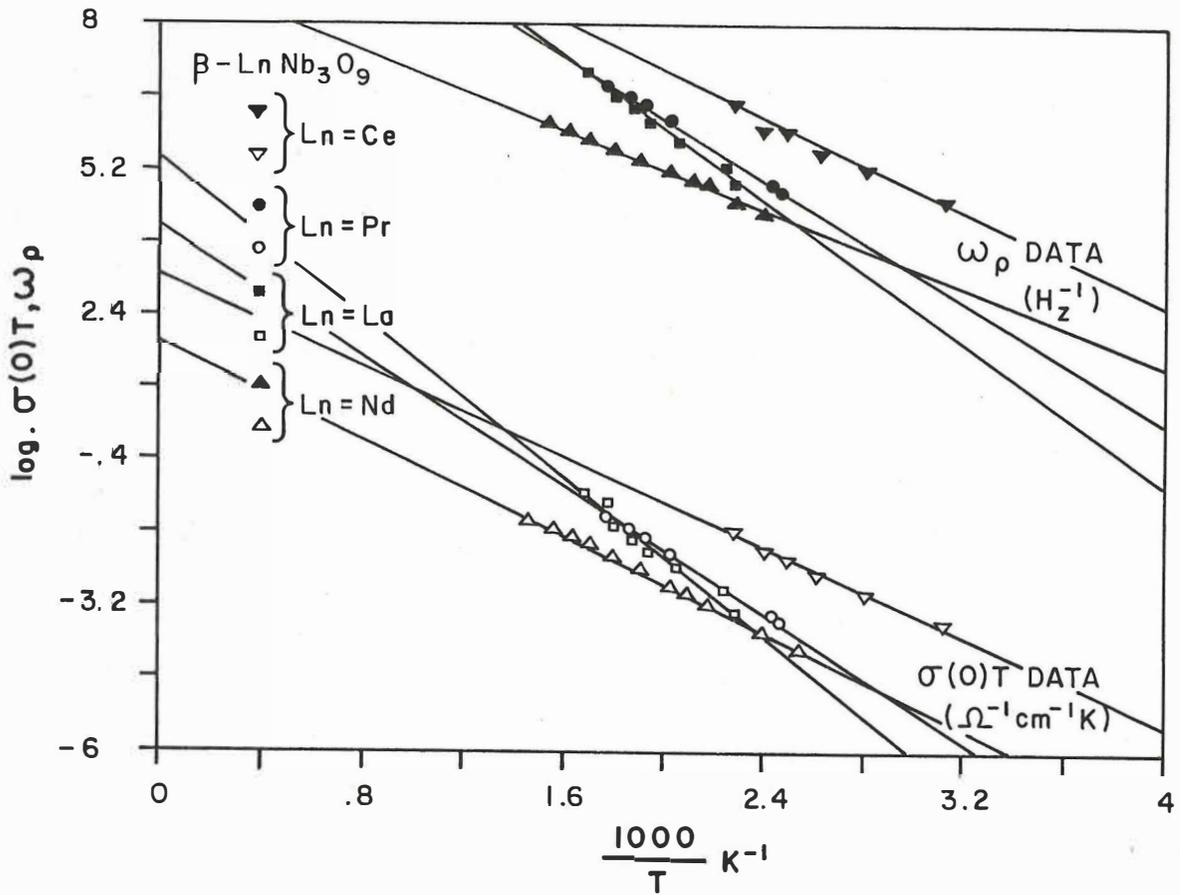


Figura 48. Dependencia funcional de la frecuencia de salto  $\omega_p$  y la conductividad dc respecto a la temperatura absoluta.

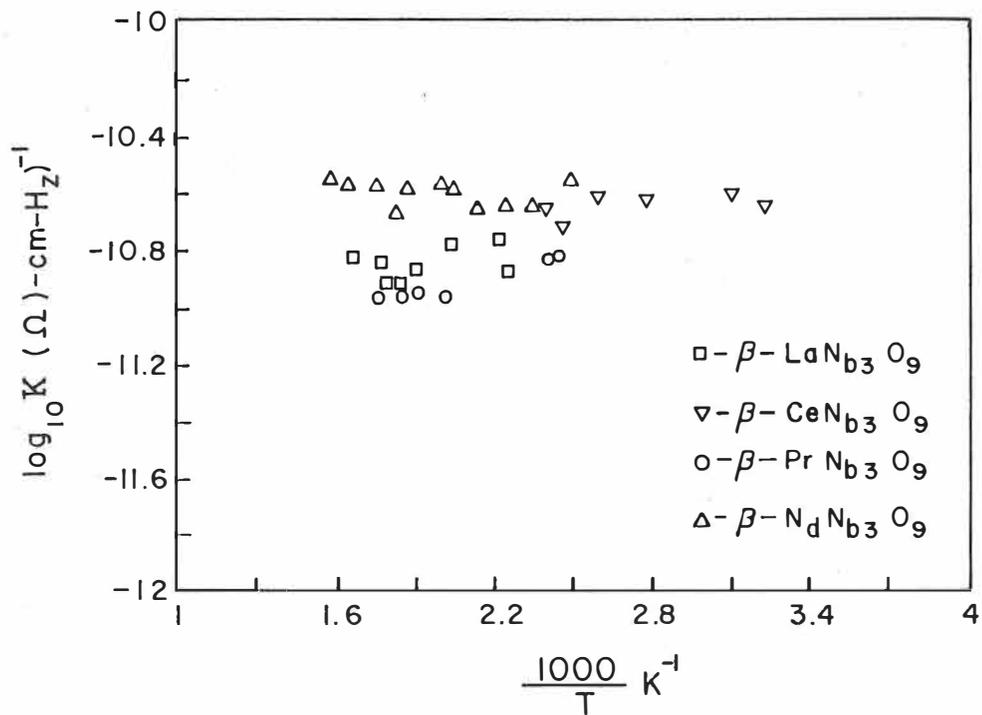


Figura 49. La concentración de portadores, descrita por el parámetro  $K$ , en función de la temperatura.

De la misma figura 48 se calculó el factor pre-exponencial de las rectas correspondientes a  $\sigma(o) T$ . Estos valores son 5.02, 2.88, 3.7 y 1.7 para el La, Ce, Pr y Nd respectivamente. Ahora, aunque el parámetro K, que describe la concentración de portadores de carga, tiene el mismo orden de magnitud para todos los compuestos, el hecho de que los valores pre-exponenciales de  $\sigma(o) T$  sean diferentes para todos los casos debe interpretarse como evidencia de que existe una concentración de portadores iónicos diferentes para cada compuesto. En la tabla III se muestran valores promediados de  $K = \frac{\sigma(o)}{\omega_p}$ , en la primera columna es una comparación, por diferencia, del parámetro K. En la tercera columna aparecen cocientes que describirían un número relativo de portadores tal como se ve en la tabla III.

La conductividad  $\sigma_{dc}$  también ha sido graficada en la fig. 50, junto con la conductividad  $\sigma_b$  del "bulto", que fue discutida en la sección III.2.1 y calculada de los semicírculos del plano de impedancias. El interés aquí es mostrar la relación, en función de la temperatura, de los dos tipos de conductividad. Es claro que el valor de la conductividad  $\sigma_{dc}$ , en los casos de La, Pr y Nd es inferior al valor correspondiente de  $\sigma_b$ , pero en el caso del Ce las conductividades  $\sigma_{dc}$  y  $\sigma_b$  son prácticamente semejantes. Esto es indicativo de que en este compuesto existe un alto

III. En esta tabla se ilustra el comportamiento de la concentración de portadores de carga.

TABLA III  
 $\beta$ -Ln Nb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd)

| $\bar{K}_{Ln} \times 10''$<br>[ $\Omega$ -cm-H <sub>z</sub> ] <sup>-1</sup> | $[\bar{K}_{Lm} - \bar{K}_{Ln}] \times 10''$<br>[ $\Omega$ -cm-H <sub>z</sub> ] <sup>-1</sup> | $\bar{K}_{Lm} / K_{Ln}$ |
|---|--|-------------------------|
| La<br>1.3982  | Nd - La<br>1.114   | Nd / La<br>1.796        |
| Ce<br>2.0882  | Nd - Ce<br>0.424   | Nd / Ce<br>1.203        |
| Pr<br>1.1749  | Nd - Pr<br>1.337   | Nd / Pr<br>2.138        |

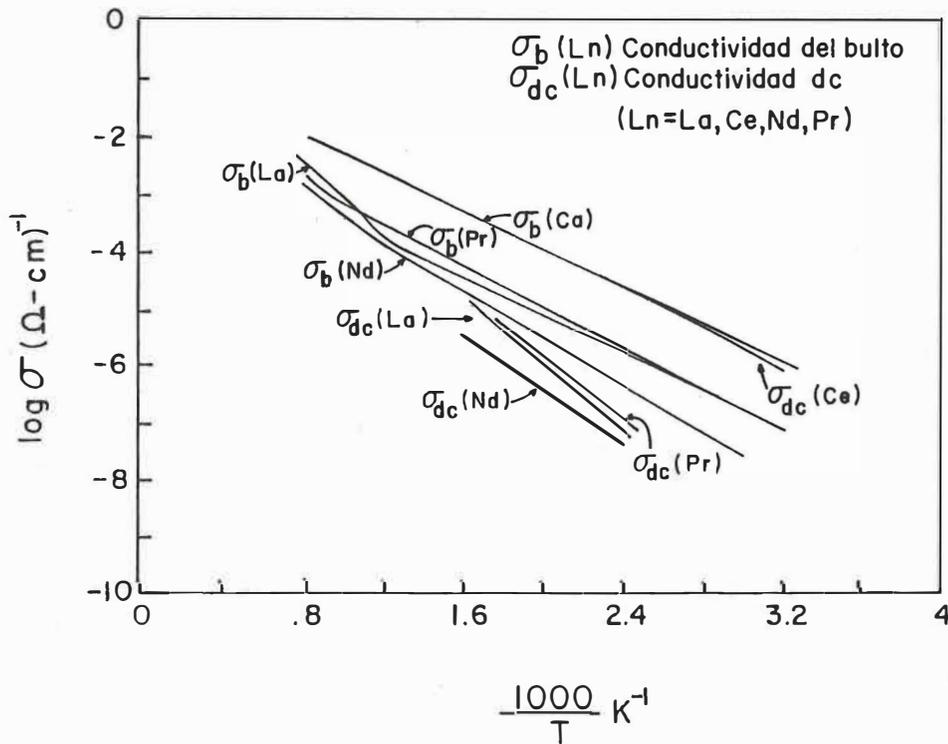


Figura 50. En un esquema de Arrhenius se muestra la relación existente entre las conductividades; del bulto  $\sigma_b$  y directa  $\sigma_{dc}$ .

componente electrónico en la conductividad, a través de todo el intervalo de temperaturas investigado.

## IV CARACTERIZACIONES MICROESTRUCTURALES

### IV.1 *Introducción*

En este capítulo se describirán los resultados obtenidos del análisis por microscopía electrónica de las fases  $\beta$ - $\text{LnNb}_3\text{O}_9$ . Usualmente los materiales cerámicos son compuestos de elementos metálicos y no-metálicos, exceptuando el carbón. Los cerámicos que son óxidos poseen principalmente enlace iónico. Los cerámicos que no son óxidos tienden a poseer enlace covalente, el cual es fuertemente direccional. Se puede decir que la estructura cristalina de los óxidos está gobernada por el empaquetamiento compacto de los iones  $\text{O}^{2-}$ ; los cationes se acomodan entre los oxígenos. La síntesis de nuevos compuestos cerámicos generalmente conduce a la obtención de materiales policristalinos, cuya estructura, frecuentemente, es compleja. Cuando el material policristalino adquiere alguna forma rígida a través de un proceso de conformado y sinterizado, entonces el material debe ser caracterizado en sus propiedades físicas y químicas en términos microestructurales.

En el proceso de sinterizado las fronteras de grano se convierten en regiones de alta energía y esto favorece la acumulación de impurezas en estas regiones. De suerte que las

impurezas pueden existir como una segunda o tercera fase entre las partículas constituyentes, o bien como material segregado entre las fronteras de grano. Las características finales de los granos y las fronteras de grano dependerán en gran medida del proceso de sinterizado. Esas características, en muchas ocasiones, serán responsables de importantes propiedades físicas. La caracterización de las propiedades de los materiales cerámicos requiere, naturalmente, del análisis sistemático de procesos estímulo-respuesta ocurriendo en el sistema bajo estudio. Pero también es deseable poder establecer correlaciones entre las características de la estructura cristalina y aquellos parámetros físicos susceptibles de explicarse en términos microestructurales. En este trabajo se han utilizado técnicas de microscopía electrónica para establecer alguna correlación entre la microestructura de las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> y sus propiedades de conducción eléctrica.

El estudio de materiales cerámicos a través de microscopía electrónica de transmisión se hace, con frecuencia, depositando pequeños granos microcristalinos del material sobre una película delgada (de colodión por ejemplo) sobre una rejilla de cobre, u otro material de soporte. Este método tiene algunas desventajas, por ejemplo:

a) es muy azaroso, no hay seguridad de encontrar granos cristalinos que satisfagan condiciones de difracción adecuadas para un estudio completo.

b) inestabilidad en la posición, debido a que el soporte puede sufrir degradación, y aún quemarse. Los granos pueden moverse y hasta caerse del soporte por la incidencia del haz de electrones, entre otros problemas.

En nuestro caso las muestras fueron construidas utilizando discos de tres milímetros de diámetro, adelgazados en su parte central.

La técnica para la obtención de estas muestras se describirá enseguida.

## **IV.2 Descripción experimental**

### **IV.2.1 Adelgazamiento mecánico**

Para obtener las muestras que se utilizaron en esta etapa se partió de muestras sinterizadas de 13 mm de diámetro y espesor no mayor a 2 mm. estas muestras en forma de pastilla fueron adelgazadas mecánicamente, utilizando lija fina de carburo de silicio, hasta aproximadamente  $600\mu\text{m}$ .

Posteriormente se cortaron discos de 3 mm de diámetro, usando una cortadora giratoria SBT-INC Modelo 360, usando un sacabocado y como abrasivo carburo de boro. Luego se adelgazaron los discos pequeños hasta un espesor de 100  $\mu\text{m}$  y se hizo un desbaste adicional en el centro con un equipo especial para este tipo de acabado (specimen Prep System Mod 2000). Como resultado final se obtuvieron muestras de alrededor de 100  $\mu\text{m}$  en sus orillas y entre 10 y 30  $\mu\text{m}$  en su parte central. Esta etapa resultó sumamente laboriosa y tardada, debido a la fragilidad de las muestras.

#### *IV.2.2 Adelgazamiento por bombardeo iónico.*

El adelgazamiento por bombardeo iónico se basa simplemente en la posibilidad de desbastar un material por desprendimiento de sus constituyentes atómicos, debido a la incidencia de un haz de iones altamente acelerado. Esta fue la técnica utilizada para obtener muestras visibles al microscopio electrónico de transmisión. El equipo de GATAN (Daul Ion Mill Mod. 600), con sistema de enfriamiento por nitrógeno líquido, fue operado a 6KV de aceleración. Las condiciones de trabajo, tales como ángulo de incidencia del haz de iones y tiempo de exposición, fueron determinadas de manera particular para cada compuesto.

### IV.2.3 Microscopía de barrido

Un reconocimiento general de las muestras se hizo a través de microscopía electrónica de barrido. En la fig. 51a,b,c,d se muestran fotografías de todos los compuestos  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. Estas muestras fueron preparadas por fractura de pastillas de 13 mm de diámetro y menos de 2mm de espesor, posteriormente las pastillas fueron doradas en la parte fracturada. En las fotografías es evidente el carácter policristalino de los cuatro compuestos. El tamaño de grano promedio es del orden 10 $\mu$ m.

Aunque el perfil de los granos no es anguloso, si se puede apreciar un buen contacto entre los granos, lo cual habla bien del proceso de sinterizado que se hizo en todos los casos. El tamaño de grano promedio para las otras fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> es del mismo orden que para el compuesto con La.

Otro comentario que se puede hacer acerca de la microestructura es que el tipo de fractura que ocurre en estos compuestos cerámicos es de tipo decohesivo. No se observa fractura frágil en general. Otra observación es que el contacto entre el material cerámico y el oro de los electrodos fue bueno en todos los casos.

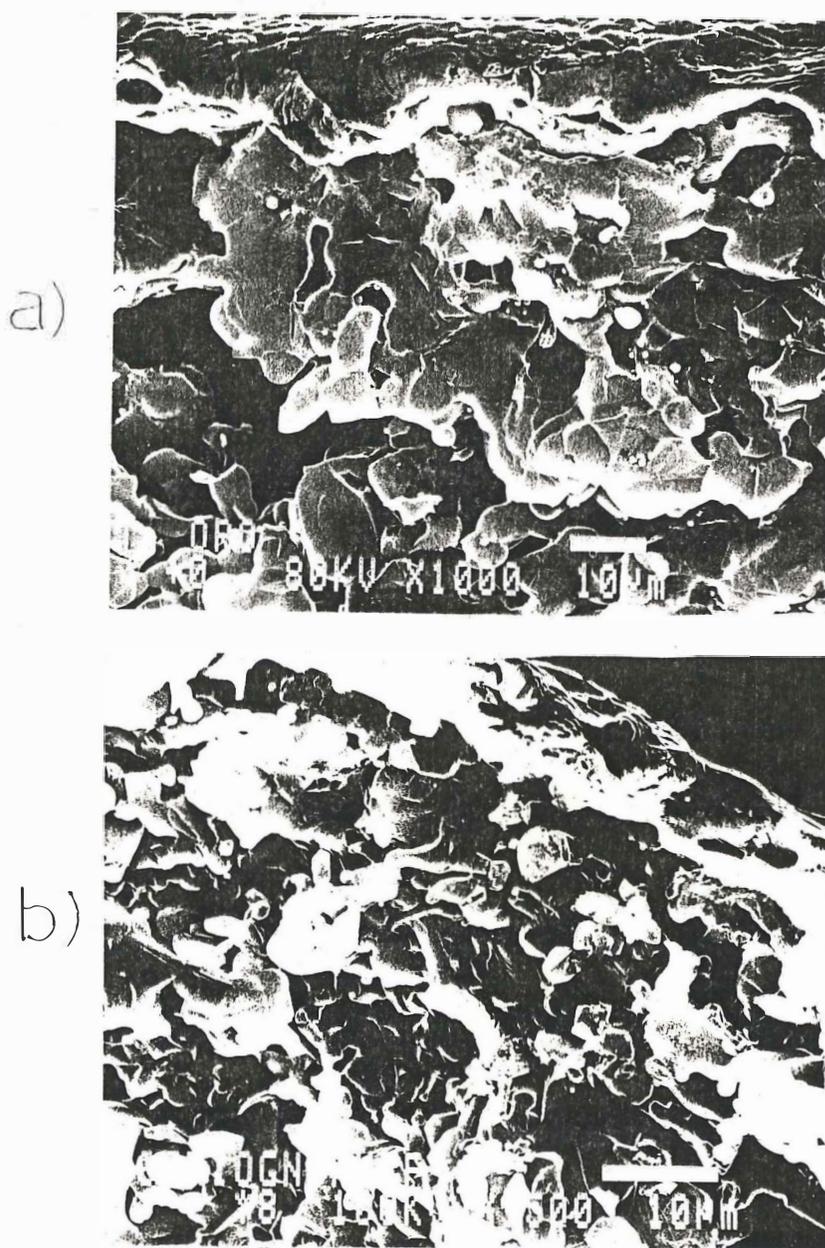


Figura 51a,b. Morfología de las fases Ln=La,Ce.

fundamentalmente por iones, pero puede darse el caso de participación de portadores electrónicos en el proceso de conducción.

Generalmente los cristales iónicos son bastante estables, su estabilidad se explica porque la distancia entre las cargas de signo contrario es menor que la distancia entre las de igual signo. Pero la estabilidad de un cristal iónico real generalmente está afectada por la presencia de defectos. Más aún, es posible modificar la estabilidad del cristal, para bien o para mal, induciendo la aparición de defectos en la red cristalina. Por ejemplo la adición de átomos de impureza que posean diferente valencia, respecto a la del átomo que originalmente correspondería a la estructura, pueden introducir un exceso de defectos, cuya concentración quedará fijada principalmente por la composición. Naturalmente que el tamaño de los átomos impureza, debido a las restricciones de espacio que impondría el sitio disponible, es importante y determinará la clase de defecto que finalmente resultará en la red. Se podría pensar que muchos tipos de defectos pudieran coexistir, pero, consideraciones de energía generalmente favorecen únicamente a un tipo de defecto bajo un conjunto dado de condiciones de temperatura, presión, tipo de impureza y estructura cristalina. [Subbarao E. C. (1980)].

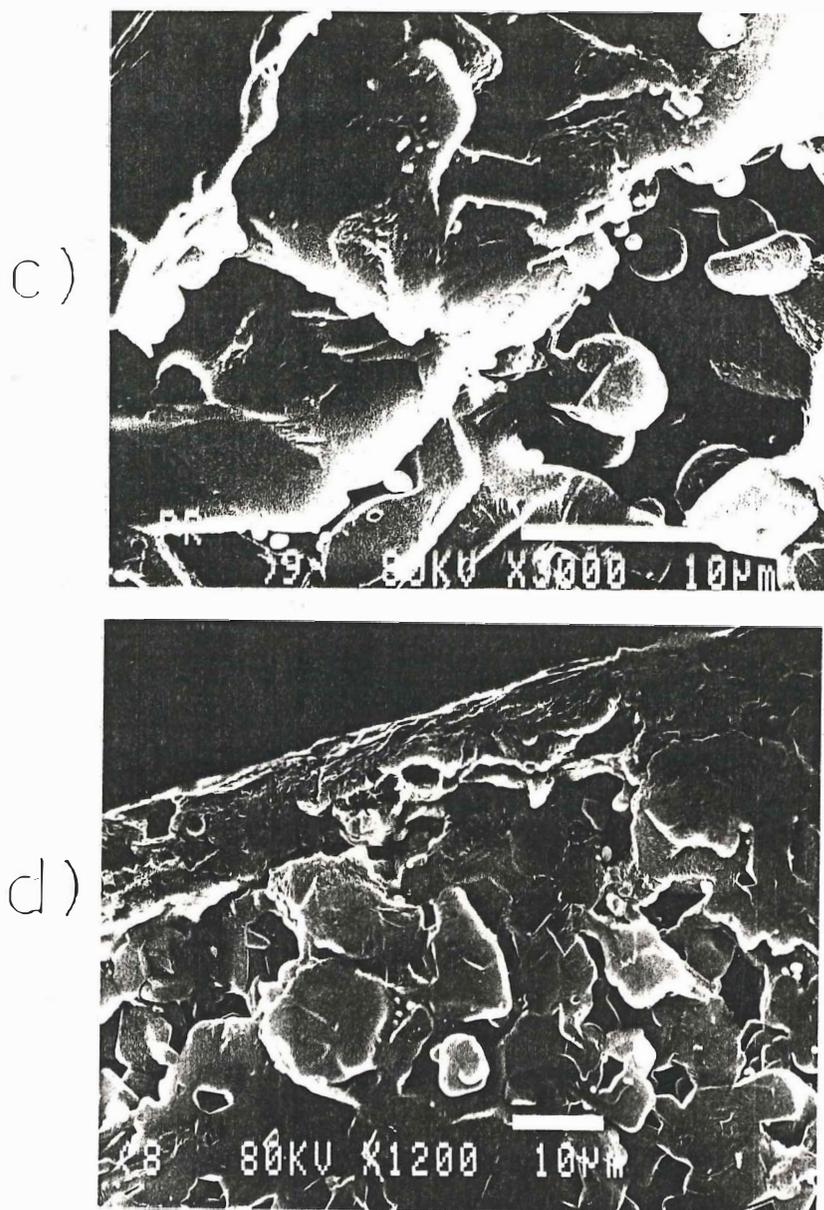


Figura 51c,d. Morfología de las fases Ln=Pr,Nd.

#### IV.2.4 Microscopía de transmisión

Una de las primeras observaciones hechas por microscopía electrónica de transmisión fue que las direcciones cristalográficas de los granos constituyentes están, en general, orientados al azar. Dentro de los granos cristalinos se localizaron defectos de la red, como dislocaciones y dominios principalmente. La densidad de dislocaciones observada en las fases  $\beta$ - $\text{LnNb}_3\text{O}_9$  fue baja, aunque esto es explicable debido a que el sinterizado es un proceso a través del cual decrece mucho la energía interna del sistema; esto favorece la desaparición de aquellos defectos de la red que tengan asociado un "campo de esfuerzos".

La fotografía de la fig. 52 corresponde a la fase  $\beta$ - $\text{LaNb}_3\text{O}_9$  en ella se puede ver una estructura de dislocaciones, formando un apilamiento generado probablemente por una fuente común. Asimismo, se observaron fallas de apilamiento limitadas por dislocaciones. Los patrones de difracción de la figura 53 fueron utilizados para identificación de la estructura de los compuestos  $\beta$ - $\text{LnNb}_3\text{O}_9$ .

Los granos microcristalinos poseen fronteras dentro de ellos. El origen de estas fronteras puede estar asociado a la existencia de orden atómico. La estructura cristalina dentro

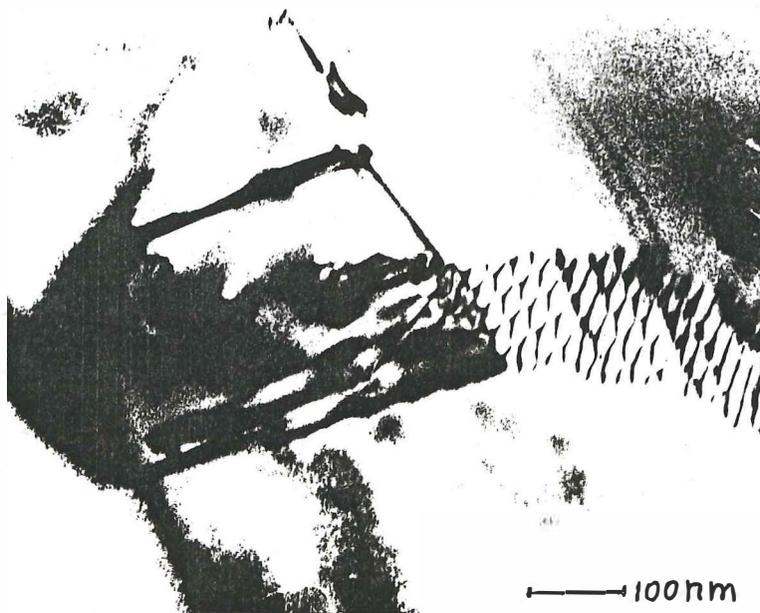
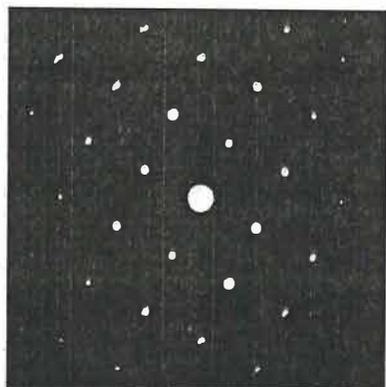
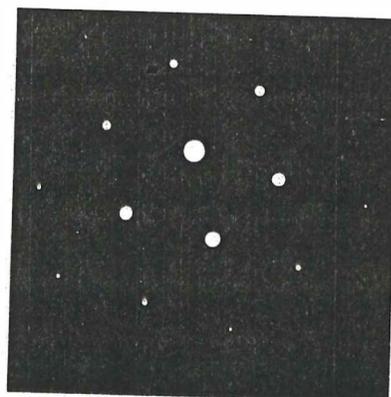


Figura 52. Fotografía de microscopía electrónica de transmisión de una estructura de dislocaciones en la fase  $\beta$ - $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ .



(100)



(111)

Figura 53. Patrones de difracción utilizados para identificación cristalina.

de estos dominios es idéntica a la de la matriz, pero con relaciones de orientación de 90 grados, conocidas como maclas de 90 grados.

Uno de estos dominios de macla se observa en la figura 54. El cristal (en este caso  $\beta$ - $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ ) fue orientado con ayuda del portamuestras de doble inclinación (double tilt), de manera a tener las fronteras (entre el dominio de macla y la matriz) paralelas al haz de electrones incidente, figura 55a. Tal orientación coincidía con el eje de zona (100) de la matriz y con el eje de zona (100) de la macla. La figura 55b muestra el patrón de difracción de la matriz en estas condiciones, y la figura 55c muestra el patrón de difracción obtenido de la matriz y de la macla simultáneamente. Resulta claro que en este caso ambas orientaciones están relacionadas por un giro de  $90^\circ$  alrededor de la dirección [100]. El esquema de la figura 56, muestra, como dos celdas tetragonales de los compuestos  $\beta$ - $\text{LnNb}_3\text{O}_9$  pueden acomodarse con respecto a un plano común de tipo (010) (ó (100)) mediante un giro de  $90^\circ$ . Resulta además interesante notar que el plano de interface entre la matriz y la macla es cercano al plano (010) de la matriz o (001) de la macla.

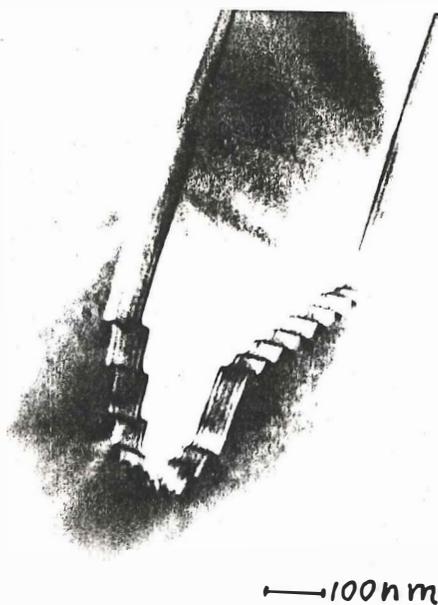


Figura 54. Dominio de macla de la fase  $\beta$ - $\text{LaNb}_3\text{O}_9$

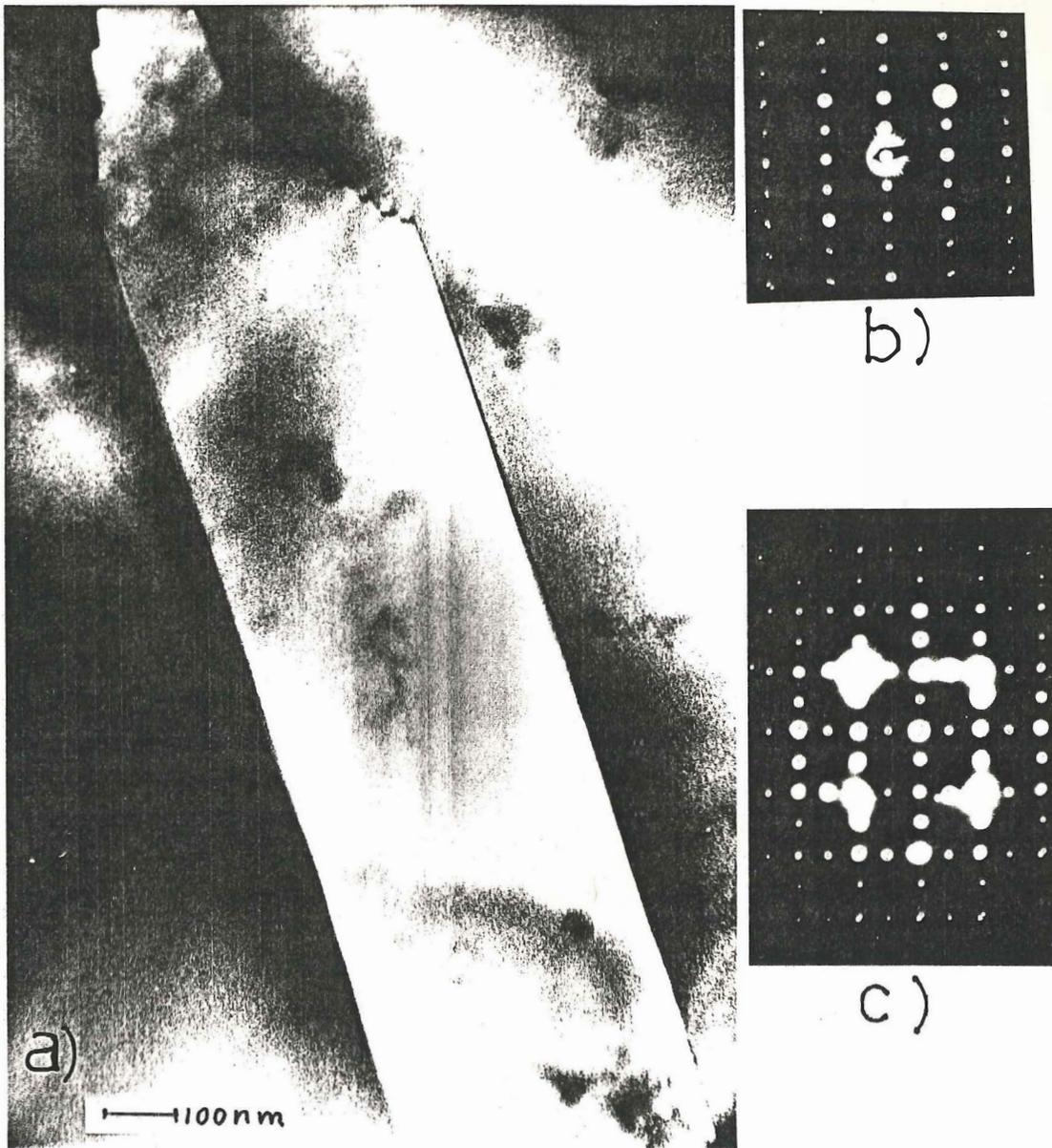


Figura 55a. Dominio de macla observado por microscopía de transmisión para el  $\beta$ - $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ .

Figura 55b. Patrón de difracción de la matriz.

Figura 55c Difracción de ambas regiones, matriz y macla simultáneamente.

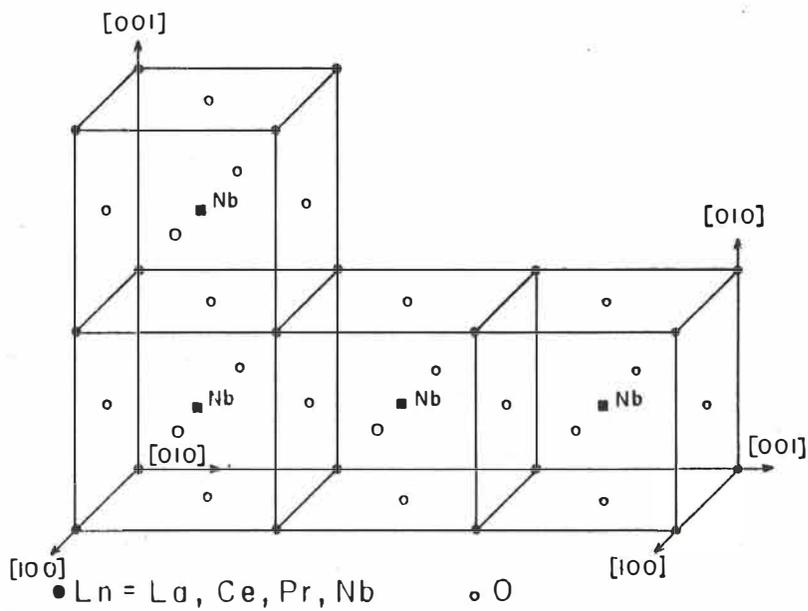


Figura 56. Dos celdas unitarias tetragonales a  $90^\circ$ , una de otra.

Tal frontera es entonces altamente coherente y no resulta necesaria la formación de dislocaciones que relajen concentraciones de esfuerzos en la interface.

Sin embargo, en otras orientaciones de la frontera algunas dilocaciones pueden formarse que permitan esa relajación, como se observa en el borde inferior de la plaqueta en la figura 54. Asimismo resulta interesante notar que en esta misma región la frontera entre la matriz y la macla exhibe "escalones" a ángulo recto con respecto al plano principal de interface (figura 55a). Esto implica que en dicha región la interface está formada por planos (010) y (001) de la matriz (que equivale a (001) y (010) de la macla); así, la alta coherencia entre dos cristales es asegurada en ambos casos.

Otras relaciones de orientación también fueron observadas, que consideraban diferentes combinaciones del tipo macla a  $90^\circ$ .

En ellas los planos de interface principal era cualquiera del tipo {100}.

El mismo tipo de fronteras fueron observadas en los diferentes compuestos  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

Es interesante notar que, dada la coherencia de tales interfaces y la continuidad atómica de una región a otra, no es de esperarse un efecto importante de esas fronteras en las propiedades de transporte iónico ( o electrónico) en estos materiales. Esto coincide con nuestras conclusiones del capítulo III, en el cual no se observa en las curvas de impedancias un efecto importante de interfaces.

Con respecto a los mecanismos de formación de estos dominios de macla, es probable que ellos reflejen simplemente el problema de acomodo de esfuerzos mecánicos, asociados a la anisotropía en la ocupación de oxígeno en la estructura.

En efecto, durante el proceso de oxigenación de los cristales, la ocupación preferencial del oxígeno en sitios de la celda unidad lleva a la definición de los ejes a, b, y c de la estructura ortorrómbica. El acomodo de la estructura "oxigenada", con la estructura inicial deficiente en oxígeno, puede provocar un estado de esfuerzos mecánicos que "obliga" al material a formar una región coherente pero con una orientación tal que relaje esos esfuerzos.

Sin embargo, es necesario llevar a cabo una investigación más cuidadosa en el futuro, que permita la

comprobación de las hipótesis avanzadas en este sentido, así como otras determinaciones que pueden ser de interés para la caracterización general de la microestructura de estos compuestos.

En el caso de esta tesis, tales caracterizaciones no resultan esenciales y es por esto que han sido dejadas para un trabajo posterior.

## V. DISCUSION

El análisis de la respuesta eléctrica de las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, donde Ln=La, Ce, Pr, Nd, fue realizado mediante la técnica de espectroscopía de impedancias y utilizando circuitos equivalentes. Este esquema de análisis ha permitido establecer el comportamiento dieléctrico de las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> en un amplio intervalo de frecuencias y de temperaturas. La base física en que descansa este tipo de análisis es una propiedad fundamental de todos los materiales dieléctricos; la de exhibir una variación de sus parámetros dieléctricos como función de la frecuencia. Por esta razón a la técnica se le conoce también como análisis de dispersión de frecuencias.

El primer aspecto interesante de este trabajo fue el hecho de que la respuesta eléctrica de las cuatro fases estudiadas produjo curvas experimentales "bien comportadas" en el plano de impedancias. Esto permitió elegir circuitos equivalentes relativamente sencillos en términos de elementos discretos R C. Sin embargo, el primer escollo en este esquema de análisis lo constituyó la presencia de desviaciones experimentales, que se manifestaron en la

deformación de las curvas obtenidas en los diversos formalismos utilizados.

Ahora, en la aproximación ideal de Debye se postuló que el comportamiento de un sistema dieléctrico debe ser el de dipolos eléctricos no interactuantes, "flotando", en un medio viscoso, cuyo comportamiento azaroso dependería sólo de la temperatura. Aunque también se ha dicho [Jonscher (1981)] que para un sólido cristalino puede pensarse en conjuntos de cargas no interactuantes, cada una saltando entre pozos de potencial dobles e idénticos, en donde  $\omega_p$  estaría relacionada a la frecuencia natural de salto, térmicamente activado, de las cargas. Cualquiera de estos dos puntos de vista tiene asociada la idea de que el material cerámico puede considerarse formado por micro-regiones que poseen un momento dipolar. En un material dieléctrico se pueden distinguir esencialmente dos tipos de fuerzas de interacción; de corto y de largo alcance. Por un lado, y como ejemplo, las debidas a enlace químico, las de atracción de Van der Waals, o aquellas de tipo electrostático, que son de corto alcance. Por otro lado, fuerzas como las de interacción dipolar, que son de largo alcance.

Las desviaciones experimentales deben estar asociadas con la interacción de estas fuerzas en sistemas reales. De

suerte que una comprensión de la naturaleza de las desviaciones experimentales involucraría cálculos exactos de interacciones de corto y, principalmente, de largo alcance. Esta no fue la idea original de este trabajo.

Sin embargo, vale la pena mencionar que en la investigación de materiales dieléctricos la evidencia experimental cotidiana muestra, invariablemente, desviaciones del comportamiento ideal. Esto ha empujado hacia la búsqueda de tratamientos teóricos que puedan proporcionar explicaciones de los comportamientos observados. Como ejemplos se mencionarán las siguientes aproximaciones: a) distribuciones de tiempos de relajación, b) distribuciones de probabilidades de salto, c) funciones de correlación, d) teorías de campo local ... etc.

Desafortunadamente, la mayoría de las aproximaciones propuestas no pueden ser fundamentadas en modelos físicos bien definidos. Con el agravante adicional de que pueden presentarse dificultades matemáticas serias.

En el capítulo III se ha enfatizado el hecho de que el comportamiento de los materiales analizados aquí sigue funciones de la forma  $A^* = B(\omega^n) + jC(\omega^n)$ , cuyas características particulares han sido ya descritas. El cálculo de los

parámetros de conductividad permitió establecer el comportamiento de esta función en términos de la temperatura, simplemente usando un esquema de Arrhenius. La descripción de la conductividad eléctrica correspondió únicamente a los granos del policristal pero no a las fronteras de grano. Como se recordará, en el capítulo II se dijo que una de las ventajas que ofrecía la técnica de espectroscopía de impedancia era la posibilidad de separar la respuesta eléctrica de granos y fronteras de grano. En nuestro caso no apareció un semicírculo, en el plano  $Z''$  vs  $Z'$ , que pudiera ser asignado al comportamiento de las fronteras de grano. Este hecho puede ser interpretado como que la resistividad que ofrecen las fronteras de grano es de la misma magnitud que la resistividad que encuentran los portadores de carga para moverse dentro de los granos. Debe reconocerse que esta es una característica importante de las fases estudiadas aunque no es privativa de ellas. Esto significa que no hay acumulación de portadores en las fronteras de grano, aunque lo esperado es que sí ocurriera acumulación debido a que normalmente la frontera de grano representa una barrera de potencial muy grande para el paso de portadores de carga. Una explicación posible es que en el proceso de sinterizado el crecimiento de los granos cristalinos favorezca la coincidencia de "camino de conducción", como los mencionados en el capítulo II, entre

granos vecinos lo cual permitiría el paso de portadores de carga. A esto hay que agregar el hecho de que el transporte de masa es, en general, más rápido en las fronteras de grano, puesto que la region de las fronteras de grano generalmente tienen una estructura cristalina más "desordenada", o abierta que permite a los iones saltar con un gasto de energía menor que en el interior del grano; de modo que una vez que la barrera de potencial es superada los portadores pueden pasar de grano a grano .

En el capítulo IV se hizo notar que existían otras fronteras internas en los granos microcristalinos. Estas fronteras tampoco se manifestaron en la respuesta eléctrica de los materiales estudiados. En este caso la explicación puede ser que en las fronteras hay coherencia perfecta en las trayectorias de conducción utilizadas por los portadores de carga, favoreciendo así el flujo en forma prácticamente libre.

Es un hecho aceptado que los picos de pérdidas dieléctricas están asociados a comportamientos de interacción dipolar. En los dieléctricos cerámicos pueden ser corrimientos relativos de carga espacial o defectos acoplados de signo opuesto. Entonces, cuando se aplica una diferencia de potencial al material dieléctrico se activan dos tipos de

procesos básicamente; el de interacción dipolar, que da origen a picos de pérdidas, y el de migración de portadores de carga, que afecta de manera natural al valor de la corriente directa.

Ahora, el pico de pérdidas en el esquema  $Z''$  vs  $\log f$ , describe el comportamiento del tiempo de relajación, el cual adquiriría un valor único si el comportamiento fuera ideal, a través de  $\tau = RC = \epsilon C \epsilon_0 / S$ . De manera que la dispersión de frecuencias ( $\omega = \sigma / \epsilon C \epsilon_0$ ) debe estar controlada tanto por la conductividad como por la constante dieléctrica, lo cual implica que el pico debe reflejar el grado de interacción dipolar del sistema físico.

Así, como ya se hizo notar en el capítulo III, el tipo de interacción dipolar que está ocurriendo en las fases estudiadas debe ser diferente en cada caso, sobre todo para el Ce, puesto que existe una distribución de tiempos de relajación y el ancho de los picos de pérdidas cambia en función de la temperatura. Una posible explicación a este respecto, es que el tipo de dipolo que se forme en cada compuesto es diferente, estadísticamente, en magnitud y orientación, dependiendo del ión lantánido que ocupa la subred defectuosa en la celda unitaria de las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. Una red de dipolos debe constituirse entre la

subred defectuosa en cationes, puesto que esta debe tener asociada una carga negativa "efectiva" y el ión de Nb en el centro del octaedro formado por los oxígenos. Por una parte si se observa la celda unitaria de las fases  $\beta$ - $\text{LnNb}_3\text{O}_9$  se verá que las posibles direcciones en que se pueden establecer los dipolos, son seis. Por otra, se debe recordar que la posición que ocupa el Nb en la celda unitaria no es ideal, existe una pequeña desviación, lo cual, combinado con el tamaño atómico de las diferentes tierras raras, La, Ce, Pr, y Nd, podría constituir un mecanismo de interacción cooperativa dipolar que sea responsable del comportamiento dieléctrico diferente para cada una de las fases estudiadas.

Esta diferencia en los mecanismos de interacción cooperativa dipolar podría, incluso, afectar el número total de dipolos existentes en el sistema. Por ejemplo, la formación adicional de dipolos incrementa la constante dieléctrica del material. En el caso particular de las fases  $\beta$ - $\text{LnNb}_3\text{O}_9$  los valores calculados de la constante dieléctrica del bulto varían un poco en función de la temperatura. En el caso de La el valor está entre 120 y 150, para el Ce entre 200 y 330, para el Pr de 100 a 145 y finalmente para el Nd entre 240 y 350. Si se toman los valores promedio en todos los casos se obtendría; 135 para el La, 265 para el Ce, 122 para el Pr y 295 para el Nd.

El tiempo de relajación asociado a los cuatro procesos, descritos en el capítulo III, observa un comportamiento ligeramente distinto para cada caso. Esto indica que el tiempo utilizado por los sistemas para adquirir nuevos estados de equilibrio también tiene asociado un gasto de energía distinto en la interacción dipolar. Una última observación al respecto es que el tiempo de relajación disminuye cuando la temperatura aumenta, este es un comportamiento esperado ya que los sistemas serán menos restrictivos para el movimiento dipolar cuanto mayor sea la energía térmica del sistema.

En cuanto al componente electrónico en la conductividad, parece evidente la necesidad de considerar una fuente de portadores electrónicos diferente para el caso de  $\beta\text{-CeNb}_3\text{O}_9$  debido a la fuerte presencia de portadores electrónicos en todo el intervalo de temperaturas investigado. Una proposición es que los átomos de Ce puedan ceder electrones hacia los átomos de Nb induciendo la aparición de electrones  $d$ , en este último, susceptibles de convertirse en portadores móviles. En cuanto a los otros tres compuestos, el componente electrónico es muy semejante entre ellos, aunque a temperaturas elevadas los compuestos de La y Pr podrían tener una promoción mayor de electrones de sus capas de valencia a

las capas de conducción y por ello aumenta un poco el componente electrónico en la conductividad.

El gasto de energía en la interacción dipolar, distinto en cada caso, se reflejó en el comportamiento de la tangente de pérdidas dieléctricas. Puesto que  $\epsilon''/\epsilon'$  representa físicamente una pérdida finita de energía asociada a toda transición dipolar, o transición de carga, que altere la polarización dieléctrica del sistema, sin importar la rapidez de cambio de la polarización debida a la acción del campo senoidal aplicado. Con respecto a la migración neta de portadores de carga, ésta debe darse en la subred ocupada por los átomos de la tierra rara, aún más, la corriente de portadores iónicos debe ser a base de átomos de esta subred.

Aunque las pequeñas diferencias en el valor de la conductividad iónica en los compuestos con La, Pr y Nd podrían estar reflejando pequeños cambios en la estructura de las trayectorias de conducción de estos compuestos.

En referencia al tratamiento que se ha seguido en este trabajo para la determinación de la conductividad dc y la rapidez de salto, los resultados obtenidos sugieren que ambas son activadas térmicamente y sus energías de activación son

muy semejantes. Esto significa que ambos procesos son controlados por la misma energía de activación, lo cual implica que la concentración de portadores de carga es independiente de la temperatura y consecuentemente el incremento en la conductividad eléctrica  $\sigma(T)$  debe ser ocasionado por activación térmica de la movilidad de los portadores. El parámetro  $K=\sigma(0)/\omega_p$  mide la concentración de portadores móviles, como ya se ha explicado en el capítulo II, valores promedio para todos los casos se muestran en la primera columna de la tabla III, evidentemente estos valores son diferentes en todos los casos, esto podría indicar que el número de portadores es distinto para cada compuesto. Una posible explicación podría ser que en la estructura se podrían formar pares de iones interactuantes que permanecieran inmóviles y esto disminuiría el número total de portadores, sobre todo en el compuesto con Pr. Por su parte la frecuencia de salto, es decir el punto donde la dispersión de bajas frecuencias cambia a dispersión de altas frecuencias en la curva de conductividad dependiente de la frecuencia, se corre hacia frecuencias elevadas cuando la temperatura se incrementa.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se ha establecido el caracter de conductores iónicos de las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Ln=La, Ce, Pr, y Nd. Actualmente existe una gran variedad de materiales cerámicos conductores de iones, cuyo potencial de uso se esta incrementando. En este contexto la determinación de las propiedades de conducción y características dieléctricas de las fases estudiadas aquí resulta una contribución al conocimiento general de los materiales conductores de iones.

Otra importante característica de este trabajo fue que el análisis de la respuesta eléctrica de las fases estudiadas pudo ser realizado utilizando la técnica de espectroscopía de impedancias utilizando circuitos relativamente simples. Es decir en el análisis se utilizaron circuitos en donde las trayectorias de conducción fueron simuladas por resistencias y los procesos de polarización por capacitores de placas paralelas.

Se estableció una correlación entre la energía de activación para conducción y el volumen de la celda unitaria de las fases involucradas.

También se han determinado todos los parámetros de caracter dieléctrico de las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, tales como; dependencia de la resistividad de los compuestos en función

de la temperatura, comportamiento de la permitividad en función de la temperatura, comportamiento de la frecuencia de salto de los portadores de carga, comportamiento de la concentración relativa de los portadores en función de la temperatura, comportamiento de las pérdidas dieléctricas que ocurren en estos materiales como función de la temperatura.

Fue posible hacer un estudio de los procesos de conducción a través del análisis de los parámetros que caracterizan este tipo de fenomenología. Particularmente nuestros resultados concuerdan adecuadamente con el tipo de comportamiento predicho por una ley de potencias en la frecuencia. Es decir el comportamiento experimental se ajusta a comportamientos dispersivos de alta y baja frecuencia, asociados con mecanismos de interacción de muchos cuerpos y transporte de portadores de carga masivos.

Una comparación detallada entre los resultados experimentales de cada una de las fases involucradas sugiere la posibilidad de que, en cada uno de los compuestos estén ocurriendo diferentes tipos de interacción cooperativa entre iones móviles y probablemente entre estos y la red cristalina.

El estudio realizado a microscopía electrónica de transmisión permitió determinar algunas características microestructurales de las fases estudiadas, una de ellas fue que la coherencia en las fronteras de interface permite el

flujo de portadores de carga de manera prácticamente libre. Aunque es bueno reconocer que en este sentido queda todavía mucho trabajo por hacer.

Es digno de mencionar el hecho de que, dadas las características cristalográficas de la celda unitaria de las fases  $\beta$ -LnNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, queda abierta la posibilidad de incorporar toda una gama de cationes diferentes en la estructura con la intención de modificar las propiedades químicas, físicas y tal vez microestructurales de estas fases. Esto significa que hay un campo de estudio sumamente atractivo en el estudio de este tipo de fases perovskíticas.

**LITERATURA CITADA**

Almond, D.P., G.K. Duncan and A. R. West. Sol. Stat. Ionics 8 (1983) 159.

Almond, D.P. and A. R. West. Sol. Stat. Ionics 9-10 (1983) 277.

Almond, D.P., A. R. West and R.J. Grant. Sol. Stat. Comm. 44 (1982) 1277.

Almond, D.P. C.C. Hunter, and A. R. West. J. Mat. Sci. 19 (1984) 3236.

Almond, D.P., G.K. Duncan and A. R. West. J. of Non-Crystalline Solids 74 (1985) 285.

Armstrong, R.D. in Electrode Processes in sol. stat. ionics. Eds. M. Kleitz and J. Dupuy, D. Reidal Publishing Company, (1976).

Armstrong, R.D., Specialist periodica Reports, Electrochem. 7 (1980) Cap. 3.

Bauerle, J.E. J. Phys. Chem. Sol. 30 (1969) 2657.

Cheng, Hsiu-Fung. J. Appl. Phys. 56 (6) (1984) 1831.

Cole, K.S. and R.H. Cole. J. Appl. Phys. 9 (1941) 341.

Debye P. "Polar Molecules" Chemical Catalog, New York, (1929).

Dissado, L.A. and R.M. Hill, Phil Mag. B41 (1980) 625.

Dyer, A.J. & White, E.A.D., Trans. Brit. Ceram. Soc. 63 (1964) 301.

Frenkel J.Z. Phys. 35 (1926) 652.

Farrington Gregory C. and Jacqueline L Briant, Sci. 204 (1979) 1371.

George, A.M. and A.N. Virkar, J. Phys. Chem. Sol. 49 (1988) 743.

Hill, R.M. and A.K. Jonscher. J. Non-Cryst. Sol. 32 (1979) 53.

Hodge, I.M., M.D. Ingram and A.R. West. J. Electroanal. Chem 74 (1976) 125.

Huanosta, A. Rev. Mex. Fís. 34 (1988) 279.

Huggins, Robert A. Electrochimica Acta 22 (1977) 773.

Hunter, Catherine C., Malcom D. Ingram, Anthony R. West, J. Mater Sci Letters 1 (1982) 522.

Irvine, J.T.S. and A.R. West, A. Huanosta and R. Valenzuela. Proceedings ICF-5 (1989) India 221.

Irvine, John T.S., Dereck C. Sinclair, and Anthony R. West, Adv. Mat. 2 (1990) 132.

Iyer, P.N. and A.J. Smith, Acta Crystal. 23 (1967) 740.

Jonscher, A.K. and M.S. Frost. Thin Sol. Films 37 (1976) 267.

Jonscher, A.K. Natura 267 (1977) 673

Jonscher, A.K. J. of Mat. Sci. 13 (1978) 553.

Jonscher, A.K. Phys. Thin Films 11 (1980) 232.

Jonscher, A.K., J. Mater. Sci 16 (1981) 2037.

Julien, C. Mat. Sci. and Engi. B6 (1990) 9.

Kitel, C. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons (1976).

Latie, L., G. Villanueva, D. Conte, and G. Le Flem, J. of Sol. Stat. Chem. 51 (1984) 293.

Macdonald J. R. Impedance spectroscopy. John & Sons (1987).

Masuno, K., J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 323.

McGuhin, P. and A. Hooper, J. Mat. Sci., 12 (1976) 1.

Mckelvey J. P. Solid-State and Semiconductor Physics. Harper International Edition (1966).

Nadiri, A., G. Le Flem and C. Delmas, J. of Sol. Stat. Chem. 73 (1988) 338.

Niel W. A., N. D. Mermin. Sol. Stat. Phys.. Holt-Saunders International Editions (1976).

Pathmanathan, K. L.A. Dissado, R.M. Hill. J. Mater Sci 20 (1985) 3716.

Pávlov, P.V., A.F. Jójlov. Física del estado sólido. Ed. Mir Moscu (traducción de 1987).

Purcell, E. M. Electricity and magnetism. Berkeley Phuyics Course-Vol. 2. Mcgraw-hill book company (1965).

Raleigh, D.O. in Electrode processes in solid state ionics. Eds. M. Kleitz and J. Duprey, D. Reidal Publishing Company (1976).

Rose, R. M., L. A. Shepard, J. Wulff. Propiedades Electrónicas. Ed. Limusa (1985).

Roth, R.S. Rare Earth Reserch development (1961). University of California.

Schottky, W.Z. Phys. Chem. Abt B29 (1935) 335.

Scheider, W, J. Phys. Chem. 79 (1975) 127.

Shannon, R.D., B.E. Taylor and T. Berzins. Electrochimica Acta 22 (1977) 783.

Subbarao E.C. Solid Electrolytes and Their applications, Editado por, Plenum Press, New York (1980).

Torardi, C.C., L.H. Brixner and C.M. Faris, J. of Sol. Stat. Chem. 58 (1985) 204.

Verhaar, H.C.G., H. Donker, G. Dirksen, M.J.J. Lammers, G. Blasse, C.C. Torardi and L.H. Brixner, *J. of Sol. Stat. Chem.* 60 (1985) 20.

Villafuerte-Castrejón, M.E., A.R. West and J.Rubio O. *Radiation Effects and Defectso in Solids.* 114 (1990) 175.

Von Hiffel, A.R., *Dielectric Materials and aplications,* Wiley, New York, EUA (1976).

West, A. R. *Sol. Stat. Chem. and its aplications,* John Wiley & Sons. EUA (1984).

West, A. R. *J. Mater. Chem.,* 1 (1991) 157.